Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 2

1890

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

DREIUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

JULI — DECEMBER.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1890.

Sitzung vom 14. Juli 1890.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt zunächst die Trauerbotschaft mit, dass das auswärtige Mitglied der Gesellschaft

Hr. Prof. Dr. PAUL PERRENOUD
in Bern

durch den Tod entrissen worden ist. Von Hrn. Prof. Dr. Tschirch in Bern sind dem Vorstande folgende Worte über den Verstorbenen zugegangen:

Prof. Dr. Perrenoud wurde am 19. Februar 1846 in Chaux-de-Fonds geboren, widmete sich zunächst in der Schweiz und dann auch in Deutschland der Pharmacie, studirte in Bern, Zürich und Berlin und ging 1872 mit Wislicenus als dessen Assistent nach Würzburg. 1873 wurde er als Leiter der Staatsapotheke an Stelle des nach Strassburg berufenen Prof. F. A. Flückiger nach Bern berufen, habilitirte sich daselbst 1881 als Privatdocent und wurde 1883 zum Professor ernannt.

Perrenoud hat ausser einer Arbeit über Metanetholcampher keine grössere Arbeit publicirt, dagegen sind unter seiner Leitung im pharmaceutischen Laboratorium der Berner Universität, dessen Director er war, eine Anzahl tüchtiger Arbeiten — meist Dissertationen — entstanden. Wie gross die Arbeitskraft dieses ebenso trefflichen wie bescheidenen Mannes war, geht am besten daraus hervor, dass seine Stellung nach seinem am 24. December 1889 in Folge einer Kohlenoxydgasvergiftung erfolgten Tode getheilt werden musste, indem die Staatsapotheke von dem zu einem Pharmaceutischen Institute er-

weiterten Pharmaceutischen Laboratorium getrennt und jedes der beiden Institute einem besonderen Director unterstellt wurde.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren des Verstorbenen von ihren Plätzen.

Sodann legt der Vorsitzende der Versammlung zwei eingegangene Aufrufe vor und empfiehlt dieselben angelegentlich zur Betheiligung. Der erste betrifft die Universität Toronto in Canada, deren Gebäude am 14. Februar d. J. von einer Feuersbrunst heimgesucht worden war, wobei die sämmtlichen naturhistorischen Sammlungen zu Grunde gingen, ebenso eine reichhaltige Bibliothek. Zur Neubeschaffung der letzteren werden in dem Aufrufe, welcher von einer Anzahl deutscher Gelehrten unterzeichnet ist, die Autoren um Schenkung ihrer Werke und Abhandlungen ersucht. Sendungen nimmt in Berlin Hr. F. A. Brockhaus, Linkstrasse 4, in Empfang; ein Verzeichniss der übergebenen Schriften ist an Hrn. John Landauer, Braunschweig, Neue Promenade 24, einzuschicken. — Der zweite Aufruf gilt einem Denkmal für den berühmten Entdecker des Satzes von der Erhaltung der Kraft, Dr. Julius Robert Mayer, welches in dessen Vaterstadt Heilbronn errichtet werden soll. Die Beiträge sind an Hrn. Apotheker Friedrich Kober in Heilbronn einzusenden.

Ferner macht der Vorsitzende darauf aufmerksam, dass dem 11. Hefte der Berichte zwei Einladungen beigelegt sind, nämlich 1. zu der in Giessen am 28. Juli stattfindenden Enthüllung des Denkmals Justus v. Liebig's, und 2. zu der Enthüllung der Statue Friedrich Wöhler's, welche in Göttingen am 31. Juli vorgenommen werden soll.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Versammlung anwesende auswärtige Mitglied Hrn. Dr. R. Lepetit aus Susa in Italien.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Kistiakowsky, Wladimir, Leipzig;
Trevor, Jos. E., Ithaka, N. Y.;
Withers, W. A., Raleigh, N. C.
Homans, J., Soerabaia (Java);
Horowitz, Moritz, Bern;
Frobenius, Ludwig,
Sternitzki, Hermann, } München;
Hofmann, Karl,
Donner, Dr. Albert, Ludwigshafen a/Rh.;
Evans, W. P., Giessen;
Reymann, Paul, Weehling a. Ohio, U. S. A.;
Schoellkopf, Hugo, Buffalo, N. Y.;
Seitz, Otto, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Schlömann, chem. Abth. des physiologischen Instituts, Berlin (durch A. Kossel und C. Schotten);

Wirsing, Georg, Kaiser Wilhelmstrasse 38,
Landau, Nathan, Bergstr. 2, } Berlin (durch F. Petri und B. Kühn);

Schmidt, Ludwig,
Rabinowitsch, Simon,
Heimann, Heinrich,
Stockmeyer, Karl,
Minssen, Hermann, } chem. Institut Marburg (durch Th. Zincke und Ferd. Tiemann);

Tahara, Dr. Yoshisumi, Artilleriestr. 8, Berlin (durch W. Will und F. Mylius);

Gureman, A., Linienstr. 148 II, Berlin (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);

Schroeter, Georg, Poppelsdorf 40,
Geldermann, Hugo, Am Hof 14, } Bonn a/Rh. (durch R. Anschütz und J. Bredt);

Glendinning, T. A., Leeds (durch J. F. Holtz und Ferd. Tiemann);

Gemmel, R. B., Surgeons Hall, Edinburgh (durch V. Meyer und P. Jannasch);

Goldberg, B., techn. Hochschule, Hannover (durch K. Kraut und Ferd. Tiemann);

Cohn, G., Sebastianstr. 53,
Ruhemann, A., Reichenbergerstr. 182, } Berlin (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);

Vitali, Dioscoride, Prof. Dr., Director d. pharm. Schule, Bologna (durch P. Albertoni und G. Ciamician);

Schroeter, Otto, Langestr. 8, Berlin O. (durch M. Schoepff und A. Hafner);

Günther, Wilhelm, cand. phil., Freiburg i. Br. (durch K. Elbs und Ferd. Tiemann).

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

Mittheilungen.

332. Emil Fischer: Synthesen in der Zuckergruppe [1]).

(Vortrag, gehalten in der Sitzung vom 23. Juni.)

Meine Herren!

Zwei ausgezeichnete Fachgenossen sind bereits der Einladung des Vorstandes unserer Gesellschaft gefolgt und haben in grossen Zügen ein Bild von den neuesten theoretischen Errungenschaften der organischen Chemie vor Ihnen entworfen.

Wenn ich als Dritter es wage, Ihnen die schlichten Resultate einer Experimental-Untersuchung vorzutragen, so geschieht es in der Ueberlegung, dass die Fortentwicklung der Hypothesen durch die Auffindung neuer Thatsachen vorbereitet wird und dass ferner der organischen Chemie durch die hundertfältigen Beziehungen zur Physiologie, Industrie und den Erfordernissen des täglichen Lebens noch andere Aufgaben, als die Ausbildung ihrer Theorien, erwachsen.

Für das Studium der chemischen Processe im Thier- und Pflanzenkörper ist nächst den Eiweisskörpern keine Gruppe von Kohlenstoffverbindungen so wichtig, wie die Kohlenhydrate, und als Nahrungsmittel nehmen sie unstreitig die erste Stelle ein. Wegen ihrer hervorragenden praktischen Bedeutung sind sie denn auch von den ersten Anfängen der organischen Chemie bis auf unsere Tage der Gegenstand zahlloser Untersuchungen gewesen. Wenn trotzdem die Kenntniss dieser Körperklasse im Vergleich zu anderen Gebieten unserer Wissenschaft recht lückenhaft geblieben ist, so liegt das zumeist an den eigenthümlichen Schwierigkeiten, welche sie durch ihre physicalische Beschaffenheit der experimentellen Behandlung darbieten. Als die einfachsten Glieder der Gruppe galten bis vor wenigen Jahren die Zucker von der Formel $C_6H_{12}O_6$.

---

[1]) Der ursprüngliche Vortrag ist im Nachfolgenden durch Zusätze der Literatur und mancher historischen Notizen derart erweitert, dass er eine vollständige Uebersicht über meine Arbeiten auf diesem Gebiete giebt.

Ich hoffe dadurch, demjenigen, welcher sich über die in vielen Mittheilungen zerstreuten Thatsachen unterrichten will, einige Mühe zu ersparen. Dagegen konnten fremde Arbeiten nur soweit berücksichtigt werden, als sie in directem Zusammenhange mit meinen Versuchen stehen.

So lange das Gebiet der Synthese verschlossen und man auf die Producte des Thier- und Pflanzenreiches angewiesen war, blieb ihre Zahl gering, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

Zuckerarten: $C_6H_{12}O_6$ (1886),
Traubenzucker,
Fruchtzucker,
Galactose,
Sorbinose.

In naher Beziehung zu denselben steht die Arabinose, welche von ihrem Entdecker Scheibler für ein Isomeres des Traubenzuckers gehalten, aber im Jahre 1887 von Kiliani [1]) als eine Verbindung von der Formel $C_5H_{10}O_5$ charakterisirt wurde. Einige andere Substanzen, welche früher irrthümlicher Weise in die Zuckergruppe eingereiht wurden, wie der Inosit und die damit identische Dambose, sind seitdem durch Maquenne [2]) als Abkömmlinge des Hexamethylens erkannt worden, und wieder andere, wie die Phlorose [3]), Crocose [3]), Cerebrose [4]) sind als chemische Individuen gestrichen.

Von den vier übrig gebliebenen Zuckern ist die seltene Sorbinose wenig untersucht. Nach den neuesten Mittheilungen von Kiliani und Scheibler [5]) scheint dieselbe die gleiche Constitution, wie der Fruchtzucker zu besitzen. Dagegen war die Structur der drei anderen wichtigen Zuckerarten vor Beginn meiner Arbeit im wesentlichen festgestellt.

Die jetzt gebräuchlichen Formeln:

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).COH$$

für Traubenzucker und Galactose

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CO.CH_2(OH)$$

für Fruchtzucker

sind aus folgenden Thatsachen abgeleitet. Trauben- und Fruchtzucker werden durch Natriumamalgam in Mannit verwandelt; unter denselben Bedingungen liefert die Galactose Dulcit. Mannit und Dulcit sind aber wegen der Fähigkeit, sechs Acetyle aufzunehmen und mit Jodwasserstoff normales Hexyljodid zu liefern, als die sechswerthigen Alkohole des normalen Hexans zu betrachten.

Traubenzucker und Galactose geben ferner bei gemässigter Oxydation durch Chlor- oder Bromwasser die einbasische Glucon- resp. Galactonsäure und bei fortgesetzter Oxydation die zweibasische Zucker- resp. Schleimsäure. Sie enthalten demnach die Aldehydgruppe.

---

[1]) Diese Berichte XX, 339.
[2]) Compt. rend. 104.
[3]) Diese Berichte XXI, 988.
[4]) Thierfelder, Zeitschr. für physiol. Chemie XIV, 209.
[5]) Diese Berichte XXI, 3276.

Der von Zincke[1]) und V. Meyer[2]) gegen diesen Schluss erhobene Einwurf, dass auch Ketone mit der Gruppe $CO.CH_2.(OH)$, z. B. das Acetylcarbinol in Oxysäuren verwandelt werden können, war meines Erachtens nicht gerechtfertigt; denn die Bildung der Gluconund Galactonsäure erfolgt in saurer Lösung, während die Ueberführung des Acetylcarbinols in Milchsäure nur durch alkalische Oxydationsmittel bewerkstelligt wurde. In letzterem Falle kann zunächst aus dem Carbinol der Aldehyd, das Methylglyoxal entstehen, welches aber unter dem Einfluss des Alkalis sofort in Milchsäure übergehen muss.

Im Gegensatz zu den beiden Aldehyden wird der Fruchtzucker von kaltem Bromwasser äusserst langsam angegriffen, und bei Einwirkung stärkerer Oxydationsmittel zerfällt er unter Bildung von kohlenstoffärmeren Producten[3]).

Alle drei Zucker verbinden sich endlich ebenso, wie die gewöhnlichen Aldehyde oder Ketone mit der Blausäure. Durch Verseifung der zunächst gebildeten Cyanhydrine entstehen drei verschiedene Säuren $C_7H_{14}O_8$, welche durch Kochen mit Jodwasserstoff in Heptylsäuren verwandelt werden. Traubenzucker und Galactose liefern hierbei normale Heptylsäure, während aus dem Fruchtzucker Methylbutylessigsäure erhalten wurde.

Durch diese von H. Kiliani[4]) ersonnene Methode, welche ich als den grössten Fortschritt in der Erforschung der Zuckergruppe während der letzten Decennien bezeichnen darf, wurde die alte Formel des Traubenzuckers bestätigt und ferner die obige Ketonformel des Fruchtzuckers in unzweideutiger Weise festgestellt. Auf dieselbe Art ermittelte Kiliani für die Arabinose[5]) die Structur:

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).COH.$$

Mit der Anlagerung der Blausäure war ferner der erste erfolgreiche Schritt für die Synthese kohlenstoffreicherer Verbindungen aus den natürlichen Zuckerarten gethan.

Eine weitere Stütze hat endlich die Formel des Traubenzuckers und der Galactose in jüngster Zeit erhalten durch die Beobachtung, dass sie gerade so, wie die einfachen Aldehyde, Hydrazone[6]) und Oxime[7]) bilden. Der einzige Einwand gegen die Aldehydformel, welcher bis heute aufrecht erhalten wird, betrifft die Indifferenz der Zucker gegen

---

[1]) Diese Berichte XIII, 636 und Ann. Chem. Pharm. 216, 318.
[2]) Diese Berichte XIII, 2344.
[3]) Kiliani, Ann. Chem. Pharm. 205, 175.
[4]) Diese Berichte XVIII, 3066; XIX, 221, 767, 1128.
[5]) Diese Berichte XX, 339.
[6]) Fischer, diese Berichte XX, 824.
[7]) Rischbieth, diese Berichte XX, 2673.

die fuchsinschweflige Säure [1]). Aber derselbe verliert an Bedeutung, wenn man bedenkt, dass bisher kein einfacher Oxyaldehyd der Fettgruppe mit diesem Reagens geprüft wurde. Es scheint mir deshalb zur Zeit nicht gerechtfertigt zu sein, die Aldehydformel, welche alle einfachen Metamorphosen der beiden Verbindungen erklärt, durch eine andere zu ersetzen.

Wie Sie sehen, sind die Formeln der drei Zuckerarten aus einem Beobachtungsmaterial hergeleitet, welches vollständig genug schien, um der Synthese als Grundlage zu dienen.

Aber anders stand es mit den Methoden, welche für die Erkennung und die Isolirung dieser Producte in Gebrauch waren.

Wer es jemals versucht hat, den Trauben- oder Fruchtzucker nur aus Salzlösungen in der früher üblichen Weise in reinem Zustande zu gewinnen, der wird mir zugeben, dass es so ganz unmöglich ist, ein derartiges künstliches Product aus einem Gemenge mit anderen organischen Verbindungen abzuscheiden und als chemisches Individuum zu charakterisiren.

Diesen Mangel an Methoden habe ich selbst lebhaft empfunden, als ich vor nunmehr sieben Jahren zum ersten Mal die Synthese eines Zuckers aus der Bromverbindung des Acroleïns bewerkstelligen wollte. Durch Zersetzung des Bromids mit kaltem Barytwasser erhielt ich damals einen Syrup, welcher die gewöhnlichen Zuckerreactionen zeigte. Aber alle Bemühungen, aus dem Rohproduct ein reines Präparat zu isoliren, blieben erfolglos. Das gelang erst vier Jahre später, nachdem in dem Phenylhydrazin ein brauchbares Mittel für diesen Zweck gefunden war [2]).

Die Wechselwirkung zwischen der Base und den Zuckerarten lässt sich leicht in folgender Weise zeigen (Versuch). Versetzt man eine warme etwa 10procentige wässerige Lösung von Traubenzucker mit einer Auflösung von Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure, so färbt sich das Gemisch sofort gelb. Beim weiteren Erhitzen auf dem Wasserbade beginnt nach 10—15 Minuten die Abscheidung von feinen, gelben Nadeln, welche schliesslich die Flüssigkeit breiartig erfüllen. Dieselben haben die Zusammensetzung $C_{18}H_{22}N_4O_4$, führen den Namen Glucosazon und entstehen durch Zusammentritt von einem Molekül Zucker und zwei Molekülen Phenylhydrazin.

Die Bildung dieser Substanz erfolgt aber in zwei Phasen [3]). Zuerst vereinigt sich der Zucker ähnlich den gewöhnlichen Aldehyden mit einem Molekül der Base zu einem Hydrazon von der Formel:

$$CH_2(OH).[CH(OH)]_3.\underset{*)}{C}H(OH).CH=N-NH.C_6H_5$$

[1]) V. Meyer, diese Berichte XIII, 2343.
[2]) Diese Berichte XVII, 579.
[3]) Diese Berichte XX, 822.

Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und entzieht sich deshalb bei jenem Versuche der Beobachtung.

Beim Erwärmen mit überschüssigem Hydrazin erfährt das Hydrazon eine eigenthümliche Oxydation. Die in der obigen Formel mit einem *) bezeichnete Alkoholgruppe verwandelt sich vorübergehend in Carbonyl und das letztere fixirt dann in bekannter Weise ein zweites Molekül Phenylhydrazin.

So resultirt das Glucosazon, dessen Structur der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2(OH).[CH(OH)]_3.C - CH \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad \| \\ \qquad\qquad C_6H_5.NH.N \quad N.NH.C_6H_5 \end{array}$$

entspricht.

Dass der Vorgang in dieser Weise aufgefasst werden muss, beweist das Verhalten des Fruchtzuckers, wo der Eintritt der Hydrazingruppen in der umgekehrten Reihenfolge stattfindet. Zunächst entsteht auch hier ein in Wasser leicht lösliches, nicht krystallisirendes Hydrazon

$$\begin{array}{l} CH_2(OH).[CH(OH)]_3.C - CH_2(OH) \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad *) \\ \qquad\qquad C_6H_5.NH.N \end{array}$$

Dann wird wiederum die mit *) bezeichnete endständige Alkoholgruppe oxydirt und unter Zutritt eines zweiten Moleküls Phenylhydrazin resultirt dasselbe Glucosazon, welches aus dem Traubenzucker erhalten wird.

Die gleiche Reaction zeigen nun alle natürlichen Zuckerarten, welche die Fehling'sche Lösung reduciren, mit Einschluss des Milchzuckers und der Maltose. Sie gilt ferner für die künstlichen Zucker oder, allgemein gesprochen, für alle Aldehyde und Ketone, welche in der benachbarten Stellung eine oxydirbare, d. h. eine primäre oder secundäre Alkoholgruppe enthalten.

Die Hydrazone der natürlichen Zucker sind in der Regel in Wasser leicht löslich; das gilt für Traubenzucker, Fruchtzucker, Galactose, Sorbin, Milchzucker, Maltose, Arabinose, Xylose und Rhamnose.

Eine Ausnahme macht die Mannose[1]), welche später noch ausführlich besprochen wird. Ihr Phenylhydrazon ist in Wasser sehr schwer löslich und fällt in Folge dessen aus der kalten Lösung des Zuckers auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin aus. Verwendet man eine 10procentige Mannoselösung, so beginnt schon nach 1—2 Minuten, wie Sie hier sehen werden, die Abscheidung von fast farblosen, feinen Krystallen, welche bald die ganze Flüssigkeit erfüllen (Versuch).

---

[1]) Diese Berichte XX, 832; XXI, 1805.

Aehnlich verhalten sich die optischen Isomeren der Mannose und dann noch verschiedene künstlich gewonnene Zucker mit sieben, acht und neun Kohlenstoffatomen.

Hier ist die Fällung des Hydrazons bei weitem das beste Mittel, nicht allein für die Erkennung, sondern auch für die Isolirung und Reinigung des Zuckers; denn der letztere kann aus dem Hydrazon durch Spaltung mit Salzsäure leicht regenerirt werden, wie folgender Versuch Ihnen zeigt. Wird fein gepulvertes Mannosephenylhydrazon mit der vierfachen Menge rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1.19) von gewöhnlicher Temperatur übergossen, so löst es sich beim kräftigen Umschütteln rasch zu einer klaren braunen Flüssigkeit, indem zunächst das salzsaure Salz entsteht. Nach 1—2 Minuten macht sich die Spaltung des Hydrazons bemerkbar; denn es beginnt nun die Krystallisation von salzsaurem Phenylhydrazin. Die Reaction ist nach 10—15 Minuten beendet und die Abscheidung des Zuckers aus der filtrirten Flüssigkeit bietet keine Schwierigkeit.

Ungleich werthvoller sind die in Wasser fast unlöslichen Osazone für die Bearbeitung der Zuckergruppe geworden. Sie krystallisiren verhältnissmässig leicht und fallen selbst aus den verdünntesten Lösungen heraus. Sie unterscheiden sich ferner durch Löslichkeit, Schmelzpunkt und optisches Verhalten und werden deshalb jetzt häufig zur Erkennung der natürlichen Zucker benutzt.

Die Derivate der letzteren sind in der folgenden Tabelle sammt den für die Unterscheidung wichtigen Merkmalen zusammengestellt:

Glucosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Entsteht aus Traubenzucker, Fruchtzucker, Mannose, Glucosamin und Isoglucosamin. In Wasser fast unlöslich, in heissem Alkohol schwer löslich. Schmelzpunkt gegen 205°. Dreht in Eisessig gelöst nach links.

Galactosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Aus Galactose. In Wasser fast unlöslich, in Alkohol etwas leichter löslich, als das vorhergehende. Schmelzpunkt gegen 193°. Zeigt in Eisessig gelöst keine wahrnehmbare Drehung.

Sorbinosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Aus Sorbinose. In Wasser fast unlöslich; in heissem Alkohol leicht löslich. Schmelzpunkt 164°.

Lactosazon, $C_{24}H_{32}N_4O_9$. Aus Milchzucker. In 80—90 Theilen heissem Wasser löslich. Schmelzpunkt gegen 200°. Wird durch verdünnte Schwefelsäure in das in Wasser fast unlösliche Anhydrid $C_{24}H_{30}N_4O_8$ verwandelt.

Maltosazon, $C_{24}H_{32}N_4O_9$. Aus Maltose. In etwa 75 Theilen heissem Wasser löslich. Schmelzpunkt gegen 206°. Liefert kein Anhydrid.

Arabinosazon, $C_{17}H_{20}N_4O_3$. Aus Arabinose. In heissem Wasser wenig, in heissem Alkohol leicht löslich. Schmelzpunkt gegen 160°. Zeigt in alkoholischer Lösung keine Drehung.

Xylosazon, $C_{17}H_{20}N_4O_3$. Aus Xylose. Dem vorigen täuschend ähnlich. Dreht aber in alkoholischer Lösung stark nach links.

Rhamnosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_3$. Aus Rhamnose (Isodulcit). In Wasser fast unlöslich, in heissem Alkohol leicht löslich. Schmelzpunkt gegen 180°.

Wie zuvor erörtert wurde, entstehen die Osazone durch einen Oxydationsprocess. Ihre Rückverwandlung in Zucker ist deshalb viel schwieriger, als bei den Hydrazonen. Für die Untersuchung der synthetischen Zucker, welche nur in Form der Osazone isolirt werden konnten, musste aber ein solches Verfahren unbedingt ermittelt werden. Nach manchem vergeblichen Versuche habe ich dasselbe in folgenden beiden Reactionen gefunden.

Durch Zinkstaub und Essigsäure werden die Osazone reducirt und in stickstoffhaltige, basische Producte verwandelt. Aus dem Glucosazon entsteht so eine Verbindung $C_6H_{13}NO_5$, welche isomer mit dem von Ledderhose entdeckten Glucosamin ist und deshalb Isoglucosamin[1]) genannt wurde. Sie bildet ein schön krystallisirtes Acetat und hat die *Structurformel:*

$$CH_2(OH) . CH(OH) . CH(OH) . CH(OH) . CO . CH_2 . NH_2.$$

Ihre Entstehung aus dem Osazon ist ein sehr merkwürdiger Process. Eine Hydrazingruppe wird gänzlich abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt; bei der anderen findet durch den nascirenden Wasserstoff eine Sprengung der Stickstoffkette statt, indem Anilin entsteht und das andere Stickstoffatom als Amidogruppe mit dem Kohlenstoff des Zuckermoleküls verbunden bleibt.

Wird die Base in der Kälte mit salpetriger Säure behandelt, so verliert sie ihre Amidgruppe und verwandelt sich ganz glatt in Fruchtzucker[2]). Aber dieses Verfahren, welches bei dem Glucosazon so gute Resultate liefert, ist in anderen Fällen nicht anwendbar, aus dem einfachen Grunde, weil die betreffenden Basen nicht krystallisiren und deshalb aus dem Reactionsgemisch nicht isolirt werden können.

Ungleich brauchbarer ist die zweite Methode. Durch rauchende Salzsäure werden die Osazone der Zuckergruppe in Phenylhydrazin und die sogenannten Osone[3]) gespalten. Der Vorgang entspricht bei dem Glucosazon folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Glucosazon}}{C_6H_{10}O_4(N_2H . C_6H_5)_2} + 2H_2O = \underset{\text{Glucoson}}{C_6H_{10}O_6} + 2C_6H_5 . N_2H_3$$

Die practische Ausführung dieser Reaction erfordert aber ganz besondere Aufmerksamkeit. Ich will deshalb die Bedingungen für ihr

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1920.
[2]) Diese Berichte XX, 2569.
[3]) Diese Berichte XXII, 87.

Gelingen ebenfalls durch den Versuch erläutern. Uebergiesst man sehr fein gepulvertes Glucosazon mit der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure, so färbt es sich dunkelroth und geht zum kleineren Theil mit der gleichen Farbe in Lösung; es verwandelt sich hierbei in sein Hydrochlorat, welches indessen schon durch Wasser wieder zersetzt wird. Erwärmt man nun das Gemisch rasch auf 40°, so erfolgt beim kräftigen Umschütteln klare Lösung. Dieselbe wird nur 1 Minute lang auf 40° gehalten und dann bis auf 25° abgekühlt; jetzt beginnt eine reichliche Krystallisation von salzsaurem Phenylhydrazin, welche Ihnen die Spaltung des Osazons anzeigt. Zugleich schlägt die dunkelrothe Färbung der Flüssigkeit in dunkelbraun um. In weiteren 10 Minuten ist die Reaction beendet. Aus der filtrirten Flüssigkeit kann nach Entfernung der Salzsäure das Glucoson als unlösliche Bleiverbindung abgeschieden werden. Dasselbe ist zwar bisher nicht krystallisirt erhalten und deshalb auch nicht analysirt worden, aber seine Reactionen, welche denen des Glyoxals und der 1, 2-Diketone völlig entsprechen, lassen keinen Zweifel darüber, dass die Verbindung der Aldehyd des Fruchtzuckers ist und die Formel

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CO.COH$$

besitzt.

Charakteristisch ist besonders ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin. Die kalte, wässrige Lösung trübt sich nach Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin sehr rasch und nach 5—10 Minuten ist ein dichter Niederschlag von Glucosazon entstanden (Versuch).

Mit den aromatischen Orthodiaminen vereinigte sich das Glucoson ebenfalls und bildet schön krystallisirende Chinoxalinderivate.

Besonders interessant ist endlich seine Verwandlung durch nascirenden Wasserstoff; denn durch Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure wird es völlig in Fruchtzucker übergeführt.

Dieses Verfahren führt mithin vom Traubenzucker über das Osazon und Oson zum Fruchtzucker und man darf erwarten, mit Hülfe desselben aus allen Aldehydzuckern die meist noch unbekannten Ketonzucker zu gewinnen. Will man von letzteren zum Aldehyd zurückkehren, so ist der Umweg über den Alkohol nöthig. Bleiben wir bei dem vorigen Beispiel stehen, so gestaltet sich der Uebergang folgendermaassen: der Fruchtzucker wird bekanntlich durch Natriumamalgam leicht zu Mannit reducirt. Aus diesem lässt sich dann durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure der Aldehyd, die Mannose und daraus ferner, wie ich später noch zeigen werde, der Traubenzucker gewinnen.

Die Osazone können bei dem Studium der Zuckerarten noch für verschiedene andere Zwecke benutzt werden.

Da die Formeln $C_6H_{12}O_6$, $C_5H_{10}O_5$, $C_7H_{14}O_7$ u. s. w. die gleiche procentische Zusammensetzung verlangen, so kann die Analyse des Zuckers allein niemals über die Anzahl der Kohlenstoffatome entscheiden; man ist vielmehr gezwungen, ein Derivat zu analysiren. Hierfür sind nun die Osazone am meisten geeignet, da sie in der Regel sehr leicht rein erhalten werden. Benutzt wurden sie bisher für die Feststellung der empirischen Formel bei der Arabinose [1]), dem Sorbin [2]) und der Xylose [3]).

In anderen Fällen bieten sie ein neues Hülfsmittel, um die Constitution eines Zuckers zu ermitteln. So wurde früher die Rhamnose (Isodulcit) als sechswerthiger Alkohol, als ein Analogon des Mannits, betrachtet, obschon man ihre reducirende Wirkung auf alkalische Kupferlösung kannte. Die Anwendung der Hydrazinprobe, welche ein Osazon [4]) $C_6H_{10}O_3(N_2H.C_6H_5)_2$ lieferte, zeigte indessen, dass die wasserfreie Rhamnose ein Zucker $C_6H_{12}O_5$ ist, für welchen später die Structurformel

$$CH_3.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).COH$$

ermittelt wurde [5]).

Ein anderes Beispiel bietet der Milchzucker, welcher bekanntlich ein Anhydrid von gleichen Molekülen Traubenzucker und Galactose ist. Seine Fähigkeit, ein Osazon zu bilden, beweist nun, dass er noch ~~einmal~~ die Gruppe $-CH(OH)-COH$ enthält. Da ferner das aus dem Osazon entstehende Oson beim Kochen mit verdünnten Säuren in Galactose und Glucoson zerfällt, so ist in dem Milchzucker offenbar die Aldehydgruppe des Traubenzuckermoleküls unverändert vorhanden [6]).

Dieser Schluss, welcher durch die Gewinnung der Lactobionsäure [7]) und durch deren Hydrolyse bestätigt wurde, hat zu einer neuen Anschauung über die Constitution des Milchzuckers und der nahe verwandten Maltose geführt.

Besonders werthvoll sind endlich die Hydrazone und Osazone für die Auffindung von neuen Zuckern und zuckerähnlichen Substanzen geworden. Letztere werden verhältnissmässig leicht durch gemässigte Oxydation der mehrwerthigen Alkohole gewonnen. Die erste Beobachtung dieser Art wurde meines Wissens von Carlet [8]) gemacht.

---

[1]) Kiliani, diese Berichte XX, 345.
[2]) E. Fischer, diese Berichte XX, 827.
[3]) Tollens und Wheeler, Ann. Chem. Pharm. 254, 315.
[4]) Fischer und Tafel, diese Berichte XX, 1091.
[5]) Fischer und Tafel, diese Berichte XXI, 2173. Vergl. auch Maquenne, Compt. rend. 109, 603.
[6]) Fischer, diese Berichte XXI, 2633.
[7]) Fischer und Meyer, diese Berichte XXII, 361.
[8]) Jahresberichte für Chemie 1860, 250.

Derselbe erhielt durch Erwärmen von Dulcit mit verdünnter Salpetersäure eine Flüssigkeit, welche die alkalische Kupferlösung stark reducirte und sich mit Alkalien gelb färbte.

Ausführlicher ist der gleiche Process ein Jahr später von Gorup-Besanez[1]) bei dem Mannit studirt worden. Als Oxydationsmittel verwandte er Platinmohr und atmosphärischen Sauerstoff und erhielt so einen amorphen, gährbaren Zucker, die sogenannte Mannitose, welche indess von den natürlichen Verbindungen durch die optische Inactivität verschieden sein sollte.

Erst nach 23 Jahren wurde der interessante Versuch Gorup's durch Dafert[2]) mit besseren Hülfsmitteln wiederholt. Er kam zu dem Schlusse, dass die Mannitose ein Gemenge von Fruchtzucker mit anderen unbekannten Producten sei, deren Isolirung ihm nicht möglich war.

Ausgerüstet mit dem neuen Reagens habe ich 1887 die Oxydation des Mannits von Neuem studirt. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure erhielt ich neben Fruchtzucker einen zweiten Zucker, welcher im Gegensatze zu den bis dahin bekannten Verbindungen ein schwerlösliches Hydrazon lieferte. Es ist die zuvor schon erwähnte Mannose.

Ihre weitere Untersuchung, welche ich gemeinschaftlich mit Dr. Hirschberger unternahm, führte zu dem überraschenden Resultate, dass sie die gleiche Structur, wie der Traubenzucker, besitzt, dass sie der wahre Aldehyd des Mannits ist, während der Traubenzucker einer stereoisomeren Reihe angehört[3]).

Ursprünglich ein Kunstproduct, ist die Mannose bald im Pflanzenreiche gefunden worden, zuerst von Tollens und Gans[4]) durch Hydrolyse des Salepschleimes, später von R. Reiss[5]) als Spaltungsproduct der sogenannten Reservecellulose. Die letztere findet sich in manchen Palmfrüchten, besonders reichlich in der Steinnuss, und die Späne, welche bei der Fabrikation von Steinnussknöpfen abfallen, sind ein billiges und ergiebiges Rohmaterial für die Gewinnung des Zuckers.

Die Kenntniss der Mannose ist für die Erforschung der Zuckergruppe von besonderem Einfluss gewesen; denn die Beobachtung, dass die aus dem Zucker entstehende Mannonsäure das optische Isomere der Arabinosecarbonsäure ist, lieferte den Schlüssel für die Aufklärung der Mannitgruppe. Ich werde später auf diesen Punkt zurückkommen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 118, 257.

[2]) Diese Berichte XVII, 227 und Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1884.

[3]) Diese Berichte XXII, 374.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 249, 256.

[5]) Diese Berichte XXII, 609; vergl. auch diese Berichte XXII, 3218.

Aehnlich dem Dulcit und Mannit werden nun auch die einfacheren mehrwerthigen Alkohole, der Erythrit und das Glycerin durch vorsichtige Oxydation in zuckerartige Producte verwandelt. Dr. Tafel und ich haben dieselben als Erythrose und Glycerose [1]) bezeichnet und in Form ihrer schön krystallisirenden Osazone isolirt.

Unsere Publication hat eine Reclamation von Seiten des Hrn. Grimaux [2]) zur Folge gehabt, in welcher berichtet wird, dass er ein Jahr zuvor in dem Sitzungsprotokoll der chemischen Gesellschaft zu Paris eine Notiz über die Bereitung des Glycerinaldehyds und dessen Fähigkeit, mit Bierhefe zu gähren, gegeben habe. Aber die Isolirung des Productes und der Beweis, dass es Glycerinaldehyd sei, war ihm aus Mangel an geeigneten Methoden nicht gelungen. Dem gegenüber muss ich auf eine viel ältere, in Vergessenheit gerathene Angabe von J. van Deen [3]) aus dem Jahre 1863 verweisen. Derselbe beobachtete, dass aus dem Glycerin sowohl durch Salpetersäure, wie durch Elektrolyse ein Körper entsteht, welcher die alkalische Kupferlösung stark reducirt und der Gährung fähig ist. Seine Behauptung, derselbe sei krystallisirbarer Zucker, ist allerdings von verschiedenen Seiten angefochten worden; aber Niemand hat die Bildung der reducirenden Substanz bestritten. Da endlich sowohl unsere, wie Hrn. Grimaux's Versuche die Angaben van Deen's nach dieser Richtung bestätigen, so muss er als der erste Beobachter der Glycerose betrachtet werden.

Indessen der Beweis, dass dieselbe ein Derivat des Glycerins von der Formel $C_3H_6O_3$ sei, wurde erst von uns durch die Analyse des Osazons geliefert. Aber auch dieses Resultat giebt noch keine Entscheidung über die Frage, ob das Product der Aldehyd oder das Keton des Glycerins ist, da beide das gleiche Osazon liefern müssen. Dass die Glycerose vielmehr als ein Gemisch der beiden betrachtet werden muss, konnte später aus folgenden Beobachtungen geschlossen werden. Durch verdünntes Alkali wird dieselbe verzuckert und dabei entsteht neben anderen Producten die später zu besprechende α-Acrose, zu deren Bildung Glycerinaldehyd [4]) erforderlich ist. Ferner verbindet sich die Glycerose mit Blausäure und durch Verseifung des intermediär gebildeten Cyanhydrins erhielten wir Trioxyisobuttersäure, welche nur aus dem Keton, d. h. dem Dioxyaceton, entstehen kann [5]).

---

[1]) Diese Berichte XX, 1088.

[2]) Compt. rend. 104, 1276; vergl. diese Berichte XX, 3384.

[3]) Jahresberichte für Chemie 1863, 501 und Tydschrift voor Geneeskunde Jahrgang 4 und 5.

[4]) Diese Berichte XX, 3385.

[5]) Diese Berichte XXII, 106.

Am bequemsten gewinnt man die Glycerose durch Oxydation des Glycerins mit Brom und Natriumcarbonat. Dieses Verfahren ist auch besonders geeignet, um den Process in der Vorlesung zu zeigen.

Man löst zu dem Zwecke 10 g Glycerin und 35 g krystallisirte Soda in 60 g warmem Wasser, kühlt auf Zimmertemperatur und giesst 15 g Brom hinzu. Dasselbe löst sich beim Umschütteln, und sofort beginnt die Entwicklung von Kohlensäure; die Reaction ist zwar erst nach einer halben Stunde beendet, aber schon nach zwei Minuten lässt sich die Entstehung der Glycerose beweisen. Ich nehme dafür eine Probe der Flüssigkeit, übersättige sie zur Zerstörung der unterbromigen Säure bis zur Entfärbung mit schwefliger Säure und füge dann nach dem Uebersättigen mit Alkali Fehling'sche Lösung hinzu. Beim Erwärmen erfolgt jetzt Rothfärbung und Abscheidung von Kupferoxydul (Versuch).

Auf dieselbe Art lässt sich die Verwandlung des Mannits in Fruchtzucker demonstriren [1]) (Versuch).

Am reinsten gewinnt man die Glycerose durch Einwirkung von Bromdampf auf die Bleiverbindung des Glycerins [2]); aber das so gewonnene Präparat besteht zum grössten Theil aus Dioxyaceton. Die Bereitung von reinem Glycerinaldehyd ist bisher ein ungelöstes Problem von keineswegs untergeordnetem Interesse geblieben.

Alle bisher besprochenen Versuche, meine Herren, waren nur Vorbereitungen für die Synthese der natürlichen Zucker. Sie sind durch den Endzweck der Arbeit nach und nach geradezu erzwungen worden. Wenn ich mich jetzt dem letzteren zuwende, so glaube ich Ihre Aufmerksamkeit zunächst wieder für einige historische Notizen in Anspruch nehmen zu dürfen.

Der Gedanke, den Traubenzucker künstlich darzustellen, dürfte fast ebenso alt sein, wie die organische Synthese selber.

Liebig und Andere haben oft genug auf die Wichtigkeit des Problems aufmerksam gemacht, und manche Notiz der älteren Literatur lässt keinen Zweifel darüber, dass man sich ernstlich mit der Realisirung der Idee beschäftigte.

Halten wir aber an dem Grundsatze fest, dass bei der Bearbeitung solcher Aufgaben der thatsächliche Erfolg allein eine Förderung der Wissenschaft bedeutet, so beginnt die Geschichte der Zuckersynthese erst vor 29 Jahren mit der Entdeckung des Methylenitans durch Butlerow [3]).

---

[1]) Man löst 5 g Mannit und 12 g Soda in 40 g Wasser und fügt nach dem Erkalten 5 g Brom hinzu.

[2]) Diese Berichte XXI, 2685.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 120, 295; Compt. rend. 53, 145.

Er gewann dasselbe durch vorsichtigen Zusatz von Kalkwasser zu einer heissen Lösung von Trioxymethylen, dem Polymeren des Formaldehyds, und beschreibt es als schwach gelben, süss schmeckenden Syrup, welcher die gewöhnlichen Zuckerreaktionen zeigt, aber optisch inactiv ist und mit Bierhefe nicht zu gähren scheint. Die Zusammensetzung des Productes glaubt er vorläufig durch die Formel $C_7H_{14}O_6$ ausdrücken zu können, bemerkt jedoch, dass die Analysen des Syrups schwankende Resultate ergeben haben. Ueber die Bedeutung seiner Beobachtung ist Butlerow nicht im Zweifel, denn er schliesst seine kurze, aber bemerkenswerthe Abhandlung mit dem Satze: »Und wenn man ....., so lässt sich sagen, dass hier das erste Beispiel für die totale Synthese eines zuckerartigen Körpers vorliegt.«

Allgemeinere Beachtung scheint der Butlerow'sche Versuch erst gefunden zu haben, nachdem mein verehrter Lehrer A. von Baeyer[1]) ihn als Grundlage für seine bekannte Hypothese über die Zuckerbildung in der Pflanze benutzt hatte. Er wurde nun verschiedentlich wiederholt, aber ohne bemerkenswerthe Resultate.

Erst durch die Arbeiten von Oskar Löw[2]) hat diese merkwürdige Synthese eine erhebliche Förderung erfahren. Durch eine glückliche Modification der eleganten Methode, welche die Wissenschaft Hrn. A. W. von Hofmann verdankt, schuf er zunächst ein bequemes und ergiebiges Verfahren für die Bereitung des Formaldehyds[3]) und gab dadurch sich und Anderen die Möglichkeit, die Condensation desselben in grösserem Maassstabe zu studiren. Er zeigte dann, dass die Verzuckerung des Aldehyds durch Kalkwasser auch bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet; den so erhaltenen süssen Syrup nannte er Formose, gab ihm die Formel $C_6H_{12}O_6$ und erklärte ihn für verschieden vom Methylenitan, welches höchstens 20 pCt. Formose und im Uebrigen die Zersetzungsproducte dieses Zuckers enthalte. Leider ist Hr. Löw in seinen Schlüssen über den Bereich seiner Beobachtungen hinausgegangen und seine Behauptung, dass die Formose verschieden vom Methylenitan und der erste künstliche Zucker sei, hat lebhaften Widerspruch namentlich von seiten des Hrn. Tollens gefunden.

Gerade so wie dem Methylenitan fehlte auch der Formose die Fähigkeit, mit Hefe zu gähren und mit Salzsäure Lävulinsäure zu bilden. Insbesondere war die von Löw gewählte Formel $C_6H_{12}O_6$ nicht genügend bewiesen; denn die Analysen eines solchen Syrups können darüber nicht entscheiden, und das einzige krystallisirte

---

[1]) Diese Berichte III, 67.

[2]) Journ. für prakt. Chem. 33, 321.

[3]) Vergl. Tollens, diese Berichte XIX, 2133.

Derivat der Formose, das Osazon sollte nach den Analysen von Löw nicht die Formel $C_{18}H_{22}N_4O_4$, sondern $C_{18}H_{22}N_4O_5$ besitzen.

Wäre dieselbe richtig gewesen, so hätte man der Formose die Formel $C_6H_{12}O_5$ geben und sie als ein Isomeres der Rhamnose betrachten müssen. Dieser Widerspruch in der Arbeit des Hrn. Löw hat mich veranlasst, seine und Butlerow's Versuche zu wiederholen und mit Hülfe des Phenylhydrazins zu prüfen [1]).

Dabei hat sich ergeben, dass Methylenitan und Formose im wesentlichen dasselbe, d. h. Gemische verschiedener zuckerartiger Verbindungen sind. In beiden Fällen ist das Hauptproduct ein Zucker, welcher in der That die Formel $C_6H_{12}O_6$ besitzt, dessen Osazon gegen 144° schmilzt und die normale Zusammensetzung $C_{18}H_{22}N_4O_4$ hat. Für diese Verbindung, welche übrigens mit dem Traubenzucker nur eine ganz entfernte Aehnlichkeit zeigt, mag der recht gut gewählte Name »Formose« beibehalten werden.

Bei dieser Gelegenheit wurde ein anderer, ungleich interessanterer Zucker beobachtet, welcher in dem Condensationsproduct des Formaldehyds nur in geringer Menge enthalten ist. Sein Osazon zeigte in Schmelzpunkt und Löslichkeit grosse Aehnlichkeit mit dem Glucosazon und konnte später mit dem α-Acrosazon identificirt werden [2]).

Unmittelbar nach der Publication dieser letzten Beobachtung berichtete O. Löw [3]) über ein neues Verfahren für die Condensation des Formaldehyds. Beim Erwärmen seiner verdünnten, wässerigen Lösung mit Blei und Magnesiumoxyd gewann er einen syrupösen Zucker, welcher direct gährfähig war. Aber auch dieses von Hrn. Löw als Methose bezeichnete Product ist, wie mir die genauere Untersuchung des Osazons zeigte, nichts anderes als α-Acrose. Nur entsteht dieselbe hier in grösserer Menge als bei der Condensation mit Kalk und aus diesem Grunde zeigt das Rohproduct direct die Fähigkeit, zu gähren.

In die Zwischenzeit (1887) fällt die Entdeckung der Acrosen [4]), welche meiner ganzen Arbeit eine bestimmte Richtung gegeben hat.

Wie bereits erwähnt, wird das Acroleïnbromid durch Basen in ein zuckerartiges Product verwandelt.

Für Vorlesungszwecke genügt es, einige Tropfen des Bromids mit stark verdünnter, kalter Natronlauge zu schütteln und die vom ausgeschiedenen Harz filtrirte Flüssigkeit mit Fehling'scher Lösung zu prüfen (Versuch). Das Studium dieser Erscheinung führte Dr. Tafel und mich

[1]) Diese Berichte XXI, 989.
[2]) Diese Berichte XXII, 359.
[3]) Diese Berichte XXII, 475.
[4]) Diese Berichte XX, 1093, 2566.

zur Auffindung der Acrosen. In erheblicher Menge entstehen dieselben nur bei sehr vorsichtiger Zersetzung des Bromids durch kaltes Barytwasser. Die Zuckerbildung verläuft dann nach der Gleichung $2C_3H_4OBr_2 + 2Ba(OH)_2 = C_6H_{12}O_6 + 2BaBr_2$. Die Isolirung des Zuckers gelingt nur durch Ueberführung in das Osazon. Wir konnten dadurch den Nachweis liefern, dass bei jener Reaction neben anderen noch unbekannten Producten zwei isomere Zucker $C_6H_{12}O_6$ entstehen, welche als α- und β-Acrose unterschieden wurden.

Ungleich bequemer ist die Bereitung dieser beiden Verbindungen aus der Glycerose [1]), welche schon durch verdünntes Alkali in der Kälte zu Zucker condensirt wird. Es genügt die Lösung von Glycerose, welche ich früher durch Einwirkung von Brom und Soda auf Glycerin dargestellt habe, mit Natronlauge schwach zu übersättigen und zwei Tage bei 0° stehen zu lassen, um alle Glycerose in Zucker zu verwandeln. Der Vorgang entspricht der empirischen Gleichung $2C_3H_6O_3 = C_6H_{12}O_6$.

Auch hierbei entstehen verschiedene zuckerartige Verbindungen, von welchen nur die beiden Acrosen in Form ihrer Osazone isolirt wurden.

Die α-Acrose, welche übrigens auch bei diesem Verfahren nur in kleiner Menge gewonnen wird, entsteht wahrscheinlich nach Art der Aldolbildung aus gleichen Molekülen Glycerinaldehyd und Dioxyaceton.

$$CH_2(OH).CH(OH).COH + CH_2(OH).CO.CH_2(OH)$$
$$= CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CO.CH_2(OH).$$

Der Vorgang findet unter Bedingungen statt, welche auch in der Pflanze gegeben sind und ist deshalb vom physiologischen Standpunkte aus sehr viel interessanter, als die Bildung von Zucker aus Acroleïnbromid. Die gleiche Bemerkung gilt noch mehr für die oben erwähnte Verwandlung des Formaldehyds in α-Acrose.

Die Eigenschaften des α-Acrosazons waren recht geeignet, unsere Aufmerksamkeit zu erwecken; denn es ist dem Glucosazon täuschend ähnlich und unterscheidet sich davon wesentlich nur durch die optische Inactivität.

Es lag deshalb die Vermuthung nahe, welche später zur Gewissheit geworden ist, dass die α-Acrose die inactive Form des Trauben- oder Fruchtzuckers sei. Und doch hat es trotz dieses einfachen Zusammenhanges noch jahrelanger Arbeit bedurft, um von der Acrose zu den natürlichen Zuckern zu gelangen.

Die nächste und grösste Schwierigkeit bereitete uns die Rückverwandlung des α-Acrosazons in den Zucker. Das gelang in be-

---

[1]) Diese Berichte XX, 3384.

friedigender Weise erst, nachdem die früher besprochene Methode, welche vom Glucosazon über das Oson zum Fruchtzucker führt, aufgefunden war.

Wendet man dieses Verfahren auf das Acrosazon an, so resultirt ein süsser Syrup, welcher mit Bierhefe gährt, mit Salzsäure Lävulinsäure bildet und endlich durch Natriumamalgam in einen schön krystallisirenden sechswerthigen Alkohol, den α-Acrit verwandelt wird [1]). Der letztere zeigte nun wiederum mit dem Mannit so auffallende Aehnlichkeit, dass wir darin die inactive Form des letzteren vermuthen durften.

Damit schien der Weg für die Synthese der natürlichen Zuckerarten gebahnt. Aber ein anderes Hinderniss stellte sich dem weiteren Vordringen entgegen, die Beschaffung des Materials.

Bedenken Sie, dass ein Kilo Glycerin in Folge der zahlreichen Operationen und der theilweise recht schlechten Ausbeuten nur 0.2 g Acrit liefert, so werden Sie begreifen, dass eine Fabrik für Acrose hätte entstehen müssen, um uns aus der Verlegenheit zu helfen.

Wir wurden dadurch gezwungen, die Arbeit hier abzubrechen; es musste ein anderer Weg gefunden werden.

Solche chemische Untersuchungen, bei welchen die Materialfrage mit jedem Schritte schwieriger wird, möchte ich dem Bau eines Tunnels vergleichen. Ist der Gebirgstock nicht zu breit, so gelingt es, den Stollen in der einen Richtung durchzutreiben. Im anderen Falle ist der Ingenieur genöthigt, die Arbeit auch von der entgegengesetzten Seite zu beginnen. Aber er befindet sich in der glücklichen Lage, durch genaue Vermessungen den Angriffspunkt bestimmen zu können und hat die Sicherheit, im Innern beide Strecken zusammenzuführen.

Unsere Wissenschaft ist leider noch lange nicht deductiv genug, um solche Berechnungen zu gestatten.

Der Chemiker darf deshalb von Glück reden, wenn er von zwei entgegengesetzten Punkten seine Stollen durch die Materie treibt und im Innern, sei es auch nach einigen Zickzackzügen, die Verbindung findet.

Um Ihnen zu zeigen, wie ein solch' glücklicher Zufall mich zum Ziele führte, muss ich zu den natürlichen Zuckerarten zurückkehren.

Die Mannose ist der Aldehyd des Mannits und wird dementsprechend durch Bromwasser in die einbasische Mannonsäure $C_6H_{12}O_7$ verwandelt.

Man sollte glauben, dass die Ausführung einer so einfachen Reaction keine besondere Mühe machen kann. Aber die Säure wird durch die übrigen Oxydationsproducte verhindert, zu krystallisiren;

[1]) Diese Berichte XXII, 97.

dasselbe gilt von ihren Salzen und um dieselbe nur zu reinigen, musste zuvor wieder ein neues Verfahren ermittelt werden.

Auch hier hat das Phenylhydrazin geholfen. Denn es bildet mit den Säuren der Zuckergruppe beim Erwärmen in wässeriger Lösung schön krystallisirende Hydrazide[1]), aus welchen durch Spaltung mit Barytwasser die Säure leicht regenerirt wird. Die so gereinigte Mannonsäure[2]) verwandelt sich beim Abdampfen der wässerigen Lösung in das schön krystallisirte Lacton $C_6H_{10}O_6$.

Eine Verbindung der gleichen Zusammensetzung war einige Jahre zuvor von Kiliani[3]) aus der Arabinose durch Anlagerung von Blausäure erhalten worden. Beide Lactone sind nun zum Verwechseln ähnlich, aber sie drehen das polarisirte Licht in verschiedenem Sinne und verbinden sich in wässeriger Lösung zu einer dritten, optisch inactiven Substanz[4]).

Sie bilden also offenbar ein Analogon der Rechts- und Linksweinsäure und bieten das erste Beispiel dieser Art von Isomerie in der Zuckergruppe.

Um nun die gleiche Erscheinung auf die Mannose zu übertragen, ist es nur nöthig, die drei Lactone in Zucker überzuführen. Das gelingt überraschend leicht durch Reduction mit Natriumamalgam in kalter schwefelsaurer Lösung.

Diese neue Reaction[5]), welche ich als das folgenreichste Resultat der ganzen Arbeit bezeichnen kann, lässt sich ebenfalls leicht demonstriren. Zu der kalten, zehnprocentigen, wässerigen Lösung von 8 g Mannonsäurelacton füge ich abwechselnd verdünnte Schwefelsäure und Natriumamalgam, sodass die Reaction stets sauer bleibt.

Wird die Einwirkung des Amalgams durch starkes Schütteln befördert, so nimmt der Versuch kaum mehr als fünf Minuten in Anspruch. Die vom Quecksilber getrennte Flüssigkeit reducirt jetzt sehr stark die Fehling'sche Lösung und giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte nach einigen Minuten einen Niederschlag von Mannosephenylhydrazon (Versuch).

Auf dieselbe Art entsteht aus der Arabinosecarbonsäure die isomere, links drehende Mannose und aus dem dritten Lacton ein inactiver Zucker. Durch weitere Reduction werden diese drei Zucker in drei optisch verschiedene Mannite verwandelt und wir erhalten so im Ganzen 9 Verbindungen, welche sich in drei optische Reihen einordnen lassen.

---

[1]) Fischer und Passmore, diese Berichte XXII, 2728.
[2]) Fischer und Hirschberger, diese Berichte XXII, 3219.
[3]) Diese Berichte XIX, 3034.
[4]) Diese Berichte XXIII, 370.
[5]) Diese Berichte XXII, 2204 und XXIII, 930.

In der nachfolgenden Tabelle, welche alle jetzt bekannten Glieder der Mannitreihe übersichtlich darstellt, sind dieselben in der Mannosegruppe zusammengestellt und durch die Zeichen d., l. und i. [von dexter, laevus und inactiv] unterschieden.

Mannit-Reihe.

l. Fructose.	i. Fructose. (α-Acrose).	d. Fructose. (Fruchtzucker).
—	i. Glucoson.	d. Glucoson.

Mannose-Gruppe.

l. Mannonsäure. (Arabinosecarbonsäure).	i. Mannonsäure.	d. Mannonsäure.
l. Mannose.	i. Mannose.	d. Mannose.
l. Mannit.	i. Mannit. (α-Acrit).	d. Mannit. +
l. Mannozuckersäure. (Metazuckersäure).	*) i. Mannozuckersäure.	*) d. Mannozuckersäure.

Glucose-Gruppe.

*) l. Gluconsäure.	*) i. Gluconsäure.	d. Gluconsäure.
*) l. Glucose.	*) i. Glucose.	d. Glucose. (Traubenzucker).

Alkohole fehlen.

*) l. Zuckersäure.	*) i. Zuckersäure.	d. Zuckersäure.

Unmittelbar darunter finden Sie drei weitere Verbindungen, welche in demselben Verhältniss der optischen Isomerie zu einander stehen und als Mannozuckersäuren bezeichnet sind. Die Verbindung der linken Reihe ist die von Kiliani aus der Arabinosecarbonsäure gewonnene sogenannte Metazuckersäure[1]). Die beiden Isomeren entstehen auf dieselbe Art aus der i. und d. Mannonsäure durch Oxydation mit Salpetersäure. In der Tafel finden Sie ferner drei als Fructose bezeichnete Zucker. Die d. Verbindung ist der gewöhnliche Fruchtzucker und das darunter stehende d. Glucoson sahen Sie früher aus dem gewöhnlichen Glucosazon entstehen. Die drei anderen Verbindungen dieser Gruppe sind Producte der Synthese.

Auf die neuen Körper der Glucosegruppe, welche auch den Traubenzucker enthält, werde ich später zurückkommen.

Hier, meine Herren, sind wir nun an dem Punkte angelangt, wo die analytische Untersuchung mit der synthetischen Arbeit zusammenstösst.

---

*) Die mit Sternchen bezeichneten Verbindungen sind neu, sollen aber in nächster Zeit beschrieben werden.

[1]) Diese Berichte XX, 341 und 2710.

Denn der l. Mannit ist identisch mit dem synthetischen α-Acrit und ferner liess sich leicht beweisen, dass die aus dem Osazon regenerirte α-Acrose nichts anderes ist als l. Fructose[1]). Um die Synthese der natürlichen Zucker zu vollenden, ist jetzt nur noch der Uebergang von der mittleren inactiven Reihe zu den Seitenreihen zu suchen.

Für die Verwandlung inactiver Substanzen in optisch active kennen wir durch die grundlegenden Arbeiten von Pasteur zwei Methoden, theilweise Vergährung durch Pilze oder Spaltung durch Krystallisation der Salze. Bei den Zuckerarten lässt sich nur das erste Verfahren anwenden. Den von Pasteur und anderen Chemikern benutzten Schimmel- oder Spaltpilzen ist hier die Hefe vorzuziehen.

Eine wässerige Lösung der synthetischen α-Acrose geräth durch Bierhefe nach kurzer Zeit in lebhafte Gährung, welche nach ein bis zwei Tagen beendet ist; die vorher inactive Flüssigkeit dreht dann stark nach rechts und giebt ein rechts drehendes Glucosazon; sie enthält eben die l. Fructose, welche von der Hefe übrig gelassen wird[2]).

Dass hier ein Zucker, welcher stark nach rechts dreht, als l. Verbindung aufgeführt ist, wird Manchen von Ihnen überraschen. Aber die Zeichen d. und l. sollen nicht in jedem einzelnen Falle das regellos wechselnde Drehungsvermögen, sondern vielmehr den chemischen Zusammenhang dieser Verbindungen ausdrücken. Der Buchstabe d. ist allerdings für die Gruppe der natürlichen Zucker deshalb gewählt worden, weil die meisten nach rechts drehen; aber derselbe muss consequenter Weise auch für den Fruchtzucker beibehalten werden, welcher trotz der Linksdrehung der gleichen geometrischen Reihe wie die d. Mannose angehört.

Bei der i. Mannose ist die Wirkung der Bierhefe ganz die gleiche; denn der rechte Theil wird vergohren und die l. Mannose bleibt übrig[3]).

In beiden Fällen verbraucht also die Hefe den Theil der inactiven Substanz, an welchen sie durch ihre Vergangenheit gewöhnt ist.

Diese Methode führt aber nur zu den weniger interessanten Zuckern der linken Reihe. Um die natürlichen Producte, welche in der d. Reihe stehen, synthetisch zu gewinnen, ist die chemische Methode nöthig, welche durch folgende Reactionen zum Ziele führt[4]). Der i. Mannit wird durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure in i. Mannose und diese durch Bromwasser in i. Mannonsäure verwandelt.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 384 und 387.
[2]) Diese Berichte XXIII, 389.
[3]) Diese Berichte XXIII, 382.
[4]) Diese Berichte XXIII, 389.

Die letztere lässt sich dann durch das Strychnin- oder Morphinsalz in d. und l. Mannonsäure spalten, aus welchen durch Reduction die optisch activen Mannosen und Mannite gewonnen werden.

Von der d. Mannose führt der Weg weiter über das Glucosazon zur d. Fructose.

Von der Mannitreihe bleibt jetzt nur noch der Traubenzucker mit seinen Derivaten und Isomeren, welche in der Glucosegruppe der früheren Tabelle zusammengestellt sind, für die Synthese übrig. Wie schon erwähnt, ist derselbe mit der Mannose stereoisomer [1]). Da beide Zucker dasselbe Glucosazon liefern, so beruht die Isomerie auf der Asymmetrie des in der nachfolgenden Formel mit * markirten Kohlenstoffatome [2]);

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).\overset{*}{C}H(OH).COH.$$

Man durfte deshalb erwarten, dass die gegenseitige Verwandlung beider Verbindungen möglich sein werde. Bei den leicht zersetzlichen Zuckern ist allerdings der Versuch nicht ausführbar. Aber er gelingt um so leichter bei den zugehörigen Säuren, und zwar durch Erhitzen mit Chinolin [3]). Ich wählte diese tertiäre Base, weil sie keine amidartigen Verbindungen bilden kann, und weil sie sich ferner aus dem Reactionsgemisch so leicht wieder entfernen lässt.

Wird Gluconsäure mit Chinolin auf 140° erhitzt, so verwandelt sie sich zum Theil in Mannonsäure; umgekehrt liefert die letztere unter den gleichen Bedingungen eine erhebliche Menge von Gluconsäure.

Diese Beobachtungen erinnern an die bekannte gegenseitige Verwandlung der Traubensäure und Mesoweinsäure.

---

[1]) Dass die frühere Annahme, der Traubenzucker sei der Aldehyd des Mannits, irrthümlich ist, hat die Auffindung der Mannose bewiesen. Ich habe mich davon aber noch weiter durch eine neue Untersuchung der Reduction des Traubenzuckers durch Natriumamalgam überzeugt. Verfährt man in der früher üblichen Weise und lässt die Zuckerlösung über dem Amalgam stehen, so dauert die Operation wochenlang und führt dann allerdings zur Bildung von Mannit, dessen Menge übrigens immer verhältnissmässig klein ist. Verhindert man indessen die schädliche Wirkung des Alkalis durch öftere Neutralisation mit Schwefelsäure und beschleunigt die Wirkung des Amalgams durch andauerndes Schütteln, so verläuft die Reduction ebenso rasch wie bei der Mannose und anderen Aldehydzuckern. Sie ist bei Mengen von 10 g in 12—15 Stunden beendet; man erhält dann aber keinen Mannit; wenigstens ist seine Menge so gering, dass ich ihn nicht isoliren konnte; statt dessen resultirt ein in Alkohol ziemlich leicht löslicher Syrup, welcher jedenfalls den mit Mannit stereoisomeren sechswerthigen Alkohol enthält. (Vergl. übrigens C. Scheibler, diese Berichte XVI, 3010.)

[2]) Diese Berichte XXII, 374.

[3]) Diese Berichte XXIII, 799.

Da nun die Gluconsäure durch nascirenden Wasserstoff zu Traubenzucker reducirt wird, so ist damit die totale Synthese des letzteren realisirt.

Genau das gleiche Verfahren führt von der l. Mannonsäure zu den optischen Isomeren der Gluconsäure und des Traubenzuckers, und es freut mich, Ihnen heute diese Producte als neu vorlegen zu können. Dieselben sind in der früheren Tabelle als l. Gluconsäure und l. Glucose angeführt.

Die Gewinnung der l. Gluconsäure aus der l. Mannonsäure durch Erhitzen mit Chinolin bedeutet ihre Synthese; aber das Verfahren ist so umständlich und wenig ergiebig, dass die Säure wohl noch nicht gefunden wäre, wenn ich ihr nicht zuvor auf anderem Wege begegnet und mit ihren Eigenschaften bekannt geworden wäre.

Merkwürdigerweise entsteht diese l. Gluconsäure in reichlicher Menge aus der Arabinose durch Anlagerung von Blausäure neben der von Kiliani isolirten Arabinosecarbonsäure. Die gleichzeitige Bildung von zwei stereoisomeren Producten bei der Addition von Blausäure an Aldehyde, welche hier zum ersten Mal beobachtet wurde, ist sowohl in theoretischer wie in praktischer Beziehung recht beachtenswerth.

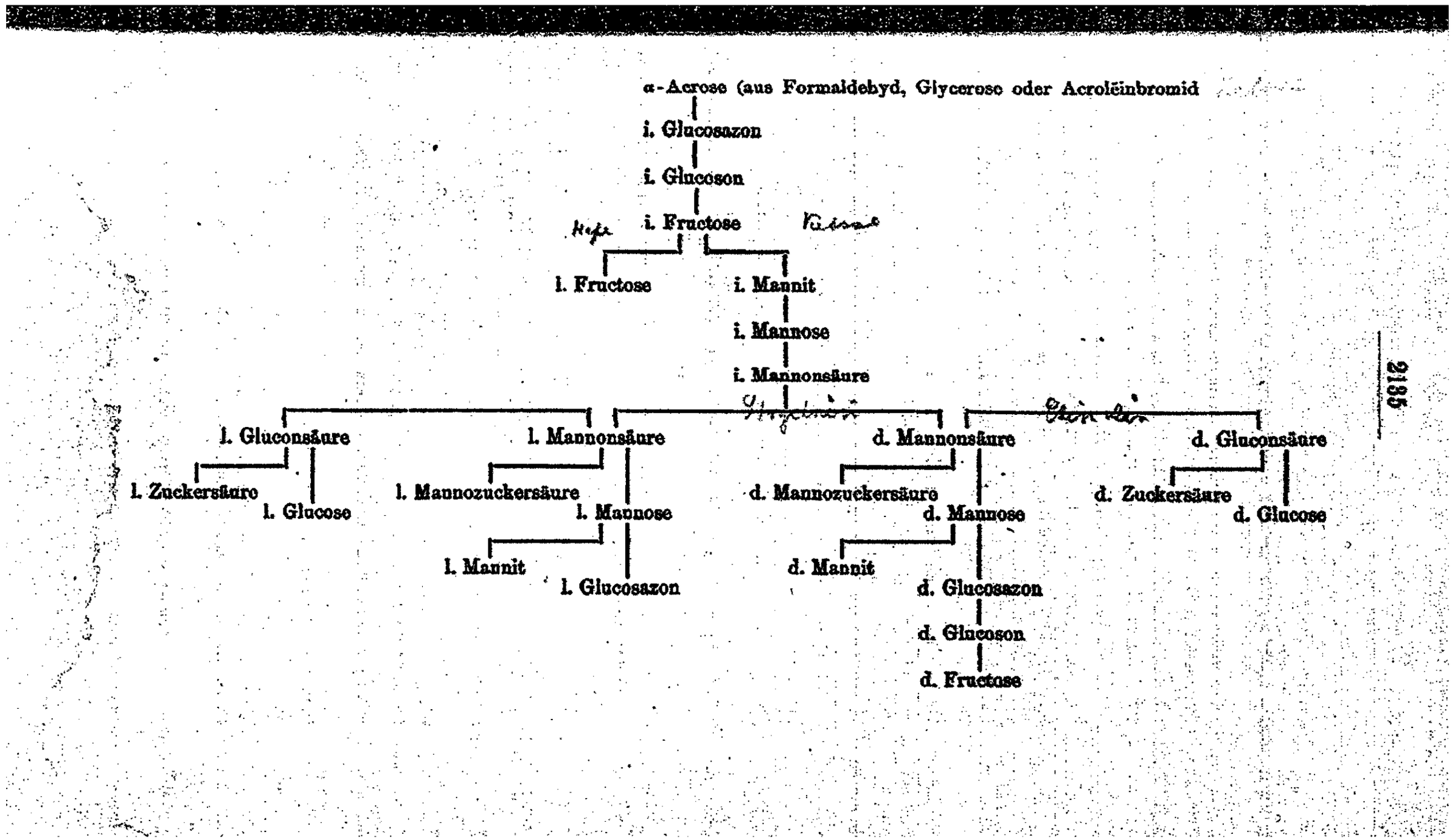
Wie zu erwarten war, ist die l. Gluconsäure der d. Verbindung wiederum täuschend ähnlich und beide Säuren verbinden sich in wässeriger Lösung zu einer dritten inactiven Substanz, welche selbstständige Salze und andere inactive Derivate liefert.

Aus der l. und i. Gluconsäure gewinnt man einerseits durch Reduction die optischen Isomeren des Traubenzuckers, welche in der Tabelle als l. und i. Glucose aufgeführt sind und andererseits durch Oxydation die l. und i. Zuckersäure.

Abgesehen von den stickstoffhaltigen Producten sind nunmehr nicht weniger als 26 Körper der Mannitreihe bekannt, welche sich in die Fructose-, Mannose- und Glucosegruppe eintheilen lassen.

Man könnte sich versucht fühlen, dieses reiche Material als Prüfstein für die Consequenzen der Le Bel- van't Hoff'schen Theorie zu benutzen. Ich will mich indessen heute mit der Bemerkung begnügen, dass alle Verbindungen noch in den allgemeinen Rahmen der Theorie hineinpassen; dass wir aber die bisherigen Anschauungen über die Vereinigung von isomeren Substanzen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen wahrscheinlich modificiren müssen.

Alle Glieder der Mannitreihe sind durch Uebergänge mit einander verknüpft; alle sind durch directe Synthese zu gewinnen. Einen Ueberblick über den Gang der letzteren giebt die folgende Tafel, welche mit der α-Acrose beginnt.


α-Acrose (aus Formaldehyd, Glycerose oder Acroleïnbromid
i. Glucosazon
i. Glucoson
i. Fructose
Hefe
Natron
l. Fructose
i. Mannit
i. Mannose
i. Mannonsäure
Hydrolyse
Oxydation
l. Gluconsäure
l. Mannonsäure
d. Mannonsäure
d. Gluconsäure
l. Zuckersäure
l. Glucose
l. Mannozuckersäure
l. Mannose
d. Mannozuckersäure
d. Mannose
d. Zuckersäure
d. Glucose
l. Mannit
l. Glucosazon
d. Mannit
d. Glucosazon
d. Glucoson
d. Fructose

2185

Wir sind also jetzt im Stande, von einer der einfachsten Kohlenstoffverbindungen, dem Formaldehyd, bis zu den beiden wichtigsten natürlichen Zuckern zu gelangen.

Auf der so gewonnenen Basis führt aber die Synthese noch weiter zu Zuckerarten mit höherem Kohlenstoffgehalt. Jede der vorher genannten »Osen« kann durch Anlagerung von Blausäure in die um ein Kohlenstoffatom reichere Säure verwandelt werden; deren Lacton wird durch Natriumamalgam zum entsprechenden Zucker reducirt und der Aufbau lässt sich dann in der gleichen Weise wiederholen.

Auf diese Art haben Herr Passmore und ich aus der d. Mannose bereits eine Verbindung $C_9H_{18}O_9$ gewonnen, und die Grenze des Verfahrens lässt sich noch nicht absehen. Für die Bezeichnung der zahlreichen synthetischen Producte ist die alte Nomenclatur nicht ausreichend. Ich habe deshalb eine neue[1]) vorgeschlagen, welche vorläufig dem Bedürfniss genügen dürfte.

Der Zucker wird nach der Anzahl der Kohlenstoffatome als Triose, Tetrose, Pentose, Hexose, Heptose, Octose, Nonose bezeichnet und die einzelnen isomeren Producte werden durch ein Vorwort, welches die Abstammung ausdrückt, unterschieden; diese Nomenclatur scheint zu collidiren mit dem von Hrn. Scheibler[2]) gemachten Vorschlag, die Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ (sog. Saccharosen) als Biosen und diejenigen von der Formel $C_{18}H_{32}O_{16}$ als Triosen zu bezeichnen. In Wirklichkeit aber lassen sich beide Vorschläge leicht combiniren, indem man die Wörter Hexobiosen, Hexotriosen u. s. w. bildet.

Für die generelle Unterscheidung von Aldehyd- und Ketonzucker scheinen die Namen Aldose und Ketose, welche Hr. Armstrong mir privatim vorschlug, recht geeignet.

Am hinderlichsten sind für die Benennung der jetzt bekannten optisch isomeren Zucker die bisher gebräuchlichen Wörter Lävulose und Dextrose. Trotz ihrer berühmten Autoren Berthelot und Kekulé wird man deshalb gut thun, sie fallen zu lassen. An die Stelle von Dextrose kann der alte Name Glucose treten und für Lävulose habe ich schon vorher den unzweideutigen Namen Fructose, auf welchen Hr. Liebermann mich aufmerksam machte, benutzt.

Die Vortheile der neuen Nomenclatur treten deutlich zu Tage in der nachfolgenden Tabelle, welche alle bis jetzt bekannten, einfacheren Zuckerarten enthält.

Triosen	Glycerose (Gemisch von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton)
Tetrosen	Erythrose (wahrscheinlich Gemenge von Aldose und Ketose)
Pentosen	Arabinose (Aldose)
	Xylose
	Methylpentose: Rhamnose (Aldose)

[1]) Diese Berichte XXIII, 934.
[2]) Diese Berichte XVIII, 646.

Hexosen	d.-l.-i. Glucose	(Aldosen)	Mannitreihe
	d.-l.-i. Mannose		
	d.-l.-i. Fructose	(Ketose)	
	Galactose (Aldose der Dulcitreihe)		
	Sorbinose		
	Formose	Constitution unbekannt	
	β-Acrose		
	Methylhexose: Rhamnohexose (Aldose)		
Heptosen	Mannoheptose		Aldosen.
	Glucoheptose		
	Galaheptose		
	Fructoheptose		
	Methylheptose: Rhamnoheptose		
Octosen	Mannoctose		
	Glucoctose		
Nonosen	Mannononose		

Die Glycerose und Erythrose sind früher ausführlich genug besprochen.

Unter den Pentosen finden Sie die Arabinose und Xylose[1]). Die erstere ist ein Aldehyd mit normaler Kohlenstoffkette und gehört zur Reihe der l. Mannose. Die Constitution der zweiten ist noch nicht festgestellt. Darunter steht die Rhamnose, welche als eine Methylpentose mit normaler Kohlenstoffkette betrachtet werden muss.

Die Zahl der Hexosen ist beträchtlich vermehrt. Sie finden dort den Traubenzucker und Fruchtzucker unter den Namen d. Glucose und d. Fructose zusammengestellt mit ihren optischen Isomeren.

Galactose und Sorbinose stehen noch ebenso isolirt, wie früher. Und die beiden letzten synthetisch gewonnenen Producte, Formose und β-Acrose sind noch zu wenig untersucht, als dass man ein Urtheil über ihre Constitution fällen könnte. Ich halte es für unwahrscheinlich, dass dieselben eine normale Kohlenstoffkette enthalten.

Die als Methylhexose angeführte Rhamnohexose ist synthetisch aus der Rhamnose durch Anlagerung von Blausäure dargestellt.

Dasselbe gilt von den nachfolgenden Heptosen, Octosen und Nonosen, deren Ursprung durch die Vornamen Manno-, Gluco-, Gala- und Fructo- bezeichnet wird.

Die meisten dieser Producte übertreffen durch Krystallisationsfähigkeit und Schönheit der Derivate die natürlichen Hexosen.

Das interessanteste darunter ist die Mannononose, denn sie gährt mit Bierhefe ebenso leicht wie der Traubenzucker. Diese Eigenschaft fehlt den Octosen, Heptosen und Pentosen; wir

---

[1]) Wheeler und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 254, 304.

finden sie aber bei den meisten Hexosen und der Glycerose. Die Geschmacksrichtung der Hefe ist also offenbar durch die Zahl drei und deren Multiplen definirt.

Vergleichen Sie diese Tafel mit der ersten, welche die Zuckergruppe vor einigen Jahren darstellte, so erkennen Sie den Umfang des neu gewonnenen Gebietes.

Manche dieser künstlichen Zuckerarten werden gewiss noch im Pflanzenreiche gefunden werden. Die Anzeichen dafür sind schon da; denn der siebenwerthige Alkohol, welcher aus der Mannoheptose durch Reduction entsteht, ist identisch mit dem Perseit, welcher in den Früchten von Laurus Persea vorkommt und nach der neueren Untersuchung von Maquenne[1]) die Formel $C_7H_{16}O_7$ besitzt.

Aber diese Beobachtungen sind nur von untergeordneter Bedeutung; sie bilden gleichsam ein Abfallproduct der neuen Methoden.

Im Mittelpunkte des Interesses steht die Synthese des Trauben- und Fruchtzuckers; denn sie ist geeignet, das Verständniss für einen der merkwürdigsten und grossartigsten physiologischen Processe, der Bildung der Kohlenhydrate in der grünen Pflanze, anzubahnen. Soweit unsere Kenntnisse jetzt reichen, sind Trauben- und Fruchtzucker die ersten Producte der Assimilation und bilden mithin das kohlenstoffhaltige Baumaterial, aus welchem die Pflanze alle übrigen organischen Bestandtheile ihres Leibes bereitet.

Ueber den Verlauf der natürlichen Zuckerbildung ist zur Zeit so gut wie gar nichts bekannt. Alle Erklärungsversuche sind nur Hypothesen, über deren Werth man streiten kann. Wenn ich trotzdem eine derselben hier zur Sprache bringen will, so geschieht es, um den Weg anzudeuten, wie man vielleicht die Resultate meiner Arbeit für das physiologische Experiment verwerthen kann.

Nach der Anschauung von Baeyer wird die Kohlensäure in den grünen Blättern zunächst zu Formaldehyd reducirt und der letztere dann durch Condensation in Zucker verwandelt. Da es bisher nicht gelang, einigermassen erhebliche Quantitäten von Formaldehyd in den Blättern nachzuweisen, so ist es vielleicht aussichtsvoller, andere Zwischenproducte der Reaction, insbesondere die Glycerose, nach den jetzt bekannten Methoden dort zu suchen.

Ungleich interessanter aber erscheint mir eine andere Frage. Die chemische Synthese führt, wie Sie zuvor gesehen, vom Formaldehyd zunächst zu der optisch inactiven Acrose. Im Gegensatze dazu hat man bisher in der Pflanze nur die activen Zucker der d.-Mannitreihe gefunden.

Sind sie die einzigen Producte der Assimilation? Ist die Bereitung optisch activer Substanzen ein Vorrecht des lebenden Organis-

[1]) Compt. rend. 107, 588 und Ann. chim. et phys. [6] 19, 1.

mus; wirkt hier eine besondere Ursache, eine Art von Lebenskraft? Ich glaube es nicht und neige vielmehr zu der Ansicht, dass nur die Unvollständigkeit unserer Kenntnisse den Schein des Wunderbaren in diesen Vorgang hineinträgt.

Keine bisher bekannte Thatsache spricht direct dagegen, dass die Pflanze zuerst, gerade so wie die chemische Synthese die inactiven Zucker bereitet, dass sie dann dieselben spaltet und die Glieder der d.-Mannitreihe zum Aufbau von Stärke, Cellulose, Inulin u. s. w. verwerthet, während die optischen Isomeren für andere, uns noch unbekannte Zwecke dienen.

Durch ein genaueres Studium der im Pflanzenreiche vorkommenden Zuckerarten, welches durch die nunmehr gegebenen Methoden wesentlich erleichtert wird, dürfte die Frage bald entschieden werden.

Da diese Betrachtungen mich auf das Grenzgebiet zwischen Chemie und Physiologie geführt haben, so will ich noch ein anderes Problem berühren, dessen experimentelle Behandlung dem Biologen näher liegt, als dem Chemiker.

Die natürlichen Kohlenhydrate sind nächst den Eiweisskörpern das wichtigste Nährmaterial für die Thierwelt, insbesondere für die Pflanzenfresser und über ihr Schicksal im Thierkörper liegen eine grosse Anzahl werthvoller Beobachtungen vor.

Sollte es nicht möglich sein, dieselben ganz oder theilweise durch einige der künstlichen Zuckerarten zu ersetzen; und was wird dann die Folge sein?

Die Mannose, welche dem Traubenzucker so nahe steht und von Hefe so leicht vergohren wird, ist höchst wahrscheinlich auch für das höher organisirte Thier ein Nahrungsmittel; und doch kann die kleine Veränderung des Materials schon entsprechende Veränderungen im Stoffwechsel verursachen.

Wird beim Genuss von Mannose die Leber ein neues Glycogen und die Brustdrüse ein Surrogat für Milchzucker erzeugen; wird der Diabetiker diesen Zucker verbrennen?

Noch sichtbarer müsste die Veränderung im Thierkörper werden, wenn es gelingt, demselben eine Pentose oder Heptose oder gar die leicht gährbare Nonose als Nahrung zu bieten. Man wird dann wohl finden, dass das Blut und die Gewebe ihre Functionen modificiren, dass das Schwein oder die Gans ein anderes Fett und die Biene ein anderes Wachs erzeugt.

Ja der Versuch lässt sich vielleicht noch weiter treiben.

Die assimilirende Pflanze bereitet aus Zucker nicht allein die complicirteren Kohlenhydrate und die Fette, sondern unter Zuhülfenahme anorganischer Stickstoffverbindungen auch die Eiweisskörper.

Dasselbe vermögen die Spalt- und Schimmelpilze.

Wenn es nun möglich wäre, die assimilirende Pflanze oder diese Pilze durch einen anders zusammengesetzten Zucker zu ernähren, so würden sie vielleicht gezwungen, sogar ein anderes Eiweiss zu bilden.

Und dürfen wir dann nicht erwarten, dass das veränderte Baumaterial eine Veränderung der Architectur zur Folge hat? Wir würden so einen chemischen Einfluss auf die Gestaltung des Organismus gewinnen und das müsste zu den sonderbarsten Erscheinungen führen, zu Veränderungen der Form, welche alles weit hinter sich lassen, was man bisher durch Züchtung und Kreuzung erreicht hat.

Die physiologischen Chemiker haben seit der grundlegenden Arbeit von Wöhler und Frerichs[1]) hunderte von organischen Substanzen dem Thierkörper einverleibt, um oft in der mühevollsten Weise die Verwandlungsproducte im Harn aufzusuchen; aber sie verwandten fast ausschliesslich Materialien, welche mit den natürlichen Nahrungsmitteln gar keine Aehnlichkeit besitzen.

In der Benutzung der neuen Zuckerarten bietet sich denselben ein weites Arbeitsfeld, dessen Bebauung ungleich merkwürdigere Resultate verspricht.

Die Biologie steht hier vor einer Frage, welche meines Wissens bisher nicht aufgeworfen wurde, welche auch in dieser Form nicht aufgeworfen werden konnte, bevor die Chemie das Material für den Versuch geliefert hatte.

Mag man noch so gering über den Erfolg denken, der experimentellen Prüfung scheint mir dieselbe werth zu sein.

Für den Chemiker bleibt inzwischen bei den Kohlenhydraten selbst noch genug Arbeit übrig. Die Mannitgruppe ist allerdings so *vollständig ausgebaut*, wie *wenige andere Kapitel* der organischen Chemie; aber in der Dulcitreihe herrscht noch der frühere Zustand.

Angenommen, sie wäre in nächster Zeit ebenso gründlich bearbeitet, wie die isomere Gruppe, so würden doch erst 8 Hexosen von der Structur des Traubenzuckers bekannt sein, wenn man die inactiven spaltbaren Verbindungen nicht mitzählt.

Die moderne Theorie lässt deren aber nicht weniger als sechszehn voraussehen und nach den Erfahrungen in der Mannitreihe ist es sehr wahrscheinlich, dass sie alle existenzfähig sind. Ja man kann sogar mit einiger Zuversicht voraussagen, dass ihre Darstellung nach den früher geschilderten Methoden nicht allzu schwierig sein wird, sobald es gelingt, die verschiedenen Weinsäuren in die optisch isomeren Trioxybuttersäuren zu verwandeln.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 65, 335.

Eine Aufgabe anderer Art wird der Synthese durch das Beispiel der Pflanze gestellt, welche aus den Hexosen in scheinbar sehr einfacher Art die complicirteren Kohlenhydrate erzeugt. Der Anfang für ihre Gewinnung ist bereits durch die Darstellung der Diglucose und der künstlichen Dextrine gemacht und die chemische Bereitung von Stärke, Cellulose, Inulin, Gummi u. s. w. kann nur eine Frage der Zeit sein.

Ja, es will mir scheinen, dass die organische Synthese, welche Dank den herrlichen Methoden, die wir von den alten Meistern geerbt, in dem kurzen Zeitraum von 62 Jahren den Harnstoff, die Fette, viele Säuren, Basen und Farbstoffe des Pflanzenreiches, ferner die Harnsäure und die Zuckerarten erobert hat, vor keinem Producte des lebenden Organismus zurück zu scheuen braucht.

---

333. Eug. Lellmann: Ueber die Coniceïne.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

Nachdem es mir gelungen war, die Constitution des γ-Coniceïns zu erforschen, habe ich es unternommen, die Atomanordnung des gleichfalls von A. W. Hofmann[1]) beschriebenen α-Coniceïns zu ermitteln. Nach diesem Autor entsteht die Base 1) durch Behandlung des Conydrins mit Salzsäure unter Austritt von Wasser; 2) durch Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Conydrin erhältlichen Jodconiin; 3) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das am Stickstoff gebromte Coniin $C_8H_{16}NBr$.

Meine, in Gemeinschaft mit Herrn W. Otto Müller angestellten Versuche, von denen nur die Endergebnisse hier mitgetheilt werden sollen, um den Raum dieser Zeitschrift nicht zu sehr in Anspruch zu nehmen, ergaben indessen, dass alle drei Methoden verschiedene Coniceïne liefern, von denen das nach 1) dargestellte allerdings mit dem α-Coniceïn übereinstimmen dürfte. Die nach 2) und 3) erzeugten Basen haben wohl mit dem α-Coniceïn eine gewisse Aehnlichkeit,

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 7.

müssen indessen von diesem unterschieden werden. Die nach 3) gewonnene Verbindung nenne ich δ-Coniceïn, die nach 2) dargestellte ε-Coniceïn. In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften der Basen zusammengestellt:

	α-Coniceïn	δ-Coniceïn	ε-Coniceïn
Base	Siedepunkt 158°; 158—159°. [H.]	Siedepunkt 158°	Siedepunkt 150—151°
	sehr hygroskopisch [H.]	nicht hygroskopisch	nicht hygroskopisch
	spec. Gewicht 0,893 [H.]	spec. Gewicht 0,8976	—
	—	links drehend — 7° 48′	rechtsdrehend + 42°
Chlorhydrat ...	zerfliesslich [H.; L.]	luftbeständig	äusserst zerfliesslich
Pikrat ...	225° [H.] 224° [L.]	226°	223—224°
Golddoppelsalz	schmilzt nach vorhergehender starker Zersetzung bei 196—198° [L.]	schmilzt bei 207° unter geringer Gasentwicklung	schmilzt bei 178° ohne sichtbare Zersetzung
Platindoppelsalz	—	mässig löslich	sehr leicht löslich

Hofmann hat seine Ansicht über die Identität der drei auf verschiedenen Wegen gewonnenen Basen wesentlich aus den Schmelzpunkten der Pikrate geschöpft, die er in allen drei Fällen zu 225° angiebt, und die auch nach meinen Versuchen so nahe zusammenliegen, dass sie, wenn man die übrigen Eigenschaften der Basen nicht verglichen hat, eine Identität immerhin näher liegend erscheinen lassen als das Gegentheil.

Eine ausführliche Beschreibung meiner Versuche wird an anderer Stelle erfolgen.

334. C. Loring Jackson und G. T. Hartshorn: Ueber die sogenannte Anilintrisulfosäure.

(Berichtigung.)

(Eingegangen am 14. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im einundzwanzigsten Jahrgang dieser Berichte [1]) haben wir eine Substanz beschrieben, welche wir nach den Bestimmungen des Gehaltes an Metall in dreien ihrer Salze für Anilintrisulfosäure ansprachen.

Wir haben die analytische Untersuchung dieser Substanz erst in diesem Jahre wieder aufgenommen, und haben dabei durch eine Verbrennung und Schwefelbestimmung der freien Säure zu unserer Ueberraschung und unserem Bedauern gefunden, dass dieselbe eine Anilinmonosulfosäure und zwar Sulfanilsäure war, deren Salze nahezu denselben Procentgehalt an Metall aufweisen wie die secundären Salze der Trisulfosäure z. B.: $C_6H_4NH_2.SO_3K$ enthält K = 18.52 pCt., $C_6H_2.NH_2.SO_3H(SO_3K)_2$, K = 19.11 pCt.

Wir hatten diese Thatsache früher übersehen, da der Process, durch den wir unsere Säure darstellten, Erhitzen von Anilin mit Schwefelsäure und Kaliumsulfat, schon bei einer Temperatur, die wir für niedriger hielten, ein Salz lieferte, dessen Kaliumgehalt auf anilindisulfosaures Kalium ($C_6H_3.NH_2.(SO_3K)_2$) stimmte, und da wir aus diesem Grunde die Entstehung einer Trisulfosäure erwarteten, so kam es uns nicht in den Sinn, dass eine Monosulfosäure gebildet sein könnte.

Wir können nur unserem Bedauern darüber Ausdruck geben, dass unsere auf ungenügende analytische Daten gestützte Veröffentlichung unseren Irrthum in die chemische Literatur eingeführt hat; durch diese Notiz entfernen wir die Anilintrisulfosäure aus der Zahl der bekannten Substanzen.

[1]) Diese Berichte XXI, 2032.

335. J. Bechhold: Ueber Carbazoldisulfosäure.

(Eingegangen am 5. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es lag zu Beginn der Untersuchung der Wunsch vor, charakterisirbare Oxydationsproducte des Carbazols resp. seiner Sulfosäuren zu erhalten. — Dies gelang mir nicht, doch zeigte sich im Laufe der Arbeit ein Weg eine einheitliche Carbazoldisulfosäure aus dem Gemenge, das man bisher als Carbazoldisulfosäure bezeichnete, zu isoliren.

Es gelang dies durch Oxydation der rohen Disulfosäure mit Kaliumpermanganat. Sämmtliche andern Körper werden wegoxydirt, mit Ausnahme einer scharf charakterisirten Disulfosäure.

Graebe und Glaser[1]) geben an, dass sie durch Erwärmen von Carbazol mit Schwefelsäure die Disulfosäure erhielten. Nähere Angaben über diesen Körper habe ich nicht gefunden.

So theile ich denn in Folgendem meine Erfahrungen mit:

Rohe Carbazoldisulfosäure.

Carbazol wurde mit Schwefelsäure von 1.84 spec. Gewicht versetzt, kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und die syrupartige Masse in Wasser gegossen, worin sie sich löst. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und die so erhaltene Lösung des sulfosauren Baryums eingedunstet. — Es bildet eine braune Gallerte, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol fast nicht löslich ist. Man kann das Salz nahezu weiss erhalten, indem man die wässrige Lösung wiederholt mit Alkohol fällt.

Durch Zusatz von Schwefelsäure zur Lösung des Baryumsalzes gewinnt man die rohe Sulfosäure, die ebenfalls in Alkohol fast unlöslich ist. Aus der wässrigen Lösung fällt Alkohol sie in Form einer Gallerte, die nicht unähnlich der Kieselsäuregallerte ist, welche man durch Zusatz von Salzsäure zu Wasserglaslösung bekommt.

Die Säure wird von Chromsäure selbst in der Wärme nicht verändert, ebensowenig von Eisenchlorid und rothem Blutlaugensalz, wohl aber von Kaliumpermanganat.

Weder das Baryumsalz noch die freie Säure war in krystallisirtem Zustand zu erhalten. Auch war es nicht möglich andere Salze krystallisirt darzustellen; sie sind sämmtlich in Wasser äusserst leicht löslich.

Erhitzt man 1 Mol. der rohen Säure mit 2 Mol. Resorcin im Paraffinbad bis circa 200°, so zerfliesst die Masse, es tritt Dampf-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 168, 347.

entwicklung ein und nach einiger Zeit wird sie wieder fest. Man unterbricht nun das Erhitzen, zerkleinert den Kuchen und löst ihn in Ammoniak, filtrirt von dem ungelösten Harz und fällt mit Salzsäure wieder aus. Man erhält so einen Farbstoff, der in trocknem Zustand ein braunes Pulver bildet. In heissem Wasser ist er wenig mit gelber Farbe löslich; in Alkalien löst er sich mit tief kirschrother Farbe. Die stark verdünnte Lösung zeigt bei auffallendem Licht grüne Fluorescenz. Er hat viel Aehnlichkeit mit dem von E. Fischer[1]) auf analoge Weise aus der Phenanthrendisulfosäure hergestellten Farbstoff.

Abgesehen davon, dass die Wahrscheinlichkeit vorliegt, dass jene rohe Sulfosäure ein Gemisch verschiedener Isomerer ist, ergab auch die Analyse des durch wiederholtes Fällen gereinigten und bei 110° getrockneten Baryumsalzes, dass neben der Disulfosäure noch ein anderer Körper (Monosulfosäure) entstanden ist.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{12}H_7NS_2O_6Ba$	Berechnet für $C_{24}H_{16}N_2S_2O_8Ba$	Gefunden I.	Gefunden II.
Ba	29.65	21.78	24.81	25.08 pCt.

Carbazoldisulfosaures Kalium, $C_{12}H_6NH(SO_3K)_2$.

Die rohe Carbazoldisulfosäure wurde in Wasser gelöst und langsam unter Umschütteln mit einer 3 procentigen Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis diese nicht mehr entfärbt wurde und, was gleichzeitig eintrat, die Flüssigkeit neutral reagirte. Aus dem Filtrat schied sich nach dem Eindunsten ein schön krystallinisches, bräunliches Salz aus, das durch häufiges Umkrystallisiren heller wurde, doch immer eine gelbliche Farbe behielt, die auch durch Kochen mit Thierkohle nicht entfernt werden konnte. Unter dem Mikroskop sieht man lauter gleichartige kubische Krystalle.

Es ist das Kalisalz einer Carbazoldisulfosäure.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{12}H_7NS_2O_6K_2$	Gefunden	
H	1.74	1.72	1.81 pCt.
S	15.88	—	16.56 »
K	19.36	—	19.33 »

Der Kohlenstoffgehalt variirte bei den verschiedenen Analysen und ergab immer viel zu wenig, trotzdem bei Gegenwart von Kaliumbichromat verbrannt war.

Die Mutterlauge vom Kalisalz enthält schmierige Massen.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 317.

Die freie Säure lässt sich aus dem Kalisalz sowohl durch Kieselfluorwasserstoffsäure als auch durch Platinchlorid isoliren.

Im ersteren Fall versetzt man die concentrirte Lösung des Kalisalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure, fügt etwas Alkohol hinzu, lässt den Niederschlag einige Tage stehen und filtrirt dann. Es empfiehlt sich, bleierne Gefässe anzuwenden.

Nach dem anderen Verfahren versetzt man mit Platinchlorid, darauf mit etwas Alkohol und lässt einen Tag stehen, dann filtrirt man ab und leitet in die erwärmte Lösung Schwefelwasserstoff, bis nichts mehr ausfällt.

Nach beiden Methoden erhält man aus dem Filtrat eine prächtig in weissen seideglänzenden Nadeln krystallisirende Carbazoldisulfosäure, $C_{12}H_6NH(SO_3H)_2$.

Sie schmilzt nicht, sondern verkohlt bei höherer Temperatur.

Erhitzt man das Kalisalz mit mässig concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 200°, so wird die Sulfogruppe glatt abgespalten und man erhält wieder reines Carbazol, wie sich durch den Schmelzpunkt, das Pikrinsäuredoppelsalz und die übrigen charakteristischen Reactionen nachweisen lässt.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{12}H_9N$	Gefunden
C	86.23	85.80 pCt.
H	5.39	5.25 »
N	8.39	8.73 »

Frankfurt a/M. im Juli 1890.

---

336. Mejer Wildermann: Der Verlauf der Siedetemperaturcurven der Körper ist eine Function ihrer chemischen Natur.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Zeitschrift für physikalische Chemie (Band V, Heft 4) erschien eine Arbeit von Guldberg »über die Gesetze der Molecularvolumina und der Siedepunkte«, wo unter anderem auch der Zusammenhang zwischen Siedetemperatur und Druck behandelt wird. Auf S. 380 schreibt Guldberg: »das wahre Gesetz der Siedepunkte liegt einfach

in der Normalgleichung für die Dampfspannungen und diese schreibt sich $\frac{T}{T_1} = F\left(\frac{p}{p_1}\right)$ (T_1 und p_1 sind die kritische Temperatur und der kritische Druck). Kennt man die kritische Temperatur und den kritischen Druck einer Flüssigkeit, so findet man für einen beliebigen Druck p die zugehörige Siedetemperatur T. Vergleichen wir zwei Siedepunkte T und T' bei dem Druck p und dem Druck np, so hat man folglich $\frac{T}{T'} = \frac{F\left(\frac{p}{p_1}\right)}{F\left(\frac{np}{p_1}\right)}$. Das Verhältniss $\frac{T}{T'}$ ist abhängig vom kritischen Druck der Flüssigkeit; indessen ändert sich $\frac{T}{T'}$ nur langsam mit dem Werthe von p_1. Es folgt hieraus, dass man bei Flüssigkeiten, deren kritische Drucke nicht sehr verschieden sind, das Verhältniss $\frac{T}{T'}$ als constant betrachten kann.« Als Beispiel führt Guldberg die Ameisensäurereihe von Landolt und die Ester von Schumann an, bei welchen die kritischen Drucke nach Guldberg als nicht sehr verschieden anzusehen sind und bei welchen daher auch die $\frac{T\ 60\ mm}{T\ 760\ mm}$ (bei der Ameisensäurereihe), $\frac{T\ 200\ mm}{T\ 760\ mm}$ (bei den Estern von Schumann) fast constant sind. In diesen Berichten No. 8 und 9 habe ich nachgewiesen, dass der Verlauf der Siedetemperaturcurven bei ihrer Abhängigkeit von den Drucken eine Function der chemischen Natur der Körper ist. Da bei Körpern verschiedener chemischer Natur die $\frac{T}{T'}\ \frac{T}{T''}$ u. s. w. nicht dieselbe Function der Drucke sind, so folgt, dass Körper verschiedener chemischer Natur gleiche kritische Drucke und doch verschiedene $\frac{T}{T'}$ haben können. Es ist daher unmöglich, die Schlussfolgerung von Guldberg anzunehmen; dieselbe wäre nur dann zutreffend, wenn die $\frac{T}{T'}, \frac{T}{T''}$ bei allen Körpern dieselbe Function der Drucke wären, was in Wirklichkeit aber nicht der Fall ist. Dagegen möchte ich hier die kritischen Drucke und die kritischen Temperaturen vom Standpunkte des von mir aufgestellten Gesetzes beurtheilen.

Sehen wir uns den Verlauf der Siedetemperaturcurven (in der Curve der $\frac{T'}{T}, \frac{T''}{T}, \frac{T'''}{T}$ ausgedrückt) der Elemente, sowie der Verbindungen von Elementen, organischer und anorganischer, bei gleichen Druckabständen, an. Wir berechnen das Verhältniss der absoluten Siedetemperaturen der Körper bei verschiedenen Drucken zu der absoluten Temperatur bei 50 mm:

	100 mm	Diff.	200 mm	Diff.	300 mm	Diff.	400 mm	Diff.	500 mm	Diff.	600 mm	Diff.	700 mm	Diff.	800 mm	Diff.	900 mm	Diff.	1000 mm	500 mm	Diff.	1000 mm	Diff.	1500 mm	Diff.	2000 mm
H_2O . . .	1.043		1.091		1.121		1.14		1.162		1.177		1.191		1.203		1.214		1.223	1.162		1.223		1.263		1.30
		0.048		0.03		0.019		0.022?		0.015		0.014		0.012		0.011		0.009			0.061		0.04		0.007	
$CO_3(NH_4)_2$	1.033		1.07		1.09		1.11																			
		0.037		0.02		0.02																				
$ClNH_4$ . .	1.0345		1.073		1.102		1.12		1.136		1.149															
		0.0385		0.029		0.018		0.016		0.013																
CCl_4 . . .	1.05		1.106		1.142		1.174		1.20		1.22		1.234		1.249		1.263		1.28	1.20		1.28		1.33		1.371
		0.056		0.036		0.032		0.026		0.02		0.014?		0.015		0.015		0.017?			0.08		0.05		0.041	
S_2C	1.053		1.11		1.154		1.185		1.209		1.23		1.247		1.263		1.277		1.29	1.209		1.29		1.346		1.385
		0.057		0.044		0.031		0.024		0.021		0.017		0.016		0.014		0.013			0.081		0.056		0.039	
C_2H_4 . . .	1.052		1.11		1.147		1.175																			
		0.058		0.037		0.028																				
$C_6H_5NH_2$	1.042		1.10		1.133		1.16		1.18		1.20		1.23		1.225											
		0.058		0.038		0.022		0.02		0.02		0.014		0.012												
C_2H_5Br .	1.052		1.108		1.148		1.176		1.20		1.216		1.236		1.252				1.278	1.20		1.278		1.334		1.37
		0.056		0.04		0.028		0.024		0.016?		0.02		0.016							0.078		0.056		0.036	
C_6H_5Br .	1.045		1.103		1.143		1.18		1.19		1.21		1.226		1.232											
		0.058		0.04		0.037		0.01		0.02		0.016		0.006												
C_2H_5OH .	1.042		1.09		1.12		1.14		1.16		1.17		1.19		1.20		1.209		1.215	1.16		1.215		1.25		1.28
		0.048		0.03		0.02		0.02		0.01?		0.02		0.01		0.009		0.006			0.055		0.035		0.03	
Hg	1.054		1.11		1.15		1.18		1.20		1.22		1.235		1.248		1.26		1.273	1.20		1.273		1.32		
		0.058		0.04		0.03		0.02		0.02		0.015		0.013		0.012		0.013?			0.073		0.047			
S					1.142		1.169		1.19		1.208		1.224		1.24		1.252		1.263	1.19		1.263		1.304		
						0.027		0.021		0.018		0.016		0.016		0.012		0.011			0.073		0.047			
O															1.20				1.217			1.217		1.263		1.302
																							0.046		0.039	

Es genügt ein flüchtiger Blick, um zu sehen, dass die $\frac{T'}{T}$ mit dem Uebergange von den niederen Drucken zu den höheren für gleiche Druckabstände um eine fortwährend kleiner werdende Grösse wachsen. Wie ich in den Berichten (Heft 8, Seite 1260) angegeben habe, liegen die Werthe der $\frac{T\ 12\,mm}{T\ 760\,mm}$ aller Körper, also sogar bei niederen Drucken, wo die Differenzen zwischen den $\frac{T}{T'}$ am bedeutendsten sind, zwischen 0.73 und 0.79. Man kann daher annähernd annehmen, dass die Siedetemperaturcurven aller Körper bei höheren Drucken so gut als parallellaufende sind. In viel höherem Grade gilt es aber für diejenigen Körper (wie z. B. die Glieder der homologen Reihe, die Ester u. s. w.), die schon bei niederen Drucken soweit constante $\frac{T}{T'}$ haben, dass die $\frac{T}{T'}$ von einander nur um 1 bis 3 Tausendstel differiren. Das war der Grund, warum ich das Gesetz allgemein, für die ganze Siedetemperaturcurve formulirte: »die Siedetemperaturcurven (eigentlich der Verlauf der Siedetemperaturcurven) der Körper sind eine Function ihrer chemischen Natur«, d. h. das Verhältniss der absoluten Siedetemperaturen T', T'' (bis zur kritischen Temperatur) zu der absoluten Siedetemperatur T, bei ihrer Abhängigkeit von den Drucken (bis zum kritischen Druck) ist eine Function der chemischen Natur der Körper. Da aber der Werth der äussersten T' der Siedetemperaturcurve dem Werthe der kritischen Temperatur gleich ist, und da der Werth des der $\frac{(\text{äussersten})\ T'}{T}$ entsprechenden Druckes dem Werthe des kritischen Druckes gleich ist, so folgt aus dem oben angegebenen Gesetze, dass $\frac{T_1}{T}$ oder $\frac{T}{T_1}$ (T_1 ist die kritische Temperatur) und der kritische Druck eine Function der chemischen Natur der Körper sind. Und in der That, während die zahlreichen Ester alle für die kritischen Drucke Werthe zwischen 30.1 Atm. und 52.5 Atm., und für $\frac{T}{T_1}$ Werthe zwischen 0.649 und 0.698 haben, liegen die kritischen Drucke der Körper im Allgemeinen in viel weiteren Grenzen, so hat z. B. Wasser den kritischen Druck 170 Atm., Aethylisobutyrat 30.1 Atm., die Werthe der $\frac{T}{T_1}$ sogar nur organischer Körper liegen in weiteren Grenzen als 0.57 und 0.733. Die von Guldberg und anderen Forschern experimentell bestimmten kritischen Drucke und kritischen Temperaturen bestätigen also vollkommen alle logischen Folgen des oben angegebenen Gesetzes und bekräftigen somit das letztere.

Ich habe schon angegeben, dass der Schluss von Guldberg aus der Formel

$$\frac{T}{T'} = \frac{F\left(\frac{p}{p_1}\right)}{F\left(\frac{np}{p_1}\right)},$$

dass man für solche Körper, die nicht weit von einander differirende kritische Drucke haben, $\frac{T}{T'}$ als constant annehmen kann, nicht richtig ist, und zwar aus dem Grunde, weil die $\frac{T}{T'}$ der Körper nicht dieselbe Function der Drucke sind. Guldberg nahm zufällig die Ameisensäurereihe und die Ester zur Bestätigung seines allgemeinen Schlusses, also Körper, bei welchen die $\frac{T}{T'}$ durch die Gleichheit ihrer chemischen Natur fast dieselbe Function der Drucke sind. Wollte Guldberg so einen allgemeinen Schluss ziehen, so musste er das an Körpern verschiedener chemischer Natur und als überall gültig bestätigen. Körper aber von verschiedener chemischer Natur, welche nicht weit von einander differirende kritische Drucke haben, können gleiche $\frac{T}{T'}$ haben, sie können aber ebenso gut gleiche $\frac{T}{T'}$ nicht haben. Ich führe hier aus dem noch sehr beschränkten Beobachtungsmaterial einige Beispiele von Körpern an, bei welchen die kritischen Drucke weniger von einander differiren als bei den Estern oder bei den homologen Alkoholen, und die doch die grössten existirenden Differenzen der $\frac{T}{T'}$ aufweisen.

1. O und C_2H_5Cl: O hat $p_1 = 50$ Atm. (Guldberg), 48.7 Atm. (Sarray), C_2H_5Cl hat $p_1 = 52.6$ Atm. (Sajotschewsky). $\frac{T\ 2000\ mm}{T\ 50\ mm}$ ist für $H_2O = 1.302$, für $C_2H_5Cl = 1.370$; Diff. $= 0.068$. $\frac{T\ 1500\ mm}{T\ 50\ mm}$ ist für $H_2O = 1.263$, für $C_2H_5Cl = 1.334$; Diff. $= 0.071$. 0.068 und 0.071 gehören zu den grössten Differenzen, welche $\frac{T\ 2000\ mm}{T\ 50\ mm}$ und $\frac{T\ 1500\ mm}{T\ 50\ mm}$ der verschiedensten Körper aufweisen.

2. S_2C und CH_3OH: S_2C hat $p_1 = 74.7$ Atm. (Sajotschewsky), CH_3OH hat $p_1 = 71.3$ Atm. (Guldberg); $\frac{T\ 1500\ mm}{T\ 50\ mm}$ ist für $S_2C = 1.346$, für $CH_3OH = 1.265$; Diff. $= 0.081$.

3. C_2H_5OH und CCl_4: C_2H_5OH hat $p_1 = 64.6$ Atm. (Guldberg), CCl_4 hat $p_1 = 58.1$ (Hannay und Hograth). $\frac{T\ 1500\ mm}{T\ 50\ mm}$ ist für $C_2H_5OH = 1.25$, für $CCl_4 = 1.33$; Diff. $= 0.05$.

4. C_3H_7OH und Methylacetat: C_3H_7OH hat $p_1 = 53.3$ Atm. (Guldberg), Methylacetat hat $p_1 = 52.5$ (Guldberg) und $\frac{T\ 12\,mm}{T\ 760\,mm}$ ist für $C_3H_7OH = 0.7766$, für Methylacetat $= 0.7495$; Diff. $= 0.0271$, während die höchste Differenz der $\frac{T\ 12\,mm}{T\ 760\,mm}$ von mehr als 140 Körpern (aus der gesammten Zahl 150) verschiedenster chemischer Natur 0.04 ausmachte. —

Aber abgesehen von dem Allen, sollten wir auch annehmen können (was in Wirklichkeit nicht der Fall ist), dass der allgemeine Schluss von Guldberg richtig sei, so können wir uns doch nicht die Frage ersparen: warum haben eben die Glieder der Ameisensäurereihe, die Ester (wie das Guldberg anführt), nicht weit von einander differirende kritische Drucke, und warum haben z. B. Wasser und Grubengas so weit von einander differirende kritische Drucke (170 Atm. und 46.8 Atm.)? Der Schluss (wenn er auch auf mehrere Reihen sich stützen muss), dass die kritischen Drucke eine Function der chemischen Natur der Körper sind, ist unvermeidlich. Im Lichte aber des Guldberg'schen Schlusses werden wir weiter annehmen dürfen, dass die $\frac{T}{T'}$ auch eine Function der chemischen Natur der Körper sind. Wir kommen also auch auf diesem Wege zu dem von mir aufgestellten Gesetz, dass der Verlauf der Siedetemperaturcurven der Körper eine Function ihrer chemischen Natur ist.

Stuttgart, Organisches Laboratorium von Prof. Dr. Hell.

---

337. J. Uhl: Ueber Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Metalle.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 5 Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das bei den nachbeschriebenen Versuchen zur Verwendung gekommene Schwefeldioxyd wurde mit Kupfer und concentrirter Schwefelsäure entwickelt, in wenig Wasser gewaschen und durch Ueberleiten über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die angewandten Metalle wurden jedesmal vor dem Gebrauch auf ihre vollständige Reinheit geprüft.

Bei Palladium, in Asbestform, das sich in einer Kugelröhre befand und über welches Schwefeldioxyd geleitet wurde, war bei ge-

wöhnlicher Temperatur keine Einwirkung zu bemerken. Erst beim Erhitzen zeigte sich reichliche Dämpfebildung und Verkohlen des Korks, durch welchen ein Ableitungsrohr mit der Kugelröhre verbunden war. Die entstandenen Nebel wurden in einer Vorlage, die etwas Wasser enthielt, aufgefangen und durch Eindampfen mit etwas Zucker als Schwefelsäure erkannt. Etwa vorhandenes Schwefeldioxyd war vorher durch Erwärmen vertrieben worden. Nach dem Erkalten zeigte der Palladiumasbest eine etwas dunklere Farbe als frisch geglühter. Es wurde nun Wasserstoff aus verdünnter Schwefelsäure und Zink entwickelt, durch Bleiacetat- und Silbernitratlösung gewaschen und ebenfalls durch Ueberleiten über Phosphorpentoxyd getrocknet, über diesen Palladiumasbest geleitet bis alles noch vorhandene Schwefeldioxyd entfernt war. Dann wurde erhitzt und nun bildete sich reichlich Schwefelwasserstoff, der durch Bleiacetat und Kupfersulfat nachgewiesen wurde. Dass die Verbindung des Schwefels mit Palladium keine mechanische, sondern eine rein chemische ist, wurde bewiesen durch Erhitzen des Palladiumasbests, wodurch kein Schwefel wegsublimirte. Der ganze Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$Pd + 3SO_2 = PdS + 2SO_3,$$
$$PdS + H_2 = Pd + H_2S.$$

Der Versuch wurde mit Palladiumblech wiederholt und führte genau zu denselben Ergebnissen. In beiden Fällen liess die Schwefeltrioxydentwicklung nach einiger Zeit nach, was sich erklärt, wenn man annimmt, dass sich die Oberfläche des Palladiums mit einer Schicht von Sulfid überzieht, so dass weiteres Schwefeldioxyd nicht mehr einwirken kann.

Bei den folgenden Versuchen mit anderen Metallen wurden dieselben Apparate angewandt und im allgemeinen auch derselbe Gang eingehalten wie bei Palladium.

Die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Platin führte zu ähnlichen Ergebnissen wie bei Palladium. Es bildete sich freies Schwefeltrioxyd und Platinsulfid. Das angewandte Platinblech überzog sich mit einer Schicht von dunklem Sulfid, dessen Bildung ebenso nachgewiesen wurde wie diejenige des Palladiumsulfids.

Gold ergab beim Erhitzen im Schwefeldioxydstrom ebenfalls freies Schwefeltrioxyd und Schwefel, welcher sich in ersterem mit bläulicher Farbe löste. Eine Einwirkung auf das Metall konnte nicht nachgewiesen werden.

Kupfer[1]) lieferte beim Glühen im Schwefeldioxydstrom kein freies Schwefeltrioxyd. Dagegen beobachtet man auch hier bedeutende

[1]) Hugo Schiff macht in den Ann. Chem. Pharm. 1861, 67, 94 und 95 Angaben über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf einige Metalle (Eisen,

Dunkelfärbung der metallischen Oberfläche. Schüttelt man das so behandelte Metall mit Wasser, filtrirt ab und fügt Ammoniak zu, so tritt intensive Blaufärbung ein, ein Beweis vom Vorhandensein eines löslichen Kupfersalzes. Ausserdem lässt sich im Filtrat Schwefelsäure durch Chlorbaryum nachweisen. Leitet man über den getrockneten Rückstand Wasserstoff und erhitzt, so erhält man bedeutende Schwefelwasserstoffentwicklung. Die Umsetzung des Kupfers im Schwefeldioxydstrom würde sich durch folgende Gleichung ausdrücken lassen:

$$3Cu + 2SO_2 = CuSO_4 + Cu_2S.$$

Dieser Vorgang ist aber nicht der alleinige. Denn fünf quantitative Bestimmungen einerseits des als in Wasser lösliches Sulfat und andererseits des als in Wasser unlösliche Verbindungen erhaltenen Schwefels ergaben stets das Auftreten einer mehrfachen Menge von Schwefel in Form ungelöster Verbindungen als obiger Umsetzungsgleichung entspricht. Auch bildete sich beim Erhitzen des Kupfers im Schwefeldioxydstrom in geringer Menge ein weisser, leicht sublimirender Beschlag.

Der oben erwähnte Nachweis von gebildetem Schwefelkupfer durch Entstehen von Schwefelwasserstoff beim Ueberleiten von Wasserstoff in der Hitze verursachte Bedenken bezüglich der üblichen quantitativen Bestimmung des Kupfers als Kupfersulfür. Es wurde frisch gefälltes Kupfersulfid gut getrocknet und in einer Kugelröhre, durch die ein Wasserstoffstrom ging, mit einem gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner bis zur schwachen Rothgluth erhitzt. Nach $^1/_4$stündiger Einwirkung waren schon deutliche Spuren von metallischem Kupfer sichtbar, die sich bei längerem Erhitzen bedeutend vermehrten, so dass nach einer halben Stunde ein beträchtlicher Theil des Sulfids zu metallischem Kupfer reducirt war. Hieraus ergiebt sich, dass die übliche quantitative Bestimmung des Kupfers als Kupfersulfür nach dem Glühen des Sulfids im Wasserstoffstrom keine genauen Resultate liefern kann.

Silber verhält sich beim Erhitzen im Schwefeldioxydstrom gerade so wie Kupfer. Ausserdem tritt noch Schwefeltrioxyd auf, jedoch nur in ganz geringen Mengen. Die Schwefelsäure im Silbersulfat wurde durch Baryumnitrat nachgewiesen. Das Sulfid entwickelte im Wasserstoffstrom erhitzt ebenfalls Schwefelwasserstoff.

Kadmium lieferte wie Kupfer und Silber das Sulfat und das Sulfid. Letzteres wurde im Wasserstoffstrom bei der mit einem Drei-

---

Blei, Zinn, Antimon, Arsen, Kupfer, Quecksilber, Wismuth und Kalium). Darnach zeigte Kupfer im Gegensatz zu diesen Beobachtungen keine Veränderung beim Erhitzen im Schwefeldioxydstrom.

brenner erzeugten Temperatur nicht zersetzt und deshalb mit Salzsäure zerlegt, mit welcher es Schwefelwasserstoff entwickelte.

Quecksilber und Wismuth zeigten in Uebereinstimmung mit den Angaben von Schiff[1]) keine Einwirkung beim Erhitzen im Schwefeldioxydstrom.

Magnesium verbrannte nach schwachem Glühen im Schwefeldioxydstrom unter blendender Feuererscheinung. Der Rückstand enthielt das Sulfat, das Sulfit und das Sulfid.

Antimon lieferte beim Erhitzen im Schwefeldioxydstrom das orangefarbene Trisulfid und das Trioxyd[2]). Letzteres zum Theil in kleinen Nadeln krystallisirt, die grössere Menge aber als amorphes Pulver. Die Einwirkung ging schon bei gelindem Erwärmen vor sich.

Aluminium, Zink, Nickel, Kobalt waren etwas schwefelhaltig, lieferten jedoch, nachdem sie im Schwefeldioxydstrom geglüht worden waren, mit Salzsäure eine viel reichlichere Schwefelwasserstoffentwicklung als vorher, was auf eine Einwirkung schliessen lässt.

---

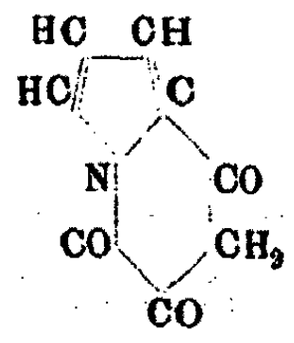
338. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung des Oxaldiäthylesters auf das Pyrrylmethylketon.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

I. Pyrroylbrenztraubensäureanhydrid.

In meiner letzten Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich zwei Körper beschrieben, welche durch Einwirkung des Oxaldiäthylesters auf das Pyrrylmethylketon in Gegenwart von Natriumäthylat entstehen. Diese Substanzen sind der Pyrroylbrenztraubensäureäthylester und das Pyrroylbrenztraubensäureanhydrid. Für den letztgenannten Körper habe ich die Formel:



---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1861, 67, 95.

[2]) Schiff erwähnt nur das Trisulfid (a. a. O.).

aufgestellt, welche noch der näheren Begründung bedurfte. Durch die im Nachstehenden beschriebenen Versuche wird, wie ich glaube, obige Constitutionsformel sehr wahrscheinlich gemacht.

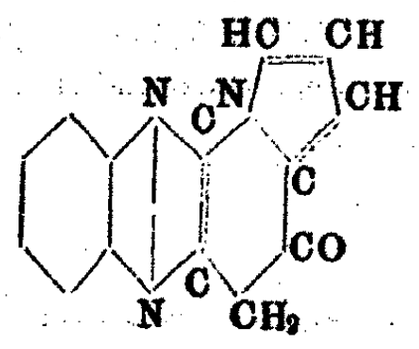
Zunächst muss hervorgehoben werden, dass die Ester der Aethyl- und Benzoylbrenztraubensäure nicht im Stande sind, anhydridartige Körper zu liefern, die Entstehung eines solchen aus dem Pyrroylbrenztraubensäureester ist daher durch Betheiligung des Pyrroliminwasserstoffs bei der Anhydridbildung zu erklären. Es lässt sich ferner leicht nachweisen, dass in dem Pyrroylbrenztraubensäureanhydrid zwei benachbarte Ketongruppen enthalten sind. Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin konnte ich zwar nur harzartige, starkgefärbte Producte erhalten, um so glatter verläuft hingegen die Vereinigung des Anhydrids mit *o*-Phenylendiamin. Wenn man gleichmoleculare Mengen der beiden Körper in alkoholischer oder essigsaurer Lösung in der Wärme zusammenbringt, so entsteht sofort eine reichliche, dunkelrothe krystallinische Fällung eines azinartigen Condensationsproducts. Dasselbe wurde nach dem Trocknen aus siedendem Xylol umkrystallisirt und bildet ein rothgelbes, krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen im Röhrchen sich gegen 250°, ohne zu schmelzen, schwärzt. Der neue Körper ist in Alkohol, Essigäther, Chloroform schwerlöslich und wird von siedendem Xylol etwas leichter aufgenommen. Die Lösungen zeigen eine grüne Fluorescenz. Bei der Analyse dieser sehr schwer verbrennlichen Verbindung wurden Zahlen erhalten, welche auf die Formel

$$C_{14}H_9N_3O$$

hinweisen.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_9N_3O$
C	70.79	71.48 pCt.
H	4.22	3.83 »
N	17.94	17.87 »

Die Constitution dieses Körpers wird durch die folgende Formel darzustellen sein:



welche seinem Verhalten entspricht. Er giebt nämlich mit Schwefelsäure eine intensiv grünblaue Lösung, aus welcher Wasser die ursprüngliche Substanz wieder ausscheidet. Durch Zink und Essigsäure wird die Verbindung reducirt und die gelbe Lösung nimmt

durch Oxydation an der Luft ihre rothe Farbe wieder an. Der asinartige Körper liefert durch Behandlung mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung eine aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirende Benzoylverbindung, welche bei 166° unter Zersetzung schmilzt. Ihre Lösungen in Benzol und Chloroform fluoresciren lebhaft grün. Durch Erwärmen mit Kalilauge wird die Benzoylverbindung unter Rückbildung des ursprünglichen Körpers gespalten.

II. Einwirkung des Anilins auf den Pyrroylbrenztraubensäureester und auf das Pyrroylbrenztraubensäureanhydrid.

In diesen Verbindungen lässt sich mit Leichtigkeit ein Ketonsauerstoffatom durch den Anilinrest ersetzen. Es entstehen auf diese Weise der Anilpyrroylbrenztraubensäureester und das Anilpyrroylbrenztraubensäureanhydrid, welche, da sich der Erstere durch Einwirkung von Ammoniak in das Zweite überführen lässt, den Anilinrest an gleicher Stelle enthalten. Das Anilanhydrid vereinigt sich nicht mit o-Phenylendiamin und enthält somit nicht mehr die beiden benachbarten Carbonylsauerstoffe. Der Anilinrest muss sich daher in der α-Stellung zur Carboxylgruppe befinden, und die Formeln der obenerwähnten Verbindungen können nur die folgenden sein:

$$\begin{array}{l} C_4H_3NH \\ | \\ CO.CH_2.C(\overset{(\alpha)}{N}C_6H_5).COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_4H_3NH \\ | \\ CO.CH{=}C(\overset{(\alpha)}{N}HC_6H_5)COOC_2H_5 \end{array}$$

α-Anilpyrroylbrenztraubensäureäthylester

und

$$\begin{array}{ll} C_4H_3.N & \\ | & | \\ CO & CO \\ | & | \\ CH_2 - & C:NC_6H_5(\alpha) \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{ll} C_4H_3.N & \\ | & | \\ CO & CO \\ | & | \\ CH = & C.NHC_6H_5(\alpha) \end{array}$$

Anilpyrroylbrenztraubensäureanhydrid.

Aus beiden Körpern lässt sich durch Einwirkung von Aetzkali die α-Anilpyrroylbrenztraubensäure erhalten, die zum Unterschiede von der Muttersubstanz beständig ist und sich nicht freiwillig in das Anhydrid verwandelt.

Ihre Constitution ist demnach die folgende:

$$\begin{array}{l} C_4H_3.NH \\ | \\ CO.CH_2.C(NC_6H_5)COOH \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_4H_3.NH \\ | \\ CO.CH{=}C(NHC_6H_5).COOH \end{array}$$

Der Anilpyrroylbrenztraubensäureäthy'ester entsteht durch kurzes Erwärmen des ursprünglichen Esters mit dem doppelten Gewichte von Anilin in essigsaurer Lösung. Die gelbbraune Flüssigkeit liefert beim Erkalten gelbe Nadeln, die durch Krystallisation aus

kochendem Alkohol gereinigt wurden. Die reine Verbindung bildet lange, citronengelbe Nadeln, welche bei 114—115° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit fuchsinrother Farbe.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$
C	68.23	67.62 pCt.
H	5.92	5.63 »

Wenn man eine warme alkoholische Lösung des eben beschriebenen Esters mit alkoholischem Ammoniak behandelt, so scheiden sich sofort in reichlicher Menge orangegelbe Blättchen des Anilpyrroylbrenztraubensäureanhydrids aus, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt werden können. Der neue Körper schmilzt bei 218° und erinnert in seinem Aussehen an das Azobenzol. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt er eine prachtvolle violette Färbung.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_3$
C	70.42	70.58 pCt.
H	4.43	4.20 »

Dieselbe Verbindung lässt sich, wie gesagt, auch aus dem Pyrroylbrenztraubensäureanhydrid durch directe Behandlung mit Anilin darstellen. Man erwärmt zu diesem Zwecke das Anhydrid mit der zweifachen Menge Anilin in essigsaurer Lösung und krystallisirt die beim Erkalten erhaltene Fällung aus Alkohol um. Das auf diese Weise gewonnene Anilanhydrid schmilzt ebenfalls bei 218°, besitzt jedoch eine dunkelbraune Färbung mit prächtigem metallisch-grünem Oberflächenschimmer. Die beiden verschieden gefärbten Modificationen dieses Körpers konnte ich bis jetzt nicht in einander überführen.

Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die mit den obigen übereinstimmen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_3$
C	70.63	70.58 pCt.
H	4.48	4.20 »

Die Anilpyrroylbrenztraubensäure lässt sich sowohl aus ihrem Anhydrid wie aus dem Aethylester darstellen. Behandelt man z. B. die alkoholische Lösung des letzteren in der Kälte mit verdünntem wässerigem Kali, so nimmt die Lösung vorübergehend eine intensiv rothe Färbung an, die sofort ins gelbe umschlägt. Beim Ansäuern der wässerigen Flüssigkeit scheidet sich ein gelber, krystallinischer Körper aus, der, nach dem Waschen und Trocknen, aus heissem Benzol umkrystallisirt wurde. Die so erhaltene Anilpyrroylbrenztraubensäure bildet harte, orangegelbe Krystalle, welche bei 179° unter vollständiger Zersetzung schmelzen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_3$
C	65.76	65.60 pCt.
H	4.94	4.68 »

Die neue Säure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe. Die gelbe wässrige Ammonsalzlösung giebt mit Metallsalzen die folgenden Reactionen:

mit Silbernitrat, eine käsige, kanariengelbe Fällung;
mit Nickelsulfat, keine Fällung;
mit Quecksilberchlorid, eine weissgelbliche, unlösliche Fällung;
mit Kupferchlorid, eine grüne, wenig lösliche Fällung;
mit Zinkchlorid, eine gelbe Fällung;
mit Magnesiumsulfat, keine Fällung;
mit Bleinitrat, eine reichliche gelbe Fällung, die in der Wärme löslich ist;
mit Baryumnitrat, keine Fällung;
mit Eisenchlorid, eine gelbliche Fällung, wobei die Flüssigkeit eine grüne Färbung annimmt.

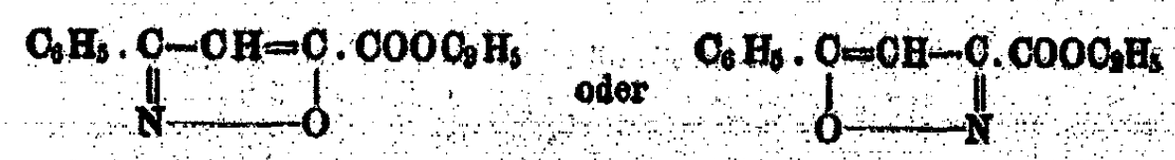
III. Einwirkung von Hydroxylamin auf den Pyrroylbrenztraubensäureäthylester.

In meiner letzten in diesen Berichten veröffentlichten Mittheilung habe ich angenommen, dass die anhydridartige Verbindung, welche durch Einwirkung des Hydroxylamins auf den Pyrroylbrenztraubensäureester entsteht, als ein Pyridazinkörper aufgefasst werden könnte. Der Vorgang wäre in diesem Falle der von Bladin[1]) beobachteten Ringschliessung bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Dicyanphenylhydrazin vergleichbar. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass die von mir gegebene Erklärung der Reaction nicht die einzig denkbare ist, namentlich wenn man erwägt, dass nach den Versuchen von Claisen und Lowmann[2]) und v. Zedel[3]) auch das Benzoylaceton und das Acetylaceton mit Hydroxylamin ähnliche Verbindungen zu geben im Stande sind.

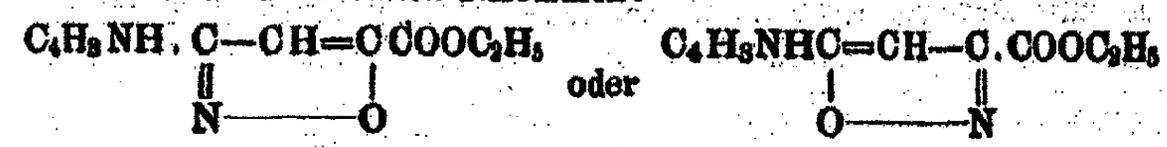
Um die Sache näher zu verfolgen und namentlich um festzustellen, ob auch der dem Pyrroylbrenztraubensäureester entsprechende Benzoylbrenztraubensäureester mit einer Molekel Hydroxylamin unter Abspaltung von zwei Molekeln Wasser reagiren könnte, habe ich den letztgenannten Ester auf sein Verhalten gegen Hydroxylamin geprüft. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Gegenwart des Iminwasserstoffs zur Bildung eines anhydridartigen Oximderivates nicht unbedingt nothwendig ist. Die aus dem Benzoylbrenztraubensäureester entstehende Verbindung wird somit nach einer der folgenden Formeln zusammengesetzt sein:

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1544.
[2]) Diese Berichte XXI, 1149.
[3]) Diese Berichte XXI, 2178.



und dem entsprechend kann dem bei 123—124° schmelzenden, aus dem Pyrroylbrenztraubensäureester stammenden Körper auch die nachstehende Constitution zukommen:



wobei der Pyrroliminwasserstoff erhalten bleiben würde.

Ueber den eigentlichen Sachverhalt lässt sich jedoch vor der Hand nicht mit Sicherheit entscheiden.

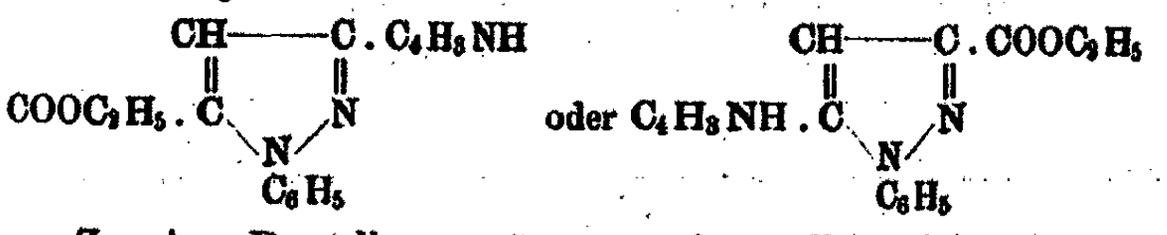
Wenn man den Benzoylbrenztraubensäureester mit dem doppelten Gewichte an Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung erhitzt, so erhält man nach Destillation des Alkohols eine ölige, nach kurzer Zeit erstarrende Substanz, welche wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Sie bildet grosse, farblose Prismen, welche bei 52° schmelzen. Dieser Körper hat die der oben erwähnten Constitutionsformel entsprechende Zusammensetzung:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{11}NO_3$
C	66.29	66.35 pCt.
H	5.30	5.07 »

Aus dem so erhaltenen Ester lässt sich mit Leichtigkeit die entsprechende Säure erhalten, welche bei 162° schmilzt. Ich habe diese Verbindungen nicht näher untersucht, da ich sie nur, um ihre Bildung mit jener der entsprechenden Pyrrolderivate zu vergleichen, dargestellt habe.

IV. Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Pyrroylbrenztraubensäureäthylester.

Pyrroylbrenztraubensäureäthylester vereinigt sich mit einer Molekel Phenylhydrazin ebenfalls unter Abspaltung von zwei Molekeln Wasser. Das entstehende Condensationsproduct ist höchst wahrscheinlich ein Pyrrazolderivat und seine Constitution wird wohl einer der folgenden Formeln entsprechen:



Zu seiner Darstellung erwärmt man kurze Zeit auf dem Wasserbade eine Lösung des Pyrroylbrenztraubensäureesters (1.4 g) in Eisessig (18 g) mit Phenylhydrazin (0.8 g). Beim Abkühlen gesteht die

rothbraune Flüssigkeit zu einer halbfesten Masse, welche durch Krystallisation aus Alkohol mit Hülfe von Thierkohle gereinigt wird. Die so erhaltenen kleinen, fadenförmigen Kryställchen schmelzen bei 168°. Mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat geben sie eine intensiv violettrothe Färbung.

Ihre Zusammensetzung entspricht der obigen Constitutionsformel,

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}N_3O_2$
C	68.57	68.32 pCt.
H	5.63	5.33 »

Der neue Körper ist als Aethylester einer Pyrrylphenylpyrrazolmonocarbonsäure aufzufassen, welche daraus durch Verseifung mit Kali in alkoholischer Lösung leicht gewonnen werden kann.

Die freie Säure krystallisirt aus wässrigem Alkohol in langen, weissen Nadeln, welche bei 215° schmelzen und sich beim weiteren Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzen.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$C_{14}H_{11}N_3O_2,$$

wie dies durch die folgende Analyse bewiesen wird:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_2$
C	66.28	66.40 pCt.
H	4.59	4.34 »

Die neue Säure ist in Alkohol und Aceton leicht löslich, in Benzol und Petroleumäther fast unlöslich. Mit kohlensaurem Natron und Nitroprussidnatrium giebt sie eine grüne Farbenreaction.

Die wässrige Ammonsalzlösung zeigt mit Metallsalzen folgendes Verhalten:

mit Silbernitrat entsteht eine reichliche weisse Fällung;
mit Quecksilberchlorid, eine weisse, in der Wärme lösliche Fällung;
mit Kupfersulfat, eine weissgrüne, schwerlösliche Fällung;
mit Nickelsulfat, eine lichtblaue, leichtlösliche Fällung;
mit Kobaltnitrat, eine rosenfarbige Fällung;
mit Baryumnitrat entsteht nach kurzer Zeit eine in siedendem Wasser leicht lösliche Fällung;
mit Cadmiumsulfat, eine weisse Fällung;
mit Magnesiumsulfat, keine Fällung;
mit Ferrichlorid, eine grauschwarze, beim Erwärmen rothbraun werdende Fällung;
mit Bleinitrat, eine weisse, wenig lösliche Fällung.

Bologna, den 5. Juli 1890.

Laboratorium des Hrn. Prof. Ciamician.

339. B. Kühn und N. Landau: Ueber das β-Dinaphtylharnstoffchlorid und den β-Tetranaphtylharnstoff.

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Phosgen wirkt, wie wir vor einiger Zeit[1]) mittheilten, auf in Benzol gelöstes β-Dinaphtylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von β-Dinaphtylharnstoffchlorid ein; dies wird von H. Kym, welcher früher[2]) eine Reaction erst von 130° an beobachtete, neuerdings bestätigt[3]). — Indess weichen seine Beobachtungen von den unsrigen immer noch wesentlich ab; wir bringen daher unsere Versuche zur Kenntniss:

I. 2 g reines[4]) β-Dinaphtylamin in 200 g Benzol wurde mit 4 g toluolischem Phosgen versetzt; eine Trübung trat sofort ein; nach 20 Minuten begann krystallinische Ausscheidung von salzsaurem β-Dinaphtylamin, welche fortgesetzt zunahm. Nach drei Stunden betrug die Menge desselben 0.70 g und lieferte, bei 165° getrocknet, 0.61 g salzsäurefreies Amin. Also 61 pCt. des in Reaction tretenden Dinaphtylamins waren nach drei Stunden umgesetzt.

Bei Hrn. Kym, der den Versuch in denselben Mengenverhältnissen ausführte, blieb die Flüssigkeit »zwei und drei Stunden völlig klar«.

II. 2 g β-Dinaphtylamin in 200 g Benzol, mit 10 g toluol. Phosgen versetzt, lieferten nach drei Stunden 0.91 g salzsaure Base. Jetzt waren also 80 pCt. Amin umgewandelt.

III. 2 g β-Dinaphtylamin in 200 g Benzol, mit 20 g toluol. Phosgen vermischt, schieden nach drei Stunden 1.0 g salzsaure Base, d. h. 88 pCt. des in Reaction tretenden Amins aus.

Ueberschüssiges Phosgen führt also, wie zu erwarten, die Reaction schneller zu Ende, und bei geringeren Mengen Amin verläuft dieselbe sogar in zwei bis drei Stunden quantitativ. So schieden sich bei Einwirkung von überschüssigem Phosgen auf:

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 811.

[2]) Diese Berichte XXIII, 424.

[3]) Diese Berichte XXIII, 1540.

[4]) Unser β-Dinaphtylamin, aus der badischen Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen bezogen, war rein (silberglänzende Blättchen mit dem glatten Schmp. 171°) und lieferte 5.44 pCt. Stickstoff gegenüber 5.20 pCt. Theorie. Die Abweichung der gegenseitigen Beobachtungen liegt also nicht an der ungenügenden Reinheit unseres Amins, wie Hr. Kym denkt. Zur Beseitigung aller Zweifel wurde zu obigen Versuchen aus Benzol umkrystallisirte Base verwandt.

I. 0.2085 g Amin in 20 g Benzol nach drei Stunden 0.1180 g trockenes, salzsaures Salz aus. Berechnete Menge 0.1183 g,

und auf

II. 0.1111 g Amin in 8.8135 g Benzol [gesättigte Lösung von 17.5°] nach 2½ Stunde 0.0631 g salzsaure Base. Berechnete Menge 0.06309,

während Hr. Kym merkwürdigerweise mit geringen Mengen Amin und überschüssigem Phosgen keine Reaction wahrnahm.

Unsere bereits Seite 811 dieser Berichte XXIII gegebene Vorschrift über die Darstellung des β-Dinaphtylharnstoffchlorides in grösseren Mengen haben wir nach wiederholten Versuchen für richtig befunden. Wir lösen 20 g β-Dinaphtylamin selbstverständlich in warmem[1]) Benzol auf (600 g) und versetzen die noch klare Flüssigkeit mit 40 g toluol. Phosgen. Nach neueren Versuchen ist die Reaction sogar schon nach einer Stunde vollendet, sobald die Temperatur des Benzols beim Phosgenzusatz 65° nicht unterschreitet.

Hr. Kym hält seine Darstellungsweise des β-Dinaphtylharnstoffchlorides im Einschlussrohr bei 150—160° für die bessere. Nun, die Entscheidung darüber überlassen wir dem Urtheil der Fachgenossen.

Der Schmelzpunkt des β-Tetranaphtylharnstoffes ist von uns allerdings bedeutend zu niedrig angegeben. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig schmilzt derselbe constant bei 287—288° (uncorr.). Hinsichtlich der Darstellung ist es gut, bei Zinkstaubzusatz die Temperatur nicht 180° und die Dauer der Einwirkung nicht 15 Minuten übersteigen zu lassen; wir erhitzten früher längere Zeit auf 200°, daher der durch Verharzung soweit herabgedrückte Schmelzpunkt.

Berlin, im Juni 1890. Dr. Kühn's Laboratorium.

---

[1]) Die Löslichkeitsverhältnisse des β-Dinaphtylamins in kaltem Benzol waren uns, wie Hr. Kym wohl annehmen darf, bekannt. Also lediglich zur Beschleunigung der Reaction, die sich bei gewöhnlicher Temperatur nur langsamer vollzieht, und zur Ersparniss von Benzol wenden wir Wärme an. Dies hätten wir in unserer ursprünglichen Vorschrift vielleicht erwähnen können.

340. Heinrich Goldschmidt: Untersuchungen über die isomeren Oxime.

[II. Mittheilung.][1])

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ende des letzten Jahres habe ich den Beweis erbracht, dass die isomeren Benzaldoxime sich nicht durch verschiedene Structur unterscheiden, sondern dass vielmehr beiden die Formel $C_6H_5 . CHNOH$ zukomme[2]). Lange, bevor mir irgendwelche Einwände gegen meine Beweisführung bekannt wurden, habe ich neue Stützen für meine Ansicht zu finden gesucht. Die Resultate meiner Arbeiten, über welche ich im Hauptsächlichen bereits in der Märzsitzung der Züricher chemischen Gesellschaft referirt habe, theile ich im Folgenden mit. Auf die Angriffe, welche meine Anschauungen erfahren haben, werde ich zum Schluss dieser Abhandlung erwidern.

Sowohl Benzaldoxim, als auch Isobenzaldoxim geben bei der Einwirkung von Phenylisocyanat je einen Phenylcarbaminsäureester, denen beiden die Formel $\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\!>\!C=NOCONH . C_6H_5$ zuzuschreiben ist. Ich stellte mir nun die Aufgabe, analog constituirte Alkylderivate isomerer Oxime darzustellen. Bekanntlich hat Beckmann die Alkylirung der isomeren Benzaldoxime studirt und hierbei gefunden, dass das normale Oxim hauptsächlich Sauerstoffäther, $C_6H_5 . CHNOX$, das Isooxim dagegen Stickstoffäther, $C_6H_5 . CH\langle\begin{matrix}N . X\\ |\\ O\end{matrix}$ liefert.

Indessen boten Beckmann's Arbeiten selbst Anhaltspunkte, dass mein Ziel, die Darstellung isomerer Sauerstoffäther, erreichbar sei.

Durch passende Wahl der Oxime, sowie auch durch Modificirung der Alkylirungsmethoden konnte ich denn auch in der That die gewünschten Isomeren erhalten. Meine ersten Versuche wurden mit Anisaldoxim und seinem Isomeren ausgeführt, später habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. stud. Heinrich W. Ernst die Aether der beiden *m*-Nitrobenzaldoxime studirt.

I. Die Aether der Anisaldoxime.

Als Ausgangskörper benutzte ich das gewöhnliche Anisaldoxim, $C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3 & (1)\\ CHNOH & (4)\end{matrix}$, das zuerst von Westenberger[3]) dargestellt worden ist. Dass der Körper nicht bei 45°, sondern bei 61° schmilzt,

[1]) I. Mittheilung; diese Berichte XXII, 3109.
[2]) Diese Berichte XXII, 3109.
[3]) Diese Berichte XVI, 2993.

was Beckmann[1]) kürzlich hervorhob, ist schon seit geraumer Zeit bekannt[2]).

Methylirung des Anisaldoxims.

Wird Anisaldoxim in methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat und Jodmethyl behandelt und die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen, so geht die Methylirung glatt vor sich. Nach dem Versetzen mit Wasser scheidet sich ein Oel aus, das gewöhnlich bald zu einer Krystallmasse erstarrt. Dasselbe Resultat wird auch beim Arbeiten nach der Methode von Japp und Klingemann erzielt. Die Krystallmasse wird abgepresst und aus Petroläther umkrystallisirt. So werden anscheinend quadratische, durchsichtige Täfelchen von starkem Glanze erhalten. Der Körper besitzt einen eigenthümlichen angenehmen Geruch, schmilzt bei 43° und destillirt bei 246° (Barometerstand 724 mm). Das Destillat erstarrt zu grossen, glänzenden Prismen, die wieder bei 43° schmelzen und, aus Ligroïn umkrystallisirt, die oben angegebene Krystallform zeigen. Die neue Verbindung ist in Alkohol, Aether und Benzol äusserst leicht, in Ligroïn etwas weniger löslich. Die Analyse ergab das Vorliegen eines Methyläthers des Anisaldoxims.

I. 0.159 g gaben 0.3799 g Kohlensäure.
II. 0.2057 g gaben 15.7 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 726 mm Druck.
III. 0.1402 g gaben 11 ccm feuchten Stickstoff bei 14.5° und 726 mm Druck.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$
C	65.16	—	—	65.45 pCt.
N	—	8.64	8.78	8.48 »

Der Aether ist seinen Reactionen nach ein Sauerstoffäther, besitzt also die Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3\,(1) \\ CHNOCH_3\,(4) \end{matrix}$. Dies geht erstens daraus hervor, dass beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung kein Niederschlag entsteht, wie dies bei Stickstoffäthern von Aldoximen stets der Fall ist. Ferner lieferte der Aether beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Rohr nicht Methylamin, sondern Ammoniak. Die beim Destilliren mit Alkali frei werdende Base wurde in Salzsäure aufgefangen, die Lösung concentrirt und mit Platinchlorid gefällt. Der Niederschlag erwies sich durch Aussehen und Analyse als Platinsalmiak.

0.1299 g gaben 0.0566 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$
Pt	43.57	43.84 pCt.

[1]) Diese Berichte XXIII, 1687.
[2]) Goldschmidt und Polonowska, diese Berichte XX, 2407.

Isoanisaldoxim.

Diese Verbindung, die kürzlich mit einigen ihrer Derivate Beckmann [1]) beschrieben hat, erhielt ich gleich diesem aus Anisaldoxim, durch Ueberführen in das salzsaure Salz und Zerlegen desselben durch Sodalösung. Der entstehende weisse Niederschlag wurde durch Umkrystallisiren aus reinem Aether gereinigt. Starkes Erwärmen beim Lösen ist zu vermeiden. So erhielt ich grosse, durchsichtige, glasglänzende Prismen, die in den üblichen Lösungsmitteln weit weniger löslich waren, als das Anisaldoxim. Den Schmelzpunkt fand ich bei 138° (Beckmann giebt 130—130.5° an). Der Körper besitzt keinen Geschmack, während das gewöhnliche Anisaldoxim intensiv süss schmeckt. Die Analyse stimmte auf ein Anisaldoxim.

I. 0.153 g gaben 0.359 g Kohlensäure und 0.087 g Wasser.

II. 0.1528 g gaben 13.3 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 723.5 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_8H_9NO_2$
C	63.98	—	63.58 pCt.
H	6.32	—	5.96 »
N	—	9.35	9.27 »

Das Isoanisaldoxim lässt sich leicht in das gewöhnliche Anisaldoxim umwandeln. Ausser nach den von Beckmann (loc. cit.) angeführten Methoden konnte ich die Umwandlung auch durch kurzes Erhitzen des Körpers über seinen Schmelzpunkt bewirken.

Carbanilidoisoanisaldoxim.

Wird zu einer Lösung von Isoanisaldoxim in absolutem Aether die berechnete Menge Phenylisocyanat hinzugefügt, so fällt sofort ein aus schwach gelblich gefärbten, durchsichtigen Blättchen bestehender Niederschlag aus. Dieser wurde rasch abfiltrirt, mit etwas Aether gewaschen und seiner grossen Zersetzlichkeit wegen ohne weitere Reinigung analysirt. Er erwies sich als der Phenylcarbaminsäureester des Isoanisaldoxims, $CH_3O.C_6H_4\atop H\!>\!C=NOCONH.C_6H_5$.

0.1992 g gaben 18.9 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$
N	10.45	10.37 pCt.

Die Verbindung schmilzt bei 80° unter Aufschäumen. Dies ist charakteristisch für die Phenylcarbaminsäureester von Isoaldoximen. Sie erleiden nämlich im Moment des Schmelzens schon die Zersetzung in Diphenylharnstoff, Kohlensäure, Wasser und Nitril, welche bei den Phenylcarbaminsäureestern normaler Oxime erst beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erfolgt. Ich habe dies an den Derivaten von Iso-

[1]) Diese Berichte XXIII, 1680.

benzaldoxim, Isoanisaldoxim Iso-*m*-nitrobenzaldoxim und Isocuminaldoxim beobachtet.

Das Carbanilidoisoanisaldoxim zeichnet sich durch ganz besondere Zersetzlichkeit aus. Ueberlässt man den Körper sich selbst, so erleidet er die oben angeführte Zersetzung entsprechend der Gleichung:

$$2\,CH_3O.C_6H_4.CHNOCONH.C_6H_5 = CO(NH.C_6H_5)_2 + CO_2 + H_2O + 2\,CH_3O.C_6H_4.CN$$

spontan. Der Diphenylharnstoff lässt sich von dem Anissäurenitril durch seine Schwerlöslichkeit in Benzol trennen. Das Nitril wurde als Oel erhalten, das bald zu sternförmig angeordneten Krystallen erstarrte. Aus der grösseren Zersetzlichkeit der Carbanilidoisooxime lassen sich, wie weiter unten gezeigt wird, Schlüsse auf die Constitution der Isooxime ziehen.

Das Carbanilidoisoanisaldoxim lässt sich leicht in das schon früher beschriebene Carbanilidoanisaldoxim[1]) verwandeln. Die Reaction geht ebenso vor sich, wie bei den entsprechenden Verbindungen der Benzaldoximreihe. In die Benzollösung des Carbanilidoisoanisaldoxims wird eine kleine Menge Salzsäuregas eingeleitet. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterbleiben feine, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 82°, Carbanilidoanisaldoxim. Dieser Körper ist weit beständiger als das Isomere. Selbst bei monatelangem Stehen erlitt er keine Veränderung.

Methylirung des Isoanisaldoxims.

Da nach den Angaben Beckmann's bei der Alkylirung von Isooximen vorwiegend Stickstoffäther entstehen sollen, so schien mir die gewöhnliche Alkylirungsmethode wenig Aussicht zu bieten, zu dem gesuchten Sauerstoffäther des Isoanisaldoxims zu gelangen. Ich schlug daher Anfangs einen andern Weg ein. Bei meinen Studien über Constitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen war es mir aufgefallen, dass aus den Anhydriden von *o*-Amidosäuren stets Lactimäther erhalten wurden, wenn man auf die Silbersalze der Anhydride Halogenalkyle wirken liess. So wurden auf diesem Wege aus Isatin, aus Carbostyril Lactimäther, also Verbindungen, in welchen das Alkyl an Sauerstoff gebunden ist, erhalten. Die Gründe für diese Erscheinung habe ich an anderer Stelle gegeben[2]). Es schien mir nun wahrscheinlich, dass auch die Silbersalze von Isooximen mit Halogenalkylen Sauerstoffäther liefern würden. Zu dem Zweck bereitete ich mir das Silbersalz des Isoanisaldoxims. Hierbei bot sich die Schwierigkeit, dass das Oxim sich in der berechneten Menge Natron-

[1]) Goldschmidt und Schulthess, diese Berichte XXII, 3102.
[2]) Goldschmidt und Meissler, diese Berichte XXIII, 253.

lauge nicht löste. Daher wurde zur alkoholischen Lösung von Isoanisaldoxim die berechnete Menge Natriumäthylat und sodann eine alkoholische Lösung von Silbernitrat zugefügt. Der im ersten Moment fast weisse Niederschlag schwärzte sich äusserst rasch. Er wurde auf ein Filter gebracht, erst mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen und rasch getrocknet. Dann wurde er mit Jodmethyl und etwas Aether einige Stunden stehen gelassen. Die ätherische Flüssigkeit wurde sodann mit Alkali gewaschen, worauf der Aether im Vacuum verdunstet wurde. Hierbei blieb ein farbloses Oel zurück, das den Geruch des oben beschriebenen Methyläthers des Anisaldoxims besass, durch Eintragen von Krystallen dieses Körpers aber nicht zum Erstarren zu bringen war.

Ein Stickstoffäther des Anisaldoxims konnte in dem Oel nicht vorliegen, denn als in die ätherische Lösung desselben Salzsäuregas eingeleitet wurde, schied sich kein Niederschlag aus. Als aber die mit Salzsäure gesättigte Lösung verdunstet wurde, blieb zwar wieder ein Oel zurück, dieses erstarrte aber beim Reiben mit dem Spatel zu Krystallen, welche bei 43° schmolzen und ganz das Aussehen des oben beschriebenen Anisaldoximmethyläthers besassen. Nun deutete ich das Versuchsergebniss in folgender Weise: Das Oel ist der Sauerstoffäther des Isoanisaldoxims, $CH_3O.C_6H_4.CHNOCH_3$. Durch die Salzsäure wird er in den Methyläther des normalen Anisaldoxims verwandelt, so wie die entsprechenden Carbanilidokörper durch dasselbe Agens in einander übergehen.

Da der Veränderlichkeit des Silbersalzes wegen diese Methode stets nur kleine Mengen des Aethers lieferte, versuchte ich, ob nicht doch vielleicht die direkte Methylirung zum Ziele führe. Isoanisaldoxim wurde daher in holzgeistiger Lösung mit Natriummethylat und Jodmethyl behandelt. Aether entzog der in Wasser gegossenen Reactionsflüssigkeit in guter Ausbeute ein farbloses Oel. Dieses besass den Geruch des oben beschriebenen Methyläthers, gab aber beim Behandeln mit Salzsäuregas einen weissen Niederschlag, was auf das Vorhandensein eines Stickstoffäthers schliessen liess. Da es nun möglich war, dass ein Gemenge eines Stickstoffäthers und eines Sauerstoffäthers vorlag, so wurde eine Trennung dieser beiden versucht. Eine solche gelingt thatsächlich beim Destilliren mit Wasserdampf. Ich destillirte so lange, als das übergehende Wasser noch den Geruch des Methyläthers zeigte. Dann wurde das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und der Aether nach dem Trocknen mit Chlorcalcium verdunstet. So wurde ein farbloses Oel erhalten, das, in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt, kein festes Chlorhydrat lieferte. Der Stickstoffäther war demnach entfernt.

Proben des Oels, die mehrere Tage im Vacuum über Chlorcalcium gestanden hatten (Schwefelsäure ist der sauren Dämpfe wegen

zu vermeiden), wurden analysirt, wobei es sich als ein Anisaldoximmethyläther zu erkennen gab.

I. 0.1891 g gaben 0.4552 g Kohlensäure und 0.1108 g Wasser.

II. 0.124 g gaben 9.1 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 726 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_9H_{11}NO_2$
C	65.65	—	65.45 pCt.
H	6.51	—	6.67 »
N	—	8.20	8.48 »

Dass der flüssige Methyläther durch Salzsäure in den bei 43° schmelzenden übergeht, ist schon oben erwähnt. Man kann die Umwandlung sehr einfach so bewirken, dass man das Oel mit verdünnter Salzsäure übergiesst und die Mischung einige Stunden sich selbst überlässt. Setzt man dann zu dem Oel einen Krystall des festen Aethers, so erstarrt es. Auch eine Lösung von Natriumbisulfit vermag die Umwandlung zu veranlassen.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigte der flüssige Aether bei der Destillation. Jedes Mal ging er bei 245° über. Während er aber bei drei Versuchen sich unverändert erwies und nicht zum Erstarren zu bringen war, hatte er sich bei drei anderen Destillationen umgelagert; das Destillat erstarrte beim Erkalten zu Krystallen des festen Isomeren. Ich vermuthe, dass die Umwandlung vielleicht durch Spuren von Jod, von überschüssigem Jodmethyl herrührend, veranlasst wird. Ein Präparat, das sich beim Destilliren nicht umgelagert hatte, ging beim Kochen mit einer kleinen Menge Jod wirklich in das feste Isomere über. Hier liegt also das vollständige Analogon der von Anschütz beobachteten Umwandlung von Maleïnsäureäthern in Fumarsäureäther vor.

Durch die angeführten Versuche ist die Existenz eines vom Isoanisaldoxim derivirenden Sauerstoffmethyläthers festgestellt.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde alkalisch gemacht und zur Isolirung des zurückgebliebenen Stickstoffäthers mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein Oel zurück, das jedenfalls den Stickstoffäther enthielt. Die ätherische Lösung giebt mit Salzsäuregas eine weisse Fällung. Wird es mit Jodwasserstoff erhitzt, so entsteht Methylamin, das durch sein Platindoppelsalz agnoscirt wurde. Das Oel ist indessen nicht der reine Methyläther. Zwei Stickstoffbestimmungen, die mit Präparaten von zwei verschiedenen Darstellungen unternommen wurden, gaben 6.67 und 6.73 pCt. Stickstoff, statt 8.48 pCt. Bleibt das Oel längere Zeit stehen, so beginnt es, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 45° abzusetzen. Vielleicht liegt in diesen der reine Stickstoffäther vor. Die Lösung derselben in Aether giebt mit Salzsäuregas einen Niederschlag. Der Körper ist noch nicht näher untersucht.

Benzylirung des Anisaldoxims.

Normales Anisaldoxim wurde in alkoholischer Lösung mit den berechneten Mengen Natriumäthylat und Benzylchlorid behandelt. Nach dreistündigem Stehen wurde die Masse in Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag aus warmem Ligroïn umkrystallisirt. So wurden kleine, farblose, rhombische Blättchen vom Schmelpunkt 47° erhalten (Beckmann giebt 46.5° an). Die Analyse stimmte auf einen Anisaldoximbenzyläther.

0.1542 g gaben 8.2 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}NO_2$
N	5.87	5.81 pCt.

Da die Verbindung beim Erwärmen Jodbenzyl entwickelt, muss sie ein Sauerstoffäther $CH_3O.C_6H_4.CHNOC_7H_7$ sein.

Benzylirung des Isoanisaldoxims.

Wird Isoanisaldoxim in gleicher Weise mit Natriumäthylat und Benzylchlorid behandelt, so tritt die Reaction sehr bald ein. Durch Zusatz von Wasser wird ein mit etwas Oel vermischter weisser Körper ausgefällt. Dieser wird auf der Saugpumpe abgesaugt, wobei das Oel zum grössten Theil durch das Filter geht, und sodann aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. So werden weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 106.5° (Beckmann fand 106—107°) erhalten. Die Analysen stimmten auf einen Anisaldoximbenzyläther.

I. 0.1685 g gaben 0.4627 g Kohlensäure und 0.0995 g Wasser.
II. 0.2458 g gaben 12.2 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 723 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{15}H_{15}NO_2$
C	74.78	—	74.69 pCt.
H	6.55	—	6.22 »
N	—	5.55	5.81 »

Dass die Verbindung ein Stickstoffäther ist, geht daraus hervor, dass sie beim Erhitzen mit Jodwasserstoff Benzylamin liefert, das durch Ueberführung in den sehr charakteristisch krystallisirenden Benzylharnstoff, $C_6H_5.CH_2.NH.CONH_2$, vom Schmelzpunkt 147° nachgewiesen wurde. Somit ist der bei 106.5° schmelzende Körper der Stickstoffbenzyläther des Isoanisaldoxims, $CH_3O.C_6H_4.\underset{\underset{O}{\vee}}{CHN}.C_7H_7$. Dieser Aether scheint übrigens nicht das einzige Product der Benzylirung zu sein. In den von dem Niederschlag abgesaugten Oelen scheint neben Benzylchlorid noch eine ölige

Benzylverbindung enthalten zu sein, vielleicht der Sauerstoffäther des Isoanisaldoxims.

Um einen solchen Aether zu gewinnen, ging ich wieder vom Isoanisaldoximsilber aus. Ich erwärmte dasselbe mit dem dritten Theil der für die Reaction berechneten Menge Benzylchlorid und etwas absolutem Aether kurze Zeit auf dem Wasserbade. Hierbei resultirte ein Oel, das bei der Analyse annähernd auf einen Benzyläther stimmende Werthe ergab. Indess scheint es mir nicht erwiesen, dass wirklich eine solche Verbindung vorlag, zumal da sich eine Umwandlung in den bei 47° schmelzenden Benzyläther nicht bewerkstelligen liess.

II. Die Aether der *m*-Nitrobenzaldoxime.

(Gemeinschaftlich mit Heinrich W. Ernst.)

Das *m*-Nitrobenzaldoxim ist schon vor längerer Zeit von Gabriel entdeckt worden. Derselbe Forscher hat auch den Methyläther dieses Oxims dargestellt. Er beschreibt denselben als einen in farblosen, flachen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 63—63.5° [1]).

Iso-*m*-nitrobenzaldoxim.

Das Isooxim wurde aus dem normalen, aus *m*-Nitrobenzaldehyd bereiteten, nach der Vorschrift von Beckmann gewonnen. In die ätherische Lösung des Oxims wurde Salzsäuregas eingeleitet und das entstandene Chlorhydrat durch Sodalösung zersetzt. Der fast weisse Niederschlag wurde mehrmals aus Aether, worin das Isooxim schwerer löslich ist als das normale Oxim, umkrystallisirt. So wurden kleine farblose Nadeln erhalten, die bei 116—118° schmolzen. Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0.2045 g gaben 0.382 g Kohlensäure und 0.067 g Wasser.
II. 0.1239 g gaben 19.7 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 717 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_7H_6NO_3$
C	50.94	—	50.60 pCt.
H	3.64	—	3.61 »
N	—	17.32	16.87 »

Der Schmelzpunkt des Iso-*m*-nitrobenzaldoxims ist nahezu der des Nitrobenzaldoxims (118—119°). Es unterscheidet sich aber von diesem durch die geringere Löslichkeit in Aether. Ganz besonders unterscheiden sich aber die beiden Oxime durch ihr Verhalten gegen Phenylisocyanat.

---

[1]) Diese Berichte XV, 3061.

m-Nitrobenzaldoxim und Phenylcyanat.

Werden äquivalente Mengen Nitrobenzaldoxim und Phenylcyanat in ätherischer Lösung zusammengebracht, so bleibt die Flüssigkeit Flüssigkeit klar. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine krystallinische Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. So wurden gelbliche, lanzettförmige Nadeln erhalten, die bei 105° schmolzen und in Alkohol und Aether leicht löslich waren. Nach der Analyse lag Carbanilido-*m*-nitrobenzaldoxim, $NO_2 . C_6H_4 . CHNOCONH . C_6H_5$ vor.

0.1009 g gaben 14.2 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 708 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_4$
N	14.92	14.73 pCt.

Iso-*m*-nitrobenzaldoxim und Phenylcyanat.

Als zu der ätherischen Lösung des Isooxims die berechnete Menge Cyanat hinzugefügt wurde, fiel sofort ein gelblicher, krystallinischer Niederschlag aus, der durch Waschen mit Aether gereinigt wurde. Unter dem Mikroskop erwies er sich als aus kleinen, drusenförmig angeordneten Nädelchen bestehend. Der Körper ist in Aether schwer löslich, bei 75° schmilzt er unter Gasentwicklung. Nach der Analyse lag das Carbanilidoiso-*m*-nitrobenzaldoxim, $NO_2 . C_6H_4 \underset{H}{>} C = NOCONH . C_6H_5$ vor.

0.1517 g gaben 20.8 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_4$
N	14.78	14.73 pCt.

Der Körper ist sehr unbeständig und erleidet beim Aufbewahren schon nach kurzer Zeit Zersetzung. Er lässt sich leicht in das höher schmelzende Isomere umwandeln. Wird er in viel Aether gelöst und leitet man dann Salzsäuregas durch die Lösung, so geht die Umwandlung vor sich. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt der bei 105° schmelzende Körper.

Methylirung des Iso-*m*-nitrobenzaldoxims.

Zu einer Lösung von Iso-*m*-nitrobenzaldoxim in Holzgeist wurden die äquivalenten Mengen von Natriummethylat und Jodmethyl hinzugefügt, worauf die Mischung 24 Stunden sich selbst überlassen blieb. Hierauf wurde mit Wasserdampf destillirt. Dem Destillat wurde mittelst Aether wenig von einer gelblichen Krystallmasse entzogen, welche bei ca. 40° schmolz. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass neben den charakteristischen Krystallen des schon bekannten Nitrobenzaldoximmethyläthers noch eine andere Substanz zugegen war, und zwar wie es sich später ergab, der Sauerstoffmethyläther des Iso-*m*-nitrobenzaldoxims.

Der Destillationsrückstand wurde alkalisch gemacht und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein grünlicher, krystallinischer Rückstand zurück, der aus Benzol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt wurde. So wurden kleine, gelbe Prismen gewonnen, welche in Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich sind und bei 117° schmelzen. Der Analyse zufolge war die neue Verbindung ein *m*-Nitrobenzaldoximmethyläther.

0.1057 g gaben 15 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8N_2O_3$
N	15.38	15.55 pCt.

Der Körper ist der Stickstoffmethyläther des Iso-*m*-nitrobenzaldoxims, $NO_2 . C_6H_4 . CH\begin{cases} N . CH_3 \\ | \\ O \end{cases}$. Dies ging zunächst daraus hervor, dass aus der ätherischen Lösung desselben Salzsäuregas einen weissen Niederschlag, das salzsaure Salz der Verbindung, ausfällte. Ferner gab der Körper beim Erhitzen mit Jodwasserstoff Methylamin, das durch die Carbylaminreaction und die Ueberführung in das in sechsseitigen Täfelchen krystallisirende Chloroplatinat nachgewiesen wurde. Somit entsteht bei der Methylirung des Iso-*m*-nitrobenzaldoxims als Hauptproduct der Stickstoffäther desselben; aber auch der Sauerstoffäther des Isooxims bildet sich in kleinen Mengen. Dass auch der Aether des normalen Oxims in kleinen Mengen unter den Reactionsproducten vorhanden war, mag wohl von einer geringen Beimengung an normalem Oxim herrühren. Vielleicht ist er auch durch Umlagerung aus dem Sauerstoffäther des Isooxims entstanden.

Um letztere Verbindung in grösseren Mengen zu erhalten, wurde die

Einwirkung von Jodmethyl auf Iso-*m*-nitrobenzaldoximsilber

in Angriff genommen. Die Darstellung des Silbersalzes geht bei dem Iso-*m*-nitrobenzaldoxim viel leichter vor sich als beim Isoanisaldoxim. Das Oxim löst sich in der die berechnete Menge Natron haltenden Lauge leicht mit rothgelber Farbe auf, Silbernitrat fällt ein gelbliches Silbersalz aus, das sich gut filtriren und auswaschen lässt. Beim Trocknen färbt es sich dunkel, ohne indessen erhebliche Zersetzung zu erleiden. Das trockene Salz wurde mit Aether und Jodmethyl übergossen, worauf die Mischung einige Stunden stehen gelassen wurde. Sodann wurde mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Alkali gewaschen, getrocknet und schliesslich im Vacuum eingedunstet. Die zurückbleibende gelbliche Krystallmasse wurde nochmals aus Aether umkrystallisirt. So wurden fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 69° erhalten.

Die Analyse des Körpers ergab, dass ein Nitrobenzaldoximmethyläther vorlag.

I. 0.1672 g gaben 0.3628 g Kohlensäure und 0.067 g Wasser.
II. 0.1896 g gaben 0.2761 g Kohlensäure und 0.058 g Wasser.
III. 0.0825 g gaben 11.8 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 716 mm Druck.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_8H_8N_2O_3$
C	53.31	53.94	—	53.38 pCt.
H	4.45	4.64	—	4.44 »
N	—	—	15.46	15.55 »

Ist nun der aus dem Silbersalz dargestellte Körper wirklich der Methyläther des Iso-*m*-nitrobenzaldoxims oder liegt hier der Methyläther des normalen Nitro-*m*-benzaldoxims vor? Letztere Verbindung besitzt nach Gabriel den Schmelzpunkt 63—63.5°, die neue Verbindung schmilzt nur wenig höher, nämlich bei 69°. Beide Körper krystallisiren in Nadeln. Zunächst hat sich der Unterschied ergeben, dass der bei 69° schmelzende Körper in Aether und Benzol weniger löslich ist, als der bekannte Methyläther. Da indess diese Verschiedenheit durch eine geringe Verunreinigung (eine grössere war nach den Analysenresultaten ausgeschlossen) bedingt sein konnte, so wurde folgender Versuch angestellt: Ungefähr gleiche Mengen des bei 63° und des bei 69° schmelzenden Aethers wurden gut durcheinander gemischt und sodann der Schmelzpunkt des Gemenges bestimmt. Waren die beiden Präparate identisch, so konnte der Schmelzpunkt nicht wesentlich verändert werden, waren sie hingegen isomer, so war eine grössere Schmelzpunkterniedrigung zu erwarten. Bei dreimaliger Ausführung dieses Versuches mit stets neu bereiteten Mischungen wurden nun die Schmelzpunkte 40°, 38° und 43° beobachtet. Dies sprach deutlich dafür, dass nicht identische, sondern isomere Körper vorlagen.

Der entscheidende Beweis für die Nichtidentität der beiden Aether wurde durch eine krystallographische Untersuchung geliefert, welche Hr. Prof. Treadwell auszuführen die Güte hatte. Ich sage demselben an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für seine Bemühung. Die bei 63° schmelzende Verbindung krystallisirte aus Aether und besonders schön aus Alkohol in langen, flachen Nadeln, welche, unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet, parallele und senkrechte Auslöschung zeigten. Die neue, bei 69° schmelzende Verbindung krystallisirte aus Aether, Alkohol und Benzol gleichfalls in Nadeln, doch besassen dieselben keine ausgebildeten Flächen, so dass eine Bestimmung des Auslöschungswinkels nicht möglich war. Wurde aber zur alkoholischen Lösung des Körpers etwas Wasser zugesetzt und die hierbei entstehende Ausscheidung unter dem Polarisationsmikroskop

betrachtet, so ergab es sich, dass dieselbe aus zwar sehr kleinen, aber wohl ausgebildeten, wahrscheinlich monoklinen Prismen bestand, die eine schiefe Auslöschung von ungefähr 21° besassen. Zum Vergleich wurden noch Krystalle des bei 63° schmelzenden Aethers auf die gleiche Weise gewonnen, aber auch diese zeigten parallele und senkrechte Auslöschung. Die Nichtidentität der beiden Aether dürfte durch diese Untersuchung wohl ausser Zweifel gesetzt sein.

Wenn beide Methyläther die Formel $NO_2 . C_6H_4 . CHNOCH_3$ besitzen, so muss sich der vom Isooxim derivirende leicht in den Abkömmling des normalen Oxims überführen lassen, ebenso wie der Methyläther des Isoanisaldoxims und die Phenylcarbaminsäureester der Isooxime die entsprechende Umwandlung erfahren. Der bei 69° schmelzende Methyläther wurde zu dem Zweck in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieben die charakteristischen Krystalle des bei 63° schmelzenden Aethers zurück.

Benzylirung von *m*-Nitrobenzaldoxim.

Wird *m*-Nitrobenzaldoxim in üblicher Weise mit Natriumäthylat und Benzylchlorid behandelt, so resultirt als Einwirkungsproduct ein gelbliches Oel. Dieses stellt indess noch nicht den reinen Benzyläther, $NO_2 . C_6H_4 . CHNOC_7H_7$, vor. Zwei Analysen, die mit Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführt wurden, gaben 9.6 und 9.8 pCt. Stickstoff, statt 10.94 pCt. Beim längeren Stehen beginnt das Oel Krystalle abzuscheiden, die vielleicht der reine Benzyläther sind.

Benzylirung von Iso-*m*-nitrobenzaldoxim.

Wird das Isooxim in alkoholischer Lösung der Einwirkung von Natriumäthylat und Benzylchlorid ausgesetzt, so erstarrt dies Reactionsgemisch bald zu einer gelben Krystallmasse. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Je nachdem, ob die Krystallisation langsam oder rasch verlief, wurden gelbe Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 148° erhalten, welche in kaltem Aether und Alkohol schwer löslich sind. Die Analyse stimmte auf einen Nitrobenzaldoximbenzyläther.

0.1844 g gaben 18.8 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 713.5 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_3$
N	11.07	10.94 pCt.

Die neue Verbindung giebt in ätherischer Lösung, mit Salzsäuregas behandelt, ein weisses Salz. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure liefert sie Benzylamin, das durch Ueberführung in das Platindoppelsalz und in Benzylharnstoff nachgewiesen wurde. Demnach ist

der bei 148° schmelzende Körper der Stickstoffbenzyläther des Iso-*m*-nitrobenzaldoxims, $NO_2.C_6H_4.CH\begin{cases}N.C_7H_7\\ \|\\ O\end{cases}$.

Auffällig ist es, dass sowohl diese Verbindung, als auch der analog constituirte Methyläther gelb sind, während die im festen Zustande erhaltenen Sauerstoffäther der *m*-Nitrobenzaldoxime keine Färbung zeigen.

Der Sauerstoffbenzyläther des Iso-*m*-nitrobenzaldoxims ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden.

Versuche mit Cuminaldoxim.

Im Anschluss an die oben mitgetheilten Untersuchungen habe ich noch gemeinschaftlich mit Hrn. H. W. Ernst einige Versuche mit dem Cuminaldoxim, $C_6H_4<\begin{matrix}C_3H_7(1)\\ CHNOH(4)\end{matrix}$, ausgeführt. Dargestellt wurden der Cuminaldoximmethyläther, das Isocuminaldoxim und dessen Phenylcarbaminsäureester.

Cuminaldoximmethyläther.

Cuminaldoxim, dessen Schmelzpunkt — nebenbei bemerkt — etwas höher liegt, als bisher angenommen wurde, nämlich bei 58°, wurde in üblicher Weise methylirt. Das Reactionsproduct war ein farbloses Oel vom Siedepunkt 245—246° (Barometerstand 705 mm). Die Analyse bewies, dass Cuminaldoximmethyläther, $C_6H_4<\begin{matrix}C_3H_7(1)\\ CHNOCH_3(4)\end{matrix}$, vorlag.

0.1301 g gaben 9.8 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{15}NO$
N	7.99	7.91 pCt.

Der Cuminaldoximbenzyläther, der ebenfalls in kleiner Menge gewonnen wurde, ist ein nicht flüchtiges Oel.

Isocuminaldoxim.

Das in gewöhnlicher Weise aus dem Cuminaldoxim durch Zerlegung des salzsauren Salzes mit Sodalösung gewonnene Isooxim wurde durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. So wurden kleine, weisse Prismen vom Schmelzpunkt 112° erhalten. Der Körper löst sich in Aether zwar leicht, aber doch nicht in dem Masse, wie das Cuminaldoxim selbst. Die Analyse bestätigte das Vorliegen eines Isomeren.

0.1554 g gaben 12.3 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}NO$
N	8.68	8.58 pCt.

Carbanilidoisocuminaldoxim.

Werden gleiche Moleküle Isooxim und Phenylcyanat in ätherischer Lösung vereinigt, so entsteht sofort, wie dies immer bei der Bildung von Carbanilidoisooximen der Fall ist, ein Niederschlag. Dieser wurde durch Waschen mit Aether gereinigt. Der Körper bildet kleine, weisse Nädelchen, welche bei 103° unter Aufschäumen schmelzen. Die Analyse bewies, dass die Verbindung $C_3H_7 . C_6H_4 \atop H > C = NOCO . NH . C_6H_5$ vorlag.

0.0727 g gaben 7.1 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_2$
N	10.36	9.96 pCt.

Die anfänglich beabsichtigte Darstellung von Aethern des Isocuminaldoxims unterblieb.

Aus den oben mitgetheilten Resultaten meiner Untersuchungen geht mit Sicherheit hervor, dass Oxime und Isooxime je einen Sauerstoffäther X — CHNOR zu liefern im Stande sind. Dies stimmt nun gar nicht mit der von Beckmann vertretenen Ansicht überein, dass die isomeren Aldoxime verschiedene Structur besitzen. Wenn Benzaldoxim und Isobenzaldoxim $C_6H_5.CHNOH$ und $C_6H_5.CH\langle{}^{NH}_{O}$ zu schreiben wären, wie Beckmann annimmt, so könnte von dem einen nur ein Sauerstoffäther, $C_6H_5 . CHNOR$, von dem andern nur ein Stickstoffäther, $C_6H_5 . CH{-}N . R$, deriviren. Da dies aber, wie oben gezeigt wurde, den Thatsachen nicht entspricht, so sind die Anschauungen Beckmann's zu verlassen. Wie ich es in meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand aus dem Verhalten der Carbanilidobenzaldoxime abgeleitet habe, ist sowohl dem einen wie dem anderen Gliede eines Paares isomerer Aldoxime die Formel X.CHNOH zu ertheilen. Wenn aus den Isooximen auch Stickstoffäther der Formel $X.CH\langle{}^{NR}_{O}$ erhalten werden, so liegt hier eben ein Fall von Tautomerie vor. Derartige Aether sind ja auch von Auwers und Meyer aus den Benzildioximen $\begin{matrix} C_6H_5 . C = NOH \\ | \\ C_6H_5 . C = NOH \end{matrix}$ erhalten worden, ferner hat Beckmann aus dem Acetoxim einen Stickstoffäther darstellen können. Uebrigens entstehen aus Isooximen nach meinen Erfahrungen, wenigstens bei der Methylirung, nie Stickstoffäther allein. Stets werden auch wechselnde Mengen an Sauerstoffäthern erhalten. Dass dies

beim Isoanisaldoxim und Iso-*m*-nitrobenzaldoxim der Fall ist, habe ich schon oben erwähnt. Aber auch das Isobenzaldoxim selbst macht hiervon keine Ausnahme. Wird dasselbe in gewöhnlicher Weise methylirt, so entstehen Stickstoff- und Sauerstoffäther gleichzeitig. Letzterer lässt sich leicht durch Wasserdampfdestillation dem Reactionsgemisch entziehen. Aus 6 g Isobenzaldoxim habe ich so 0.8 g Sauerstoffäther gewinnen können. Dieser war ein farbloses Oel, das bei 190° destillirte und einen an Bergamottöl erinnernden Geruch besass. Ob dieser Aether mit dem von Petraczek[1]) dargestellten Benzaldoximmethyläther identisch oder, was wahrscheinlicher, isomer ist, konnte nicht nachgewiesen werden.

Als ich im vergangenen Herbst zuerst die Ansicht, die isomeren Oxime seien nicht structurisomer, aufstellte, vermuthete ich, dass hier vielleicht ein Fall von stereochemischer Isomerie vorliege, welcher durch die bis zu jener Zeit bekannt gewordenen Hypothesen nicht erklärt werden könne. Bald darauf veröffentlichten Hantzsch und Werner[2]) ihre Abhandlung »über räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen«, durch welche eine Erklärung der stereochemischen Isomerie des Benzaldoxims geliefert wurde. Die beiden isomeren Aldoxime sind danach

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . CH \\ \| \\ HON \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5 . CH \\ \| \\ NOH \end{array}$$

zu schreiben. Meine Versuche stimmen mit dieser Hypothese bestens überein. Für die von mir gefundenen isomeren Sauerstoffäther sind die Formeln

$$\begin{array}{c} X . CH \\ \| \\ RON \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} X . CH \\ \| \\ NOR \end{array}$$

aufzustellen.

Meine Arbeiten gestatten aber auch, die Entscheidung zu treffen, welche der beiden oben angeführten Formeln dem normalen, welche dem Isooxim zukommt. Gestützt auf die von Beckmann ausgesprochene Vermuthung, dass der Bildung von Benzonitril aus Benzaldoxim die Umwandlung des letztern in Isobenzaldoxim vorangehe, gaben Hantzsch und Werner den beiden Oximen folgende Formeln:

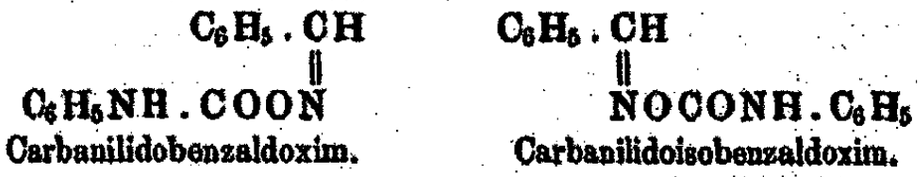
$$\begin{array}{c} C_6H_5 . CH \\ \| \\ HON \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5 . CH \\ \| \\ NOH \end{array}$$

Benzaldoxim. Isobenzaldoxim.

Für die Richtigkeit dieser Annahme kann ich neue Belege erbringen: Wie schon oben erwähnt wurde, gehen die Phenylcarbamin-

[1]) Diese Berichte XVI, 826.
[2]) Diese Berichte XXIII, 11.

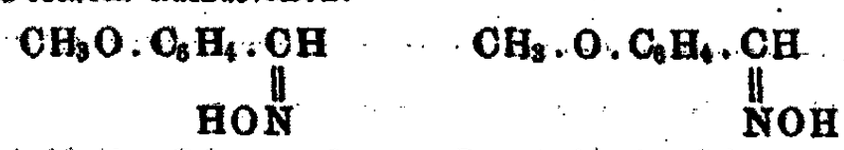
säureester von Isooximen ungleich leichter in Nitrile über unter Bildung von Diphenylharnstoff, Kohlensäure und Wasser, als die entsprechenden normalen Verbindungen. Daher müssen in den Isokörpern Wasserstoff und der Rest $-CONH.C_6H_5$ näher bei einander stehen, als in den normalen. Die Formeln von Carbanilidobenzaldoxim und Carbanilidoisobenzaldoxim sind demnach:



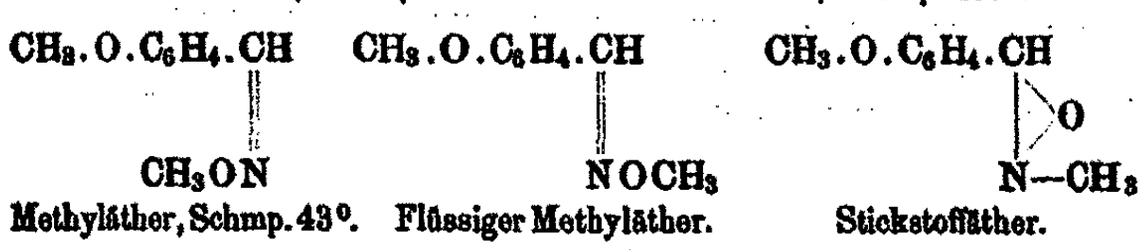
Carbanilidobenzaldoxim. Carbanilidoisobenzaldoxim.

Daraus folgen dann für die Oxime selbst die von Hantzsch und Werner aufgestellten Formeln.

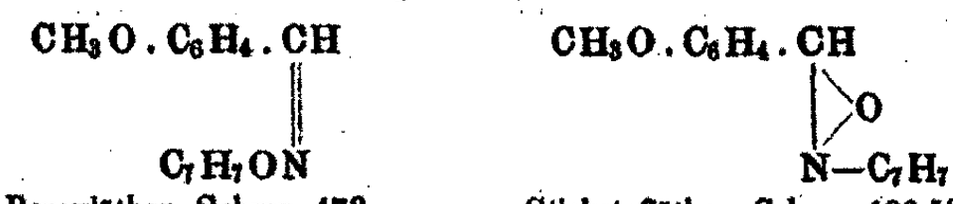
Für die von mir beschriebenen isomeren Anisaldoxime und *m*-Nitrobenzaldoxime und die von diesen derivirenden Aether sind folgende Formeln aufzustellen:



Anisaldoxim, Schmp. 61°. Isoanisaldoxim, Schmp. 138°.

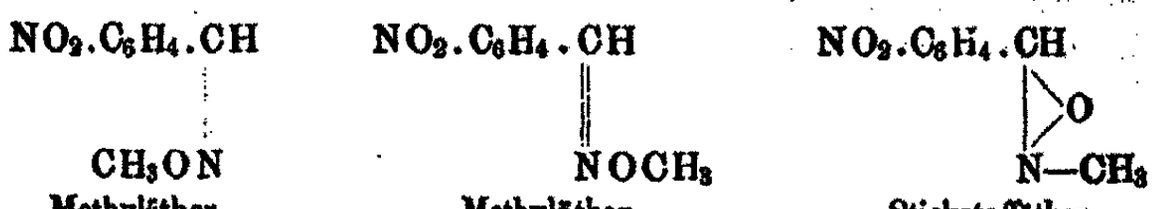


Methyläther, Schmp. 43°. Flüssiger Methyläther. Stickstoffäther.

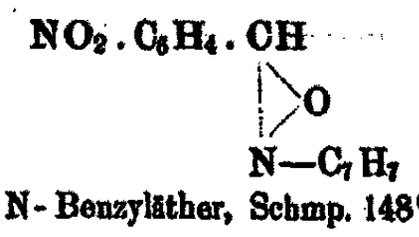


Benzyläther, Schmp. 47°. Stickstoffäther, Schmp. 106.5°.

m-Nitrobenzaldoxim, Schmp. 118—119°. Iso-*m*-nitrobenzaldoxim, Schmp. 116—118°.



Methyläther, Schmp. 63°. Methyläther, Schmp. 69°. Stickstoffäther, Schmp. 117°.



N-Benzyläther, Schmp. 148°.

Analoge Formeln lassen sich für die übrigen von mir dargestellten Verbindungen ableiten.

Meine Ansicht über die Structurgleichheit der Benzaldoxime, die durch die hier mitgetheilten Arbeiten neu bewiesen wird, ist von Hrn. Geheimerath V. Meyer in seinem Vortrag »Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung« angegriffen worden. Eine Widerlegung scheint mir indessen darin nicht enthalten zu sein. Dass in der von V. Meyer citirten Beobachtung Dittrich's, der Methyläther des Isobenzaldoxims liefere bei der Spaltung mit Salzsäure ein neues Methylhydroxylamin, $CH_3 . NHOH$, ein Beweis für die Beckmann-sche Formel der Isooxime liege, vermag ich nicht einzusehen. Dittrich hat damit eben auch nur bewiesen, dass der von ihm dargestellte Aether ein Stickstoffäther ist. Auf die Constitution des Isobenzaldoxims kann man daraus ebensowenig schliessen, wie aus Beckmann's analogen Arbeiten in der Benzylreihe.

Hr. Geheimerath Meyer hat auch gelegentlich der Publication seines Vortrags Veranlassung genommen, der Phenylcyanatreaction, die ich als Mittel zur Constitutionsbestimmung tautomerer Körper vorgeschlagen hatte, jeden Werth abzusprechen. Nach ihm besitzt dieser Körper sogar »eine eminent umlagernde Wirkung«. Nun hatte ich allerdings zuerst beobachtet, dass sich das Carbanilidoisobenzaldoxim bei Anwesenheit von etwas Phenylcyanat in das Isomere umlagert. Ich schrieb dies damals den Zersetzungsproducten des Cyanats zu. Nach der Lectüre des V. Meyer'schen Vortrags studirte ich diesen Vorgang näher und bemerkte zu meinem Erstaunen, dass bei Anwendung von reinem, nach der Hofmann'schen Methode aus Phenylurethan bereitetem Cyanat die Umlagerung selbst bei tagelangem Stehen nicht eintrat. Das bei meinen ersten Versuchen angewandte Cyanat war nach der Methode von Hentschel dargestellt. Ich glaube mit ziemlicher Sicherheit annehmen zu können, dass demselben noch eine kleine Menge Salzsäure anhaftete, die ja nach meinen Beobachtungen im Stande ist, das Carbanilidoisobenzaldoxim in sein Isomeres zu verwandeln. Die von Beckmann beobachtete, unter dem Einfluss von Cyanat vor sich gehende Umlagerung der Benzaldoxime, welche Hr. Geheimerath Meyer in seinem Vortrage auf Grund einer brieflichen Mittheilung gegen mich ins Feld führte, und welche Beckmann selbst kürzlich erwähnte[1]), erklärte ich mir in ähnlicher Weise. Dass ich damit nicht Unrecht hatte, geht aus einer in den letzten Tagen erfolgten privaten Mittheilung des Hrn. Prof. Beckmann an Hrn. Prof. Hantzsch hervor.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1683.

Dass das Phenylcyanat ein vortreffliches Mittel bei derartigen Constitutionsbestimmungen ist, hat gerade die Anwendung desselben bei so leicht veränderlichen Körpern wie die Isooxime bewiesen. Die übliche Alkylirungsmethode hingegen hat, wie in so vielen Fällen, auch bei dieser Körperklasse zu irrigen Resultaten geführt. Vielleicht tragen meine hier mitgetheilten Versuche dazu bei, das felsenfeste Vertrauen mancher Chemiker in diese Methode etwas zu erschüttern.

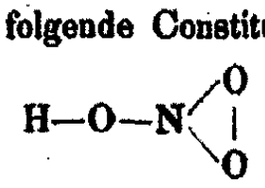
Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

---

341. Richard Loewenherz: Ueber die Molecularrefraction der Nitrate.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Vor einiger Zeit hat Kanonnikow[1]) eine Reihe von Versuchen über das Brechungsvermögen der Nitrate angestellt. Er hat daraus auf die Constitution der Salpetersäure einen von der gewöhnlichen Ansicht abweichenden Schluss gezogen, indem er den Stickstoff darin als dreiwerthig annimmt. Auf Grund der von ihm gefundenen Zahlen giebt er der Salpetersäure folgende Constitution:



Da nun Kanonnikow nur mit Lösungen anorganischer Salze gearbeitet hat, schien es interessant, in dieser Richtung Versuche ohne Lösungsmittel mit organischen Verbindungen der Salpetersäure anzustellen. In folgendem theile ich vorläufig einige Resultate mit, aus denen sich bereits eine andere Auffassung ergiebt. Zur Untersuchung gelangten:

1) Aethylnitrat[2]), 2) Normal-Propylnitrat,
3) Isobutylnitrat, 4) Amylnitrat.

Die Substanzen wurden durch wiederholte Fractionirung im luftverdünnten Raume gereinigt. Die gefundenen Werthe sind in der folgenden Tabelle enthalten:

---

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1884 [1] 119.

[2]) Zusammenstellung bereits gefundener Werthe im Journal für praktische Chemie N. F. 31, 321.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
				$\frac{M}{d}(n-1)$					$\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$					
	M	$d^{20}_{4\,vac.}$	n_D	beobachtet	berechnet für 	berechnet für 	$\Delta_{5/4}$	$\Delta_{6/4}$	beobachtet	berechnet für 	berechnet für 	$\Delta_{10/9}$	$\Delta_{11/9}$	Dispersion z
Aethylnitrat, $C_2H_5NO_3$	90.83	1.1086	1.3859	31.62	30.65	31.85	+0.97	−0.23	19.241	17.840	19.372	+1.401	−0.131	36.05
Propylnitrat, $C_3H_7NO_3$	104.80	1.0580	1.3972	39.34	38.25	39.45	+1.09	−0.11	23.865	22.443	23.975	+1.422	−0.110	36.05
Isobutylnitrat, $C_4H_9NO_3$	118.77	1.0152	1.4028	47.14	45.85	47.05	+1.29	+0.09	28.537	27.046	28.578	+1.491	−0.041	36.1
Amylnitrat, $C_5H_{11}NO_3$	132.74	0.9988	1.4123	54.79	53.45	54.65	+1.34	+0.14	33.085	31.649	33.181	+1.436	−0.096	36.1

Die 1. Colonne enthält das Moleculargewicht M; die 2. das specifische Gewicht bei 20°; die 3. den Brechungscoëfficienten n für die D-Linie bestimmt bei 20° mit einem Abbé'schen Refractometer; die 4. die nach der Formel $M\frac{n-1}{d}$ berechneten Werthe aus den Versuchen; die 5. die für die Constitution $HO-N\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$ und die 6. die für $HO-N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ berechneten Werthe für H_a nach Landolt, diese Berichte XV, 1040; die 7. und 8. die Differenz zwischen 6 und 5 resp. 7 und 5; die 9. Colonne enthält die nach der Formel $\frac{M(n^2-1)}{d(n^2+2)}$ berechneten Werthe aus den Versuchen; 10 und 11 die für die beiden Constitutionen berechneten Werthe mit den von Conrady[1]) berechneten Zahlen; 12 und 13 enthalten die Differenzen zwischen 10 und 9 resp. 11 und 9; die 14. Colonne enthält die beobachtete Dispersion, ausgedrückt durch den Winkel z der Trommelablesung des Refractometers. Für Stickstoff habe ich wie Kanonnikow die von Brühl, Liebig's Annalen 235, 35, aufgestellten Werthe angenommen.

Wie man sieht, decken sich die gefundenen Werthe so gut als es die Beobachtungsgrenzen erlauben mit denjenigen Zahlen, welche die Constitution der Salpetersäure mit fünfwerthigem Stickstoff verlangt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Ich hoffe demnächst über diesen Punkt und über das Verhalten anderer Stickstoff enthaltenden Substanzen berichten zu können.

Berlin, im Juli 1890.

---

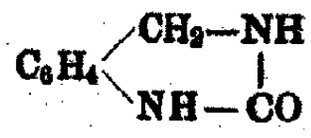
[1]) Zeitschrift für physik. Chemie III, 210.

342. H. G. Söderbaum: Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols.

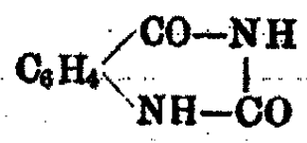
[III. Mittheilung.]

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

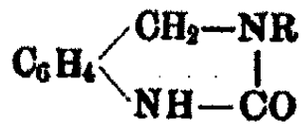
Wie ich in einer früheren Mittheilung in Gemeinschaft mit Prof. O. Widman [1]) gezeigt habe, erhält man bei der Oxydation des Phendihydroacimiazins



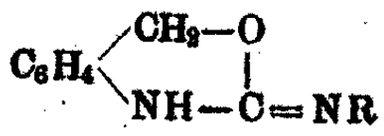
eine Substanz, welcher die empirische Formel $C_8H_6N_2O_2$ zukommt. Die Eigenschaften dieses Körpers stimmen nun mit denjenigen des von P. Griess [2]) zuerst dargestellten, später von W. Abt [3]) näher untersuchten, sogenannten Benzoylenharnstoffs



so nahe überein, dass die Identität der beiden Körper wohl kaum bezweifelt werden kann. Wir ersahen in diesem Umstand einen Beweis dafür, dass die von uns unlängst dargestellten und als Miazine bezeichneten Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols [4]) wirklich nach der Constitutionsformel:



zusammengesetzt und nicht etwa als Mazoxine [5]):



aufzufassen sind, welche letztere Annahme nicht ohne Weiteres von der Hand zu weisen war, da sie bis zu einem gewissen Grade mit dem von Gabriel [6]) dargestellten Aethylenpseudoharnstoff unverkennbare Analogien darbieten.

Es ist indessen zu bemerken, dass wir bezüglich des Schmelzpunktes auf einen Vergleich des Benzoylenharnstoffs mit dem von uns dargestellten Oxydationsproducte verzichten mussten, da beide Körper oberhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure schmelzen. Es liegen

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2939.

[2]) Diese Berichte II, 415; XI, 1985.

[3]) Journ. für prakt. Chem., N. F. 39, 140.

[4]) Diese Berichte XXII, 1665 und 2933.

[5]) Bezüglich der Nomenclatur vergl. O. Widman, Zur Nomenclatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten. Journ. für prakt. Chem., N. F. 38, 189.

[6]) Diese Berichte XXII, 1139.

somit in der Literatur keine Angaben über den Schmelzpunkt des Benzoylenharnstoffs vor. Zur Vervollständigung der Beweisführung erschien es jedoch, um genauere Daten zu erhalten, sehr wünschenswerth, auch solche Oxydationsproducte der Phenmiazine in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, deren Schmelzpunkte in der üblichen Weise bestimmbar sind.

Vorausgesetzt, dass die von Widman und mir in Bezug auf die Constitution der fraglichen Körperklasse ausgesprochene Ansicht zutrifft, war es a priori wahrscheinlich, dass man durch geeignete Oxydation des Phenmethyldihydroacimiazins zu einem Phenmethyldiacimiazin gelangen würde, dessen Identität mit dem von W. Abt aus *o*-Amidobenzmethylamid und Harnstoff dargestellten, angeblich bei 234° schmelzenden γ-Methylbenzoylenharnstoff leicht zu constatiren wäre. Das Ergebniss der diesbezüglichen Versuche hat diesen Voraussetzungen entsprochen, wie aus dem Nachfolgenden ersichtlich ist.

Oxydation von Phenmethyldihydroacimiazin.

Diese Reaction wurde mittelst Chromsäure in Eisessiglösung auf dieselbe Weise durchgeführt, wie bereits in einer der oben citirten Mittheilungen für Phendihydroacimiazin angegeben worden. Lässt man das Oxydationsgemisch, nach zweistündigem Digeriren auf dem Wasserbade, über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich nadelförmige Kryställchen in nicht unerheblicher Menge aus, welche durch darauffolgendes Umkrystallisiren aus Alkohol ohne Mühe in den Zustand chemischer Reinheit übergeführt werden können.

Der so erhaltene Körper ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich; kochendes Wasser nimmt ihn viel schwieriger, aber immer noch reichlich auf. Er krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 234° liegt. Besonders schön wird er erhalten, wenn man das ursprüngliche Oxydationsgemisch mit Wasser verdünnt. Nach einiger Zeit schiesst dann der Körper in centimeterlangen, farblosen Nadeln oder Prismen an. Die Lösung in alkoholischer Kalilauge zeigt eine lebhafte blauviolette Fluorescenz. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt der Körper ohne Zersetzung in feinen, langen Nadeln. Die Ausbeute betrug 0.5 g aus 2 g des Ausgangsproductes. Aus den Mutterlaugen wurden auf Zusatz von Wasser noch 0.4 g gewonnen.

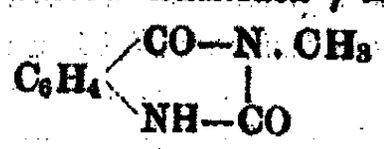
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.1465 g gaben 0.3285 g Kohlensäure und 0.0638 g Wasser.

II. 0.1607 g gaben 21.8 ccm Stickstoff bei 13° C. und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_8N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	61.36	61.21	—	pCt.
H	4.55	4.83	—	»
N	15.91	—	16.18	»

Aus der Analyse, sowie aus den soeben beschriebenen Eigenschaften geht zur Genüge hervor, dass die Verbindung in jeder Hinsicht identisch ist mit dem von Abt durch Zusammenschmelzen von *o*-Amidobenzmethylamid mit Harnstoff erhaltenen *γ*-Methylbenzoylenharnstoff:



welcher nach der Widman'schen Nomenclatur auch als Phenmethyldiacimiazin bezeichnet werden kann.

Es liegt damit wiederum eine weitere Bestätigung der von Widman und mir aufgestellten Constitutionsformel der Phendihydromiazine vor.

Es sei hier erwähnt, dass ich das eben besprochene Phenmethyldiacimiazin noch auf einem anderen Wege gewonnen habe, wie demnächst gezeigt wird.

Es erschien aus verschiedenen Gründen wünschenswerth, auch die Phendihydrothiomiazine der Einwirkung oxydirender Agentien zu unterwerfen, und zwar weil ein näheres Studium der zu erwartenden schwefelhaltigen Oxydationsproducte Aufschluss darüber zu geben versprach, ob in den fraglichen Verbindungen die schwefelhaltige Gruppe als CS oder als C.SH vorhanden ist. Im Laufe der Untersuchung hat es sich indessen gezeigt, dass bei der Oxydation der Schwefel als Schwefelsäure bezw. schweflige Säure abgespalten und gegen Sauerstoff vertauscht wird, während gleichzeitig die CH_2-Gruppe in CO übergeht. Es resultiren demnach Körper, die mit den durch Oxydation der entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindungen dargestellten Phendiacimiazinen völlig identisch sind.

Oxydation von Phenmethyldihydrothiomiazin.

Bei einem ersten Versuche, das Phenmethyldihydrothiomiazin mit Chromsäure in Eisessiglösung zu oxydiren, wurde die Chromsäure allerdings energisch reducirt, jedoch konnte aus dem Reactionsgemisch kein fassbares Product isolirt werden. Ein günstiges Ergebniss lieferte hingegen folgendes Verfahren.

Das fein vertheilte Thiomiazin wird in ziemlich viel (etwa 200 Theilen) Wasser suspendirt, worin es sich beim Erhitzen zum grössten Theil löst. Zu der im Wasserbade auf etwa 70° erwärmten Lösung wird eine verdünnte (2 bis 3procentige) Chamäleonlösung allmählich unter häufigem Umschütteln in kleinen Portionen so lange hinzugefügt, als noch eine Entfärbung der Flüssigkeit stattfindet. Die verbrauchte Permanganatmenge entsprach durchnittlich ca. 11 Atomen Sauerstoff auf je 2 Moleküle Miazin. Nach Beendigung der Reaction wird das vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat ablaufende,

schwach alkalische Filtrat, in welchem Schwefelsäure deutlich nachweisbar ist, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die zurückgebliebene, weisse Krystallmasse wird dann mit kaltem Wasser behandelt, Salzsäure tropfenweise bis zum Vorwalten zugesetzt (wobei eine nicht unbeträchtliche Menge schwefliger Säure entweicht) und der unlösliche Rückstand aus siedendem Alkohol wiederholt umkrystallisirt.

Auf diese Weise wurde eine in zarten, weissen Nädelchen krystallisirende Substanz gewonnen, die constant bei 234° schmolz. Eine qualitative Probe ergab die Abwesenheit von Schwefel. Die Eigenschaften stimmten völlig mit denjenigen des oben besprochenen Phenmethyldiacimiazins überein, und die nachfolgende Analyse bestätigte lediglich die Identität beider Körper.

0.1710 g gaben 0.3826 g Kohlensäure und 0.0739 g Wasser.

	Ber. für $C_9H_8N_2O_2$	Gefunden
C	61.36	60.99 pCt.
H	4.55	4.79 »

Der Reactionsvorgang lässt sich somit durch die folgende Gleichung ausdrücken:

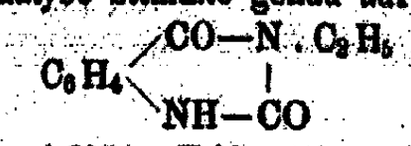
$$2\,C_6H_4\begin{cases}CH_2-N\,.\,CH_3\\ \quad\quad\;\;|\\ NH-CS\end{cases} + 11\,O = 2\,C_6H_4\begin{cases}CO-N\,.\,CH_3\\ \quad\quad\;\;|\\ NH-CO\end{cases} + SO_2 + SO_3 + 2\,H_2O.$$

Oxydation von Phenäthyldihydrothiomiazin.

Die Oxydation des Phenäthyldihydrothiomiazins wurde hauptsächlich unter denselben Versuchsbedingungen ausgeführt, wie es für die homologe Base eben beschrieben wurde. Die Entfärbung des Permanganats erfolgt rasch, und die ganze Operation lässt sich im Laufe einer Viertelstunde bequem ausführen. Aus der vom Manganschlamm abfiltrirten, farblosen Flüssigkeit scheidet sich beim Einengen auf dem Wasserbade ein in weissen, wohl ausgebildeten Blättchen krystallisirendes Kaliumsalz ab. Letzteres wird dann mit Essigsäure zersetzt, wobei sich das Oxydationsproduct, als in verdünnten Säuren unlöslich, abscheidet und durch Filtration gewonnen werden kann. Es wird am zweckmässigsten aus kochendem Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt und auf diese Weise schon nach zweimaliger Krystallisation in vollkommen reinem Zustande erhalten.

Der neue Körper stellt, aus Alkohol krystallisirt, kurze farblose Nadeln oder Prismen dar, die bei 195° schmelzen. In seinen Löslichkeitsverhältnissen ist er der oben erwähnten, homologen Methylverbindung beinahe vollkommen ähnlich. Die Lösung in alkoholischer Kalilauge besitzt eine prachtvolle, blauviolette Fluorescenz. Das Kaliumsalz ist ziemlich unbeständig. Es wird von Alkohol unschwer aufgenommen, beim Verdünnen mit Wasser fällt jedoch die freie Verbindung vom Schmelzpunkt 195° wieder aus.

Die Elementaranalyse stimmte genau auf die erwartete Formel



I. 0.1412 g gaben 0.3274 g Kohlensäure und 0.0715 g Wasser.
II. 0.1543 g gaben 19.6 ccm Stickstoff bei 15.5° C. und 753.5 mm Druck gemessen.

Hieraus berechnen sich folgende Procentzahlen:

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	63.16	63.24	—	pCt.
H	5.26	5.59	—	»
N	14.74	—	14.95	»

Der Körper kann somit als Phenäthyldiacimiazin bezeichnet werden.

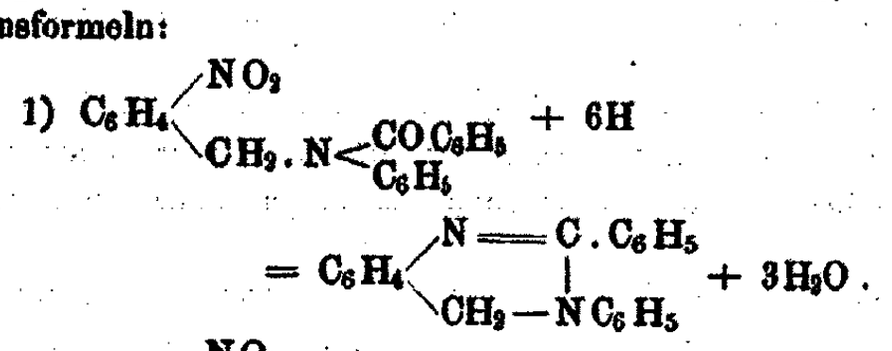
Upsala, Universitätslaboratorium, im Mai 1890.

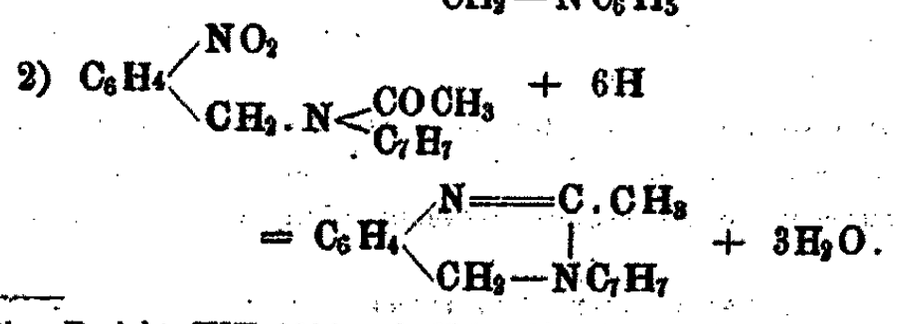
---

343. H. G. Söderbaum und O. Widman: Ueber Phenyl- und *p*-Tolyl-*o*-benzylendiamin.

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

Vor einigen Jahren haben E. Lellmann und C. Stickel[1]) eine Untersuchung über das *o*-Nitrobenzylanilin und das *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin ausgeführt. Durch Einführen von Säureradicalen und nachherige Reduction mit Zinn und Salzsäure erhielten sie hierbei nach ihrer Angabe Condensationsderivate der Phenmiazinreihe nach folgenden Reactionsformeln:





[1]) Diese Berichte XIX, 1604 und »Ueber Nitrobenzylchloride und Benzylenamidine« von C. Stickel Inaug.-Dissert., Tübingen 1886.

Diese beiden Verbindungen, welche von den genannten Forschern nach der damals gebräuchlichen Nomenclatur »Phenylbenzylenbenzenylamidin« und *p*-Tolylbenzylenäthenylamidin benannt worden, boten in der That ein nicht geringes, theoretisches Interesse dar. Sie müssen als durch spontane Wasserabspaltung aus *o*-Amidobenzylbenzoylanilid und *o*-Amidobenzylacettoluid gebildet angesehen werden. Bekanntlich hat Gabriel[1]) die Muttersubstanz dieser Basen, *o*-Amidobenzylamin, dargestellt, dasselbe acetylirt und ohne positiven Erfolg Versuche gemacht, eine solche innere Anhydridbildung zu bewirken, welche nach der Angabe Lellmann und Stickel's so äusserst leicht bei den Phenyl- und Tolylderivaten eintritt. Die Gegenwart der Phenyl- resp. Tolylgruppe würde somit in diesem Falle die wesentliche Veranlassung zur Bildung des sechsgliederigen Kernes sein — eine Thatsache, welche möglicherweise geeignet sein könnte, die Frage nach der Lagerung der Atome im Raume zu beleuchten.

Anknüpfend an unsere Untersuchungen über Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols und an der Hand von Lellmann und Stickel's Beobachtungen stellten wir schon vor anderthalb Jahren die beiden Basen, *o*-Amidobenzylanilin und *o*-Amidobenzyl-*p*-toluidin dar und behandelten diese mit salpetriger Säure in der Hoffnung, auf diese Weise Phentriazinderivate zu erhalten z. B. nach folgender Reactionsformel:

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2\,.\,NH\,.\,C_6H_5\end{cases} + HONO = C_6H_4\begin{cases}N{=}{=}N\\CH_2{-}N\,.\,C_6H_5\end{cases} + 2H_2O$$

Unerwarteter Weise fanden wir indessen, dass eine Condensation hierbei nicht stattfindet, und noch auffallender war es uns, dass das von uns dargestellte *o*-Amidobenzyl-*p*-toluidin dieselben Eigenschaften zeigte wie die von den genannten Forschern beschriebene, condensirte Base: »*p*-Tolylbenzylenäthenylamidin«. Dies veranlasste uns an der Richtigkeit der Lellmann und Stickel'schen Beobachtungen zu zweifeln, um so eher, als wir fanden, dass die fragliche Base leicht ein wohl krystallisirendes Diacetylderivat giebt. Wir haben es deshalb für nöthig gehalten, die citirte Untersuchung einer genauen Prüfung zu unterwerfen. Wie wir im Folgenden zeigen werden, hat diese ergeben, dass keine Condensation unter den angegebenen Verhältnissen eintritt, dass überhaupt die Säurederivate des *o*-Amidobenzylanilins und *o*-Amidobenzyl-*p*-toluidins ebensowenig eine Neigung zur Condensation zeigten wie das *o*-Acetamidobenzylamin Gabriel's, und dass das »Phenylbenzylenbenzenylamidin« Lellmann und Stickel's nichts anderes ist als *o*-Amidobenzylbenzoylanilid:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\CH_2\,.\,N(CO\,C_6H_5)\,.\,C_6H_5\end{matrix}$$

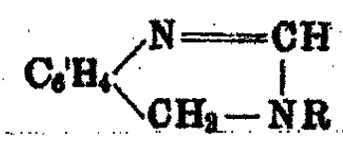
---

[1]) Diese Berichte XX, 2230.

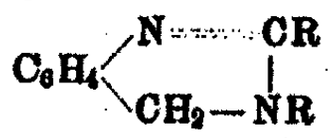
und ihr »*p*-Tolylbenzylenäthenylamidin« nichts anderes als *o*-Amidobenzyl-*p*-toluidin:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\CH_2.NH.C_7H_7\end{matrix}.$$

Indessen ist, nachdem unsere Untersuchung in der Hauptsache schon fertig war, eine Abhandlung von C. Paal und M. Busch[1]) erschienen, welche zeigt, dass man unter gewissen Verhältnissen in der That Verbindungen von ähnlichem Typus erhalten kann, doch aber nicht dieselben Verbindungen, welche Lellmann und Stickel glaubten dargestellt zu haben. Jene Forscher erhielten nämlich bei der Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf die Natriumverbindungen formylirter aromatischer Basen, Derivate, welche bei der Reduction in Basen von der allgemeinen Formel:



glatt übergingen, während die Versuche, welche in analoger Weise zu Körpern von dem Typus:



führen würden, fehlschlugen. Paal und Busch führen als Vertreter für diesen Typus gerade die von Lellmann und Stickel beschriebenen Basen an. Solche sind also in der That noch nicht dargestellt worden.

Das Ausgangsmaterial dieser Untersuchung, *o*-Nitrobenzylanilin resp. *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin, haben wir auf ungefähr dieselbe Weise wie Lellmann und Stickel dargestellt. Jedoch haben wir immer 4 *statt* 2 Moleküle Base angewendet, was den Vortheil hat, dass kein Dibenzylaminderivat gebildet wird. Die Eigenschaften der von uns dargestellten Präparate stimmten mit den von Lellmann und Stickel angegebenen, überein.

Da wir zuerst und deshalb etwas ausführlicher die Tolylderivate studirt haben, dürfte es angemessen sein, auch in der Beschreibung diese den Phenylverbindungen vorgehen zu lassen.

o-Amidobenzyl-*p*-toluidin,

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\CH_2.NH.C_6H_4.CH_3.\end{matrix}$$

1 Theil *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin wurde in Eisessig gelöst und mit 2 Theilen Zinkstaub nach und nach und so langsam versetzt, dass die Temperatur nicht 30° überschritt. Die Lösung wurde übrigens

[1]) Diese Berichte XXII, 2683.

dann und wann mit Wasser verdünnt. Sobald die ganze Menge Zink eingeführt worden war, hatte sich die vorher gelbe Lösung entfärbt. Sie wurde dann mit concentrirter Natronlauge versetzt, bis die Essigsäure grösstentheils abgestumpft worden war. Hierbei fiel die Base farblos und krystallinisch aus. Sie wurde zunächst aus Ligroïnbenzol und dann aus Alkohol krystallisirt.

Die Verbindung ist in Benzol, Chloroform und Alkohol leicht, in Ligroïn so gut wie nicht löslich. In reinem Zustande krystallisirt sie wohl aus Alkohol in dünnen, vierseitigen Blättern oder Tafeln, aus Ligroïnbenzol in schief abgeschnittenen, platten Nadeln und schmilzt bei 80.5°.

0.1567 g gab 0.1115 g Wasser und 0.4568 g Kohlensäure.
0.2124 g gab bei 750 mm und 18° 24.8 ccm trocknen Stickstoff.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2$	Gefunden
C	79.24	79.45 pCt.
H	7.55	7.90 »
N	13.21	13.56 »

Acetamidobenzylacet-*p*-toluid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH.COCH_3\\CH_2.N(COCH_3).C_7H_7\end{matrix}.$$

Kocht man diese Base mit einem grossen Ueberschuss an Essigsäureanhydrid, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung ein Körper in schönen, farblosen, schief abgeschnittenen Tafeln aus, der bei 185 — 186° schmilzt und sich nach Umkrystallisation aus heissem Alkohol, worin schwer löslich, ganz rein erweist. Auch in Aether ist der Körper schwer löslich.

I. 0.1861 g gab 0.1179 g Wasser und 0.493 g Kohlensäure.
II. 0.1918 g gab 0.12 g Wasser und 0.5096 g Kohlensäure.
III. 0.1917 g gab bei 746 mm und 16° 15.5 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$		Gefunden I.	II.	III.
C	72.97	72.24	72.46	— pCt.
H	6.76	7.04	6.93	— »
N	9.46	—	—	9.40 »

Behandelt man die freie Base mit nur einem Molekül Essigsäureanhydrid in der Absicht, ein Monoacetylderivat zu bekommen, so entsteht dasselbe Diacetylderivat, während die Base zum Theil unangegriffen bleibt.

Schon die Thatsache, dass *o*-Amidobenzyltoluidin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat und nicht eine condensirte Base ergiebt, nebst der von uns gemachten Beobachtung, dass diese Diacetylverbindung auch nicht beim Erhitzen mit Salzsäure in eine solche Verbindung übergeht, macht es in höchstem Grade unwahrscheinlich, dass Lellmann und Stickel wirklich einen Körper von der von

ihnen angegebenen Zusammensetzung unter den Händen gehabt haben. Wir haben uns indessen damit nicht begnügt, sondern haben, soweit uns dies möglich war, ihre Versuche nachgemacht.

Wir stellten also das Acetylderivat des *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidins dar und können die Angaben über diesen Körper bestätigen. Bei der Darstellung ist es jedoch ganz unnöthig, die Mischung von der Nitroverbindung und dem Essigsäureanhydrid im Rohr auf 130° zu erhitzen, wie Lellmann und Stickel vorschreiben, sondern es genügt die Mischung eine Zeit zu kochen. Die Verbindung lässt sich zuweilen nur mit grösster Schwierigkeit in feste Form bringen.

Durch die Reduction dieser Verbindung erhielten die genannten Forscher ihre condensirte Base. Als Reductionsmittel wandten sie Zinn und Salzsäure in Eisessiglösung an. Wir haben öfters diesen Versuch wiederholt, stets aber ein sehr unreines Product in geringer Ausbeute erhalten. Es war sehr schwierig in feste Form zu bringen und wurde nie in für ein genaues Studium hinlänglichen Mengen erhalten. Ungefähr dasselbe scheint übrigens auch Lellmann und Stickel geschehen zu sein, aus dem Umstande zu schliessen, dass sie keine Salze oder andere Derivate von ihrer Base dargestellt haben und für die Analyse nur 0.1239 g Substanz[1]) zur Verfügung hatten. Dieses geringe Analysenmaterial kann auch einigermaassen erklären, wie sie die analytischen Daten erhalten konnten, welche sie in der Deutung von der Zusammensetzung des Körpers irre geführt haben.

In der That ist Kochen mit Zinn und Salzsäure in diesem Falle ein ganz unangemessenes Reductionsverfahren. Die Wirkung des Mittels ist nämlich von zweifacher Art. Theils wirkt es reducirend auf die Nitrogruppe, theils verseifend auf die Acetamidogruppe ein. Infolge dessen war auch der Körper, welchen Lellmann und Stickel erhielten, nichts anders als (vielleicht etwas unreines) *o*-Amidobenzyltoluidin. Wählt man nämlich ein passendes Reductionsmittel und führt die Reaction mit vieler Vorsicht aus, so erhält man so gut wie glatt eine Monoacetylverbindung, welche nachher beim Kochen mit Salzsäure in die erwähnte Verbindung übergeht.

o-Amidobenzylacet-*p*-toluid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\CH_2\end{matrix}.N(COCH_3).C_7H_7.$$

3 g mit grösster Sorgfalt gereinigtes Nitrobenzylacettoluid löst man in 20 ccm Alkohol und versetzt mit 30 ccm gewöhnlicher Salzsäure. Die Lösung kühlt man wohl ab und führt in kleinen Portionen und sehr langsam 8 g Zinkstaub ein, so dass die Temperatur nie 15

[1]) Siehe Stickel's Dissertation.

bis 20° überschreitet. Nach 2 Stunden filtrirt man die Lösung, übersättigt das ganz farblose Filtrat mit Natronlauge und schüttelt es wiederholt mit Chloroform aus. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium wird das Chloroform abdestillirt und dabei bleibt ein gelbliches, in der Kälte farbloses Oel zurück, das binnen 12 Stunden zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dieses Product, das etwa 2.4 g wiegt, wird durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt, woraus es in prachtvollen, farblosen, mehrflächigen, rhomboëdergleichenden Krystallen anschiesst. Der Schmelzpunkt liegt bei 99°. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in kaltem Benzol und in warmem Alkohol, weniger leicht in Ligroïn.

Um die Verbindung in krystallisirtem Zustande zu bekommen, scheint es von grösstem Gewicht zu sein, bei der Reduction ganz reine, mehrmals umkrystallisirte Nitroverbindung anzuwenden.

0.1733 g gab 0.114 g Wasser und 0.4799 g Kohlensäure.
0.1822 g gab bei 764 mm und 14° 16.8 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O$		Gefunden
C	75.59	75.52 pCt.
H	7.09	7.27 »
N	11.02	11.06 »

Verseifen mit Chlorwasserstoffsäure. 1 g Monoacetylverbindung wurde mit etwa der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure 1 Stunde im Wasserbade erhitzt. Die gelbliche Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge übersättigt. Hierbei fiel ein Oel aus, welches bald erstarrte. Der Körper wurde dann aus Alkohol krystallisirt und trat dabei in vierseitigen, schief abgeschnittenen Blättern oder Tafeln auf, welche constant bei 80.5° schmolzen. Dies nebst den Analysenresultaten erweist, dass das Product nichts anderes als *o*-Amidobenzyl-*p*-toluidin (siehe oben) ist.

0.1448 g gab 0.0995 g Wasser und 0.4193 g Kohlensäure.
0.1842 g gab bei 757 mm und 15.5° 20.7 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_4\langle^{NH_2}_{CH_2.NH.C_7H_7}$	Berechnet für $C_6H_4\langle^{N=C.CH_3}_{CH_2-N.C_7H_7}$	Gefunden
C	79.24	81.36	78.97 pCt.
H	7.55	6.78	7.63 »
N	13.21	11.86	13.29 »

Bei den Phenylderivaten haben Lellmann und Stickel auffallender Weise nicht die Acetyl- sondern die Benzoylverbindungen studirt. Auf Grund unserer Beobachtungen bei den Tolylderivaten glaubten wir zuerst, dass ihr »Phenylbenzylenbenzenylamidin« mit

dem *o*-Amidobenzylanilin identisch wäre. Wir stellten darum diese Base dar:

o-Amidobenzylanilin,

$$C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ CH_2 . NH . C_6H_5 \end{cases}$$

5 g *o*-Nitrobenzylchlorid wurden mit 20 g Anilin ½ Stunde erhitzt. Die Reactionsmasse, welche beim Erkalten erstarrte, wurde mit Essigsäure behandelt, wobei ein schweres, braunes Oel ungelöst blieb. Dieses wurde separirt und in chlorwasserstoffsaures Salz übergeführt, welches durch Umkrystallisation aus kochendem Eisessig gereinigt wurde. Hieraus schiesst das Salz in langen, feinen, weissen Nadeln an, während die Mutterlauge stark violettgefärbt ist. Das Hydrochlorat wurde dann in Eisessig gelöst und mit Zinkstaub reducirt, wie oben bei dem Amidobenzyltoluidin beschrieben ist.

Die Verbindung wurde aus Alkohol oder Benzol krystallisirt und schied sich dabei in farblosen, platten Nadeln oder Prismen ab, welche constant bei 81—82° schmolzen.

0.2124 g gab 0.1404 g Wasser und 0.614 g Kohlensäure.
0.1771 g gab bei 747 mm und 18° 21.6 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$	Gefunden
C	78.79	78.81 pCt.
H	7.07	7.34 »
N	14.14	14.10 »

Da somit diese Base bei 81—82° schmilzt und die Lellmann-Stickel'sche erst bei 114.5°, so können sie nicht identisch sein. Wir haben deshalb, Lellmann und Stickel folgend, das *o*-Nitrobenzylbenzoylanilid dargestellt und dasselbe reducirt. Aus den oben angeführten Gründen haben wir indessen auch hier ein anderes Reductionsverfahren gewählt als das von Lellmann und Stickel angewendete: Kochen mit Zinn und Salzsäure in Eisessiglösung. Wir reducirten die Nitroverbindung mit Zink und Essigsäure und erhielten so leicht

o-Amidobenzylbenzoylanilid,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ CH_2 . N(CO C_6H_5) . C_6H_5 \end{matrix}$$

Die Reduction wurde in oben beschriebener Weise ausgeführt. Das Product, welches leicht erstarrte, krystallisirte aus Alkohol in platten, kurzen, vierseitigen Nadeln, welche schon nach der ersten Krystallisation bei 115° schmolzen.

I. 0.1635 g gab 0.0906 g Wasser und 0.4742 g Kohlensäure.
0.214 g gab bei 764.5 mm und 15° 16.7 ccm Stickstoff.

II. 0.175 g gab 0.0983 g Wasser und 0.508 g Kohlensäure.
0.2047 g gab bei 744 mm und 13.5° 16.4 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_4\langle^{NH_2}_{CH_2N<^{COC_6H_5}_{C_6H_5}}$	Berechnet für $C_6H_4\langle^{N=C.C_6H_5}_{CH_2-N.C_6H_5}$
C	79.47	84.51 pCt.
H	5.96	5.68 »
N	9.27	9.86 »

	Gefunden I.	Gefunden II.
C	79.08	79.14 pCt.
H	6.11	6.22 »
N	9.34	9.37 »

Da Lellmann und Stickel ihr »Phenylbenzylenbenzenylamidin« als feine, weisse, bei 114.5° schmelzende Nadeln beschrieben haben, so erhellt es, dass dieses in der That mit der eben beschriebenen Verbindung identisch ist. Dass diese Chemiker bei der Analyse 84.2 pCt. Kohlenstoff und 5.9 pCt. Wasserstoff erhalten konnten, kann einigermaassen dadurch erklärt werden, dass sie als Analysenmaterial nur 0.1044 g angewendet haben. Freilich haben sie auch ein Hydrochlorat dargestellt und analysirt, da aber die analysirte Substanz hierbei noch geringer, nur 0.046 g wog, kann man der Analyse gar keine Beweiskraft beimessen, zumal da das Resultat viel besser mit der uncondensirten als mit der condensirten Formel stimmt.

	Berechnet für $C_6H_4\langle^{NH_2.HCl}_{CH_2.N(COC_6H_5)C_6H_5}$	Berechnet für $C_6H_4\langle^{N=C.C_6H_5}_{CH_2-N.C_6H_5}.HCl$
Cl	10.46	11.05 pCt.

	Gefunden (L. u. St.)
Cl	10.5 pCt.

Offenbar wird diese Benzoylverbindung weit schwieriger als die entsprechende Acetylverbindung der Tolylbase verseift. Bei dem Kochen mit rauchender Salzsäure erleidet sie jedoch Zersetzung auch in anderer Weise, indem ein missgefärbtes, in Säuren und Alkalien schwer lösliches Harz ausfällt.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid tritt auch nicht Wasserabspaltung ein, sondern in gewöhnlicher Weise entsteht

Acetamidobenzylbenzoylanilid,

$$C_6H_4<^{NHCOCH_3}_{CH_2.N(COC_6H_5).C_6H_5}$$

Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol, worin sie in der Wärme leicht löslich ist, in kleinen, farblosen, mehrflächigen Krystallen, welche bei 164—165° schmelzen.

0.219 g gab bei 748 mm und 18.5° 15.3 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_2$	Gefunden
N	8.14	8.22 pCt.

Uebrigens haben wir auch einen anderen Versuch gemacht, um die erstrebte Condensation hervorzurufen. Wir haben nämlich das Amidobenzylanilin mit Acetylchlorid in berechneter Menge behandelt. Als diese Körper mit einander gemischt wurden, wurde schon in der Kälte ein fast farbloses, zähflüssiges Oel gebildet. Dieses Oel erwärmten wir eine Zeit mit Chlorwasserstoffsäure. Aus der Lösung schied sich nach einiger Zeit ein Hydrochlorat in schönen Prismen ab. Bei der Neutralisation mit Kalilauge fiel ein farbloses Oel aus, das bald krystallinisch erstarrte. Es war aber mit dem Ausgangsmaterial identisch.

Upsala. Universitätslaboratorium, im Mai 1890.

---

344. Georg Noah: Ueber Derivate des Diäthylsulfoharnstoffs

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXXXIII.]

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

Durch Einwirkung von Jodalkylen auf Diphenylsulfoharnstoff hat Will[1]) jodwasserstoffsaure Salze von Basen erhalten, in welchen die Alkylgruppe an Schwefel gebunden ist. Später sind von Will und Bielschowsky[2]) ähnliche Versuche mit demselben Erfolge in der Tolylreihe angestellt worden, und Reimarus[3]) hat bewiesen, dass die Einwirkung der Jodalkyle auf Dibenzylsulfoharnstoff in analoger Weise verläuft.

Da derartige Versuche bisher nur in der aromatischen Reihe angestellt worden sind, so habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. W. von Hofmann Untersuchungen in der aliphatischen Reihe und zwar mit Diäthylsulfoharnstoff angestellt. Die Ergebnisse derselben sind folgende:

Methyljodid und Diäthylsulfoharnstoff.

12 g Methyljodid werden mit 10 g Diäthylsulfoharnstoff zusammengebracht; es tritt alsbald eine lebhafte Reaction ein, wonach eine hellgelbe Flüssigkeit entsteht. Nach ca. 15—20 Minuten erstarrt

[1]) Will, Diese Berichte XIV, 1485; XV, 338.
[2]) Will und Bielschowsky, Diese Berichte XV, 1309.
[3]) Reimarus, Diese Berichte XIX, 2348.

das Liquidum zu einer schön krystallisirten Materie. Versuche, das Reactionsproduct durch Krystallisation zu reinigen, scheiterten an der allzu grossen Leichtlöslichkeit in allen Lösungsmitteln. Daher wurde das entstandene jodwasserstoffsaure Salz, $CS(NHC_2H_5)_2 . CH_3J$, direct analysirt. Die Jodbestimmung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab folgendes Resultat.

Ber. für $C_6H_{15}N_2SJ$		Gefunden
J	46.35	45.89 pCt.

Löst man das Salz in Wasser und fügt Natronlauge hinzu, so scheidet sich die freie Base als hellgelbes, stark alkalisches, unangenehm riechendes Oel ab, welches in einer Kältemischung erstarrt. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die Analyse des Pikrates der Base lässt erkennen, dass Diäthylmethylsulfoharnstoff entstanden ist.

Das Pikrat, $C_6H_{14}N_2S . C_6H_2(NO_2)_3OH$, hat aus Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt 116°.

Ber. für $C_{12}H_{17}N_5SO_7$		Gefunden I.	II.	III.	
C	38.40	38.74	—	—	pCt.
H	4.53	5.06	—	—	»
N	18.67	—	18.43	—	»
S	8.53	—	—	8.51	»

Das Platinsalz, $(C_6H_{14}N_2S)_2H_2PtCl_6$, krystallisirt in Blättchen. Platinbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes:

Ber. für $C_{12}H_{30}N_4S_2 . PtCl_6$		Gefunden
Pt	27.72	27.81 pCt.

Einwirkung von Ammoniak auf Diäthylmethylsulfoharnstoff.

Die Methylbase wird mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak mehrere Stunden bei 100° im Rohr erhitzt. Das Reactionsproduct riecht nach Mercaptan, von welchem es durch Erhitzen auf dem Wasserbade befreit wird. Es bleibt ein hellgelbes Oel zurück, welches in Alkohol und Aether löslich ist, keinen Schwefel mehr enthält und begierig Kohlensäure anzieht. Wie die Analyse ergiebt, ist Diäthylguanidin entstanden und die Reaction demnach folgendermaassen verlaufen:

$$C_2H_5N:C\begin{cases}S.CH_3\\NHC_2H_5\end{cases} + NH_3 = NH:C\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_2H_5\end{cases} + CH_3SH.$$

Das Pikrat, $C_5N_3H_{13} . C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet nach dem Umkrystallisiren aus Wasser lange Nadeln, welche über Schwefelsäure getrocknet den Schmelzpunkt 141° haben.

Ber. für $C_{11}H_{18}N_5O_7$		Gefunden I.	II.
C	38.37	38.44	— pCt.
H	4.65	4.59	— »
N	24.42	—	24.31 »

Aetyljodid und Diäthylsulfoharnstoff.

Aethyljodid wirkt dem Methyljodid analog, wenn man die Substanzen im Rohr auf 100° erwärmt, wobei sich jodwasserstoffsaurer Triäthylsulfoharnstoff bildet. Das Jodid zerfliesst an der Luft, ist in Alkohol und Aether löslich und giebt auf Zusatz von Alkali die freie Base. Das Pikrat, $C_7H_{16}N_2S.C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in Rhomben und schmilzt bei 72°.

Ber. für $C_{13}H_{19}N_5SO_7$		Gefunden I.	II.
C	40.10	40.46	— pCt.
H	4.88	5.02	— »
N	18.00	—	17.93 »

Das Platinsalz, $(C_7H_{16}N_2S)_2H_2PtCl_6$, ist krystallinisch.

Ber. für $C_{14}H_{34}N_4S_2PtCl_6$		Gefunden I.	II.
C	23.03	22.84	— pCt.
H	4.66	4.72	— »
Pt	26.66	—	26.60 »

Durch Einwirkung von Propyljodid auf Diäthylsulfoharnstoff entsteht Diäthylpropylthioharnstoff. Das Pikrat krystallisirt in rhombischen Tafeln und schmilzt bei 65—66°.

Ber. für $C_{14}H_{21}N_5SO_7$		Gefunden
C	41.68	41.26 pCt.
H	5.21	5.98 »

Analog zusammengesetzte Körper erhält man durch Einwirkung von Amyljodid, Allyljodid und Benzylchlorid auf Diäthylsulfoharnstoff, und zwar: Diäthylamylsulfoharnstoff, Diäthylallylsulfoharnstoff und Diäthylbenzylsulfoharnstoff. Die freie Base des ersteren ist ein gelbes Oel.

Ber. für $C_{10}H_{21}N_2S$		Gefunden I.	II.
C	59.40	59.38	— pCt.
H	10.39	11.07	— »
S	15.84	—	15.96 »

Die Base des zweiten Salzes ist ebenfalls ein Oel.

Ber. für $C_8H_{16}N_2S$		Gefunden I.	II.
C	55.81	55.71	— pCt.
H	9.30	9.71	— »
N	16.28	—	15.81 »

Das salzsaure Salz des Diäthylbenzylsulfoharnstoffs krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 73—75°.

	Ber. für $C_{12}H_{19}N_2SCl$	Gefunden I.	II.	
C	55.71	55.62	—	pCt.
H	7.35	7.51	—	»
N	10.83	—	10.66	»

Aethylenbromid und Diäthylsulfoharnstoff.

Die Beobachtungen Will's[1]), nach welchen Aethylenbromid auf Thioharnstoffe unter Austritt von 2 Molekülen Bromwasserstoff einwirkt, veranlassten mich, den Diäthylsulfoharnstoff der analogen Behandlung zu unterwerfen. Ich verfuhr folgendermassen: 10 g Harnstoff werden in einem Kölbchen, welches mit einem Luftkühlrohr versehen ist, mit 80 g Aethylenbromid zu gelindem Sieden erhitzt. Der Harnstoff löst sich sehr bald zu einer klaren Flüssigkeit auf. Aber schon nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit dunkler, und es beginnt eine sehr lebhafte Entwickelung von Bromwasserstoff. Nach 5—6 Stunden ist letztere ziemlich beendet, die Flüssigkeit ist schwarz geworden und hat sehr geringe Mengen eines pulverigen Körpers abgeschieden. Nachdem der Kolbeninhalt erkaltet ist, bläst man das unverändert gebliebene Aethylenbromid mit Wasserdampf ab und filtrirt die Flüssigkeit von geringen Mengen Harz ab. Diese wird mit Natronlauge übersättigt, worauf sich ein gelbliches Oel abscheidet, welches mit Wasserdampf flüchtig ist. Das Oel ist in Säuren leicht löslich und destillirt unzersetzt bei 224° bei einem Barometerstande von 748 mm. Es löst sich in Wasser wenig, dagegen leicht in Alkohol und Aether.

Durchschnittlich erhielt ich eine Ausbeute von 36 pCt. der theoretischen Menge. Wie die Analyse ergiebt, ist Diäthyläthylen-pseudothioharnstoff, $\begin{array}{l} CH_2.S \\ | \\ CH_2N(C_2H_5) \end{array}\!\!>\!C:NC_2H_5$, entstanden.

	Ber. für $C_7H_{14}N_2S$	Gefunden I.	II.	III.	
C	53.16	52.83	—	—	pCt.
H	8.86	8.98	—	—	»
N	17.73	—	17.66	—	»
S	20.25	—	—	20.37	»

Aus dem Verhalten der Substanz bei der Oxydation ergiebt sich, dass dem neuen Körper die obige Constitutionsformel zukommt.

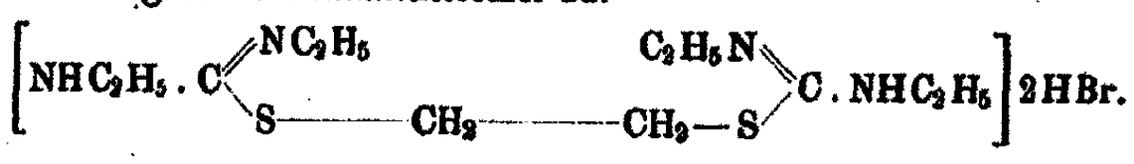
Die Oxydation des Körpers geschieht am zweckmässigsten durch Einleiten von Chlor in die salzsaure, stark verdünnte Lösung der Base. Diese wird auf dem Wasserbade eingeengt und der restirende dicke

[1]) Diese Berichte XIV, 1489.

Syrup durch concentrirte Salzsäure im Rohr bei 150° gespalten. Man erhält alsdann als Spaltungsproducte: Aethylamin, Kohlensäure und Aethyltaurin, welches den von James[1]) angegebenen Schmelzpunkt von 147° zeigte.

Steigert man bei der Einwirkung des Aethylenbromids auf den Harnstoff die Temperatur nicht über 100°, so resultirt ein Körper, der auf 2 Moleküle Harnstoff nur 1 Molekül Aethylenbromid enthält. Der Versuch wird folgendermassen angestellt: 5 g Harnstoff werden mit 40 g Aethylenbromid in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt. Der Harnstoff löst sich bald klar auf und nach kurzer Zeit sind zwei deutliche Oelschichten bemerkbar.

Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einer weissen Materie. Diese löst sich in Wasser und heissem Alkohol leicht auf, dagegen in Benzol und Ligroïn nicht. Der Körper lässt sich schwer umkrystallisiren; man kann ihn indessen rein erhalten, wenn eine Lösung desselben in absolutem Alkohol mit absolutem Aether versetzt wird. Es entstehen dann farblose, seidenglänzende Nadeln, die bei 184° schmelzen. Aus der wässrigen Lösung scheidet Natronlauge die freie Base als gelbes Oel ab. Wie die nachstehende Analyse und die Zersetzung des Körpers beweist, kommt dem neuen bromwasserstoffsauren Salze folgende Constitutionsformel zu:



	Ber. für $C_{12}H_{28}N_4S_2Br_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	31.86	31.65	— pCt.
H	6.19	6.34	— »
N	12.39	—	12.53 »

Um den Körper zu zersetzen, wird derselbe mit Wasser und Kalilauge gekocht, alsdann mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat enthält Aethylenmercaptan. Dieses wurde mittelst Bleinitrat in Aethylenbleimercaptid verwandelt. Eine Bleibestimmung ergab folgende Zahl.

	Ber. für $C_2H_4S_2Pb$	Gefunden
Pb	69.23	68.91 pCt.

Trimethylenbromid und Diäthylsulfoharnstoff.

Die Einwirkung verläuft in derselben Weise wie beim Aethylenbromid. Man erhält nämlich beim Erhitzen über freiem Feuer Diäthyltrimethylenpseudosulfoharnstoff.

---

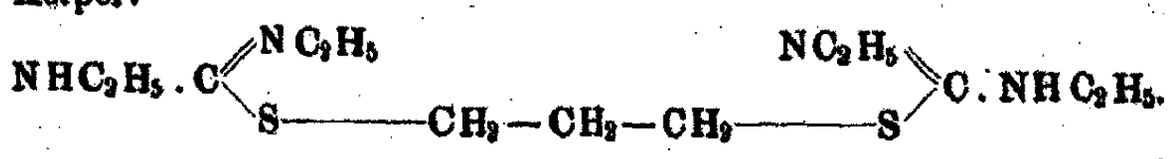
[1]) James, Journ. für prakt. Chem. 31, 414.

	Ber. für $C_8H_{16}N_2S$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	55.82	55.61	—	pCt.
H	9.30	9.39	—	»
N	16.28	—	16.21	»

Das Platinsalz, $(C_8H_{16}N_2S)_2H_2PtCl_6$, ist krystallinisch, schmilzt bei 119° unter Zersetzung.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.15	25.99 pCt.

Dagegen beim Erwärmen auf dem Wasserbade erhält man den Körper:



	Ber. für $C_{13}H_{18}N_4S_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Gefunden IV.	
C	51.31	51.34	51.72	—	—	pCt.
H	9.21	9.42	9.47	—	—	»
N	18.42	—	—	18.02	17.98	»

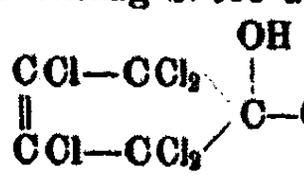
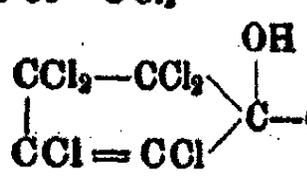
---

345. Th. Zincke und Fr. Küster: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Brenzcatechin und *o*-Amidophenol [1]). IV.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

Verhalten der $\gamma:\gamma$-Säure bei der Oxydation.

Wie in der Einleitung S. 813 hervorgehoben worden ist, verhält sich die $\gamma:\gamma$-Säure  bei der Oxydation ebenso wie die $\beta:\gamma$-Säure  , aus welcher sie durch Erhitzen hervorgegangen ist; es entsteht eine mit dem früher beschrie-

---

[1]) Fortsetzung von S. 831.

benen Keton isomere Verbindung, C_5Cl_6O, welche wir durch die Formel $\begin{matrix} CCl-CCl_2 \\ \| \\ CCl-CCl_2 \end{matrix}\!\!>CO$ ausgedrückt haben.

Es ist aber nicht gleichgültig, welches Oxydationsmittel angewendet wird; benutzt man Chromsäure und verfährt genau so wie bei der Oxydation der $\beta:\gamma$-Säure, so stellen sich bemerkenswerthe Unterschiede heraus; während die $\beta:\gamma$-Säure so zu sagen glatt in das $\beta:\gamma$-Keton C_5Cl_6O übergeht und Nebenproducte in irgend erheblicher Menge nicht entstehen, bildet sich bei der Oxydation der $\gamma:\gamma$-Säure neben dem $\gamma:\gamma$-Keton C_5Cl_6O eine Verbindung $C_{10}Cl_{10}O_3H_2$, deren Menge unter Umständen nahezu die Hälfte des Oxydationsproductes ausmacht. Dadurch, dass man bei der Oxydation das Wasser ausschliesst, lässt sich die Menge derselben herabdrücken, doch steigt die Ausbeute an Keton nicht immer in entsprechender Weise.

Wendet man aber Halogen — Chlor oder Brom — zur Oxydation an, oder noch besser unterchlorigsaures oder unterbromigsaures Natron, so verläuft dieselbe bedeutend glatter, die Verbindung $C_{10}Cl_{10}O_3H_2$ tritt nicht auf und die Reaction vollzieht sich im Wesentlichen nach der Gleichung:

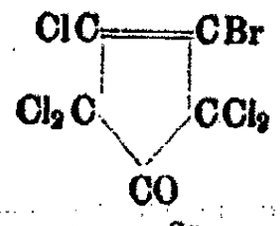
$$C_5Cl_6OHCOOH + O = C_5Cl_6O + CO_2 + H_2O$$

bei Anwendung von Brom und von unterbromigsaurem Natron bildet sich indessen nicht das Keton C_5Cl_6O, sondern ein Keton C_5Cl_5BrO, bei der Oxydation wird ein Chloratom durch ein Bromatom ersetzt.

Zum Vergleich haben wir auch die $\beta:\gamma$-Säure einer Oxydation mit Brom und mit unterbromigsaurem Natron unterworfen, um zu einem $\beta:\gamma$-Keton C_5Cl_5BrO zu gelangen, ein solches entsteht aber merkwürdiger Weise in grösseren Mengen nicht, man erhält als Hauptproduct vielmehr dasselbe Keton, welches aus der $\gamma:\gamma$-Säure sich bildet.

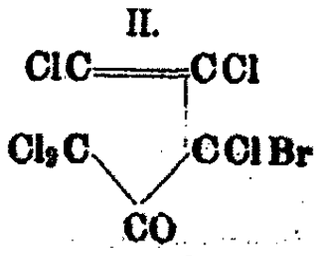
Anfangs dachten wir, dass wir es hier nicht mit identischen, sondern mit zwei sehr ähnlichen, der $\gamma:\gamma$-Reihe angehörenden Ketonen zu thun hätten, deren Isomerie durch eine verschiedene Stellung des Bromatoms leicht zu erklären gewesen wäre:

I.



aus $\gamma:\gamma$-Säure

II.



aus $\beta:\gamma$-Säure.

Ganz genaue Versuche haben aber die Identität der Ketone C_5Cl_5BrO aus den beiden isomeren Oxysäuren ausser Frage gestellt, und werden beide Ketone wohl der Formel I entsprechen.

Sicher festgestellt ist diese Formel allerdings noch nicht, aber wenn man bei der Oxydation der $\gamma:\gamma$-Säure nicht ein einfaches Verdrängen von 1 Atom Chlor durch 1 Atom Brom oder eine ganz complicirte Reaction annehmen will, so ist keine andere Formel wahrscheinlich. Die Reaction wird so verlaufen, dass vor der Oxydation Addition von 2 Atomen Brom oder von $HBrO$ und Austritt von Bromchlor oder von $HClO$ stattfindet und dann erst die Oxydation eintritt. Eine nachherige Addition ist sehr unwahrscheinlich, da das fertige $\gamma:\gamma$-Keton C_5Cl_6O in keiner Weise in das Keton C_5Cl_5BrO umgewandelt werden konnte. Erwähnt muss aber werden, dass eine Säure $C_5Cl_5BrOHCOOH$ nicht dargestellt werden konnte; als die $\gamma:\gamma$-Säure, welche mit Brom und Wasser sofort das Keton C_5Cl_5BrO giebt, mit trockenem Brom erhitzt wurde, trat keine Veränderung ein, die Säure nahm kein Brom auf.

Wie es aber kommt, dass die $\beta:\gamma$-Säure dasselbe Keton C_5Cl_5BrO liefert wie die $\gamma:\gamma$-Säure, ist weniger leicht zu sagen, bei einem gleichen Verlauf beider Reactionen hätte das Keton II entstehen müssen, also eine isomere Verbindung, während thatsächlich eine identische sich bildet.

Höchst wahrscheinlich findet bei der $\beta:\gamma$-Säure vor der Oxydation eine Umwandlung in die $\gamma:\gamma$-Säure statt, welche, wie wir schon gezeigt haben (diese Berichte XXIII, S. 831), beim Erhitzen mit Brom leicht eintritt, also auch bei Gegenwart von Wasser nicht ausbleiben wird. Für eine solche Umwandlung spricht auch der Umstand, dass nur bei Anwendung von kleinen Mengen Säure und viel Brom eine gute Ausbeute an $\gamma:\gamma$-Keton erzielt wurde. Hier geht die Umwandlung weit genug, ehe Oxydation eintritt, während bei grösseren Mengen ein Theil der $\beta:\gamma$-Säure unverändert bleibt und der Oxydation unterliegt, wobei im Wesentlichen das Keton C_5Cl_6O entsteht.

In derselben Weise wird man dann auch das Auftreten des $\gamma:\gamma$-Ketons bei der Oxydation der $\beta:\gamma$-Säure mit unterbromigsaurem Natron erklären müssen, da eine andere Deutung nicht möglich ist, wenn das Keton der Formel I entspricht.

Vielleicht ergiebt die Fortsetzung unserer Untersuchung Anhaltspunkte bezüglich der Stellung des Broms, und werden wir dann auf diesen Punkt zurückkommen.

Durch Oxydation mit Chlor haben wir aus der $\beta:\gamma$-Säure kein $\gamma:\gamma$-Keton darstellen können, die erhaltene Verbindung war identisch mit der durch Chromsäure erhaltenen, bereits in unserer ersten Mittheilung beschriebenen. Kleinere Mengen des zweiten Ketons können indessen immerhin entstanden sein, nachweisen liessen sich dieselben nicht.

Im Folgenden beschreiben wir zunächst die verschiedenen Oxydationsmethoden, dann die beiden Ketone C_5Cl_6O und C_5Cl_5BrO, und lassen vorläufig das Oxydationsproduct $C_{10}Cl_{10}O_3H_2$ unberücksichtigt.

Oxydation der γ:γ-Säure mit Chromsäure.

Man löst die γ:γ-Oxysäure in etwa der zehnfachen Menge Eisessig, erwärmt auf dem Wasserbade und fügt nach und nach einen kleinen Ueberschuss von Chromsäure in zehnprocentiger wässriger Lösung und zuletzt auch etwas concentrirte Salzsäure ($^1/_{10}$ der angewandten Essigsäure) zu, die Oxydation verläuft ziemlich rasch und ist beendet, wenn keine Kohlensäureentwicklung mehr wahrzunehmen ist; um Verlust an Keton zu vermeiden, muss der Kolben mit einem Kühlrohre versehen sein. Die heisse Flüssigkeit wird dann mit dem gleichen Volum Wasser versetzt und erkalten gelassen, wobei sich das Oxydationsproduct als rasch erstarrendes Oel absetzt, welches gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird; man erhält etwa 70—75 pCt. der angewandten Säure an Oxydationsproduct.

Zur Trennung der entstandenen beiden Verbindungen C_5Cl_6O und $C_{10}Cl_{10}O_3H_2$ eignet sich am besten Benzin, welches man vorher mit Schwefelsäure schüttelt und im Wasserbade überdestillirt. Das Keton C_5Cl_6O löst sich ziemlich leicht auf, während die Verbindung $C_{10}Cl_{10}H_3O_2$ nur wenig in Benzin löslich ist und durch Umkrystallisiren aus Aetherbenzin leicht gereinigt werden kann. Man zieht das Oxydationsproduct einige Mal mit Benzin aus und lässt die Lösung verdunsten. Die zuerst anschiessenden Krystalle sind in der Regel rein, die späteren Anschüsse können durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden; zuletzt bleibt eine syrupöse Lauge, welche am besten der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wird, das Keton geht leicht über, während die Verunreinigungen zum grössten Theil zurückbleiben.

Oxydation der γ:γ-Säure mit Chlor und mit unterchlorigsaurem Natron.

Die Oxydation mit Chlorgas gelingt in wässriger Lösung sehr gut, ist aber wegen der grossen Menge von Wasser, welche nothwendig ist, für die Darstellung grösserer Mengen des Ketons nicht geeignet; man wendet dann am besten unterchlorigsaures Natron an.

Zur Oxydation mit Chlor löst man die Säure mit kaltem Wasser, leitet Chlor ein und erwärmt die mit Chlor gesättigte Flüssigkeit langsam im Wasserbad, während weiter Chlor eingeleitet wird. Nach einiger Zeit tritt milchige Trübung ein, man erhitzt noch etwas und lässt dann erkalten, wobei sich eine krystallinische Masse absetzt, welche abfiltrirt, getrocknet und aus Benzin umkrystallisirt wird.

Man erhält die grossen charakteristischen Krystalle des Ketons, denen wenige Nadeln einer in Soda unlöslichen bei 173° schmelzenden Substanz beigemengt zu sein pflegen. Die Ausbeute ist nahezu die berechnete.

Ein weniger gutes Resultat wurde erhalten, als 10 Theile der Säure in 30 Theile Eisessig gelöst und nach Zusatz von 100 Theilen Wasser in ähnlicher Weise der Einwirkung von Chlor unterworfen wurden, beim Erkalten der milchigen Flüssigkeit schied sich ein Oel ab, welches beim Stehen Krystalle absetzte, die nach dem Abpressen leicht gereinigt werden konnten, die Menge derselben betrug 6 Theile. Das gleichzeitig entstandene Oel war gegen Alkali indifferent, enthielt also nicht das früher beschriebene bei 31° schmelzende $\beta:\gamma$-Keton.

Die Oxydation mit unterchlorigsaurem Natron geht auch nicht ohne Bildung von öligen Nebenproducten ab, welche kleine Mengen des ersten Ketons enthalten, aber die Ausbeute ist eine gute und die Reinigung leicht.

Die $\gamma:\gamma$-Säure wird in Mengen von 20—30 g in einer Kochflasche in der dreifachen Menge Eisessig in der Wärme gelöst und dann etwas mehr als die berechnete Menge von unterchlorigsaurem Natron zugefügt, welches man durch Sättigen von 10 procentiger Natronlauge mit Chlor darstellt. Die Mischung wird, nachdem das Gefäss mit einem Kühler versehen, auf ein kochendes Wasserbad gebracht, wo nach kurzer Zeit eine heftige aber rasch verlaufende Reaction eintritt; man erhitzt noch $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde, lässt dann erkalten, saugt die ausgeschiedene Krystallmasse gut ab oder presst zwischen Papier aus und krystallisirt aus Benzin um.

Oxydation der $\gamma:\gamma$-Säure mit Brom und mit unterbromigsaurem Natron.

Die Oxydation mit Brom in wässriger Lösung verläuft, wenn kleinere Mengen von Säure und ein grosser Ueberschuss von Brom angewendet werden, ganz glatt; man kann die Reaction durch die Gleichung:

$$C_5Cl_6OHCOOH + Br_2 = C_5Cl_5BrO + CO_2 + HCl + HBr$$

ausdrücken; aus 2 g Säure wurden 2 g Keton gewonnen.

Bei Anwendung grösserer Mengen von Säure bleibt in der Regel ein Theil der Säure unverändert, was aber die Brauchbarkeit der Methode nicht beeinträchtigt, da sich Säure und Keton leicht trennen lassen.

Man arbeitet am besten mit 10—15 g Säure, übergiesst dieselbe mit der 25—30 fachen Menge Wasser, setzt 20 g nicht rauchende Bromwasserstoffsäure und 25—30 g Brom hinzu und erhitzt nun auf freiem Feuer bis keine Einwirkung — Entwicklung von Kohlensäure — mehr bemerkbar ist. Um ein allzu rasches Verdampfen des

Broms zu verhindern und um den Ueberschuss desselben wieder zu gewinnen, wird der Kolben mit einem langen weiten Rohr versehen, welches knieförmig gebogen ist und in einen abwärts gerichteten Kühler endigt.

Ist die Einwirkung beendet und der grösste Theil des Broms verdampft, so lässt man erkalten, filtrirt den ausgeschiedenen Krystallbrei ab und verwendet die bromwasserstoffhaltige wässrige Flüssigkeit zu einer neuen Oxydation. In dieser Weise wird fortgefahren, bis alle Säure oxydirt ist oder durch zu starke Ansammlung von Halogenwasserstoff die Oxydation anfängt, träge zu verlaufen.

Das gesammelte und über Schwefelsäure getrocknete Oxydationsproduct — 90 bis 92 pCt. der angewandten Säure — wird mit kaltem Benzin ausgezogen, worin die Säure nur sehr wenig löslich ist. Die zurückbleibende Säure ist ganz rein und kann beliebig verwendet werden. Die Benzinlösung lässt man verdampfen, wobei sich das Keton in grossen, schön ausgebildeten Krystallen abscheidet, welche, wenn nöthig, nochmals umkrystallisirt werden. Die letzten öligen Producte, welche keine Krystalle mehr absetzen, destillirt man am besten mit Wasserdampf, um harzige und schmierige Substanzen zu entfernen, presst das Uebergegangene, meist ölige Beimengungen Enthaltende gut aus und krystallisirt aus Benzin um.

Bedeutend bequemer ist die Oxydation mit unterbromigsaurem Natron, man kann hier grössere Mengen von Säure anwenden und wird durch Bromdämpfe nicht belästigt. Das Verfahren ist dasselbe wie bei Anwendung des unterchlorigsauren Natrons. Man löst die Säure — 30 bis 50 g — in der dreifachen Menge heissen Eisessig, setzt etwas mehr als die berechnete Menge von Brom in Natronlauge von 10 pCt. gelöst hinzu und erhitzt nun sofort am umgekehrten Kühler auf dem Wasserbade. Die nach dem Erkalten abgeschiedene Krystallmasse enthält meistens keine öligen Beimengungen, ist es der Fall, so saugt man ab oder presst aus und krystallisirt erst dann aus Benzin um. Die letztere Operation kann, wenn das Keton weiter verarbeitet werden soll, in der Regel unterbleiben. Man erhält meistens ebensoviel Keton als Säure angewendet worden ist.

Oxydation der $\beta:\gamma$-Säure mit Brom und mit unterbromigsaurem Natron.

Wie schon hervorgehoben wurde, giebt die $\beta:\gamma$-Säure (Schmp. 111°) bei der Oxydation mit Chlor das zugehörige Keton von 31° Schmelzpunkt. Die Oxydation wurde in der Weise vorgenommen, dass die Säure in Natriumacetat gelöst und in die Lösung anfangs in der Kälte, später unter Erwärmen Chlor eingeleitet wurde. Es scheidet sich dann ein Oel ab, welches im Vacuum sofort den Siedepunkt des bei 31° schmelzenden Ketons zeigte. Danach verläuft die

Oxydation ebenso wie mit Chromsäure, das zweite Keton, welches aus der $\gamma:\gamma$-Säure erhalten worden ist, bildet sich unter diesen Verhältnissen nicht oder doch nur in sehr geringer, nicht wahrnehmbarer Menge.

Anders ist es, wenn die $\beta:\gamma$-Säure mit Brom oder mit unterbromigsaurem Natron oxydirt wird, als Hauptproduct entsteht das der $\gamma:\gamma$-Säure entsprechende Keton C_5Cl_5BrO, dessen Darstellung aus der letzteren Säure eben beschrieben wurde; die Bildung eines $\beta:\gamma$-Ketons (C_5Cl_6O oder C_5Cl_5BrO) tritt vollständig in den Hintergrund, wenn sie auch niemals ganz ausbleiben dürfte.

Es ist indessen nicht leicht, die Oxydation der $\beta:\gamma$-Säure so zu leiten, dass die Ausbeute an Keton C_5Cl_5BrO einigermaassen der gleichkommt, welche sich ohne Schwierigkeit aus der isomeren Säure gewinnen lässt. Es ist dies insofern wichtig, als man andernfalls die Reinigung und die Umlagerung der $\beta:\gamma$-Säure ganz unterlassen, ja direct von dem Diketon $C_6Cl_6O_2$ aus *o*-Amidophenol zu dem Keton C_5Cl_5BrO kommen könnte, wodurch die schwer zu behandelnde Säure $C_4Cl_4BrCOOH$ resp. deren Reductionsproduct[1]) viel leichter zugänglich werden würden.

Am glattesten erreicht man die Oxydation in zugeschmolzenen Röhren und bei Anwendung von viel Brom, auf 2 g Säure haben wir 10 g Wasser und 10 g Brom genommen und 1—1½ Stunde im Wasserbad erhitzt. Die Ausbeute an abgepresstem Keton betrug dann 1.7 g, ölige Producte waren nur in geringer Menge entstanden.

Lässt man die Oxydation in offenen Gefässen und unter denselben Verhältnissen vor sich gehen, wie bei der $\gamma:\gamma$-Oxysäure, so sind die Resultate weniger günstig; es entsteht ziemlich viel öliges Product, auch bleibt wohl ein Theil der Säure unverändert. Das Oel enthielt $\beta:\gamma$-Keton; nach seinem Verhalten gegen Alkali zu schliessen sowohl C_5Cl_6O, als auch C_5BrCl_5O.

Nicht ganz ungünstig, aber doch ungleichmässig waren die Resultate als direct von dem Hexachlordiketo-*R*-hexen $C_6Cl_6O_2$ ausgegangen und dasselbe nach dem Lösen in Sodalösung und Ansäuern der Lösung mit Essigsäure mit Brom oxydirt wurde. Aus 30 g des Diketons erhielten wir, als in angegebener Weise mit 30 g Brom auf dem Wasserbade oxydirt wurde, eine krystallinische Masse, welche nach dem Abpressen bei 101° schmolz und 22 g betrug. Die öligen Producte, im Wesentlichen aus $\beta:\gamma$-Keton bestehend, enthielten etwas Pentachlorpentolsäure, C_4Cl_5COOH, welche durch Spaltung von $\beta:\gamma$-Keton entstanden sein muss.

---

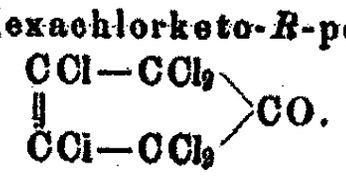
[1]) Das Reductionsproduct dieser Säure ist natürlich identisch mit dem aus der Säure C_4Cl_5COOH (vergl. die Einleitung S. 821).

Weniger Brom darf bei dieser Oxydation nicht angewendet werden, da sonst in ziemlicher Menge der gelbe chinonartige Körper entsteht.

Oxydirt man die Sodalösung des Diketoderivats $C_6Cl_8O_2$ direct mit Brom, ohne mit Essigsäure anzusäuern, so entsteht jedenfalls nur wenig $\gamma:\gamma$-Keton; das sich ausscheidende Oel setzte keine Krystalle ab und gab mit Alkali in reichlicher Menge die bei 127° schmelzende Säure C_4Cl_5COOH.

Die Anwendung von unterbromigsaurem Natron als Oxydationsmittel ist natürlich auch hier bequemer als die des freien Broms, aber die Resultate sind nicht besser und fallen bei anscheinend gleichen Bedingungen oft verschieden aus. Wir halten es deshalb vorläufig für zweckmässiger und sicherer, zur Gewinnung des Ketons C_5Cl_5BrO von der umgelagerten Säure ($\gamma:\gamma$) auszugehen.

$\gamma:\gamma$-Hexachlorketo-*R*-penten,



Diese Verbindung bildet klare, farblose, monokline Krystalle, welche eine ansehnliche Grösse erreichen können und häufig einen rhombischen Habitus zeigen. Frisch krystallisirt sind die Flächen glänzend und spiegeln gut, beim Liegen der Krystalle an der Luft werden sie in kurzer Zeit trübe, was auf der grossen Flüchtigkeit der Substanz beruht, dieselbe verdampft bei gewöhnlicher Temperatur in bemerkbarer Menge. Dementsprechend sublimirt das Keton leicht, das Sublimat besteht aus kleinen an einander gereihten Täfelchen; mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Der Schmelzpunkt liegt bei 92°, also 62° höher als der des isomeren, früher beschriebenen Ketons; mit dem letzteren theilt es den charakteristischen, an Chlorpikrin und Campher erinnernden Geruch, derselbe ist hier aber weniger durchdringend. Wie das isomere Keton lässt es sich unzersetzt destilliren, der Siedepunkt liegt bei 740.5 mm Druck bei 235.5°, bei 75 mm Druck bei 148°, während das isomere Keton unter denselben Bedingungen bei 250.5—251° resp. 162—163° kocht (Thermometer im Dampf); eine Umwandlung der Ketone findet beim einfachen Kochen nicht oder doch nur sehr langsam statt, dieselbe tritt rascher beim Erhitzen auf 300° ein. In Benzol und Chloroform ist das Keton sehr leicht löslich, in Aetherdampf zerfliesst es; auch aus Eisessig und aus Alkohol kann es leicht krystallisirt werden. Kochende concentrirte Salpetersäure löst es ohne Veränderung, beim Erkalten scheidet es sich in feinen, glänzenden Nadeln wieder aus.

I. 0.2976 g lieferten 0.2244 g Kohlensäure und 0.0022 g Wasser.
II. 0.1343 g lieferten 0.3985 g Chlorsilber.

	Ber. für C_5Cl_6O	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	20.78	20.56	—	pCt.
H	—	0.09	—	»
Cl	73.68	—	73.38	»

Mit Hydroxylamin reagirt es weder in alkoholischer, noch in essigsaurer Lösung; Anilin lässt es in essigsaurer Lösung auch beim Kochen unverändert, während in einer Benzollösung bei längerem Stehen in der Kälte sich Einwirkung bemerkbar machte, die entstehenden Verbindungen sind braune, amorphe, zur Untersuchung wenig geeignete Substanzen.

Im Gegensatz hierzu giebt das bei 31° schmelzende Keton mit Anilin sehr leicht eine Verbindung, indem ein Chloratom gegen NHC_6H_5 ausgetauscht wird; wir haben dieselbe schon in unserer ersten Mittheilung[1]) erwähnt.

Ammoniak reagirt mit dem Keton sehr leicht, es entsteht, wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, das Amid der früher beschriebenen Pentachlorpentolsäure, eine Reaction, auf welche wir später zurückkommen.

Von wässerigem, kohlensaurem Alkali wird das Keton in der Kälte nicht angegriffen; löst man es in Alkohol und setzt dann verdünnte Sodalösung hinzu, so scheidet sich das Keton nicht aus, wohl aber nach Zusatz von Salzsäure; bleibt aber die alkalische Flüssigkeit längere Zeit stehen, so findet allmählich Einwirkung statt, und Säuren fällen dann eine harzige Substanz. Wässeriges Kali oder Natronlauge wirken auf das Keton leicht ein, bei gewöhnlicher Temperatur entstehen harzige Säuren, deren Natur uns noch unbekannt ist, bei niederer Temperatur bildet sich in sehr geringer Menge die aus dem bei 31° schmelzenden Keton erhaltene Pentachlorpentolsäure C_5Cl_5COOH, in grosser Menge eine mit dieser isomere Säure, welche sich sehr leicht zersetzt.

Beim Erwärmen mit 10 procentiger Natronlauge geht das Keton rasch und farblos in Lösung, auf Zusatz von Salzsäure krystallisirt nach längerem Stehen eine kleine Menge der Pentachlorpentolsäure aus, während eine zweite, mit Aether ausziehbare, nicht krystallisirende Säure in Lösung bleibt.

Wasser und Alkohol führen in höherer Temperatur keine Spaltung des Ketons herbei, sondern vollständige Verharzung.

Phosphorpentachlorid wirkt in höherer Temperatur ein und verwandelt das Keton in ein Chlorid C_5Cl_8. Chlor oder Brom wirken

[1]) Diese Berichte XXI, 2728.

auf das Keton nicht ein; es gelingt auch nicht, dasselbe in C_5Cl_5BrO überzuführen.

Sehr leicht addirt sich Cyanwasserstoff, noch leichter Cyankalium; in letzterem Falle entsteht das Kaliumsalz des Oxycyanids $C_5Cl_6OH.CN$.

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult ergab:

Substanz	Eisessig	Depression	Molekulargewicht
0.9919 g	114.75 g	0.1167°	288.9
1.0506 g	»	0.1250°	285.7
2.0425 g	»	0.2417°	287.2

Für die Formel C_5Cl_6O berechnet sich das Moleculargewicht = 288.0.

Eine krystallographische Untersuchung der Verbindung, welche Hr. Prof. Hintze durch Hrn. Jander hat ausführen lassen, ergab folgendes:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a:b:c = 0{,}60339:1:0.73795 \qquad \beta = 64^0\,43'.$

Beobachtete Formen:

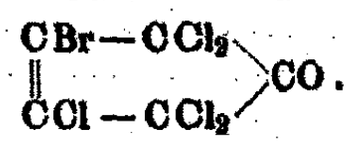
$c = (001)\,o\,P, \quad b = (010)\,\infty\bar{P}\infty, \quad m = (110)\,\infty P, \quad o = (\bar{1}11) + P.$

		Berechnet	Beobachtet
a:c	= (100) (001)	= 64° 43′	—
m:c	= (110) (001)	*	67° 59′
m:m	= (110) ($\bar{1}$10)	*	57° 14′
o:c	= ($\bar{1}$11) (001)	= 69° 42′	69° 38′
o:a	= ($\bar{1}$11) ($\bar{1}$00)	= 54° 41½′	—
m:o	= ($\bar{1}$10) ($\bar{1}$11)	= 42° 19′	42° 15′
m:o	= (110) ($\bar{1}$11)	= 74° 1′	74° 1′
o:o	= ($\bar{1}$11) ($\bar{1}\bar{1}$1)	*	57° 58′

»Die farblosen, durchsichtigen Krystalle sind von sehr verschiedenem Habitus, mit wechselnder Flächenausdehnung ausgebildet.

Eine deutliche Spaltbarkeit war nicht zu beobachten. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Die erste Mittellinie, Axe der grössten Elasticität, steht nahezu senkrecht zur Basis c = (001); ein nach c = (001) tafelförmiger Krystall konnte daher zur Messung des Winkels der optischen Axen in Oel benutzt werden. Es ergab sich für Natriumlicht: $2Ha = 111^0\,31'$.«

γ:γ-Pentachlormonobromketo-R-penten



Wie oben ausgeführt worden ist, kann diese Verbindung sowohl aus der β:γ-Säure als auch aus der γ:γ-Säure dargestellt werden. Die Identität der aus beiden Säuren erhaltenen Ketone ergiebt sich aus dem völlig gleichen Verhalten und der genauen Uebereinstimmung der Krystallform.

Aeusserlich unterscheidet sich das Keton C_5Cl_5BrO in keiner Weise von der entsprechenden Chlorverbindung, die Krystalle zeigen dieselbe Form; sie sind in der Regel aber schärfer ausgebildet und halten sich besser, wohl weil sie nicht so flüchtig sind; der Geruch ist derselbe wie bei der Chlorverbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 102°, also nur 10° höher als bei dem Chlorketon, das specifische Gewicht, durch Schweben bestimmt, betrug bei 15° 2.159.

Die Analysen ergaben:

I. 0.2721 g lieferten 0.1779 g CO_2 und 0.0025 g H_2O;

II. 0.1638 g lieferten 0.4440 g Halogensilber, welche im Chlorstrom 0.0216 g an Gewicht verloren;

III. 0.2061 g lieferten 0.5570 g Halogensilber, welche im Chlorstrom 0.0272 g an Gewicht verloren.

I und II aus γ:γ-Säure, III aus β:γ-Säure gewonnen.

	Berechnet für C_5Cl_5BrO	Gefunden I.	II.	III.	
C	18.00	17.83	—	—	pCt.,
H	0.00	0.10	—	—	»
Cl	53.20	—	53.26	53.02	»
Br	23.99	—	23.81	23.76	»

Die krystallographische Untersuchung der aus den beiden Säuren gewonnenen Ketone verdanken wir ebenfalls Hrn. Jander, welcher in krystallographischer Beziehung vollkommene Identität nachweisen konnte.

Die unter I befindlichen Daten beziehen sich auf Keton aus β:γ-Säure, die unter II auf solches aus γ:γ-Säure.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a:b:c = 0.60930:1:0.75765 \qquad \beta = 64^0\ 57^1/_2{}'$.

Beobachtete Formen:

$c = (001)\,oP$, $b = 010\,\infty\bar{P}\infty$, $m = 110\,\infty P$, $o = \bar{1}11 + P$.

	Berechnet	Beobachtet I.	Beobachtet II.
a : c = (100) (001) =	64° 57½′	—	—
m : c = (110) (001) =	*	68° 15′	68° 23′
m : m = (110) ($\bar{1}$10) =	*	57° 48′	57° 49′
o : c = ($\bar{1}$11) (001) =	70° 15′	70° 15′	70° 15′
o : a = ($\bar{1}$11) (100) =	54° 11′	—	—
o : m = ($\bar{1}$11) ($\bar{1}$10) =	*	41° 30′	41° 29′
o : m = ($\bar{1}$11) (110) =	74° 0′	73° 52′	—
o : o = ($\bar{1}$11) ($\bar{1}\bar{1}$1) =	58° 39′	58° 40′	—

Die farblosen oder weisslichen Krystalle sind oft tafelförmig nach einer Prismenfläche m = (110) ausgebildet, die Basis c = (001) und eine Fläche o = ($\bar{1}\bar{1}$1) in der Regel in gleicher Ausdehnung.

Eine deutliche Spaltbarkeit war nicht zu beobachten. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Durch die Basis c = (001) tritt nur eine optische Axe am Rande des Gesichtsfeldes vorne unten aus. In einer dünnen Platte war im Oel der Austritt der anderen Axe beim Drehen am Axenwinkelapparat nicht zu beobachten, auch nicht einmal die Mitte des Lemniskatensystems.

Zu genauerer Untersuchung waren die Krystalle nicht geeignet.«

Wie sich aus diesen Messungen ergiebt, sind die Krystalle isomorph mit denen der Verbindung C_5Cl_6O.

In chemischer Beziehung ist grosse Uebereinstimmung mit dem Keton C_5Cl_6O vorhanden, doch konnten wir immerhin einige Verschiedenheiten constatiren. Gegen Alkali verhält es sich genau so, wie es oben für das gechlorte Keton angegeben wurde: Im feingepulverten Zustande mit stark abgekühlter Natronlauge übergossen, geht es in das in der Lauge nur wenig lösliche Natronsalz einer Säure: $C_5Cl_4BrCOOH$ über, welche ebenso leicht zersetzlich ist, wie die aus dem Keton C_5Cl_6O (92° Schmelzpunkt) erhaltene Säure; gleichzeitig entsteht auch hier in geringer Menge eine zweite beständige Säure, welche der Analyse zufolge ein Gemisch der früher beschriebenen Pentachlorpentolsäure, C_4Cl_5COOH, (Schmelzpunkt 127°) mit einer Bromchlorpentolsäure, $C_4Cl_4BrCOOH$, sein muss; mit heisser Natronlauge geht es rasch in Lösung, dieselbe opalisirt schwach und giebt mit Salzsäure nach einiger Zeit eine geringe Menge einer Halogenpentolsäure, die Hauptmenge des Zersetzungsproductes ist wie bei dem Chlorketon leicht löslich und kann mit Aether ausgezogen werden.

Ebenso ist das Verhalten gegen kohlensaures Natron genau dasselbe wie das des Chlorketons; eine alkoholische Lösung, welche durch Wasser gefällt wird, lässt sich nach Zusatz von Sodalösung mit Wasser

verdünnen, ohne dass Ausscheidung von Keton stattfindet, erst nach dem Ansäuern mit Salzsäure tritt dieselbe ein.

Auch in Bezug auf das Verhalten gegen Ammoniak findet kein Unterschied statt, das Keton C_5Cl_5BrO geht ebenfalls in ein Säureamid über und zwar der Hauptsache nach in dasselbe Amid, welches aus dem Keton C_5Cl_6O entsteht; bei der Einwirkung von Ammoniak tritt also nicht Salzsäure, sondern Bromwasserstoff aus, was bei der angegebenen Formel durchaus verständlich erscheint.

Dagegen ist die Ueberführung des Bromketons in ein Oxycyanid nicht gelungen, beim Behandeln mit Blausäure blieb es unverändert und durch die Einwirkung von Cyankalium trat eine tiefer greifende Zersetzung ein, wir konnten hierbei nur die Bildung des schon mehrfach erwähnten gelben Körpers beobachten.

Auch die Umwandelung in das Keton der $\beta:\gamma$-Reihe ist nicht gelungen, beim Erhitzen auf die zur Umlagerung nöthige Temperatur trat Zersetzung ein.

Umwandelung der beiden isomeren Ketone C_5Cl_6O in einander.

Wie wir bereits in der Einleitung [1]) hervorgehoben haben, verhalten sich die Ketone anders wie die zugehörigen Oxysäuren; während die $\beta:\gamma$-Säure fast quantitativ in die $\gamma:\gamma$-Säure übergeführt werden kann, lässt sich das $\beta:\gamma$-Keton $\begin{matrix} CCl_2 — CCl_2 \\ | \\ CCl \cdots CCl \end{matrix}\!\!>CO$ nur zum Theil in das $\gamma:\gamma$-Keton $\begin{matrix} CCl — CCl_2 \\ \| \\ CCl — CCl_2 \end{matrix}\!\!>CO$ umwandeln, dafür aber umgekehrt das $\gamma:\gamma$-Keton wieder theilweise in das $\beta:\gamma$-Keton. Arbeitet man unter denselben Bedingungen, so liefern beide Ketone ein Gemisch von annähernd gleicher Zusammensetzung; das bei 92° schmelzende Keton überwiegt in demselben, so dass also die Atomgruppirung $\begin{matrix} CCl — CCl_2 \\ \| \\ CCl — CCl_2 \end{matrix}\!\!>$ als die stabilere erscheint.

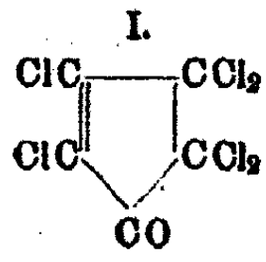
Die Umwandelung tritt bei beiden Ketonen einigermassen rasch erst bei 290—300° ein, es ist zur Vollendung derselben nöthig, sie einige Stunden bei dieser Temperatur zu erhalten. Aus dem gelblichen Oel, welches die Röhren enthalten, scheidet sich beim Stehen in der Regel ein Theil des entstandenen resp. unveränderten, höher schmelzenden Ketons in kleinen Krystallen ab, ist dieses nicht der

[1]) Diese Berichte XXIII, 817.

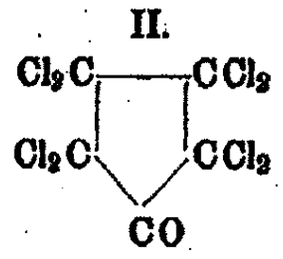
Fall, so setzt man etwas Keton zu, um die Krystallisation einzuleiten; nach dem Auspressen und einmaligen Umkrystallisiren aus Benzin ist es rein. Aus dem abgepressten Oel kann man durch fractionirte Destillation mit Wasserdampf leicht noch einen Theil des bei 92° schmelzenden Ketons gewinnen, nicht aber das niedrig schmelzende Keton in reinem Zustande abscheiden. Um es sicher nachzuweisen, wurde das Oel, welches keine Krystalle mehr absetzte, in alkoholischer Lösung mit Anilin behandelt; sämmtliches $\beta:\gamma$-Keton geht dann in die schon früher beschriebene Anilinverbindung $C_5Cl_5ONHC_6H_5$ über, während sich aus dem noch vorhandenen $\gamma:\gamma$-Keton kein Anilid bildet. Die Menge der entstandenen Anilinverbindung gestattet einen Rückschluss auf die Menge des $\beta:\gamma$-Ketons, welches sich gebildet hat resp. unverändert geblieben ist. Wir schätzen dieselbe auf $^1/_4$—$^1/_5$ des angewandten ursprünglichen Ketons, so dass also beim Erhitzen 20—25 pCt. des hoch schmelzenden Ketons in das niedrig schmelzende und 75—80 pCt. des letzteren in das höher schmelzende übergehen.

Bei bedeutend niedrigerer Temperatur vollzieht sich die Umwandlung des bei 31° schmelzenden Ketons in das höher schmelzende, wenn dasselbe mit Salzsäure und Braunstein im geschmolzenen Rohr einige Stunden auf 120° erhitzt wird. Wir haben diesen Versuch in der Hoffnung angestellt, auf diese Weise durch Addition von 1 Mol. Chlor eine Verbindung C_5Cl_8O zu erhalten. Das Keton nimmt jedoch kein Chlor auf, verwandelt sich aber grösstentheils in das bei 92° schmelzende isomere Keton. Hier kann man die Umlagerung natürlich durch vorübergehende Anlagerung von Chlor erklären:

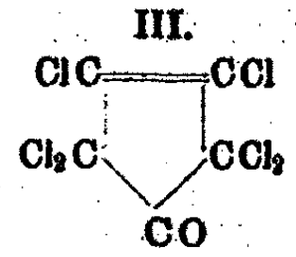
I.



II.



III.



beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr findet keine Veränderung statt.

Die beim Erhitzen der beiden Ketone eintretenden Erscheinungen können mit denen verglichen werden, welche der Eine von uns bei den Hydrobenzoïnchloriden: $C_{14}H_{12}Cl_2$ beobachtet und eingehend beschrieben hat [1]); bei diesen Verbindungen stellt sich ebenfalls ein Gleichgewichtszustand ein, allerdings bei bedeutend niedrigerer Temperatur.

---

[1]) Th. Zincke, Ann. Chem. Pharm. 198, 132.

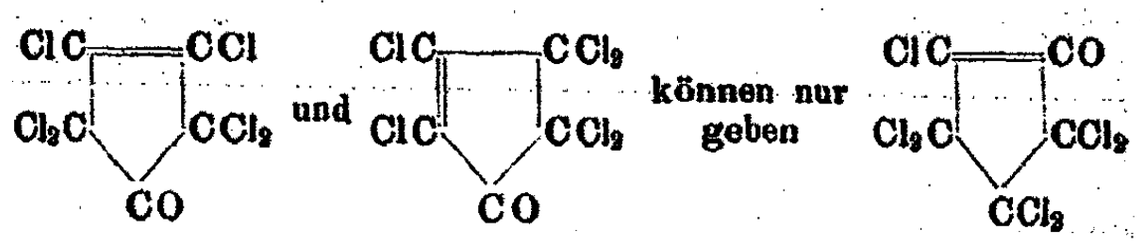
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die beiden Ketone, C_5Cl_6O.

Octochlor-*R*-penten, $\begin{array}{l} CCl_2-CCl_2 \\ \| \qquad\qquad \diagup CCl_2. \\ CCl_2-CCl_2 \end{array}$

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid tritt bei beiden Ketonen erst in hoher Temperatur ein, verläuft aber im Uebrigen ziemlich glatt nach der Gleichung:

$$C_5Cl_6O + PCl_5 = C_5Cl_8 + POCl_3.$$

Aus beiden Ketonen entsteht ein und dasselbe Product, ein Resultat welches jedenfalls für die nahen Beziehungen der beiden Ketone spricht und das auch auf Grund der denselben gegebenen Formeln erwartet werden konnte.



Als definitiv beweisend darf dieser Versuch aber nicht angesehen werden, da die Möglichkeit vorliegt, dass bereits vor der Einwirkung von Phosphorchlorid eine Umlagerung des einen Ketons in das andere stattgefunden hat. Tritt dieselbe auch sonst erst bei höherer Temperatur ein, so konnte doch bei Gegenwart der Phosphorverbindung eine bedeutend niedrigere Temperatur ausreichen.

Um die Einwirkung des Phosphorchlorids sicher zu Ende zu führen, erhitzt man bei Anwendung von 5 g Keton und 6 g Phosphorchlorid acht Stunden auf 250°, giesst dann in Wasser und schüttelt das sich ausscheidende Oel zur Entfernung von etwa unverändert gebliebenem Keton mit etwas Natronlauge, nimmt das Oel mit Aether auf, trocknet mit Chlorcalcium und lässt über Schwefelsäure verdunsten. Der ölige Rückstand wird bei längerem Stehen in niedriger Temperatur in der Regel fest, man presst dann aus, löst in gereinigtem Petroleumäther und lässt bei 0° verdunsten; die sich ausscheidenden Krystalle werden dann nochmals umkrystallisirt.

Wird das Oel beim Stehen nicht krystallinisch, so reinigt man durch Destillation im luftverdünnten Raum (bei 30—50 mm Druck) und fängt das über 150° Uebergehende für sich auf (die Hauptmenge destillirte bei 180°); das so erhaltene farblose Oel erstarrt augenblicklich sobald ein Krystallsplitter der festen Substanz hinzugebracht wird, hat man diesen nicht zur Verfügung, so lässt man das Oel über Schwefelsäure stehen, das Festwerden pflegt dann bald einzutreten.

Das Perchlor-R-penten krystallisirt aus Petroleumäther in farblosen, dicken Prismen; es schmilzt bei 41° und kocht ohne Zersetzung unter gewöhnlichem Druck bei 283°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es leicht löslich.

I. 0.2962 g lieferten 0.1904 g Kohlensäure und 0.0024 g Wasser.
II. 0.2559 g lieferten 0.8566 g Chlorsilber.
III. 0.2993 g lieferten 0.1922 g Kohlensäure und 0.0033 g Wasser.

	Ber. für C_5Cl_8	Gefunden I.	II.	III.	
C	17.46	17.53	—	17.51	pCt.
H	0.00	0.09	—	0.12	»
Cl	82.54	—	82.77	—	»

I und II sind mit Substanz aus dem bei 92° schmelzenden Keton ausgeführt, III mit Substanz aus Keton von 31° Schmelzpunkt.

Das Perchlor-*R*-penten zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus, von Alkali wird es gar nicht, von concentrirter Salpetersäure nur äusserst schwierig angegriffen. Bei der Halogenbestimmung nach Carius mussten wir, um völlige Zersetzung zu erzielen, 7 Stunden auf 320° erhitzen. Bei 280—300° und kürzerer Dauer der Erhitzung blieb die Substanz unverändert; ein Zusatz von chromsaurem Kali brachte keinen Vortheil.

Einwirkung von Cyanwasserstoff auf die Ketone C_5Cl_6O.

Die Darstellung der Cyanwasserstoffverbindungen der Ketone wurde in Angriff genommen, um durch dieselben zu den Oxysäuren, aus welchen die Ketone dargestellt waren, zurückzugelangen. Es schien uns bei den hier vorliegenden verwickelten Verhältnissen durchaus nöthig, keine Reaction unversucht zu lassen, welche die Kenntniss und die gegenseitigen Beziehungen der betreffenden Verbindungen fördern konnte. Der Versuch war namentlich im Hinblick auf die Möglichkeit, dass beim Erhitzen der ursprünglichen Säure eine Oeffnung des fünfgliederigen Ringes stattgefunden haben konnte, von Wichtigkeit. Wie in der Einleitung (S. 815) gezeigt worden ist, wäre dann für das zweite Keton an die Formel: $CCl_2 = CCl - CCl_2 - CCl = CO$ zu denken. Addirt aber ein solches Keton Blausäure, so ist die Bildung eines Ketocyanids: $CCl_2 = CCl - CCl_2 - CClH - CO - CN$ wahrscheinlich, während kein Ketocyanid, sondern nur Oxycyanide entstehen können, wenn den Ketonen die von uns aufgestellten Formeln zukommen.

Der Versuch hat nun ein sehr eigenartiges, für den gedachten Zweck vorläufig nicht brauchbares Resultat ergeben. Das $\beta:\gamma$-Keton $\begin{matrix} CCl_2 - CCl_2 \\ | \\ CCl = CCl \end{matrix} \Big\rangle CO$ war in keiner Weise mit Cyanwasser-

stoff zu combiniren; wir haben anfangs in bekannter Weise in ätherischer Lösung gearbeitet, dann in essigsaurer und zuletzt auch in alkoholischer Lösung unter Anwendung von Cyankalium, ohne auch nur die Andeutung eines Cyanids zu bekommen. Cyankalium wirkt allerdings ein, aber nicht in der gewünschten Weise, es führt einen Theil des Ketons in die Pentachlorpentolsäure, C_4Cl_5COOH, über, verursacht also Spaltung des Ringes.

Ganz anders ist es mit dem $\gamma:\gamma$ Keton $\begin{matrix} CCl-CCl_2 \\ \| \\ CCl-CCl_2 \end{matrix}\!\!>CO$; hier kann die Addition von Blausäure in ätherischer Lösung ohne Schwierigkeiten erreicht werden, viel leichter aber noch die von Cyankalium, man braucht nur eine alkoholische Lösung des Ketons mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Cyankalium zusammenzubringen, um das Kaliumsalz des erwarteten Cyanids zu bekommen.

Die so erhaltene Verbindung betrachten wir als ein Oxycyanid $\begin{matrix} CCl-CCl_2 \\ \| \\ CCl-CCl_2 \end{matrix}\!\!>\overset{\overset{OH}{|}}{C}-CN$, wofür spricht, dass sie Salze bildet und in ein Acetylderivat übergeführt werden kann. Sie zeigt eigenartige Eigenschaften, einerseits ist sie leicht zersetzbar, so namentlich bei Gegenwart von Wasser, andererseits wieder sehr beständig. Es ist nicht gelungen, sie in die Oxysäure zu verwandeln, wohl aber konnten wir sie in eine Verbindung $C_6Cl_4O_3NH_3$ überführen, welche gegen Säuren beständig ist, mit Alkali aber Ammoniak entwickelte, also wohl durch die Formel $C_5Cl_4O(OH)CONH_2$ ausgedrückt werden darf. Näher untersucht haben wir dieses Amid noch nicht, doch dürfte dasselbe wohl einiges Interesse verdienen.

$\gamma:\gamma$-Hexachlor-α-oxy-R-pentencyanid,

$$\begin{matrix} CCl-CCl_2 \\ \| \\ CCl-CCl_2 \end{matrix}\!\!>\overset{\overset{OH}{|}}{C}-CN.$$

Man löst das $\gamma:\gamma$-Keton in 10 Theilen absoluten Alkohols, kühlt mit Eiswasser ab und setzt langsam unter Umrühren eine Lösung von $^1/_2$ Theil Cyankalium in 50procentigem Alkohol hinzu; die Einwirkung vollzieht sich unter geringer Wärmeentwicklung rasch; bisweilen scheidet sich schon während des Zusatzes der Cyankaliumlösung ein Theil des entstandenen Kaliumsalzes aus. Ist alles eingetragen und giebt eine Probe mit Wasser keine milchige Trübung, so giesst man die alkoholische Lösung in überschüssige verdünnte Salzsäure, das Oxycyanid scheidet sich als farbloses Oel aus, welches beim Waschen mit Wasser rasch erstarrt. Die alkoholisch-wässerige Lösung lässt

man bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten, wobei das noch gelöste Cyanid sich ausscheidet. Zur Reinigung krystallisirt man das lufttrockene Product aus heissem Benzin um.

Das Oxycyanid, $C_5Cl_4OH.CN$, krystallisirt aus heissem Benzin in dicken, weissen, fast geruchlosen Nadeln, welche ohne Zersetzung bei 128° schmelzen, höher erhitzt, meist erst über 150°, bisweilen aber auch vorher tritt Zersetzung ein, es entweichen Gasblasen und der wiedererstarrte Rückstand schmilzt bei 92°; es hat eine einfache Spaltung in Blausäure und Keton stattgefunden.

In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol ist das Cyanid leicht löslich, ebenso im heissen Benzin, schwer dagegen in kaltem. Auch in heisser concentrirter Salpetersäure (1.4 spec. Gew.) löst es sich in der Hitze auf, fällt aber beim Erkalten sofort in langen, weissen, gestreiften Nadeln wieder aus. Dieselben zeigen keine Verschiedenheit von der ursprünglichen Substanz, nur der Schmelzpunkt war einigemal etwas anders und die Zersetzung trat leichter ein.

Die Analyse der aus Benzin umkrystallisirten Substanz ergab:

I. 0.3336 g lieferten 0.2780 g Kohlensäure und 0.0120 g Wasser.
II. 0.4086 g lieferten 13.7 ccm Stickstoff bei 8° und 750 mm Druck.
III. 0.1677 g lieferten 0.4558 g Chlorsilber.

	Berechnet für C_5Cl_4OHCN	Gefunden I.	II.	III.	
C	22.80	22.73	—	—	pCt.
H	0.32	0.45	—	—	»
Cl	67.37	—	—	67.21	»
N	4.45	—	4.00	—	»

Der Fehler in der Stickstoffbestimmung erklärt sich wohl durch die Bildung von etwas Paracyan.

Charakteristisch ist das Verhalten des Cyanids gegen Wasser, wird es damit gelinde erwärmt, so geht es theilweise in Lösung, diese trübt sich bei weiterem Erwärmen plötzlich und scheidet $\gamma:\gamma$-Keton aus; die freiwerdende Blausäure lässt sich trotz der Gegenwart des Ketons durch den Geruchssinn wahrnehmen; ähnlich ist die Erscheinung, wenn mit verdünnter Salzsäure erwärmt wird.

Dieselbe Zersetzung tritt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein, während Acetylchlorid bei höherer Temperatur in die Acetylverbindung überführt.

In verdünnter Sodalösung oder sehr verdünnter Alkalilauge löst sich das Cyanid auf, beim Ansäuern scheidet es sich wieder in feinen Nädelchen aus; concentrirtere Alkalilauge löst das Cyanid nicht, es scheidet sich dann das Alkalisalz desselben aus. Beim Erwärmen mit 10 procentiger Natronlauge tritt Lösung des Cyanids unter geringer Färbung ein, die Bildung der Säure findet hierbei aber nicht statt, die

Reaction verläuft vielmehr wie bei dem Keton selbst (vergl. dieses): es hat also auch hier zunächst Spaltung des Cyanids stattgefunden.

In alkoholischer Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt, tritt keine Zersetzung oder Veränderung ein, die Cyangruppe geht nicht in die Carboxylgruppe über. Erst beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure macht sich Einwirkung bemerkbar, das Cyanid geht in Lösung, während zugleich Salzsäure entweicht. Das Hauptproduct dieser Reaction ist aber keine Säure, sondern dem Verhalten nach ein Säureamid, $C_5Cl_4O(OH)CONH_2$, welches seinerseits sehr beständig ist (vergl. unten).

Einwirkung von Acetylchlorid. Acetylverbindung des Cyanids. Die Einführung einer Acetylgruppe in das Cyanid kann neben der Salzbildung als beweisend für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe angesehen werden; die Acetylirung gelingt leicht, wenn mit Acetylchlorid kurze Zeit auf 120—130° erhitzt wird. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzin oder Aetherbenzin lässt sich die Verbindung leicht reinigen. Sie bildet grosse, im Habitus dem $\gamma:\gamma$-Keton nicht unähnliche Krystalle — dicke, sechseitige, farblose Prismen; nach den Winkelverhältnissen und dem optischen Verhalten zu urtheilen, gehören die Krystalle dem rhombischen System an. Der Schmelzpunkt liegt bei 96—97°, beim Erhitzen bis 200° tritt noch keine Zersetzung der Verbindung ein.

I. 0.2683 g lieferten 0.2667 g Kohlensäure und 0.0238 g Wasser.

II. 0.2022 g lieferten 0.4851 g Chlorsilber.

Ber für $C_5Cl_6OC_2H_3O.CN$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	26.83	27.11	—	pCt.
H	0.87	0.99	—	»
Cl	59.46	—	59.33	»

In kaltem Alkali ist die Acetylverbindung unlöslich, beim Kochen tritt langsam Lösung ein, welche ebenso verlaufen dürfte wie die des Cyanids. Mit Wasser oder verdünnter Salzsäure gekocht, tritt bald Spaltung ein, das Keton wird regenerirt, wahrscheinlich unter vorheriger Verseifung der Acetylverbindung; concentrirte Schwefelsäure wirkt ebenfalls ein und scheint ähnliche Umwandlungen hervorzurufen, wie beim Cyanid selbst, wenigstens giebt die entstehende Verbindung mit Alkali Ammoniak.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure. Wie schon oben erwähnt wurde, ist concentrirte Schwefelsäure das einzige Reagenz, welches die Cyangruppe angreift, dieselbe geht augenscheinlich in $CO.NH_2$ über, gleichzeitig werden aber auch 2 Atome Chlor durch

1 Atom Sauerstoff ersetzt; die Reaction kann demnach durch die Gleichung

$$C_5Cl_6OHCN + 2H_2O = C_5Cl_4O.OHCONH_2 + 2HCl$$

ausgedrückt werden.

Man erhitzt das Cyanid mit ziemlich viel Schwefelsäure unter Umschütteln, bis vollständiges Schmelzen eingetreten ist und schüttelt nun unter zeitweiligem neuen Erwärmen bis zur Lösung. Meistens erfolgt dieselbe rasch, während reichlich Chlorwasserstoff entweicht. Das Ende der Reaction ist schwer zu erkennen, wie es scheint bildet sich, wenn zu lange erhitzt wird, ein zweiter Körper, wenigstens wurde neben dem Hauptproduct stets noch eine zweite Verbindung erhalten, ob dieselbe aber die dem Amid entsprechende Säure ist, können wir zur Zeit nicht sagen.

Nach dem Abkühlen wird die Schwefelsäure in Eiswasser gegossen und dann stehen gelassen, wobei ein Theil des Amids sich ausscheidet, der Rest bleibt in Lösung und wird derselben mit Aether entzogen. Zur Reinigung löst man in Aether-Benzin, wobei das zweite Product grösstentheils zurückbleibt; in dem Maasse wie der Aether verdunstet, scheidet sich dann das Amid in langen, weissen, asbestartigen Nadeln ab, welche unter starker Zersetzung bei 198—200° schmelzen.

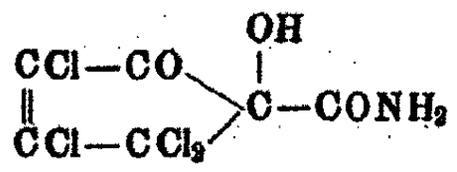
I. 0.3135 g lieferten 0.2960 g Kohlensäure und 0.0373 g Wasser.

II. 0.1307 g lieferten 0.2679 g Chlorsilber.

Ber. für $C_5Cl_4O(OH)CONH_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	25.82	25.75	—	pCt.
H	1.08	1.33	—	»
Cl	50.86	—	50.69	»

In Benzin ist die Verbindung nur sehr wenig löslich, leichter in Benzol, sehr leicht in Alkohol und in Aether. Auch aus verdünnter Salzsäure, aus einem Gemisch von Alkohol und Salzsäure, sowie aus concentrirter Salpetersäure (1.4 spec. Gew.) lässt sie sich ohne Veränderung umkrystallisiren; man erhält klare, farblose Nadeln.

Characteristisch ist das Verhalten gegen Alkali, sie geht mit gelber Farbe in Lösung, während sich Ammoniak entwickelt, auf Zusatz von Säure erfolgt keine Ausscheidung. Die Constitution der Verbindung wird wahrscheinlich durch die Formel



ausgedrückt werden können.

Einwirkung von Ammoniak auf die beiden Ketone C_5Cl_6O.

Beide Ketone werden von Ammoniak leicht angegriffen, die Reaction verläuft nach der Gleichung:

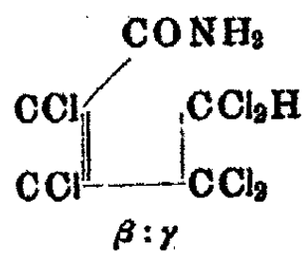
$$C_5Cl_6O + NH_3 = C_5Cl_5NH_2O + HCl,$$

aber die entstehenden Producte sind, wie schon in der Einleitung dargelegt wurde, durchaus verschieden. Das $\beta:\gamma$-Keton $\begin{matrix} CCl_2-CCl_2 \\ | \\ CCl=CCl \end{matrix}\!\!>CO$ liefert unter dem Einfluss von Ammoniak nicht das von uns erwartete Amid der Pentachlorpentolsäure: $CCl_2=CCl-CCl=CCl-CONH_2$, sondern eine isomere Verbindung, welche sicher kein Säureamid ist. Das $\gamma:\gamma$-Keton $\begin{matrix} CCl-CCl_2 \\ \| \\ CCl-CCl_2 \end{matrix}\!\!>CO$ giebt dagegen ein Amid, aber dasselbe ist nicht das Amid der aus diesem Keton darstellbaren, leicht zersetzlichen Säure C_4Cl_5COOH[1]), sondern das Amid der isomeren beständigen Pentachlorpentolsäure: $CCl_2=CCl-CCl=CCl-CONH_2$, welche ihrerseits aus dem $\beta:\gamma$-Keton dargestellt werden kann und sich auch in jenes Amid überführen lässt.

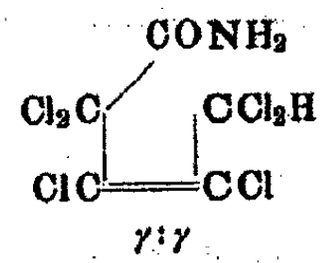
Auffällig ist hierbei nicht eigentlich das Verhalten des $\gamma:\gamma$-Ketons, dasselbe liesse sich schon verstehen, wenn nur das $\beta:\gamma$-Keton dieselbe Verbindung lieferte und nicht eine ganz verschiedene.

Das durchaus übereinstimmende Verhalten der beiden Ketone gegen Alkali in der Kälte lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass sich dieselben auch gegen Ammoniak gleichartig verhalten werden, also correspondirende Zwischenproducte liefern, und dass erst der Austritt von Salzsäure aus diesen letzteren verschieden erfolgt und die Bildung von Derivaten bedingt, welche nicht mehr in naher Beziehung zu einander stehen.

Die beiden Zwischenproducte können durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:



$\beta:\gamma$

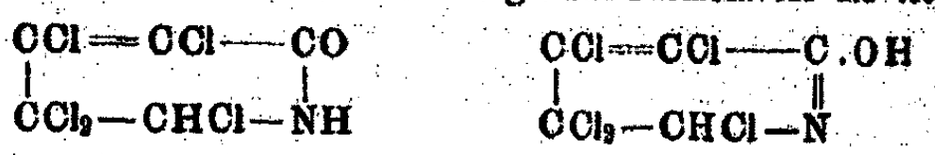


$\gamma:\gamma$

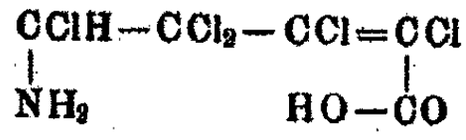
Bei beiden würde der Austritt von Salzsäure die Bildung eines sechsgliedrigen Ringes von vornherein als das Wahrscheinlichste er-

[1]) Wir haben die Untersuchung dieser Säure, speciell der Reductionsproducte derselben leider noch nicht abschliessen können und müssen die bezüglichen Mittheilungen einer weiteren Publication vorbehalten.

scheinen lassen; bei dem $\beta:\gamma$-Keton glauben wir auch einen derartigen Verlauf der Reaction annehmen zu dürfen, wir halten für das Ammoniakderivat eine der beiden folgenden Formeln für die richtige:

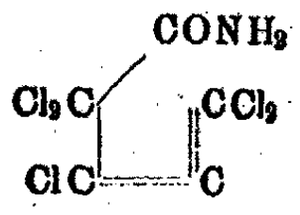


wonach dasselbe als Lactam oder Lactim einer δ-Amidosäure

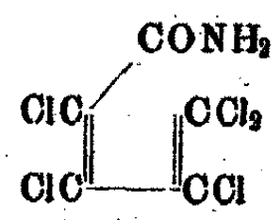


erscheint.

Bei der Bildung des Derivats aus $\gamma:\gamma$-Keton muss der Austritt von Salzsäure in ganz anderer Weise erfolgen, da hier, wie schon betont wurde, das Amid der Pentachlorpentolsäure entsteht; man muss hier annehmen, dass zunächst ein Product



sich bildet, welches in

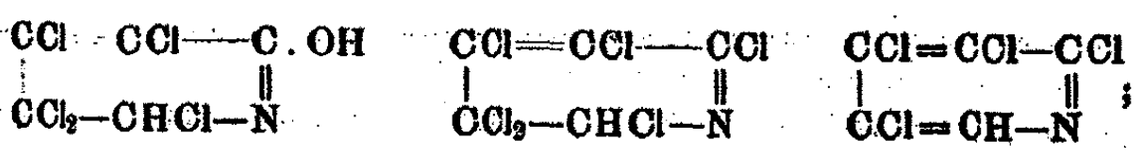


übergeht.

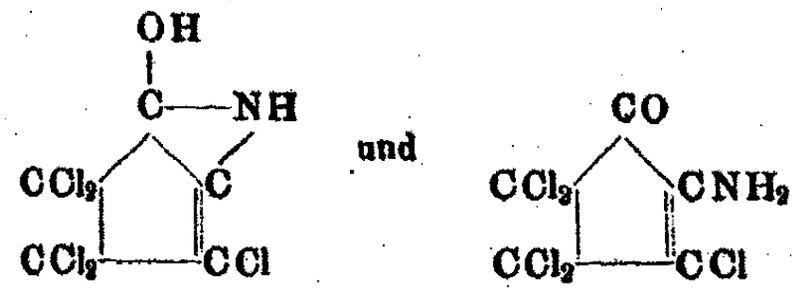
Diese Annahme hat viel Gezwungenes, es ist gar nicht einzusehen, warum der Austritt von Salzsäure anders erfolgen soll, wie bei dem $\beta:\gamma$-Keton. Das Einzige, was man anführen könnte, wäre die verschiedene Vertheilung der Chloratome und diese könnte dann auch die Addition von Cyanwasserstoff an das bei 31° schmelzende Keton verhindern.

Verständlich wird die Bildung des Amids aus dem $\gamma:\gamma$-Keton, wenn man diesem die Formel: $CCl_2 = CCl - CCl_2 - CCl = CO$ giebt; die Addition von Ammoniak kann dann nur zu dem Amid der Pentachlorpentolsäure führen, aber vorläufig sprechen zu viel Gründe gegen die Annahme dieser Formel.

Was nun die für das Derivat aus $\beta:\gamma$-Keton angenommene Lactam- oder Lactimformel angeht, so haben wir bis jetzt dieselbe experimentell nicht beweisen können; es ist nicht gelungen, die Verbindung in ein Derivat von bekannter Structur, beispielsweise in ein Pyridinderivat überzuführen. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Abspaltung von Salzsäure erwarteten wir schliesslich zu einem Tetrachlorpyridin zu gelangen:



alle Versuche haben aber ein negatives Resultat ergeben. Es ist dieses insofern auffällig, als analoge Umwandlungen mehrfach ausgeführt worden sind, so z. B. die Ueberführung von Carbostyril in Chlorchinolin, von Glutarimid $C_5H_7NO_2$ in $C_5H_6Cl_3N$ und weiter in C_5H_4ClN (Chlorpyridin), von Citrazinsäure in Dichlorpyridincarbonsäure u. a. m. Unsere Formeln würden uns deshalb auch sehr anfechtbar erscheinen, wenn nicht die sonst noch naheliegenden



im Hinblick auf das Verhalten der Substanz sehr wenig wahrscheinlich wären.

Versuche, welche wir noch mit der Anilinverbindung des $\beta:\gamma$-Ketons angestellt haben, sind ebensowenig von Erfolg begleitet gewesen; das Anilid löst sich wie die Ammoniakverbindung unter Auftreten des Isonitrilgeruchs in Alkali, giebt aber keine charakteristischen Zersetzungsproducte.

Amid der Pentachlorpentolsäure,

$$CCl_2 = CCl - CCl = CCl - CONH_2.$$

Zur Darstellung aus dem Keton $\begin{matrix} CCl-CCl_2 \\ \| \\ CCl-CCl_2 \end{matrix} \Big\rangle CO$ (Schmelzpunkt 92°) löst man dasselbe in 10 bis 15 Theilen Benzol und leitet unter Abkühlung trocknes Ammoniak bis zur Sättigung ein, lässt 12 Stunden verschlossen stehen und dann das Benzol bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten; der Rückstand wird zur Entfernung des Salmiaks mit Wasser ausgezogen und aus Benzol-Benzin oder auch aus Aether-Benzin umkrystallisirt. Die ersten Krystallisationen sind in der Regel reines Amid, später scheidet sich gleichzeitig ein in kleinen Nadeln krystallisirender Körper aus, welcher, obwohl nur in geringer Menge vorhanden, die Reinigung des Restes sehr erschwert. Seine Natur ist uns noch unbekannt, er entsteht nicht bei der Darstellung des Amids aus dem Aether der Pentachlorpentolsäure.

Das Amid, $C_4Cl_5CONH_2$, bildet aus Aether-Benzin krystallisirt derbe rhomboëderähnliche Krystalle, welche oft das Aussehen von Würfeln haben, aus heissem Benzol-Benzin scheidet es sich in fast quadratischen Tafeln oder Säulen mit sechsseitiger Grundfläche aus;

die Krystalle sind doppelbrechend. In Aether, Benzol, Alkohol ist es leicht löslich, weniger löst es sich in Benzin. Der Schmelzpunkt liegt bei 116°, eine Zersetzung tritt hierbei nicht ein.

I. 0.3382 g lieferten 0.2760 g Kohlensäure und 0.0263 g Wasser.
II. 0.1824 g lieferten 0.4857 g Chlorsilber.

Ber. für $C_4Cl_5CONH_2$		Gefunden I.	II.	
C	22.28	22.26	—	pCt.
H	0.75	0.87	—	»
Cl	65.82	—	65.85	»

Beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge und etwas Alkohol geht es unter Abspaltung von Ammoniak in Lösung; diese scheidet auf Zusatz von Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag aus, welcher nach dem Reinigen bei 127° schmolz und in jeder Beziehung mit der Pentachlorpentolsäure übereinstimmte, ein Zweifel an der Constitution des Amids kann demnach nicht aufkommen.

Ganz in Uebereinstimmung mit der Zersetzung des Amids in Ammoniak und Pentachlorpentolsäure steht die Bildung desselben aus dieser Säure und Ammoniak. Man führt zu diesem Zwecke die Pentachlorpentolsäure in den Methyläther über — durch Kochen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Schwefelsäure, Fällen mit Wasser und Auswaschen — und schüttelt denselben so lange mit 30procentigem Ammoniak bis fast alles Flüssige verschwunden und eine krystallinische Masse entstanden ist. Diese wird ausgepresst und dann wie oben gereinigt.

Die erhaltenen Krystalle zeigten vollständige Uebereinstimmung mit dem Körper aus dem Keton, namentlich auch in Bezug auf die Winkelverhältnisse und das optische Verhalten. Der Schmelzpunkt wurde bei 116.5° gefunden.

I. 0.3057 g lieferten 0.2465 g Kohlensäure und 0.0270 Wasser.
II. 0.2289 g lieferten 0.6066 g Chlorsilber.
III. 0.2443 g lieferten 0.6513 g Chlorsilber.

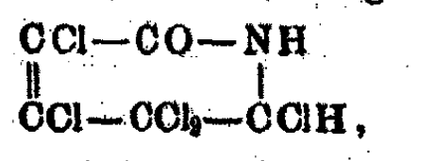
Berechnet für $C_4Cl_5CONH_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	22.28	21.99	—	—	pCt.
H	0.75	0.98	—	—	»
Cl	65.82	—	65.48	65.91	»

Gegen Alkali verhält sich das so dargestellte Amid genau so, wie das aus dem Keton bereitete.

Zur Darstellung grösserer Mengen ist die eben beschriebene Methode die geeignetere.

Verbindung, $C_5Cl_5NH_2O$ aus β-γ-Keton.

Diese Verbindung für welche uns vorläufig die Formel:



als die wahrscheinlichste erscheint, wird aus dem bei 31° schmelzenden Keton genau so dargestellt, wie das Amid aus dem Keton von 92° Schmelzpunkt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Aether-Benzin lässt sie sich leicht reinigen. Die Ausbeute ist eine gute.

Die Verbindung krystallisirt aus Aether-Benzin in grossen farblosen Prismen, aus heissem Benzol in rhombischen Blättern und Schuppen, aus heissem Wasser werden klare lange Nadeln erhalten, ebenso aus Salzsäure, welche mit etwas Alkohol versetzt ist. Der Schmelzpunkt der aus Benzol erhaltenen Krystalle lag bei 118°, während die Nadeln bei 127° schmolzen; wurden die letzteren aus Benzol umkrystallisirt, traten wieder die blättrigen Krystalle von 118° Schmelzpunkt auf; bei wiederholtem Schmelzen erhöht sich der Schmelzpunkt derselben um einige Grade. In Alkohol und Aether ist die Verbindung leicht löslich, weniger leicht in Benzol, in Benzin schwer löslich.

I. 0.3620 g lieferten 0.2957 g Kohlensäure und 0.0812 g Wasser.
II. 0.2000 g lieferten 0.5321 g Chlorsilber.
III. 0.2423 g lieferten 11.4 ccm Stickstoff bei 12° und 743.5 mm Druck.

Berechnet für $C_5Cl_5NH_2O$		Gefunden I.	II.	III.	
C	22.28	22.25	—	—	pCt.
H	0.75	0.96	—	—	»
Cl	65.82	—	65.79	—	»
N	5.21	—	—	5.46	»

In Alkali löst sich das Ketoderivat unter Verbreitung eines starken Geruches nach Isonitril klar auf, säuert man sofort an, so scheidet sich der grösste Theil unverändert wieder aus, lässt man die Lösung stehen, so tritt Bräunung und Zersetzung ein. In alkoholischer Lösung mit starker Kalilauge versetzt, macht sich ein Geruch nach Isonitril nicht bemerkbar, Säuren scheiden die Verbindung wieder aus. Kohlensaures Natron löst es erst in der Wärme, dann aber unter Zersetzung. Mit Essigsäureanhydrid gekocht bleibt die Substanz unverändert, Zusatz von Natriumacetat führt Zersetzung herbei. Acetylchlorid ist ohne Einwirkung, ebenso salpetrige Säure; auch concentrirte Schwefelsäure führt beim Erwärmen keine Veränderung herbei.

Phosphorpentachlorid wirkt bei 180—190° anscheinend glatt ein, die entstehende, hübsch krystallisirende Verbindung war aber nicht das erhoffte Tetrachlorpyridin, sondern eine leicht zersetzliche

Phosphorverbindung, welche mit Wasser die ursprüngliche Substanz regenerirte; auch etwas Keton scheint sich hierbei zurück zu bilden.

Da auch die Ketone C_5Cl_6O erst in hoher Temperatur mit Phosphorchlorid reagiren, so haben wir die Einwirkung auch bei 220 bis 250° vor sich gehen lassen, dann aber tritt vollständige Zersetzung ein und scheint somit der Ersatz von Sauerstoff in der fraglichen Verbindung und damit die Ueberführung in Pyridinderivat nicht gelingen zu wollen.

(Fortsetzung folgt.)

---

346. A. Ladenburg: Ueber die Umwandlung von Tropidin in Tropin.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Die letzte Notiz über diesen Gegenstand ergänzend, kann ich heute mittheilen, dass ich grössere Mengen der aus Tropidin und Bromwasserstoff in der Kälte entstehenden Base dargestellt habe und an der Identität derselben mit Tropin nicht mehr zweifeln kann.

Das schon in der letzten Mittheilung erwähnte Platindoppelsalz wurde jetzt in grossen, messbaren Krystallen erhalten, welches auch äusserlich dem Tropinplatin ähnlich ist und wie dieses zu grösseren Aggregaten zusammenwächst. Der Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt bei 196—198°, fast genau wie bei reinem Tropinplatin, wo er zu 197—199° gefunden wurde. Die Verbrennung ergab:

	Gefunden	Berechnet für Tropinplatin
C	28.13	27.80 pCt.
H	4.67	4.63 »

Die künstliche Base bildet ferner wie das Tropin ein schwerlösliches Jodcadmiumsalz und ein zerfliessliches Chlorhydrat, während salzsaures Metatropin in grossen Tafeln erhalten wird.

Die krystallographischen Vergleiche der beiden Platindoppelsalze sind im Gange, auch werde ich versuchen, den Siedepunkt der Base aus Tropidin festzustellen.

Schliesslich danke ich meinem Assistenten Hrn. Dietrich, der mich bei diesen Versuchen unterstützte.

---

347. Emil Fischer und Francis Passmore: Ueber kohlenstoffreichere Zuckerarten aus d. Mannose.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

[Eingegangen am 11. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Die d. Mannose, welche in grosser Menge aus Steinnuss gewonnen werden kann, lässt sich leichter als die anderen natürlichen Zucker durch Anlagerung von Blausäure in die Carbonsäure verwandeln. Wir haben sie deshalb benutzt, um die Tragweite der früher beschriebenen allgemeinen Methode für den Aufbau von kohlenstoffreicheren Zuckerarten zu prüfen, und da fast alle Producte krystallisiren, so ist es uns verhältnissmässig leicht gelungen, die Synthese bis zu der Verbindung $C_9H_{18}O_9$ fortzuführen. Entsprechend der kürzlich vorgeschlagenen Nomenclatur [1]), bezeichnen wir die neuen Zucker als d. Mannoheptose, d. Mannoctose und d. Mannononose, die zugehörigen Säuren als Hepton-, Octon- und Nononsäure, und die Alkohole als Heptit und Octit.

Aus der Synthese folgt, dass alle diese Producte eine normale Kohlenstoffkette besitzen, und dass die Zucker sämmtlich Aldehyde sind.

d. Mannoheptonsäure.

Diese früher als Mannosecarbonsäure [2]) bezeichnete Verbindung entsteht durch Anlagerung von Blausäure an Mannose. Ihr Lacton und Barytsalz sind bereits geschrieben. Die Darstellung wird wesentlich vereinfacht durch die Beobachtung, dass man an Stelle des reinen Zuckers das Rohproduct, welches aus Steinnuss durch verdünnte Salzsäure [3]) entsteht, direct verwenden kann.

10 kg Steinnuss-Spähne wurden mit 20 L 6procentiger Salzsäure gemischt und im Wasserbade 8 Stunden erwärmt. Neutralisirt man die durch Coliren und Abpressen des Rückstandes gewonnene Flüssigkeit mit Bleiweiss, so wird der grössere Theil der Salzsäure entfernt. Das in Lösung gebliebene Blei wurde mit Natriumcarbonat gefällt und das Filtrat zum Syrup eingedampft. Der dunkelbraune Rückstand enthielt, wie die Fällung einer Probe als Hydrazon ergab, 2 kg Mannose.

Er wurde in der vierfachen Menge Wasser gelöst, die Flüssigkeit in 8 Theile getheilt und jeder davon mit der berechneten Menge Blausäure und einigen Tropfen Ammoniak versetzt. In 8—10 Stunden macht sich der Eintritt der Reaction durch die Ausscheidung von Amid bemerkbar. Nach drei Tagen wird die Lösung noch 4 Stunden

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 934.
[2]) Diese Berichte XXII, 370.
[3]) Diese Berichte XXII, 3220.

auf 50° erwärmt und dann in der früher beschriebenen Weise das Barytsalz der d. Mannoheptonsäure dargestellt. Die dem Zucker von Anfang an beigemischten Natriumsalze verhindern zwar einen Theil des Barytsalzes an der Krystallisation, aber dieser Verlust ist viel geringer als derjenige, welcher bei der Reinigung der Mannose entstehen würde. Die Ausbeute an reinem Barytsalz betrug bei diesem Verfahren etwa die gleiche Menge des angewandten Zuckers. Das Salz wurde in der zehnfachen Menge heissen Wassers gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt und die mit wenig Thierkohle entfärbte Flüssigkeit verdampft. Der Rückstand, welcher ein Gemenge von Säure und Lacton ist, beginnt schon auf dem Wasserbade zu krystallisiren. Will man die freie Säure gewinnen, so löst man das Product in wenig warmem Wasser. Nach längerem Stehen fällt die Säure in kleinen Prismen aus, welche bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser völlig frei von Lacton gewonnen werden. Für die Analyse wurde das Präparat mit Alkohol und Aether gewaschen und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet.

0.2899 g Substanz gaben 0.3935 g Kohlensäure und 0.1574 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{14}O_8$	Gefunden
C	37.16	37.02 pCt.
H	6.19	6.04 »

Die Säure schmilzt bei 175° C. unter Gasentwickelung, wobei sie in Lacton übergeht. Dieselbe Verwandlung erleidet sie bei mehrstündigem Erhitzen auf 130°. Unvollständige Lactonbildung findet ferner statt beim Kochen der wässerigen oder alkoholischen Lösungen und endlich schon bei längerem Stehen über concentrirter Schwefelsäure.

Sie löst sich in etwa 25 Theilen Wasser bei 30°, und diese Lösung dreht das polarisirte Licht ganz schwach nach links. Ihr Barytsalz und Phenylhydrazid [1]) sind bereits geschrieben. Das Natronsalz ist ebenfalls in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer löslich und krystallisirt in schönen, langen Nadeln, welche bei 220—225° unter Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung $C_7H_{13}O_8Na$ haben.

0.6095 g Substanz gaben 0.1740 g Natriumsulfat.

	Ber. für $C_7H_{13}O_8Na$	Gefunden
Na	9.27	9.38 pCt.

d. Mannoheptonsäurelacton. Dasselbe ist früher nur flüchtig beschrieben worden [2]). Im Besitze von grösseren Quantitäten haben wir seine Eigenschaften näher untersucht. Die aus dem Barytsalz in Freiheit gesetzte Säure verwandelt sich beim Abdampfen der wässerigen Lösung zum grössten Theil in das Lacton. Will man dasselbe

[1]) Diese Berichte XXII, 2732.
[2]) loc. cit.

aus dem krystallisirten Rückstande isoliren, so wird er am besten in viel heissem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen der concentrirten Lösung fällt das Lacton in feinen Nadeln aus, welche aber erst durch wiederholte Krystallisation aus absolutem Alkohol ganz frei von Säure werden. Die Verbindung besitzt den früher angegebenen Schmelzpunkt 148—150°; sie schmeckt süss und reagirt neutral. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Calcium- oder Baryumcarbonat wird sie rasch in die betreffenden Salze verwandelt. Sie dreht das polarisirte Licht nach links.

Die wässerige Lösung, welche 2.5022 g Lacton in 25 ccm bei bei 20° enthielt, drehte im 2 Decimeter-Rohr 14.86° nach links. Daraus berechnet sich die specifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} - 74.23.$$

Nach 2 Tagen hatte das Drehungsvermögen nur wenig abgenommen, und die Lösung reagirte schwach sauer, offenbar, weil ein Theil des Lactons in die Säure zurückverwandelt war.

d. Mannoheptose.

10 g des aus Alkohol mehrfach umrystallisirten Heptonsäurelactons werden in 100 ccm Wasser gelöst, mit 1 ccm 20 procentiger Schwefelsäure angesäuert, bis zum Gefrieren abgekühlt und eine kleine Menge Natriumamalgam eingetragen. Dasselbe ist bei kräftigem Schütteln rasch verbraucht und der Wasserstoff wird fast vollständig fixirt. Die Lösung muss durch öfteren Zusatz von Schwefelsäure immer sauer gehalten werden. Wenn 120 g $2^1/_2$ procentiges Natriumamalgam im Laufe von 30—40 Minuten verbraucht sind, wird die Operation unterbrochen. Man trennt dann die Flüssigkeit vom Quecksilber und versetzt mit so viel Natronlauge, dass die Reaction der Lösung nach 15 Minuten noch deutlich alkalisch ist. Dies geschieht, um das noch unveränderte Lacton in das Natronsalz der Säure zu verwandeln. Im anderen Falle würde das Lacton später bei der Trennung der Natronsalze von dem Zucker dem letzteren beigemengt bleiben. Die Lösung wird dann filtrirt, in der Kälte genau mit Schwefelsäure neutralisirt, auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und in die zehnfache Menge kochenden absoluten Alkohols eingegossen. Die krystallinisch ausfallenden Natronsalze werden wieder in wenig heissem Wasser gelöst und nochmals in derselben Weise in Alkohol eingetragen. Die alkoholischen Mutterlaugen hinterlassen beim Verdampfen den Zucker als Syrup, welcher, mit absolutem Alkohol übergossen, nach 1—2 Tagen krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute an diesem Product betrug durchschnittlich 40 pCt. des angewandten Lactons. Dasselbe ist für die Bereitung aller Derivate, insbesondere für die weitere Anlagerung von Blausäure direct zu gebrauchen. Es enthält aber noch etwas Asche und eine kleine Menge des siebenwerthigen Alkohols.

Bei der Reduction mit Natriumamalgam wird etwa die Hälfte des Lactons in Heptonsäure zurückverwandelt; dieselbe befindet sich als Natronsalz bei dem Natriumsulfat. Um dasselbe zurückzugewinnen, löst man das Salzgemisch in möglichst wenig heissem Wasser, kühlt ab und fügt, ehe die Krystallisation beginnt, einen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure zu. Bei längerem Stehen fällt jetzt die in kaltem Wasser schwer lösliche Heptonsäure zum grössten Theile krystallinisch aus; dieselbe wird abfiltrirt und in der früher beschriebenen Weise in das Lacton verwandelt.

Die oben erwähnte rohe Mannoheptose kann zwar beim Umkrystallisiren aus 96procentigem Alkohol aschenfrei gewonnen werden, aber das Product enthält dann noch immer den durch zu weit gehende Reduction entstandenen Heptit. Zur völligen Reinigung des Zuckers waren wir genöthigt, den Umweg über das Hydrazon zu nehmen. Das letztere fällt aus der kalten wässerigen Lösung auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin nach kurzer Zeit krystallinisch aus und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten. Seine Rückverwandlung in Zucker bietet keine Schwierigkeiten. Uebergiesst man dasselbe mit der vierfachen Menge rauchender Salzsäure von 20°, so löst es sich beim Schütteln rasch auf und nach wenigen Augenblicken beginnt die Krystallisation von salzsaurem Phenylhydrazin. Die Reaction ist nach 1/4 Stunde beendet. Das Gemisch wird dann stark abgekühlt und auf Glaswolle mit der Saugpumpe filtrirt. Die salzsaure Lösung wird mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, mit Bleiweiss neutralisirt, das Filtrat mit Barytwasser alkalisch gemacht, zur völligen Entfernung des Phenylhydrazins mehrmals ausgeäthert und dann mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt; die vom Aether durch Erwärmen befreite Lösung wird zur Ausfällung der Salzsäure mit etwas kohlensaurem Silber behandelt und aus dem Filtrate erst das Silber genau mit Salzsäure und dann die Schwefelsäure genau mit Barythydrat niedergeschlagen. Zum Schluss schüttelt man mit wenig reiner Thierkohle bis zur völligen Entfärbung und verdampft das Filtrat im Vacuum bis zum Syrup. Mit absolutem Alkohol übergossen, erstarrt der Zucker bald krystallinisch und durch einmaliges Umkrystallisiren aus 96procentigem Alkohol erhält man denselben völlig rein.

Die Mannoheptose krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen Nadeln, welche meist zu kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind und im Vacuum oder bei 104° getrocknet die Zusammensetzung $C_7H_{14}O_7$ besitzen.

0.3093 g Substanz gaben 0.4550 g Kohlensäure und 0.1928 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{14}O_7$	Gefunden
C	40.00	40.12 pCt.
H	6.66	6.92 »

Die Ausbeute an Zucker betrug bei diesem Reinigungsverfahren 39 pCt. des angewandten Hydrazons. Der Verlust ist durch die vielen Operationen bedingt. Die Verbindung schmilzt bei 134—135° (corr.) zu einer farblosen Flüssigkeit und bräunt sich gegen 190°. Sie schmeckt rein süss, ist in Wasser sehr leicht, dagegen in absolutem Alkohol selbst in der Hitze recht schwer löslich. Aus wässrigem Methylalkohol scheint der Zucker mit einem Molekül Wasser zu krystallisiren. Sie dreht nach rechts.

Eine Lösung, welche 1.7317 g Zucker in 16.0233 g Wasser enthielt und das spec. Gewicht $d^{20}_{4} = 1.0397$ besass, drehte im 2 Decimeter-Rohr 10 Minuten nach der Auflösung 17.25° nach Rechts. Daraus berechnet sich die specifische Drehung

$$[\alpha]^{20}_{D} = + 85.05.$$

Die Lösung zeigte Polyrotation. Beim Stehen nahm das Drehungsvermögen ab, blieb aber nach 24 Stunden constant und gab dann $[\alpha]^{20}_{D} = + 68.64$.

In 10procentiger wässriger Lösung mit frischer Bierhefe zusammengebracht, zeigt die Heptose bei 30° im Laufe von 24 Stunden keine deutliche Gährung.

Sie giebt alle gewöhnlichen Reactionen der Zuckerarten und wird ebenso wie die d. Mannose durch basisch essigsaures Blei aus der wässerigen Lösung gefällt. Charakteristisch ist das schon erwähnte Hydrazon, $C_7H_{14}O_6 . N_2H . C_6H_5$, welches sich in kaltem Wasser sehr schwer löst. Aus heissem Wasser krystallisirt es in sehr feinen farblosen Nadeln, welche beim raschen Erhitzen von 197—200° unter Gasentwickelung schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0.2266 g Substanz gaben 0.1378 g Wasser und 0.4334 g Kohlensäure.
II. 0.1888 g Substanz gaben 15.5 ccm Stickstoff bei 15° und 746 mm.

	Ber. für $C_{13}H_{20}N_2O_6$	Gefunden
C	52.00	52.16 pCt.
H	6.66	6.75 »
N	9.33	9.43 »

Von dem schwer löslichen Phenylhydrazon der d- und l-Mannose unterscheidet sich diese Verbindung nicht allein durch die Zusammensetzung und die Krystallform sondern auch durch das optische Verhalten [1]), wie folgender Versuch zeigt. 0.1 g des Hydrazons wurde in 1 ccm rauchender Salzsäure rasch gelöst und sofort mit 5 ccm Wasser verdünnt. Diese Lösung, sofort geprüft, zeigte im 1 Decimeter-Rohr keine wahrnehmende Drehung; dagegen betrug nach ¾ Stunden die Drehung 0.45° nach rechts, offenbar weil inzwischen die Spaltung des Hydrazons in Zucker und Phenylhydrazin vor sich gegangen war.

[1]) Vergl. diese Berichte XXIII, 344.

d. Mannoheptosazon, $C_7H_{12}O_5 . (N_2H . C_6H_5)_2$. Löst man das Hydrazon in heissem Wasser, fügt essigsaures Phenylhydrazin zu und erhitzt auf dem Wasserbade, so beginnt nach etwa 15 Minuten die Abscheidung von feinen gelben Nadeln. Die Reaction ist nach 2 Stunden fast beendet. Das Osazon ist in Wasser und Aether nahezu unlöslich und selbst in heissem Alkohol recht schwer löslich. Es krystallisirt daraus in sehr feinen, zu Rosetten vereinigten Nadeln, welche beim raschen Erhitzen gegen 200° unter Zersetzung schmelzen und die Formel $C_{19}H_{24}N_4O_5$ haben.

I. 0.2705 g Substanz gaben 0.5815 g Kohlensäure und 0.1545 g Wasser.

II. 0.1956 g Substanz gaben 24.2 ccm Stickstoff bei 14° C. und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{24}N_4O_5$	Gefunden
C	58.76	58.63 pCt.
H	6.19	6.34 »
N	14.43	14.57 »

Eine Lösung von 0.101 g Osazon in 12 g Eisessig drehte in 1 Decimeter-Rohr 0.24° nach rechts.

Synthese des Perseïts.

Der Perseït, welcher früher für ein Isomeres des Mannits gehalten wurde, ist vor Kurzem durch eine sehr gründliche Untersuchung des Hrn. Maquenne[1]) als ein siebenwerthiger Alkohol von der Formel $C_7H_{16}O_7$ charakterisirt worden. Dieses Resultat wird bestätigt durch die Beobachtung, dass der aus Mannoheptose entstehende Heptit mit dem Perseït identisch ist. Die Reduction der Mannoheptose durch Natriumamalgam verläuft in ähnlicher Art, wie bei der Mannose oder dem Traubenzucker.

Sie erfordert ziemlich lange Einwirkung des Amalgams und liefert nur dann gute Resultate, wenn man die Reaction durch fortwährendes Schütteln beschleunigt und das Alkali öfters durch Schwefelsäure abstumpft.

4 g Heptose wurden in 40 ccm Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur mit $2^1/_2$procentigem Natriumamalgam heftig geschüttelt und öfters mit Schwefelsäure neutralisirt. Nachdem im Laufe von 12 Stunden 50 g Amalgam verbraucht waren, reducirte die Flüssigkeit alkalische Kupferlösung kaum mehr.

Die vom Quecksilber getrennte Lösung wurde nun mit Schwefelsäure genau neutralisirt, bis zur beginnenden Krystallisation auf dem Wasserbade verdampft und dann in viel kochenden absoluten Alkohol eingegossen. Die ausfallenden Natronsalze müssen nochmals in wenig

[1]) Annal. de chim. et phys. [6], 19, 1.

Wasser gelöst und wiederum in Alkohol eingetragen werden. Die alkoholische Mutterlauge hinterliess beim Verdampfen einen Syrup, welcher nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte.

Das Product wurde erst aus verdünntem Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug etwa 70 pCt. des Zuckers. Die Analyse gab folgende Zahlen.

0.2092 g Substanz gaben 0.3035 g Kohlensäure und 0.1454 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{16}O_7$	Gefunden
C	39.62	39.56 pCt.
H	7.55	7.72 »

Zum Vergleich mit dem natürlichen Perseït stand uns glücklicher Weise ein Präparat des Hrn. Maquenne zur Verfügung, welches wir durch Vermittelung des Hrn. Dr. Schuchardt erhielten. Beide Substanzen zeigten vollkommene Uebereinstimmung, wie aus der folgenden Uebersicht hervorgeht.

	Synthetischer	Natürlicher Perseït
Schmelzpunkt (corr.)	188°	188°
Schmelzpunkt der Heptacetylverbindung (uncorr.)	119°	119° (Maquenne)[1]
100 Theile wässeriger Lösung bei 14° gesättigt enthielten	6.39 Theile	6.26 Theile [2]
0.4 g in 5 ccm gesättigter Boraxlösung gelöst drehte im 1 Decimeter-Rohr im Mittel	+ 0.38°	+ 0.39°

Umgekehrt kann der Perseït durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure in Mannoheptose verwandelt werden. Erhitzt man 5 g Perseït mit 50 ccm Salpetersäure (vom spec. Gewicht 1.14) auf 45°, so beginnt nach einigen Stunden die Entwickelung von salpetriger Säure. Nach 6 Stunden wurde die Flüssigkeit, welche jetzt Fehling-sche Lösung stark reducirte, abgekühlt, mit Soda neutralisirt, mit Essigsäure wieder schwach angesäuert und nach dem Wegkochen der Kohlensäure in der Kälte mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt.

Nach einiger Zeit begann die Krystallisation des Hydrazons. Die Menge desselben betrug nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether 1 g. Das rothgefärbte Product wurde aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt und zeigte dann den Schmelzpunkt sowie das optische Verhalten des oben beschriebenen d. Mannoheptosephenylhydrazons.

---

[1]) loc. cit.

[2]) Diese Zahl stimmt fast genau überein mit der Angabe von Muntz und Marcano (Annal. chim. phys. [6], 3, 282) welche bei derselben Temperatur 6.3 fanden; sie differirt dagegen von der kürzlich durch Maquenne (loc. cit.) ermittelten Zahl 5.08 bei 18°.

Durch die Synthese ist die Constitution des Perseïts und seine Beziehung zum Mannit vollends festgestellt. Da er ferner leicht in die Mannoheptose übergeht, so darf man hoffen, auch der letzteren im Pflanzenreiche zu begegnen. Für die Gewinnung des Perseïts ist die alte Methode ungleich bequemer; dagegen wird die Mannoheptose am besten auf synthetischem Wege dargestellt.

d. Mannoctonsäure.

Für die Bereitung der Säure kann man die krystallisirte rohe Heptose benützen. 30 g des Zuckers werden bei Zimmertemperatur in 150 g Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Blausäure versetzt und noch ein Tropfen Ammoniak zugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich nach einigen Tagen gelb und schliesslich braun, wobei häufig ein Theil des Säureamids krystallinisch ausfällt. Nach 6 Tagen war der grösste Theil der Blausäure verschwunden; jetzt wurde die Lösung sammt dem Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von überschüssigem Baryt bis zur völligen Entfernung des Ammoniaks gekocht, dann der Baryt genau mit Schwefelsäure ausgefällt, mit etwas Thierkohle grösstentheils entfärbt und das Filtrat auf etwa 300 ccm eingedampft. Beim völligen Verdampfen bleibt ein Syrup, welcher nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte und da auch die gewöhnlichen Salze der Säure keine besonders schönen Eigenschaften besitzen, so ist es am besten, dieselbe zur Reinigung in das Phenylhydrazid zu verwandeln. Zu dem Zwecke wurde die oben erwähnte etwa 10 procentige wässrige Lösung der Säure mit 30 g Phenylhydrazin und etwas Essigsäure versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Die Krystallisation des Hydrazids beginnt schon nach kurzer Zeit in der Wärme. Nach zwei Stunden wird die Lösung abgekühlt, das Hydrazid abfiltrirt, mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Dasselbe bildet feine farblose, meist sternförmig gruppirte Nadeln. Die Ausbeute betrug 28 g. Das Hydrazid schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 243° unter lebhafter Gasentwickelung und hat die Zusammensetzung $C_8H_{15}O_8 . N_2H_2C_6H_5$.

I. 0.1198 g Substanz gaben 0.2129 g Kohlensäure und 0.0721 g Wasser.
II. 0.1941 g Substanz gaben 14.0 ccm Stickstoff bei 15° und 759 mm.

Ber. für $C_{14}H_{22}N_2O_8$		Gefunden
C	48.55	48.47 pCt.
H	6.36	6.69 »
N	8.09	8.43 »

Es ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und in kaltem Wasser wie in Alkohol fast unlöslich.

Zur Umwandlung in die Säure kocht man 1 Theil des Hydrazids mit einer Lösung von 3 Theilen krystallisirtem Barythydrat in

30 Theilen Wasser ½ Stunde, entfernt nach dem Abkühlen das Phenylhydrazin durch 6—8 maliges Ausäthern, verjagt den gelösten Aether durch Erwärmen, fällt den Baryt genau mit Schwefelsäure, entfärbt in der Wärme mit Thierkohle und verdampft das farblose Filtrat zum Syrup. Mit Alkohol übergossen erstarrt derselbe nach einiger Zeit krystallinisch. Die Krystalle sind das Lacton der Mannoctonsäure. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird dasselbe leicht rein erhalten. 30 g Heptose gaben bei diesem Verfahren 19 g reines Mannoctonsäurelacton. Für die Analyse wurde das Präparat bei 100° getrocknet.

0.3675 g Substanz gaben 0.1970 g Wasser und 0.5428 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_8H_{14}O_8$	Gefunden
C	40.33	40.28 pCt.
H	5.88	5.95 »

Das Lacton schmeckt süss, reagirt neutral, und schmilzt nicht ganz constant von 167—170° ohne Zersetzung. In Wasser ist es sehr leicht löslich und diese Lösung nimmt beim längeren Stehen eine schwach saure Reaction an. In heissem Alkohol ist es verhältnissmässig leicht löslich. Gerade wie das Lacton der Heptonsäure dreht es das polarisirte Licht nach links.

Eine Lösung, welche 1.5010 Lacton in 13.7323 g Wasser enthielt und das specifische Gewicht $d^{20}_{4} = 1.0394$ besass, drehte im 1 Decimeterrohr 4.46° nach links. Daraus berechnet sich die specifische Drehung

$$[\alpha]^{20}_{D} = -43.58°.$$

d. Mannoctose.

Für die Darstellung und Isolirung des Zuckers dient genau dasselbe Verfahren wie bei der Heptose; nur empfiehlt es sich hier, die Menge des Natriumamalgams etwas zu vermehren. Wir verwandten auf 1 Theil Lacton 16 Theile 2½ procentiges Amalgam. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung bleibt die Octose als farbloser Syrup, welcher bisher nicht erstarrte. Auch der aus dem reinen Hydrazon regenerirte Zucker zeigte keine Neigung zum Krystallisiren.

Die Octose ist in Wasser sehr leicht, dagegen in absolutem Alkohol recht schwer löslich. Sie schmeckt rein süss. Durch Bierhefe wird sie nicht in Gährung versetzt. Sie dreht das polarisirte Licht nur schwach nach links.

Das specifische Drehungsvermögen, für deren Bestimmung wir den scharf getrockneten aus dem Hydrazon gewonnenen Syrup benutzten, beträgt ungefähr

$$[\alpha]^{20}_{D} = -3.3°,$$

wir bemerken jedoch ausdrücklich, dass diese Zahl nicht genau ist und nur zur vorläufigen Orientirung dienen soll.

Glücklicher Weise ist der Zucker durch das schöne Hydrazon und Osazon charakterisirt.

Das erstere fällt aus der kalten wässerigen Lösung der Octose auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin in sehr feinen farblosen Nadeln aus; es ist selbst in heissem Wasser schwer löslich, kann aber trotzdem daraus krystallisirt werden. Es schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 212° unter Gasentwickelung und hat die Zusammensetzung $C_8H_{16}O_7 . N_2H . C_6H_5$.

I. 0.2647 g Substanz gaben 0.4950 g Kohlensäure und 0.1643 g Wasser.
II. 0.1743 g Substanz gaben 12.95 ccm Stickstoff bei 15° und 746 mm.

Ber. für $C_{14}H_{22}N_2O_7$		Gefunden
C	50.91	51.00 pCt.
H	6.66	6.87 »
N	8.48	8.54 »

In wässriger Lösung mit überschüssigem Hydrazin erwärmt, verwandelt sich das Hydrazon in das Osazon. Selbstverständlich kann das letztere auch direct aus dem Zucker dargestellt werden.

Versetzt man die sehr verdünnte, etwa 1 procentige wässrige Lösung der Octose mit einem Ueberschuss von essigsaurem Phenylhydrazin, so fällt zunächst in der Kälte das Hydrazon heraus, aber beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht es wieder in Lösung und nach 15—20 Minuten beginnt die Ausscheidung des Osazons in feinen gelben Nadeln. Die Reaction ist nach 2 Stunden nahezu beendet. Das Osazon ist in heissem Wasser und selbst in kochendem Alkohol fast unlöslich. Es wurde deshalb für die Analyse mit Wasser und Alkohol ausgekocht und bei 100° getrocknet. Nach der Stickstoffbestimmung besitzt es die normale Zusammensetzung $C_8H_{14}O_6 . (N_2H . C_6H_5)_2$.

0.0997 g Substanz gaben 12.25 ccm Stickstoff bei 21° und 739 mm.

Ber. für $C_{20}H_{26}N_4O_6$		Gefunden
N	13.40	13.59 pCt.

Die Verbindung schmilzt beim raschen Erhitzen erst gegen 223° unter Gasentwickelung.

d. Mannoctit.

Die Reduction des Zuckers zum achtwerthigen Alkohol wurde in der gleichen Art wie bei der Heptose ausgeführt. Sie erfordert aber hier mehr Amalgam und längere Einwirkung. Für 2 g Octose waren 90 g $2^1/_2$ procentiges Natriumamalgam und 18 stündiges heftiges Schütteln nothwendig. Der Octit wurde von dem Natronsalz durch Alkohol (von 80 pCt.) getrennt und blieb beim Verdampfen der alkoholischen Lösung zunächst als Syrup zurück, erstarrte aber im Verlaufe von 24 Stunden fast vollständig zu einer weissen krystallinischen Masse. Das Product ist auffallender Weise selbst in heissem Wasser ziemlich

schwer löslich und kann deshalb sehr leicht gereinigt werden. Das rohe Product wurde zunächst mit kaltem Wasser angerührt, filtrirt und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es fällt beim Erkalten in farblosen Kryställchen aus, welche unter dem Mikroskop als kleine viereckige Tafeln erscheinen. Für die Analyse wurden dieselben bei 100° getrocknet.

0.1601 g Substanz gaben 0.2331 g Kohlensäure und 0.1111 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_{18}O_8$	Gefunden
C	39.67	39.70 pCt.
H	7.44	7.71 »

Der Mannoctit erweicht bei 250° und schmilzt vollständig bei 258° (corr.). In kleiner Menge weiter erhitzt, verflüchtigt er sich, ohne Kohle zu hinterlassen.

Durch den hohen Schmelzpunkt und die geringe Löslichkeit in Wasser ist der Octit von allen bisher bekannten mehrwerthigen Alkoholen leicht zu unterscheiden. Wenn das Product im Pflanzenreiche überhaupt vorkommt, so wird seine Auffindung bei den schönen Eigenschaften keine besondere Schwierigkeit bieten.

d. Mannononsäure.

Eine 10procentige wässrige Lösung der Mannoctose, welche mit der berechneten Menge Blausäure und einer Spur Ammoniak versetzt ist, färbt sich bei Zimmertemperatur schon nach 12 Stunden gelb. Nach etwa 24 Stunden beginnt die Abscheidung von Säureamid und nach 3 Tagen ist die Reaction beendet. Die Masse wurde jetzt in der früher beschriebenen Weise auf das Phenylhydrazid der Nononsäure verarbeitet. Die Ausbeute ist auch hier recht befriedigend; denn 20 g rohe Octose lieferten 17 g reines Hydrazid.

Das letztere ist selbst in heissem Wasser so schwer löslich, dass man es besser aus 50procentiger Essigsäure umkrystallisirt. Es bildet farblose kleine Nadeln, welche erst gegen 254° unter Zersetzung schmelzen und die Formel $C_9H_{17}O_9 . N_2H_2C_6H_5$ haben.

I. 0.2137 g Substanz gaben 0.3744 g Kohlensäure und 0.1255 g Wasser.
II. 0.1787 g Substanz gaben 11.8 ccm Stickstoff bei 19° und 752 mm.

	Ber. für $C_{15}H_{24}N_2O_9$	Gefunden
C	47.87	47.78 pCt.
H	6.38	6.52 »
N	7.44	7.51 »

Für die Umwandlung des Hydrazids in die Nononsäure gilt gleichfalls das bei der Octonsäure beschriebene Verfahren. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung geht die Säure fast vollständig in das Lacton über. Das letztere bleibt zunächst als Syrup zurück, erstarrt aber beim Uebergiessen mit Alkohol schon nach einigen Stunden. In heissem

Alkohol ist es ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr feinen Nadeln, welche meist sternförmig gruppirt sind und bei 175—177° schmelzen. Für die Analyse wurden dieselben bei 100° getrocknet.

0.1837 g Substanz gaben 0.2707 g Kohlensäure und 0.1001 g Wasser.

Ber. für $C_9H_{16}O_9$		Gefunden
C	40.30	40.19 pCt.
H	5.97	6.05 »

Das Mannononsäurelacton schmeckt süss, reagirt neutral und ist in Wasser leicht löslich. Es dreht gerade so wie die Lactone der Octonsäure und Heptonsäure nach links.

2.5005 g Lacton wurden in Wasser von 20° gelöst und die Flüssigkeit genau auf 25 ccm gebracht. Diese Lösung drehte im 2 Decimeter-Rohr 8.20° nach links. Daraus berechnet sich die specifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} = -41.0^0.$$

d. Mannononose, $C_9H_{18}O_9$.

Die Bereitung des Zuckers bietet keine Schwierigkeiten, wenn man der für die Octose gegebenen Vorschrift folgt. Er bleibt beim Abdampfen der alkoholischen Lösung zunächst als Syrup, erstarrt aber nach dem Uebergiessen mit absolutem Alkohol nach etwa 12 Stunden zu einer weissen krystallinischen Masse. Aus heissem 96procentigem Alkohol lässt er sich umkrystallisiren und bildet dann kleine kugelförmige Aggregate. Ganz frei von Asche haben wir das Product bisher nicht erhalten. Für die Reinigung durch das schön krystallisirende Hydrazon reichte unser Material nicht aus. Aus diesem Grunde konnte der Schmelzpunkt und das Drehungsvermögen nur approximativ bestimmt werden. Der erstere liegt ungefähr bei 130° und die specifische Drehung beträgt direct nach dem Auflösen etwa 50° nach rechts. Die Zusammensetzung wurde durch das schöne Hydrazon $C_9H_{18}O_8 . N_2H . C_6H_5$ festgestellt. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und lässt sich leicht aus heissem Wasser umkrystallisiren. Es bildet feine weisse Nadeln, welche beim raschen Erhitzen gegen 223° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen.

I. 0.2050 g Substanz gaben 0.3751 g Kohlensäure und 0.1241 g Wasser.
II. 0.2113 g Substanz gaben 14.7 ccm Stickstoff bei 21° und 749 mm.

Ber. für $C_{15}H_{24}N_2O_8$		Gefunden
C	50.00	49.90 pCt.
H	6.66	6.72 »
N	7.77	7.80 »

Das Osazon wird in bekannter Weise dargestellt und bildet schöne gelbe Nadeln, welche in heissem Wasser und Alkohol fast unlöslich sind und gegen 217° unter Zersetzung schmelzen.

Gährung der Mannononose. Die Nonose gährt ebenso leicht wie die Mannose oder der Traubenzucker. Versetzt man ihre 10procentige wässrige Lösung mit frischer Bierhefe, so beginnt bei 30° schon nach 15 Minuten die Entwickelung von Kohlensäure. Nach 24 Stunden war der grössere Theil des Zuckers verschwunden. Höchst wahrscheinlich erleidet derselbe die gewöhnliche Alkoholgährung; denn die vergohrene Flüssigkeit besass einen alkoholischen Geruch und lieferte ein Destillat, welches sehr stark die Jodoformreaction zeigte. Leider konnten wir für den Versuch nur $^1/_2$ g Zucker verwenden und deshalb den Alkohol nicht durch eine schärfere Probe nachweisen. Die Gährfähigkeit der Nonose erscheint um so interessanter, als diese Eigenschaft der Mannoheptose oder Mannoctose und ebenso den bisher bekannten Pentosen (Arabinose und Xylose) fehlt. Dagegen finden wir dieselbe bei den meisten Hexosen und ebenso bei der Glycerose. Die Hefe bevorzugt also offenbar diejenigen Zuckerarten, deren Kohlenstoffgehalt der Zahl drei oder einem Multiplum derselben entspricht.

Die Mannononose ist dem Traubenzucker so ähnlich, dass sie leicht damit verwechselt werden kann. Sie hat dieselbe procentische Zusammensetzung, ungefähr das gleiche Drehungsvermögen, einen ähnlichen Schmelzpunkt und ist gährungsfähig. Hätte man dieselbe im Pflanzenreiche gefunden, bevor die Hydrazinprobe bekannt war, so wäre sie gewiss als Traubenzucker angesehen worden. Das Vorkommen der Nonose in der Pflanze könnte nicht überraschen, denn dass die letztere mit dem Glycerinaldehyd arbeitet, ist mehr als wahrscheinlich und wenn der letztere so leicht sich zu einer Hexose condensirt, so erscheint es gewiss möglich, dass unter anderen Bedingungen auch drei Moleküle desselben zur Nonose zusammentreten.

Man ersieht aus dieser Bemerkung von Neuem, wie nothwendig es ist, die natürlichen Zuckerarten durch das Phenylhydrazin zu prüfen. Bei richtiger Anwendung dieser Reaction kann die Nonose nicht übersehen werden.

Die vorliegenden Resultate beweisen, dass der Aufbau der complicirteren Zuckerarten nunmehr fast ebenso leicht wie die Synthese der aliphatischen Kohlenwasserstoffe und Säuren bewerkstelligt werden kann. Je höher man in der Reihe aufsteigt, um so schöner werden die Eigenschaften der Producte, und der Verlauf der Reactionen bleibt derselbe wie bei den niedrigen Gliedern. Nur der Mangel an Material hat uns verhindert, von der Nonose bis zur Decose und Undecose fortzuschreiten. Sobald einer der höheren Zucker in der Natur gefunden wird, kann die Synthese von Neuem beginnen.

Beachtenswerth ist das optische Verhalten der neuen Producte. Scheinbar in regelloser Weise wechselt das Drehungsvermögen von rechts nach links und umgekehrt, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

d. Mannose-Reihe	Specifische Drehung
Hexonsäurelacton[1]) . . .	+ 53.81°
Hexose[2])	+ 12.96°
Heptonsäurelacton . . .	— 74.23°
Heptose	+ 85.05°
Octonsäurelacton	— 43.58°
Octose	— 3.3° (approximativ)
Nononsäurelacton . . .	— 41.0°
Nonose	+ 50.0° (approximativ).

Welche Einflüsse hier maassgebend sind, lässt sich zur Zeit noch kaum vermuthen.

Dagegen unterliegt es keinem Zweifel, dass man aus der l. Mannose durch Synthese alle optischen Antipoden der letzten 6 Producte erhalten wird.

---

348. Arnold Reissert: Ueber die Schmelzpunkte organischer Verbindungen.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXXXIV.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die zum Theil ausserordentlich von einander abweichenden Angaben über die Schmelzpunkte organischer Verbindungen, welche oft die Erkennung der Identität von auf verschiedenen Wegen dargestellten Körpern wesentlich erschweren, liessen es wünschenswerth erscheinen, eine Methode aufzusuchen, welche diese Schwankungen zu beseitigen oder doch zu verringern geeignet wäre. Die Arbeit, welche Landolt[3]) im vorigen Jahre über diesen Gegenstand veröffentlicht hat, liess allerdings voraussehen, dass sich der genannten Aufgabe erhebliche Schwierigkeiten entgegenstellen würden. Landolt fand, dass nicht nur die verschiedenen Bestimmungsmethoden verschiedene Werthe

[1]) Diese Berichte XXII, 3222.
[2]) Diese Berichte XXII, 368.
[3]) Zeitschr. für physikal. Chemie 4, 349.

liefern, sondern dass auch dieselbe Methode nicht immer ganz übereinstimmende Schmelzpunkte ergiebt. So zeigte sich, dass bei der gebräuchlichsten Schmelzpunktbestimmung, derjenigen, bei welcher die Substanz im Capillarröhrchen in einem Flüssigkeitsbade erhitzt wird, bei Anwendung von Röhrchen verschiedener Weite Schwankungen von mehreren Zehntel Graden hervortreten.

Diese Schwierigkeiten werden noch dadurch wesentlich erhöht, dass dem Chemiker im Laboratorium nicht immer ganz zuverlässige Thermometer zu Gebote stehen. Es ist ja bekannt, dass selbst sehr genau gearbeitete und vom besten Jenaer Glase verfertigte Instrumente während eines längeren Gebrauches oft eine Verschiebung des Nullpunktes um mehr als einen Grad erleiden.

Für die Praxis des Chemikers kommt dann endlich noch der Gesichtspunkt hinzu, dass man als eine wirklich brauchbare Methode nur eine solche bezeichnen könnte, welche mit Aufwand geringer Mengen von Material eine genaue Feststellung der Schmelztemperatur ermöglicht. Aus diesem Grunde ist auch die von Landolt angewandte Methode, welche in der Beobachtung des Schmelz- und Erstarrungspunktes durch directes Eintauchen des Thermometers in die halbgeschmolzene, halb feste Masse des zu untersuchenden Körpers besteht, und welche nach Landolt die einzig genauen Resultate liefert, nicht allgemein anwendbar, da zu ihrer Ausführung mindestens 20 g der Substanz, deren Schmelzpunkt bestimmt werden soll, erforderlich sind.

Ich hatte nun gehofft, dass es mir gelingen werde, durch Herstellung möglichst gleicher Bedingungen auch bei der Schmelzpunktbestimmung im Capillarröhrchen übereinstimmende Resultate zu erhalten. Ich wandte stets Capillarröhrchen von der gleichen Weite (1.5 mm) an, erwärmte das Bad möglichst langsam und beobachtete stets den Punkt des beginnenden Schmelzens, da dieser Punkt der wahren Schmelztemperatur am nächsten liegt. Aus diesem Grunde sind auch sämmtliche Schmelzpunktbestimmungen, bei denen der Punkt der vollständigen Verflüssigung beobachtet wird, wie das z. B. bei der Schmelzpunktsmethode mit elektrischem Läutesignal der Fall ist, als ungenau zu verwerfen. Solche Bestimmungen müssen stets zu hohe Werthe ergeben, und zwar um so höhere, je schneller man erhitzt. Ich wählte zur Untersuchung eine Reihe von Körpern, deren Schmelzpunkte zwischen 0° und 300° liegen und welche untereinander ein möglichst gleiches Intervall der Schmelztemperaturen aufweisen. Die in dieser Weise festgestellten corrigirten Schmelzpunkte hätten es dann ermöglicht, den Schmelzpunkt irgend einer zwischen 0° und 300° schmelzenden Substanz ohne jede weitere Correctur und ohne vorherige Bestimmung der Thermometerfehler genau zu ermitteln, und sie hätten ferner zur Regulirung des Ganges von Thermometern dienen können.

Es stellte sich bei meinen Versuchen heraus, dass auch unter den angegebenen Bedingungen eine solche Genauigkeit, wie sie erforderlich gewesen wäre, damit die gefundenen Schmelzpunkte als Norm zur Bestimmung anderer hätten dienen können, nicht zu erreichen ist.

Ich versuchte dann durch Schmelzen und Erstarrenlassen von einigen Grammen Substanz im Reagenzsrohr, während das Thermometer in die Masse selbst eintauchte, genauere Werthe zu erhalten. Doch auch hier wurde, wenngleich die Uebereinstimmung eine bessere war, doch keine genügend genaue Ermittelung der Schmelztemperaturen erzielt.

Unter diesen Umständen sah ich mich gezwungen, von der Erreichung des erstrebten Zieles abzustehen, und möchte nur noch erwähnen, dass nach meinen Erfahrungen die Beobachtung der folgenden Regeln bei der Bestimmung der Schmelzpunkte im Capillarrohr ein gar zu grosses Anwachsen der Beobachtungsfehler zu verhindern geeignet ist. Dieselben dürften alsdann bei einigermaassen sorgfältigem Arbeiten einen halben Grad nicht übersteigen.

1. Der Nullpunkt des zu den Schmelzpunktbestimmungen dienenden Thermometers ist von Zeit zu Zeit zu bestimmen und die entsprechende Correctur anzubringen.

2. Die Correctur für den herausragenden Quecksilberfaden muss stets ausgeführt werden, da ohne dieselbe in Folge der sehr verschieden grossen Fehler Differenzen von mehreren Graden hervorgerufen werden können. Die vortrefflichen zu diesem Zweck ausgearbeiteten Tabellen von Rimbach[1]) machen die Anbringung dieser Correctur zu einer äusserst einfachen Operation.

3. Es ist stets der Punkt des beginnenden Schmelzens zu beobachten; da die Temperatur im Innern der Capillarröhre stets etwas niedriger ist als an den Wänden, so schmelzen die an der Glaswand haftenden Theilchen etwas früher als die im Innern befindlichen Antheile und die Verflüssigung dieser ersten Antheile liegt der wahren Schmelztemperatur am nächsten. Es empfiehlt sich daher oft, die Capillare nach dem Füllen mit Substanz durch Aufklopfen wieder zu entleeren und nur die an der Glaswand haftenden Theilchen zum Schmelzen zu bringen.

Zum Schluss seien die von mir beobachteten Schmelzpunkte aufgeführt. Ich bemerke dazu, dass hierbei stets die Correctionen für den wahren Nullpunkt, die Caliberfehler, den Gradwerth und den herausragenden Faden in Rechnung gezogen worden sind. Es standen mir zu meinen Bestimmungen zwei Thermometer zur Verfügung, eines mit einer Scala von 0—100°, in $^1/_5$ Grade getheilt, und eines von

[1]) Diese Berichte XXII, 3072.

0—360°, in ½ Grade getheilt. Hr. Dr. Rimbach hatte die Freundlichkeit, mir diese beiden Instrumente, deren Caliberfehler von ihm genau ermittelt waren, zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind stets das Mittel von mehreren Beobachtungen. Die Werthe sind auf 0.05° abgerundet.

Die Reinigung der zu untersuchenden Substanzen wurde so lange fortgesetzt, bis zwei aufeinander folgende Krystallisationen keine Erhöhung der Schmelztemperatur mehr zeigten. Es lagen dann also stets 3 Fractionen derselben Substanz vor, welche genau bei der gleichen Temperatur schmolzen. Eine Erhöhung des Schmelzpunktes durch nochmalige Reinigungsoperationen erschien mithin ausgeschlossen.

I. *p*-Xylol.

Durch wiederholte Destillation gereinigt, zeigte die Verbindung im Capillarrohr erhitzt den Schmelzpunkt 18.00°. Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz wurde der Schmelzpunkt zu 18.00°, der Erstarrungspunkt bei derselben Temperatur gefunden.

Die älteren Autoren geben 15° als Schmelzpunkt des *p*-Xylols an.

II. Diphenylmethan.

Durch wiederholte Destillation gereinigt, schmolz im Capillarrohr bei 22.75°, beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz wurde der Schmelzpunkt bei 22.95°, der Erstarrungspunkt bei 23.00° beobachtet.

Früher ist 26—27° als Schmelzpunkt des Diphenylmethans betrachtet worden.

Die von mir bei diesen niedrig schmelzenden Verbindungen beobachteten Schmelzpunkte liegen also nicht unerheblich unter den früher angegebenen Temperaturen, ein Umstand, der sich nur dadurch erklären lässt, dass man früher nicht genügend langsam erhitzt und ferner nicht den Punkt des beginnenden, sondern den des vollständigen Schmelzens beobachtet hat. Dasselbe trifft auch für einige später aufgeführte Substanzen zu.

III. Benzoësäureanhydrid.

Durch wiederholte Destillation gereinigt.

Der Schmelzpunkt wurde nur im Capillarröhrchen bestimmt und zu 39.00° gefunden.

IV. Thymol.

Durch wiederholte Destillation gereinigt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 49.40°.

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz Schmelzpunkt 49.65°, Erstarrungspunkt 49.70°.

V. Palmitinsäure.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 60.75°.

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz Schmelzpunkt 60.10°, Erstarrungspunkt 60.10°.

VI. Stearinsäure.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 67.85°.

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz war der Schmelzpunkt 68.00°, Erstarrungspunkt 67.95°.

VII. Naphtalin.

Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 80.20°.

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz war der Schmelzpunkt 80.00°, Erstarrungspunkt 79.95°.

Landolt giebt (l. c.) den Schmelzpunkt des Naphtalins nach seinen sehr genauen Untersuchungen zu 80.03° an.

VIII. *m*-Dinitrobenzol.

Durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 89.95°.

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz wurden weit niedrigere Werthe als beim Schmelzen im Capillarrohr erhalten, doch kann man kein grosses Gewicht auf erstere Bestimmungen legen, da dieselben sich nicht ganz scharf beobachten liessen. Der Schmelzpunkt wurde gefunden zu 88.75°, der Erstarrungspunkt zu 88.70°.

IX. Phenanthren.

Aus Alkohol umkrystallisirt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 108.05°.

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz war der Schmelzpunkt nicht scharf bestimmbar, der Erstarrungspunkt wurde bei 108.20° gefunden.

Die von mir ermittelten Werthe liegen bedeutend höher als der früher für das Phenanthren angegebene Schmelzpunkt 99°.

X. Acetanilid.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 114.25°.

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz war der Schmelzpunkt 113.85°, Erstarrungspunkt 113.60°.

XI. Benzoësäure.

Aus Wasser umkrystallisirt.

Bei dieser Verbindung lässt sich der Schmelzpunkt wegen des schon unterhalb der Schmelztemperatur beginnenden starken Sublimirens schwer bestimmen, ich fand denselben beim Erhitzen der Substanz im Capillarrohr zu 121.25°.

XII. Carbamid.

Aus Alkohol umkrystallisirt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 132.65°.

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz war der Schmelzpunkt 132.30°, Erstarrungspunkt 132.20°.

XIII. *o*-Nitrobenzoësäure.

Aus Alkohol umkrystallisirt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen nach vorherigem Sintern 147.70°.

XIV. Salicylsäure.

Aus Wasser umkrystallisirt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 159.05°.

Die Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz, welche sich jedoch nicht mit genügender Genauigkeit ausführen liess, ergab den Schmelzpunkt 157.50°, den Erstarrungspunkt 158.10°.

XV. Benzoylphenylhydrazin.

Diese Verbindung, welche ich aus Benzoylchlorid und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung nach der Vorschrift von Fischer[1]) darstellte, konnte durch blosses Umkrystallisiren aus Alkohol nicht von constantem Schmelzpunkt erhalten werden.

Nach dem Erhitzen der Verbindung mit Kalilauge, wobei ein Theil in Lösung ging, zeigte der ungelöst gebliebene Theil nach weiterem Umkrystallisiren aus Alkohol, im Capillarröhrchen erhitzt, den Schmelzpunkt 170.50°.

XVI. Bernsteinsäure.

Aus Wasser umkrystallisirt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 182.70°.

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz war der Schmelzpunkt 181.90°, Erstarrungspunkt 182.00°.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 125.

XVII. Hippursäure.

Aus Alkohol umkrystallisirt.
Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 190.25°.

XVIII. Borneol.

Durch wiederholtes Sublimiren gereinigt.
Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 201.70°.

XIX. Anthracen.

Die Substanz wurde aus Benzol umkrystallisirt. Obgleich die gelbe Farbe der Beimengungen hierbei nicht völlig verschwand, sondern das Präparat hellgelb gefärbt blieb, so stieg der Schmelzpunkt doch bei weiteren Umkrystallisationen nicht mehr. Möglicherweise waren hier noch kleine Mengen höher schmelzender Kohlenwasserstoffe beigemengt.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 216.55°.

Landolt fand bei seinen Versuchen sehr viel niedriger liegende Schmelzpunkte. *Offenbar* war das von ihm verwandte käufliche Präparat, wie er selbst annimmt, noch nicht rein.

XX. Hexachlorbenzol.

Aus Alkohol umkrystallisirt.
Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 229.05°.

Beim Eintauchen des Thermometers in die Substanz war der Schmelzpunkt 229.15°.

XXI. Carbanilid.

Aus Alkohol umkrystallisirt.
Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 240.10°.

XXII. Oxanilid.

Aus Eisessig umkrystallisirt.
Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 252.50°.

XXIII. Diphenyl-α-γ-diacipiperazin.

Diese Substanz stellte ich durch Erhitzen von Phenylglycin dar und krystallisirte sie aus Alkohol um.

Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 270.90°.

XXIV. Anthrachinon.

Aus Eisessig umkrystallisirt.
Schmelzpunkt im Capillarröhrchen 284.65°.

Bei den *letztgenannten Verbindungen liegen* die Schmelzpunkte selbstverständlich beträchtlich höher als die sonst angegebenen uncorrigirten Schmelztemperaturen.

349. Christian Göttig: Ueber die Krystallisation des Aetznatrons aus Isobutylalkohol.

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

Aus einer nahezu kaltgesättigten Lösung von Natronhydrat in Isobutylalkohol scheiden sich nach längerem Stehen im Exsiccator, oder schneller im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure, wohlausgebildete prismatische Krystalle ab, deren Zusammensetzung der Formel $NaHO + 6C_4H_{10}O$ entspricht und welche sich sehr schnell bis zur erfolgten Auflösung auf der Wasseroberfläche bewegen, gleich den früher[1]) beschriebenen Verbindungen mit Alkoholen. — Die hierzu verwendete Lösung wurde gewonnen durch längeres Kochen von chemisch reinem, aus metallischem Natrium dargestelltem Aetznatron mit reinem Isobutylalkohol, dessen Siedepunkt controllirt war. Es geschah dies bei mässiger Sandbadwärme in einem Kolben, welcher mit einer gegen Feuchtigkeit geschützten Kühlvorrichtung communicirte.

Aus dieser Lösung schieden sich, obwohl noch eine erhebliche Menge festen Aetznatrons im Kolben ungelöst verblieben war, nach dem Erkalten, wie durch mehrmalige Versuche festgestellt wurde, Krystalle nicht aus, bevor ein Theil des Alkohols verdunstet war. Doch trat die Krystallbildung im Schwefelsäure-Exsiccator, welcher mit einer thätigen Wasserluftpumpe in Verbindung gebracht war, verhältnissmässig schnell ein.

Zur Untersuchung der Krystalle wurde zunächst der Gehalt an Aetznatron durch Ueberführung desselben in Chlornatrium festgestellt. Die Analyse ergab im Durchschnitt dreier Bestimmungen folgendes Resultat:

	Ber. für $NaHO + 6C_4H_{10}O$	Gefunden
Na	4.75	4.76 pCt.

Darauf wurde eine grössere Menge der Substanz vorsichtig bei gleichmässiger Luftbad-Wärme destillirt, wobei die theoretisch vorausgesehene Menge des gebundenen Isobutylalkohols zum grössten Theile überging.

Die Eigenschaften des Destillats liessen über Identität desselben mit Isobutylalkohol keine Zweifel, obwohl der Siedepunkt, mit einem von der physikalischen Reichsanstalt controllirten Normalthermometer gemessen, um 1.8° C. niedriger war, als der des reinen Isobutylalkohols. — Es erklärt sich dies aus der grossen Schwierigkeit, den Zutritt von Feuchtigkeit gänzlich zu verhindern.

Die auf solche Weise dargestellte und untersuchte Substanz zeigt namentlich bei langsam verlaufender Krystallisation gut ausgebildete nadelförmige Krystalle, deren Dichtigkeit von der des Wassers wenig

[1]) Diese Berichte XX, 453, 1094, 1908; XXI, 561, 1832; XXIII, 181.

verschieden ist. — Auf Wasser geworfene Stücke bewegen sich schnell bis zur erfolgten Auflösung auf dessen Oberfläche. Im Exsiccator über Schwefelsäure geben die Krystalle allmählich bis zu 76.46 pCt. ihres Krystallalkohols ab, sodass die Verbindung $NaHO + C_4H_{10}O$ zurückbleibt.

Berlin, den 5. Juli 1890.

---

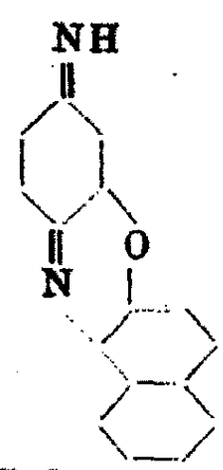
350. Otto N. Witt: Ueber die Cyanamine, eine neue Gruppe von Farbstoffen.

(Eingegangen am 17. Juli.)

[Vorläufige Mittheilung.]

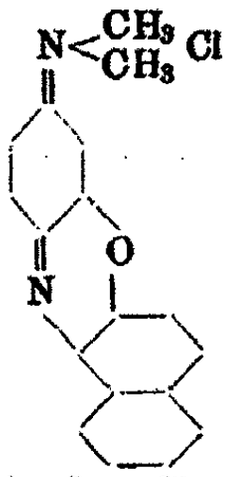
Im Nachfolgenden erlaube ich mir der Gesellschaft über einige Versuche zu berichten, welche noch keineswegs abgeschlossen sind, deren durch den bevorstehenden Beginn der Sommerferien unterbrochene Weiterführung ich mir aber vorbehalten möchte.

Im Jahre 1879 beobachtete ich gleichzeitig mit meinem Freunde R. Meldola, dass Nitrosodimethylanilinchlorhydrat bei seiner Einwirkung auf β-Naphtol einen blauvioletten Farbstoff erzeugt, dessen genaueres Studium wir Meldola verdanken.[1]) Die Zusammensetzung dieses Farbstoffes ist von dem genannten Forscher als $C_{18}H_{16}N_2O \cdot HCl$ erkannt worden. Später hat R. Nietzki[2]) einen offenbar analogen Farbstoff durch Einwirkung von Chinondichlorimid auf β-Naphtol erhalten. Er fasst denselben und mit ihm das Meldola'sche Naphtolviolett als substituirte Chinonimide auf und giebt denselben die Constitutionsformeln



Farbstoff aus Chinondichlorimid

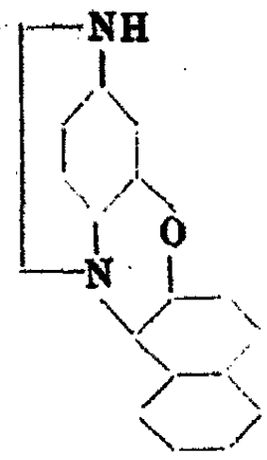
und



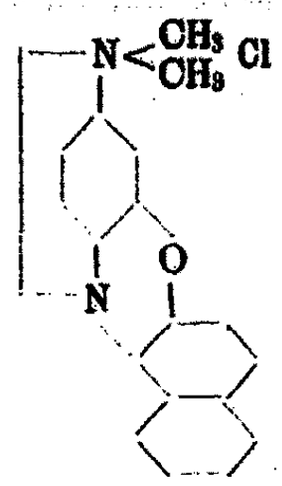
Farbstoff aus Nitrosodimethylanilin

[1]) R. Meldola, diese Berichte XII, 2065, Journ. Chem. Soc. 39 (1881), S. 37.
[2]) R. Nietzki und R. Otto, diese Berichte XXI, 1744.

welche auch unter Zugrundelegung der älteren Schreibweise der Chinone



and



geschrieben werden können.

Auf Grund dieser Constitutionsbilder können also die beiden Farbstoffe als Analoga des Thionins und Methylenblaus gelten, bei denen ein Sauerstoffatom die Functionen des in diesen Farbstoffen enthaltenen Schwefels übernimmt. Die Eigenschaften der Farbstoffe scheinen die Existenz einer derartigen Analogie durchaus zu bestätigen.

Das Naphtolviolett ist seit dem Jahre 1883 Gegenstand einer fabrikmässigen Darstellung. Es findet sich im Handel unter den Namen Neublau, Naphtylenblau, Echtblau, Baumwollblau und dient zur Herstellung dunkelblauvioletter Färbungen auf Baumwolle. Diese Handelsmarken zeigen ein sehr wechselndes Verhalten sowohl in ihrem Aussehen, als auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen und namentlich in der Nuance der damit erzielten Färbungen. Abgesehen von absichtlich zugesetzten blauen Beimischungen, giebt es einzelne unter diesen Producten, welche schon im unvermischten Zustande blauviolette Töne liefern, während andere fast als violettroth bezeichnet werden können. Man kommt alsbald zu dem Schlusse, dass hier Gemische von verschiedenen Farbstoffen vorliegen. Dies ist in der That der Fall und ich behalte mir vor, über die Natur der Componenten dieser Gemische nähere Angaben zu machen, sobald die einschlägigen Versuche und bereits ausgeführten Analysen ein sicheres Urtheil erlauben, als ich es mir bis jetzt bilden konnte. Eine Eigenschaft aber lässt sich schon jetzt als diesen Componenten gemeinsam zukommend mit Sicherheit feststellen: Sie sind sogenannte Tagblaue, d. h. unter dem Einfluss künstlicher Beleuchtung scheint der blaue Ton ihrer Färbung zu verschwinden und einem rothen Platz zu machen, so dass die mit allen Handelsmarken erhaltenen Färbungen bei Kerzen- oder Gaslicht fast braunroth erscheinen.

Zum Unterschied von den methylirten Farbstoffen ist der von Nietzki und Otto aus Chinondichlorimid und β-Naphtol erhaltene, wie es scheint, einheitlich und von fuchsinrother Farbe.

Die genannten Farbstoffe zeigen nun eine höchst auffallende Veränderung, wenn man sie in Form ihrer freien Basen erwärmt. Diese Basen, welche im Anfang in Aether leicht löslich sind, büssen diese Löslichkeit mehr und mehr ein und verwandeln sich schliesslich in Substanzen, welche mit den ursprünglich in Arbeit genommenen gar keine Aehnlichkeit mehr zeigen. Sie liefern nun, wenn man sie wieder in Säuren löst, Farbstoffe von rein grünlichblauer Nuance, welche der des Methylenblaus ähnlich und wie diese, ein wirkliches Nachtblau ist, d. h. keine wesentlichen Unterschiede bei Tages- oder künstlicher Beleuchtung aufweist. Dabei ist der aus dem Meldola'schen Violett erhaltene Farbstoff in seiner Nuance von dem aus dem Nietzki'schen Roth hergestellten nicht zu unterscheiden — beide stellen ein zwar nicht frisches, aber reines, grünliches Blau dar. Auch aus anderen Farbstoffen der gleichen Gruppe, so z. B. aus dem vom Dioxynaphtalinmonomethyläther derivirenden Violett werden auf dem gleichen Wege blaugrüne Farbstoffe von fast genau gleicher Nuance erhalten. Es liegt hier offenbar eine typische Reaction vor. Da deren Producte sich durch eine nur wenig wechselnde reinblaue Farbe auszeichnen, so möchte ich für die ganze Gruppe derselben den Namen der Cyanamine vorschlagen.

In grösseren Mengen habe ich das Cyanamin aus dem Meldola'schen β-Naphtolviolett dargestellt. Man verfährt dabei zweckmässig so, dass man das Violett aus seinen Componenten frisch bereitet und sofort weiter verarbeitet. Zu diesem Zweck übergiesst man ein Gemenge, aus 56 g β-Naphtol (1 Molekul) und 74 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat (1 Molekul) mit 160 ccm Alkohol und erhitzt auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der lebhaften und gleichmässigen Reaction. Die erhaltene, dickflüssig-ölige, tiefviolette Flüssigkeit wird nun mit der frischen Lösung von 40 g Kalihydrat in 240 ccm Alkohol vermischt, wobei sie zu einem dicken gelatinösen Brei erstarrt. Erhitzt man diesen Brei weiter, so wird er allmählich dünnflüssig und krystallinisch. Nach 1—1½ Stunden ist die Reaction beendet. Man saugt die noch heisse Mutterlauge von der krystallinischen Cyanaminbase ab, wäscht dieselbe mit Alkohol und zur Entfernung von Kochsalz mit Wasser, vertheilt sie in Alkohol, kocht mit demselben und filtrirt abermals. Die nun schon ziemlich reine, sammetbraune Base wird in verdünnter Salzsäure gelöst. Beim Filtriren der prachtvoll reinblauen Lösung verbleibt auf dem Filter eine geringe Menge eines in Wasser unlöslichen violetten Nebenproductes. Man fällt das Filtrat siedend mit Ammoniak und erhält eine nahezu reine, krystallinische Base.

Für die Analyse ist dieselbe aus Chloroform umkrystallisirt worden, wobei sie in sehr feinen schwarzbraunen Blättchen erhalten wird. Die Analyse derselben lieferte folgende Ergebnisse:

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	72.46	72.68	—	—	pCt.
H	5.85	6.95	—	—	»
N	—	—	13.73	13.11	»

Die Cyanaminbase ist unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Alkohol, Aether und Benzol lösen nur Spuren, siedendes Xylol nimmt etwas mehr auf. Chloroform löst ziemlich leicht. Alle diese Lösungen haben eine rein violettrothe Farbe, während die Base des Naphtolviolettes sich mit rothbrauner Farbe löst.

Concentrirte Säuren lösen die Cyanaminbase mit bräunlicher Orangefarbe, während die Körper der Naphtolviolettgruppe sich durch ihre rein grüne Lösung in concentrirter Schwefelsäure auszeichnen.

Verdünnte Säuren lösen das Cyanamin mit der bereits erwähnten schön blauen Farbe. Aus wässerigen Lösungen scheiden sich die Salze, sowie das Chlorzinkdoppelsalz in Form von lebhaft kupferglänzenden Theeren ab, welche beim Trocknen hart und zerreiblich werden. Aus alkoholischen Lösungen werden die Salze dagegen direct krystallisirt erhalten. Das Sulfat bildet grüne, metallglänzende Schüppchen, das Chlorhydrat Täfelchen und Prismen von gleicher Farbe.

Das Chlorhydrat ist analysirt worden und ergab folgende Zahlen.

	I.	II.	III.	IV.	
C	—	—	—	—	pCt.
H	—	—	—	—	»
N	10.92	10.26	10.40	—	»
Cl	—	—	—	15.12	»

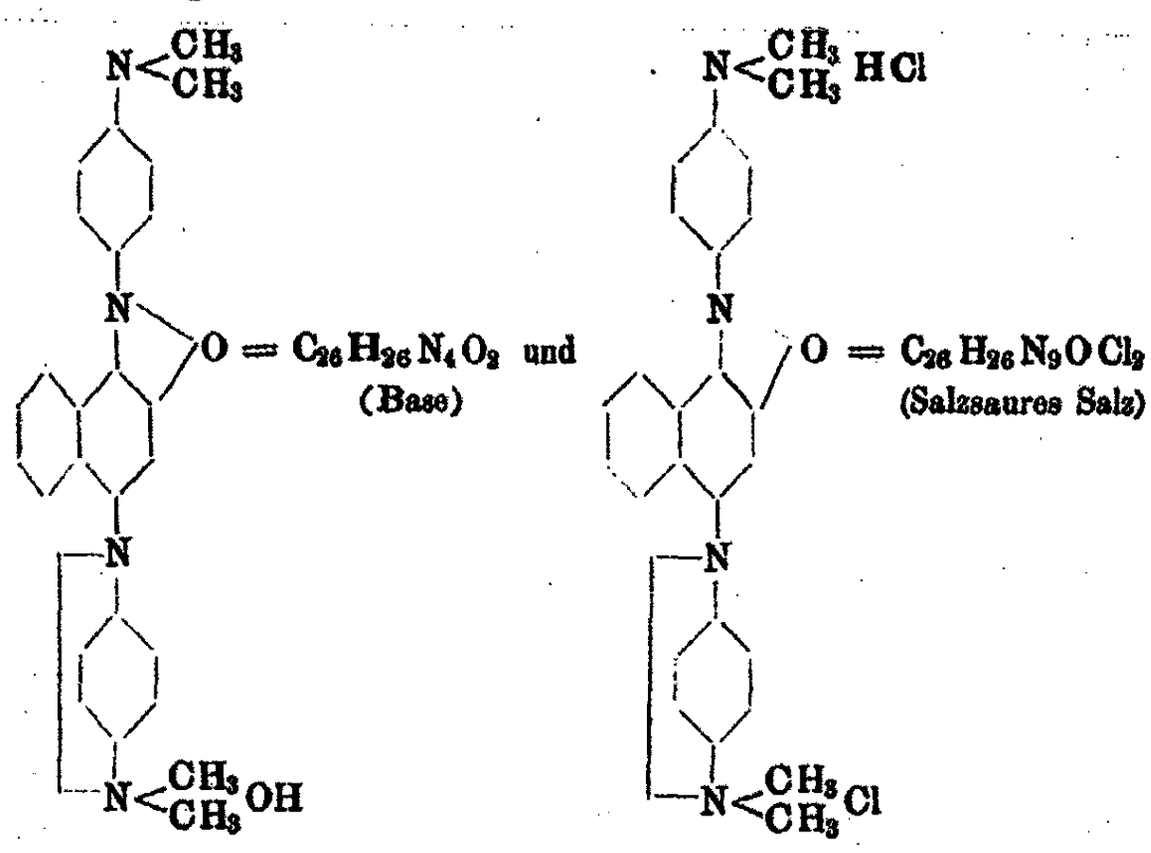
Base sowohl wie Salz sind im höchsten Grade schwer verbrennlich, namentlich gelingt es kaum, die Stickstoffbestimmungen völlig zu Ende zu führen.

In Wasser sind sowohl das Sulfat als das Chlorhydrat leicht löslich. Schon verdünnte Lösungen erstarren beim Erkalten zur durchsichtigen blauen Gallerte. Durch viel Wasser werden die Salze partiell dissociirt, wobei sich ein basisches Salz in violetten, in Wasser unlöslichen Flocken abscheidet. Zusatz von Säure bringt dasselbe sofort wieder in Lösung. Das ganze Verhalten zeigt, dass ein Theil der Säure in den Salzen viel fester gebunden ist als der andere.

Die Salze des Cyanamins lassen sich selbst in sehr verdünnten Lösungen und in Gemischen durch ihr eigenartiges Absorptionsspectrum auffinden und erkennen. Während nämlich das Naphtolviolett nur in concentrirten Lösungen die von R. Meldola signalisirten verlaufenden Absorptionsbänder im roth (Maximum bei C) und grün (Maximum bei F) zeigt, besitzt das Cyanamin ein sogenanntes ein-

seitiges Spectrum, d. h. es löscht, selbst in den verdünntesten Lösungen das ganze Spectrum bis zum Grün aus und lässt die verbleibende Hälfte völlig ungeschwächt. Da nun alle Handelsmarken des Naphtolvioletts sowohl den rothen wie den gelben Theil des Spectrums wenig oder garnicht beeinflussen, so lässt sich dadurch beweisen, dass selbst die blaueren Marken derselben ihre Nüance nicht etwa einer Beimengung von Cyanamin verdanken.

Versucht man die oben für Chlorhydrat und Base gegebenen analytischen Daten durch eine Formel darzustellen, so zeigt sich, dass dies bloss unter der Annahme gelingt, dass zwei Moleküle Nitrosodimethylanilin mit einem Molekül Naphtol unter Austritt zweier Wassermoleküle zu einem Gebilde zusammengetreten sind, in welchem als basische Gruppen sowohl die Dimethylamido- als die Dimethylammoniumgruppe enthalten sind; was vielleicht durch folgende Structurformeln ausgedrückt werden könnte:



Für diese beiden Formeln würden sich die nachfolgenden Werthe berechnen:

	Base	Salz
C	73.2	64.6
H	6.2	5.4
N	13.1	11.6
O	7.5	3.3
Cl	—	15.1
	100.0	100.0

mit denen die gefundenen Zahlen annähernd übereinstimmmen.

Bezüglich der Reactionen des Cyanamins sei hier nur bemerkt, dass dasselbe durch Chromsäure zu einem neuen Farbstoff oxydirt wird dessen violettblaue Nüance und prächtige zinnoberrothe Fluorescenz ihn scharf vom Cyanamin unterscheidet. Die Base dieses Farbstoffes ist orangeroth und erinnert durch ihre Fähigkeit, sich in Aether mit gelber Farbe und kräftiger Fluorescenz zu lösen, an die Eurhodine.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Rudolf Zaertling mit grossem Eifer und Geschick unterstützt worden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage.

Organisches Laboratorium der Königl. technischen Hochschule zu Berlin, den 15. Juli 1890.

---

351. W. v. Miller: Gesetzmässigkeiten bei der Oxydation von Chinolinderivaten.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in München.]

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

[Erste Mittheilung.]

Obwohl in der Chinolinreihe durch verschiedene Forscher mannigfache Oxydationen ausgeführt worden sind, so erweisen sich dieselben wenigstens bei den Oxydationen mit Chromsäuregemischen doch nicht zahlreich genug, noch derart gewählt, dass es möglich wäre hierbei Gesetzmässigkeiten zu erkennen und einen genügenden Einblick in die Festigkeitsverhältnisse des Chinolinmoleküls resp. seiner Derivate zu gewinnen. Wie weit dieses zur Zeit gelungen ist durch die ergänzenden Arbeiten, die ich in den letzten Jahren mit meinen Schülern ausgeführt habe, soll nachfolgend gezeigt werden.

Die auf diesem Gebiete bereits publicirten Arbeiten werden citirt, die nicht publicirten in den folgenden Blättern in aller Kürze beschrieben.

Es ist zu unterscheiden ob die Oxydationen mit Chromsäuremischungen oder mit Permanganat ausgeführt worden sind. Im ersteren Falle werden im Allgemeinen nur die Seitenketten angegriffen, während der Benzol und Pyridinring fast durchgängig erhalten

bleibt [1]), in letzterem Falle wird, wenn auch in erster Linie nur eine Seitenkette oxydirt wird, immer schliesslich entweder der Benzol- oder Pyridinring gesprengt.

»Ergebnisse der Oxydation mit Chromsäuremischungen.«

Sämmtliche im Pyridinkern durch Methyl substituirte Chinolinderivate gehen in die betreffenden Chinolincarconsäuren über.

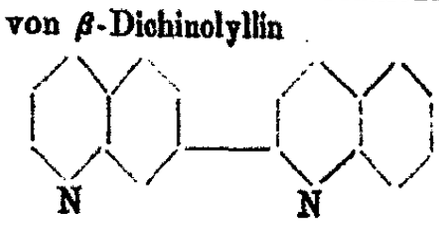
Chinaldin giebt Chinaldinsäure [2]),
β-Methylchinolin giebt Chinolin-β-carbonsäure [3]),
Lepidin giebt Cinchoninsäure [4]).

In die genannten Säuren gehen auch die entsprechenden Py-Aethylchinoline über.

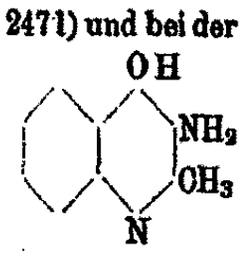
α-Aethylchinolin giebt Chinaldinsäure [5]),
β-Aethylchinolin giebt Chinolin-β-carbonsäure [6]),
γ-Aethylchinolin giebt Cinchoninsäure [7]).

---

[1]) Das Chinolinmolekül bleibt entweder unangegriffen oder wird bei gesteigerten Oxydationsbedingungen verbrannt; s. Hoogewerff und van Dorp, Rec. d. trav. chim. d. P. B. I, 107, s. auch Skraup's Oxydationen von *o*-, *m*- und *p*-Oxychinolin (Wien. Monatshefte III, 548 u. 561). Einige Fälle liegen indess vor, wo auch schon durch Chromsäuremischung Ringspaltung eintrat. So bei der Oxydation von β-Dichinolyllin



durch O. Fischer und v. Loo, die mit Chromsäure und Eisessig Metachinolincarbonsäure, mitChromsäure und Schwefelsäure Pyridylchinolincarbonsäure erhielten (diese Berichte XIX, 2471) und bei der Oxydation von Amidooxychinaldin



das Conrad und Eckhardt zu Acetanthranilsäure oxydiren konnten (diese Berichte XXI, 1979). Der letztere Fall findet seine Erklärung in der Anhäufung pyridinspaltender Gruppen im Pyridinkern (s. sp.) Bei der Oxydation von α-Naphtochinolin entsteht Naphtochinolinchinon (Skraup und Cobenzl, Wien. Monatsh. IV, 401 u. 446) Anthrachinolin gab mit Chromsäure und Eisessig Anthrachinonchinolin (Graebe, Ann. Chem. Pharm. 201, 349).

[2]) Döbner und v. Miller, diese Berichte XVI, 2472.
[3]) Döbner und v. Miller, diese Berichte XVIII, 1640.
[4]) Weidel, Monatsh. für Chem. III, 79.
[5]) L. Reher, diese Berichte XIX, 2996.
[6]) M. Kahn, diese Berichte XVIII, 3370.
[7]) L. Reher, diese Berichte XIX, 3000.

Auch längere Seitenketten werden zu Carboxyl abgebaut wie die Oxydation des γ-Phenylchinophtalons[1]) zu γ-Phenylchinaldinsäure, des γ-Benzylidenchinolins[2]) zu Cinchoninsäure, des *p*-Oxy-α-phenylchinolins zu Chinaldinsäure (Weidel, W. M. G. VIII, 132) und des *p*-Oxy-*m*-methyl-α-phenylchinolins zu Chinaldinsäure zeigen (Weidel, Bamberger, W. M. G. IX, 108).

Die Toluchinoline (im Benzolkern methylirten Chinoline) sind bis jetzt noch nicht mit Chromsäure oxydirt worden, werden aber hierbei ohne jeden Zweifel in die entspr. Chinolin-(B)-carbonsäuren übergehen.

Wenn zwei Methyle im Pyridinkern mit einander in Concurrenz treten so erweist sich das in der α-Stellung befindliche als das stärkste, dass in der γ-Stellung als das schwächste.

α-β-Dimethylchinolin giebt die α-Methyl-β-chinolincarbonsäure[3]),
β-γ-Dimethylchinolin giebt die β-Methylcinchoninsäure (Fr. Seitz s. später),
α-γ-Dimethylchinolin giebt die α-Methylcinchoninsäure[4]).

Wenn ein Pyridinmethyl mit einem Benzolmethyl in Concurrenz tritt, so erwies sich in den bisherigen Fällen das letztere als das schwächere.

α-Methylorthotoluchinolin giebt Chinaldinorthocarbonsäure (R. Meyer, s. später),
α-Methylmetatoluchinolin giebt Chinaldinmetacarbonsäure (Rist., s. später),
α-Methylparatoluchinolin giebt Chinaldinparacarbonsäure (Schunck, s. später).

Auch das schwache in γ-Stellung befindliche Methyl erwies sich noch stärker als Benzolmethyl in *p*-Stellung.

Paramethyllepidin giebt Lepidinparacarbonsäure (K. Daniel).

Selbst wenn ein α-Alkyl im Pyridinkern eine längere Seitenkette repräsentirt, wodurch es (wie unten gezeigt wird) der Oxydation leichter zugänglich ist, zeigt es sich doch noch stärker als Benzolmethyl.

α-Aethylparatoluchinolin giebt α-Aethylchinolinparacarbonsäure (J. Daniel).

Es sollen nun auch γ-Methylorthotoluchinolin, γ-Methyl-Meta- und γ-Methylanatoluchinolin oxydirt werden um zu sehen, ob das γCH_3 auch stärker ist als diese Benzolmethyle.

---

[1]) Königs und Neff, diese Berichte XIX, 2427.
[2]) Heymann und Königs, diese Berichte XXI, 2172.
[3]) G. Rohde, diese Berichte XXII, 267.
[4]) C. Beyer, Journ. für prakt. Chem. 33, 401.

Wenn im Pyridinkern zwei Alkyle von verschiedener Länge in Concurrenz treten, so erweist sich die längere Seitenkette als die schwächere.

α-Aethyl-β-Methylchinolin giebt die β-Methylchinaldinsäure [1]),
α-Propyl-β-äthylchinolin giebt β-Aethylchinaldinsäure [2]),
α-Isobutyl-β-isopropylchinolin giebt β-Isopropylchinaldinsäure [3]).

Wenn zwei Methyle des Pyridinkerns mit einem Benzolmethyl concurriren, so wird zuerst das Benzolmethyl, dann die Methyle im Pyridinkern und zwar zuerst das in β-Stellung, dann das in α-Stellung oxydirt.

α-β-Dimethylparatoluchinolin giebt α-β-Dimethylchinolinparacarbonsäure (L. Ohler s. später).

In unvorhergesehener, überraschender Weise ändert sich diese Reihenfolge, wenn statt des Methyls in α-Stellung sich ein Aethyl befindet.

Man sollte erwarten, dass zunächst das Benzolmethyl, dann das α-Aethyl (s. früher), endlich das β-Methyl oxydirt werden würde. Stattdessen wird bei der Oxydation von α-Aethyl-β-methyl-paratoluchinolin Paramethyl-α-äthylchinolin-β-carbonsäure [4]) gebildet (J. Daniel siehe später). Es wird also zuerst das β-Methyl angegriffen, also gerade dasjenige Alkyl, welches sich dem Benzolmethyl durch seine Stelle im Pyridinkern und dem α-Aethyl dadurch überlegen zeigen sollte, dass es die kürzere Seitenkette repräsentirt.

Diese Erscheinung, welche die zu Aethyl verlängerte α-Methylgruppe dem Paramethyl gegenüber zeigt, beruht vielleicht auf einer Art Annäherung, bei welcher diese zwei Gruppen gleich einem geschlossenen Ring der Oxydation mehr Widerstand entgegen zu setzen vermögen, als die offene β-Seitenkette. Es wäre dies nicht auffälliger, als dass geschlossene Ringe wie z. B. die Hydrochinoline sich verhalten wie Körper mit offenen Seitenketten [5]).

Dass diese Beziehung eines Benzolmethyls mit der α-Aethylgruppe speciell der Parastellung zukommt, scheint aus den Resultaten folgender zwei Versuche hervorzugehen:

α-Aethyl-β-methylorthotoluchinolin giebt in normaler Weise α-Aethyl-β-methylchinolinorthocarbonsäure, und α-Aethyl-β-methyl-

---

[1]) F. Kugler, Dissert. S. 30.
[2]) M. Kahn, diese Berichte XVIII, 3369.
[3]) J. Spady, diese Berichte XVIII, 3379.
[4]) Harz, diese Berichte XVIII, 3396.
[5]) Bamberger, Ann. Chem. Pharm. 257, 1. Eug. Lellmann und H. Boye, diese Berichte XXIII, 1374.

para-ortho-dimethylchinolin giebt α-Aethyl-β-methylparamethylchinolin-orthocarbonsäure (Jungmann s. später).

Interessant wäre es noch zu versuchen, wie sich ein alkylirtes β-Aethylparatoluchinolin und ein alkylirtes α-Propylparatoluchinolin bei der Oxydation verhalten möchten.

Treten zwei Methyle im Benzolkern mit einander in Concurrenz, so ergiebt sich aus den bisherigen Versuchen, dass die Orthostellung stärker ist als die Para- und Ana-Stellung; denn das α-Methyl-para-orthotrimethylchinolin giebt α-Methylorthomethylchinolinparacarbonsäure [1]) und Ortho-ana-dimethylchinolin giebt (allerdings bei der Oxydation mit Salpetersäure) Orthomethylchinolinanacarbonsäure [2]).

Es müsste nun freilich noch experimentell versucht werden, ob Orthomethyl auch stärker ist als meta-Methyl, ob dieses stärker ist als para- und ana-Methyl und ob para-Methyl widerstandsfähiger ist als ana-Methyl.

Die Versuche sollen noch ausgeführt werden, obwohl ihr Ergebniss vorauszusehen ist und es dürfte bezüglich der Widerstandsfähigkeit der Methyle im Chinolinmolekül schon jetzt folgende Reihenfolge als höchst wahrscheinlich angenommen worden.

Das stärkste Methyl ist das α-Methyl, daran schliesst sich das β-, das γ-Methyl, hierauf folgen die Benzolmethyle und zwar zunächst das Ortho-, dann das meta-, hierauf das para- und endlich das Ana-Methyl, welches diese Reihe als das wenigst widerstandsfähige schliesst.

Endlich hat sich noch als allgemeine Regel für alle (gesättigten) Alkylseitenketten ergeben, dass sie gegen Oxydationsmittel ausserordentlich widerstandsfähig werden, wenn sich in dem anderen Kern des Chinolinmoleküls bereits ein Carboxyl befindet. Es ist in diesem Falle trotz mannigfacher Versuche die Oxydation bisher nie gelungen, die Chinaldinmetacarbonsäure und die Chinaldinparacarbonsäure haben Eckart [3]), Schunk (s. später) und Richard Meyer (s. später) vergeblich in Dicarbonsäuren überzuführen versucht. Dagegen haben Nölting und Frühling [4]) bei der Oxydation von Paraxylochinolin eine Dicarbonsäure erhalten können. Dieselbe müsste identisch sein mit der Orthoanachinolindicarbonsäure, die Skraup und Brunner [5]) erhalten haben. Die Säuren weichen jedoch im Schmelzpunkt um 20° ab.

Ist indess die zu oxydirende Seitenkette eine ungesättigte, so gelingt es, sie zu Carboxyl zu oxydiren. So konnte α-Benzylidenchi-

---

[1]) Panajotow, diese Berichte XX, 38.

[2]) Lellmann und Alt, Ann. Chem. Pharm. 237, 308.

[3]) Diese Berichte XXII, 277.

[4]) Soc. industr. de Melhouse, Sitzungsbericht vom 9. December 1885 und 13. Januar 1886.

[5]) Monatshefte 7, 149.

nolinparacarbonsäure in Paracarboxychinaldinsäure übergeführt werden[1]) (R. Meyer s. später).

Aus all dem Gesagten dürfte sich ergeben:

1. Die Widerstandsfähigkeit der Seitenketten im Chinolinmolekül gegen Chromsäuremischungen ist abhängig von ihrer Stellung.

2. Die Widerstandsfähigkeit der gesättigten Alkyl-Seitenketten wächst durch die gleichzeitige Anwesenheit eines Carboxyls im anderen Kern.

3. Die Festigkeit der Pyridinalkylseitenketten hängt ab von ihrer Länge; je kürzer desto stärker, je länger desto schwächer. Eine Ausnahme besteht, wenn α-Aethyl mit β-Methyl bei Anwesenheit eines Methyls in Parastellung concurrirt, dann zeigt das α-Aethyl dem β-Methyl gegenüber die oben beschriebene überraschende Widerstandsfähigkeit.

Experimenteller Theil.

Oxydationen mit Chromsäuregemischen.

Fr. Seitz. Oxydation von β-γ-Dimethylchinolin.

Das zur Oxydation verwendete β-γ-Dimethylchinolin wurde nach Knorr[2]), durch Einwirkung von Methylacetessigäther und Anilin, Condensation des so entstandenen Methylacetessiganilids mit concentrirter Schwefelsäure und Destillation der auf diese Weise entstehenden Oxybase mit Zinkstaub gewonnen. Knorr giebt an, die Destillation des α-Oxy, β-γ-Dimethylchinolins mit Zinkstaub verliefe glatt. Meinerseits kann ich diese Angabe nicht bestätigen, indem ich aus 80 g Oxybase nur 15 g Sauerstoff-freie Base erhielt, während die Theorie mindestens 70 g erwarten liesse. Hingegen tritt bei der Zinkstaubdestillation eine grosse Menge anderer, nicht basischer Körper auf und ein grosser Theil der Oxybase entzieht sich durch vorherige Verkohlung überhaupt schon der Reduction. Man kann also annehmen, dass höchstens $^1/_6$ der theoretischen Menge an β-γ-Dimethylchinolin erhalten wird.

Die Oxydation wurde nun in folgender Weise ausgeführt: Die Lösung von 15 g β-α-Dimethylchinolin in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) wurde mit der erkalteten Lösung von 27 g Chromsäure in 38 g concentrirter Schwefelsäure und 75 g Wasser versetzt und auf dem

---

[1]) Mit übermangansaurem Kali wurde diese Erfahrung von Döbner und Peters schon früher gemacht. Diese Berichte XXII, 3006, siehe auch Königs und Nef, diese Berichte XIX, 2428.

[2]) Knorr, Ann. Chem. Pharm, 245, 362.

Wasserbade erhitzt. Das anfangs ausgefallene orangerothe Chromat wird ziemlich rasch vom Oxydationsgemisch angegriffen und vermindert sich in dem Masse der fortschreitenden Oxydation. Nach 2tägigem Erhitzen ist die Flüssigkeit rein grün geworden und lässt sich in derselben keine Chromsäure mehr nachweisen. Uebersättigt man nun die grüne Lösung mit Ammoniak, so tritt starker Chinolinbasengeruch auf, ein Zeichen, dass noch viel Basis unverändert geblieben sein muss. Zum Zwecke der Wiedergewinnung dieser wird nun die ganze mit Ammoniak übersättigte Lösung der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und so $^2/_3$ der angewendeten Menge Basis zurück erhalten. Das Chromhydrat wurde abfiltrirt und das Filtrat zur Trockene abgedampft. Der scharf getrocknete Salzrückstand gab bei mehrmaligem Auskochen mit absolutem Alkohol an denselben nicht unbeträchtliche Mengen einer organischen Säure ab. (Ursprüngliches Ammonsalz dissociirt beim Eindampfen. Dieselbe bleibt nach dem Abdestilliren des Alkohols als eine grau gefärbte krystallinische Masse zurück.

Da die Aufgabe der Oxydation darin gipfelte, zu constatiren, welche von den beiden Methylgruppen angegriffen wird, die allenfalls entstandene γ-Methyl-Chinolincarbonsäure aber unbekannt ist, so wurde zunächst daran gedacht, die aus der Säure durch Destillation (Kohlensäureabspaltung) entstehende Base zu identificiren.

Destillation der Säure. Die rohe Säure wurde mit der 5 bis 6fachen Menge Natronkalk innig gemischt und dann in kleinen Portionen stark erhitzt. Es destillirt in ziemlicher Menge ein rothgefärbtes Oel über. Dasselbe wurde zunächst in Salzsäure gelöst und die saure Lösung behufs Entfernung indifferenter (nicht basischer) Destillationsproducte mit Aether ausgeschüttelt. Zur weiteren Reinigung unterwirft man die hernach wieder alkalisch gemachte Lösung der Destillation mit Wasserdampf, nimmt mit Aether auf, trocknet mit Kaliumcarbonat und fractionirt. Dabei destillirt ein farbloses, bei circa 252° siedendes Oel über.

Mit Goldchlorid in salzsaurer Lösung liefert es ein orangegelbes in Nadeln krystallisirendes Goldchloriddoppelsalz. Dasselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in heissem salzsäurehaltigem Wasser. Nach wiederholtem Umkrystallisiren schmilzt es constant bei 145°. Seine Analyse bestätigt das Vorliegen eines Methylchinolins

0.3311 g Goldsalz gaben 0.1555 g Gold.

Berechnet für $C_{10}H_9N.HCl.AuCl_3$		Gefunden
Au	40.72	40.80 pCt.

Der Schmelzpunkt dieses Golddoppelsalzes beweist, dass vorliegende Basis das von Döbner und v. Miller[1]) beschriebene β-Methylchinolin ist.

[1]) Döbner und v. Miller, diese Berichte XVII, 1715 und XVIII, 1642.

Die Oxydation ist demnach in der Weise verlaufen, dass das in der γ-Stellung sich befindliche Methyl zur Carboxylgruppe oxidirt wurde.

Beim Umkrystallisiren des beschriebenen Goldsalzes vom Schmelzpunkt 145° fand sich in den Mutterlaugen kein zweites Salz vor, sodass sich die Oxydation lediglich auf die γ-Methylgruppe erstreckt hat.

Anhang.

Die bei der Oxydation von β-γ-Dimethylchinolin entstehende Säure, welche sich durch den Uebergang in β-Methylchinolin als β-Methylcinchoninsäure erwiesen hat, die ich indess nur destillirt sonst nicht weiter untersucht habe, wurde inzwischen von K. Daniel nochmals dargestellt und charakterisirt.

Sie stellt bei langsamer Krystallisation aus wässeriger Lösung mikroskopische glasglänzende farblose Blättchen von quadratischer oder rechteckiger Form dar. Sie ist löslich in Wasser namentlich in heissem, weniger leicht in Alkohol, in geringer Menge in Aceton, unlöslich in Aether, Benzol und Petroläther. Schmelzpunkt 254°.

Die analytischen Ergebnisse sind folgende:

0.0919 g der bei 100° getrockneten Säure gaben 6.48 ccm Stickstoff (19° C. und 720.2 mm).

Ber. für $C_{11}H_9O_2N$		Gefunden
N	7.49	7.70 pCt.

Richard Meyer: Oxydation von Orthotoluchinaldin.

Die Darstellung der Base geschah nach den Angaben von Döbner und v. Miller. Zur weiteren Charakterisirung derselben füge ich den von Döbner und v. Miller dargestellten Salzen noch folgende an:

Chlorhydrat krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln.

Pikrat, goldglänzende Blättchen (aus heissem Alkohol).

Analytische Zahlen:

Ber. für $C_{11}H_{11}N,C_6H_3O(NO_2)_3$		Gefunden
N	14.51	14.76 pCt.

Nitrit entsteht durch Versetzen des in verdünnter Salzsäure gelösten Chlorhydrats mit Natriumnitritlösung. Zu Warzen vereinigte Nadeln.

Ber. für $C_{11}H_{11}NHNO_2$		Gefunden
N	13.72	13.91 pCt.

Oxydation. 10 g Base werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und eine Lösung von 30 g CrO_3 und 40 g concentrirter Schwefelsäure in 100 ccm Wasser zugegeben und im Wasserbade erwärmt. Nach 4—5 Tagen ist die Oxydation beendet. Darauf wird

aus der mit Wasser verdünnten Lösung das Chromoxyd mit Ammoniak gefällt, filtrirt und im Filtrat die Schwefelsäure mit der berechneten Menge Barythydrat ausgefällt. Beide Niederschläge werden mit Wasser ausgekocht, das Filtrat zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol aufgenommen. Beim Verdunsten des letzteren scheidet sich die Säure aus, die aus heissem verdünntem Alkohol oder Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt 151° zeigt, demnach identisch ist mit der Säure, die Döbner und v. Miller [1]) aus Orthoamidobenzoësäure und Aldehyd (mit Salzsäure) dargestellt haben. Ich habe die Säure auch in Form des Kupfersalzes aus dem Filtrat des Chromoxydniederschlages gewonnen und mit Schwefelwasserstoff dann frei gemacht.

Ber. für $C_{11}H_9NO_2 + {}^1/_2H_2O$		Gefunden
C	67.35	67.20 pCt.
H	5.10	5.32 »
N	7.14	7.18 »
H_2O	4.59	4.83 »

Zum Ueberfluss habe ich die Säure noch trocken destillirt und dabei in der That Chinaldin erhalten. Das Platindoppelsalz des letzteren schmolz bei 225°.

Ber. für $(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	28.2	27.8 pCt.

Oxydation von Alkylchinolinmonocarbonsäuren.

Eckhard [2]) hat vergeblich versucht die Chinaldinmetacarbonsäure in eine Dicarbonsäure mit Chromsäuremischung überzuführen. Ebenso erging es mir bei der Chinaldinparacarbonsäure wie auch früher schon Hrn. Schunck obwohl ich die verschiedensten Chromsäuremischungen angewendet habe. Es ist demnach ein Alkyl bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Carboxyls im anderen Kerne ausserordentlich beständig. Inzwischen war es Döbner und Peters [3]) gelungen, die α-Benzylidencinchoninsäure durch Oxydation mit Permanganat in α-γ-Chinolindicarbonsäure überzuführen. Ich versuchte daher sofort von der α-Benzylidenchinolinparacarbonsäure mit Chromsäuremischung zur gesuchten Paracarboxychinaldinsäure zu gelangen. Ich ging von der Chinaldinparacarbonsäure [4]) aus, die ich durch Erhitzen mit Benzaldehyd auf 130—150° bei Gegenwart von Chlorzink fast quantitativ in Benzylidenchinolinparacarbonsäure überführen konnte.

---

[1]) Döbner und Miller, diese Berichte XVII, 943.
[2]) Eckhardt, diese Berichte XXII, 231.
[3]) Döbner und Peters, diese Berichte XXII, 3006 und XXIII, 1228.
[4]) Döbner und Miller, diese Berichte XVII, 939.

Benzylidenchinolinparacarbonsäure ist unlöslich in Wasser, absolutem Alkohol, Benzol, Ligroïn, Toluol, Eisessig, Aether, Chloroform, Aceton etc. unlöslich auch in Mineralsäuren, dagegen etwas löslich in heissem verdünnten Alkohol und in heisser verdünnter Essigsäure. Aus letzterer umkrystallisirt fällt sie in hochgelben mit einander verwachsenen Nadeln aus (Schmelzpunkt 264°). In verdünntem heissem Alkali löst sie sich farblos und fällt durch Säuren wieder aus.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{18}H_{13}NO_2$		Gefunden		
C	78.54	78.57	78.30	— pCt.
H	4.73	4.80	4.88	— »
N	5.09	—	—	5.36 »

Oxydation zu α-p-Chinolindicarbonsäure. 10 g derselben werden in wenig Schwefelsäure (1 : 1) suspendirt und 17 g Chromsäure in 50 ccm Schwefelsäure allmählich zugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt. Alsbald zeigen sich auf der Oberfläche Krystalle von Benzoësäure. Nach beendigter Oxydation wird stark mit Wasser verdünnt und die sich hierbei abscheidende Säure nach dem Absaugen mit verdünnter Essigsäure gekocht, um unveränderte Benzylidenverbindung zu entfernen, und dann bei ihrer Unlöslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln durch wiederholtes Lösen in Alkalien und Wiederausfällen mit Säuren gereinigt. Sie ist ein gelblicher krystallinischer Körper, der sich bei 265° bräunt und zwischen 275 und 280° unter Zersetzung schmilzt.

Analytische Zahlen der bei 110° getrockneten Säure.

Ber. für $C_{11}H_7NO_4$		Gefunden		
C	60.83	60.14	60.56	— pCt.
H	3.22	3.60	3.47	— »
N	6.54	—	—	6.70 »

Kupfersalz — hellgrünes Pulver.

Ber. für $C_{11}H_5NO_4Cu$		Gefunden
Cu	26.59	26.30 pCt.

Von Chinolindicarbonsäuren, welche die Carboxyle auf beide Kerne vertheilt enthalten, existirt ausser obiger noch keine. Um noch solche kennen zu lernen, stellte ich mir die Chinaldin-γ-p-dicarbonsäure und die Aethylchinolin-γ-p-dicarbonsäure auf dem Wege dar, den Döbner[1]) für die Synthese von α-Alkylcinchoninsäure angegeben hat.

---

[1]) Döbner, Ann. Chem. Pharm. **242**, 265 und 268, und **249**, 98—109; Döbner und Gieseke, Ann. Chem. Pharm. **242**, 290—300; Döbner und Kuntze, Ann. Chem. Pharm. **249**, 109—136.

Chinaldin-γ-p-dicarbonsäure. 30 g *p*-Amidobenzoësäure in heissem absolutem Alkohol gelöst und mit 20 g Brenztraubensäure und 12 g Acetaldehyd unter Zusatz von absolutem Alkohol gemischt, werden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach einiger Zeit tritt stürmische Reaction ein und aus der roth gewordenen Lösung setzt sich die in Alkohol unlösliche Dicarbonsäure als weisse krystallinische Masse ab. Die Mutterlauge giebt beim weiteren Eindampfen eine weitere Ausscheidung unreiner Säure und der letzte Abdampfrückstand ein Harz, das an verdünnte Natronlauge noch etwas Säure abgiebt. Die Dicarbonsäure wird mit heissem Alkohol gewaschen und bei der Unlöslichkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln durch Aufnehmen in Alkali oder Alkalicarbonat und Ausfällen mit verdünnter Essigsäure gereinigt. Das so erhaltene weisse Pulver sintert bei 160°, hat aber keinen bestimmten Schmelzpunkt. Die bei 110° getrocknete Substanz ergab:

	Ber. für $C_{12}H_9NO_4$	Gefunden		
C	62.33	62.44	62.57	— pCt.
H	3.70	4.20	4.31	— »
N	6.06	—	—	6.30 »

Kupfersalz krystallinischer, hellgrüner Niederschlag.

	Ber. für $C_{12}H_7NO_4Cu$	Gefunden
Cu	21.5	21.23 pCt.

Es wurde versucht, welche der beiden Carboxylgruppen sich beim Erhitzen zuerst abspalten würde, aber trotz der verschiedensten Versuchsbedingungen wurde keine Monocarbonsäure, sondern immer nur Chinaldin erhalten, das durch sein Platinsalz charakterisirt werden konnte. Immerhin ist es bemerkenswerth, dass die beiden Carboxyle obwohl sie in verschiedenen Kernen sind, gleich leicht und gleichzeitig abgespalten werden.

Aethylchinolin-γ-p-dicarbonsäure wird in gleicher Weise wie die vorhergehende Dicarbonsäure erhalten, nur dass statt Acetaldehyd Propylaldehyd angewendet wird. Die Säure ist ein weisses, nicht krystallinisches Pulver, das bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Ber. für $C_{13}H_{11}NO_4$	Gefunden		
C	63.67	62.96	63.25	— pCt.
H	4.49	5.07	4.56	— »
N	5.71	—	—	6.04 »

Sie hat ganz die Eigenschaften wie die vorher beschriebene Säure.

E. Rist. Oxydation von Metatoluchinaldin.

Diese Base wurde nach Döbner und von Miller[1]) hergestellt. Die hierbei beobachtete unbefriedigende Ausbeute liess mich annehmen,

[1]) Diese Berichte XVI, 2464.

dass das bei der Condensation entstehende Harz noch Zwischenproducte enthalten müsse und demgemäss die Reaction sich nicht völlig vollendet habe. Ich wusch daher das Harz mit Wasser, trocknete es und schmolz es mit Chlorzink zusammen. Die Schmelze mit verdünnter heisser Salzsäure in Lösung gebracht, mit Natronlauge übersättigt und im Dampfstrom destillirt gab zu den erst erhaltenen 35 g Basis nochmals 25 g derselben, Zahlen, welche für sich sprechen.

Oxydation. Je 10 g Basis in Schwefelsäure (1:5) gelöst wurde mit einer Mischung von 28 g Chromsäure, 40 g concentrirter Schwefelsäure und 100 g Wasser, 12 Stunden lang erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das Chrom mit Ammoniak ausgefällt, einigemale mit Ammoniakwasser ausgekocht und die Filtrate unter wiederholtem Zusatz von Ammoniak zur Trockene verdampft. Etwas unveränderte Basis kann man vom Chromoxyd mit Wasserdampf wegtreiben. Obiger Trockenrückstand wird nun mit ammoniakhaltigem absolutem Alkohol (am besten in Druckflaschen) in der Hitze in Lösung gebracht und wieder eingedampft. Das stark gefärbte Ammoniaksalz der Säure wird endlich mit essigsäurehaltigem Alkohol durch längeres Kochen (und unter Zusatz von Thierkohle) gelöst und heiss filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich ein Haufwerk feiner farbloser Nadeln aus, welche eine Chinaldincarbonsäure repräsentiren. Die analytischen Zahlen sind folgende:

	Ber. für $C_{11}H_9NO_2$	Gefunden
C	70.59	70.58 — pCt.
H	4.81	4.86 — »
N	7.48	— 7.52 »

Die Säure krystallisirt demnach ohne Krystallwasser, ist in kaltem Wasser nicht, in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich, in Benzol, Aether, Ligroïn, Chloroform unlöslich. In Ammoniak löst sie sich in der Kälte, in Säuren in der Wärme. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 284°. Sie ist demnach identisch mit der von Döbner und von Miller aus Metaamidobenzoësäure, Aldehyd und Salzsäure dargestellten Chinaldinmetacarbonsäure. Bei der trockenen Destillation wurde Chinaldin erhalten, das durch das Platindoppelsalz und das pikrinsaure Salz identificirt wurde.

Oxydation des Paratoluchinaldins. Diese Oxydation wurde durchgeführt von Hrn. Schnuck, mit Chromsäuremischung in gewöhnlicher Weise. Die Säure, die dabei erhalten wurde, zeigte sich identisch mit der Chinaldinparacarbonsäure, welche Döbner und v. Miller[1]) aus Paraamidobenzoësäure, Aldehyd und Salzsäure erhalten haben. Sie schmilzt unter Braunwerden bei etwa 256°. Das salzsaure Salz

[1]) Diese Berichte XVII, 941.

ist in Salzsäure schwer löslich. Das Platindoppelsalz bildet schöne Blättchen und enthält 4 Moleküle Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab:

Ber. für $(C_{11}H_9NO_2HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$		Gefunden
H_2O	8.41	8.38 pCt.

Das bei 100° getrocknete Salz gab:

Ber. für $(C_{11}H_9NO_2HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	24.87	24.48 pCt.

Alle Versuche, auch das zweite Methyl zu Carboxyl zu oxydiren und zu einer Dicarbonsäure zu gelangen, was ja bei den entsprechenden Pyridinderivaten leicht geht, waren erfolglos.

K. Daniel. Oxydation des γ-Methyl-*p*-Toluchinolins.

Die Darstellung der Basis geschah nach der Methode C. Beyer's [1]), indem ich in ein Gemisch von Methylal und Aceton Salzsäure einleitete und dieses Product mit Paratoluidin condensirte. Später wendete ich statt des theuren Methylals Paraformaldehyd an, der mit Aceton nach tagelangem Einleiten von Chlorwasserstoffsäure eine Lösung bildete. Die wenig befriedigende Ausbeute (4—5 pCt. der angewandten Menge des Paratoluidins) konnte durch Zugabe von frisch geschmolzenem Chlorzink zum Gemenge des Paratoluidinchlorhydrats mit dem Aldehyd-Keton-Condensationsproduct um etwa 30 pCt. gesteigert werden.

Die aus dem Reactionsgemisch durch Natronlauge frei gemachten Basen wurden mit Wasserdampf abgetrieben, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und aus der ätherischen Lösung die tertiäre Basis mit ätherischer Pikrinsäure gefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren des Pikrats wurde die Basis frei gemacht und durch Fractioniren weiter gereinigt. Der zwischen 273—274° übergehende Theil stellt ein angenehm fruchtartig riechendes Oel dar, welches bei 0° erstarrt. Das Chlorplatinat krystallisirt aus heisser concentrirter Salzsäure in gelben federartig gruppirten Nädelchen vom Schmelzpunkt 238° mit zwei Molekülen Wasser.

Die Wasserbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4 + 2aq$
H_2O	5.01	4.74 pCt.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab:

Ber. für $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	26.87	26.99 pCt.

Diese Zahlen weisen demnach auf Dimethylchinolin hin.

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 38, 417.

Oxydation. Zum Zwecke der Oxydation wurde die Lösung von 5 g Base in Schwefelsäure (1 : 1) in einem Kölbchen mit Rückflusskühler zum Kochen erhitzt, dann allmählich ein Gemisch von 10 g CrO_3, 55 g SO_4H_2 und 55 g Wasser zugegeben und zum Schlusse durch Hinzufügen einiger Cubikcentimeter concentrirter Schwefelsäure die Oxydation vollendet. Nachdem eine geringe Menge unveränderter Basis mit Wasserdampf abgetrieben war, wurde das Chromoxyd mit Wasser unter Zusatz von Ammoniak ausgekocht. Die Auszüge schieden beim Eindampfen eine reichliche Menge einer in Wasser schwer löslichen Säure ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in farblosen, strahlig gruppirten feinen Nadeln erhalten werden konnte. Sie schmilzt zwischen 250 und 270° langsam unter Zersetzung. Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Säure ergab:

	Ber. für $C_{11}H_9O_2N$	Gefunden
C	70.59	70.47 pCt.
H	4.81	5.1 »

Es liegt demnach eine Methylchinolinmonocarbonsäure vor.

Neben dieser Säure entstand noch eine zweite, jedoch in so geringer Menge, dass auf eine genaue Untersuchung derselben vorläufig verzichtet werden musste.

Die Rohsäure wurde mit der fünffachen Menge Natronkalk destillirt. Die so gewonnene, durch Destillation mit Wasserdampf, Fractioniren u. s. w. gereinigte Basis konnte mit Lepidin[1]) identificirt werden. Der Schmelzpunkt ihres Pikrats lag bei 208°, der des Golddoppelsalzes bei 190°.

Das γ-Methyl-p-toluchinolin geht demnach bei der Oxydation in Lepidinparacarbonsäure über; es ist also das Benzolmethyl oxydirt worden. Die zweite, wenn auch in höchst geringer Menge auftretende Säure könnte vielleicht Para-Methylcinchoninsäure sein. Das würde dann darauf hindeuten, dass in untergeordneter Weise bei der Oxydation des γ-p-Dimethylchinolins auch das γ-Methyl oxydirt wird während in der Hauptsache das Benzolmethyl der Oxydation anheimfällt.

Zur sicheren Feststellung dieser Thatsachen muss ich mir neues Ausgangsproduct verschaffen, was nicht so rasch gehen wird, wenn man bedenkt, dass ich aus fast einem Kilo Paratoluidin das Endproduct der Reactionen, das Lepidin in so geringer Menge erhielt, dass ich zwar den Schmelzpunkt des Pikrin- und Platinsalzes, nicht aber eine Analyse davon ausführen konnte.

---

[1]) Knorr's Zusammenstellung, Ann. Chem. Pharm. 236, 196.

J. Daniel. Oxydation des α-Aethyl-β-Methyl-para-Toluchinolins.

Diese Oxydation wurde schon früher von Harz[1]) im hiesigen Laboratorium durchgeführt. Die Resultate, welche aber dabei erhalten wurden, widersprachen so sehr allen Erfahrungen, die nachher bei Oxydationen von Chinolinderivaten gemacht wurden, dass mich Hr. Prof. v. Miller aufforderte, die Harz'sche Arbeit zu wiederholen. Ich konnte hierbei die Angaben von Harz sämmtlich bestätigen und erhielt ebenso wie dieser aus der durch die Oxydation entstandenen Aethylmethylchinolincarbonsäure eine Basis, die verschieden war von der Kugler'schen und alle Eigenschaften zeigte, wie sie Harz angiebt. Um diese nun noch auf anderem Wege als α-Aethyl-paratoluchinolin zu charakterisiren, stellte ich sie aus α-Aethylparamethylcinchoninsäure durch Kohlensäure-Abspaltung dar, durch welche Synthese jeder Zweifel über ihre Zusammensetzung schwinden musste.

Para-Methyl-α-Aethylcinchoninsäure. Diese Säure wurde analog den von Doebner dargestellten Cinchoninsäuren hergestellt durch Condensation von Para-Toluidin, Brenztraubensäure und Propylaldehyd in absolut alkoholischer Lösung. Die Säure ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem leicht löslich. Beim Concentriren dieser Lösungen scheidet sie sich in mikroskopischen Blättchen ab. Der Schmelzpunkt ist nicht glatt. Sie färbt sich bei 240° dunkler, beginnt bei 242° zu sintern und schmilzt bei 244—248° unter Zersetzung. Enthält kein Krystallwasser.

Ber. für $C_{13}H_{13}O_2N$		Gefunden
C	72.56	72.44 pCt.
H	6.05	6.08 »
N	6.51	6.71 »

Barytsalz krystallisirt aus Wasser in gelblichen Blättchen.

Ber. für $(C_{13}H_{12}NO_2)_2Ba$		Gefunden
Ba	24.24	24.17 pCt.

Silbersalz, weisser gallertartiger, lichtbeständiger Niederschlag.

Ber. für $(C_{13}H_{12}NO_2)Ag$		Gefunden
Ag	33.48	33.49 pCt.

Kupfersalz amorphes Pulver, das keine constante Zusammensetzung zeigt.

Chlorhydrat lange seidenglänzende Nadeln.

Bei der trockenen Destillation dieser Säure wurde eine Basis erhalten, die nichts anderes sein konnte als α-Aethyl-p-toluchinolin und die in der That alle Eigenschaften der Harz'schen Basis zeigte.

---

[1]) Harz, l. c.

[2]) Döbner, l. c.

Siedepunkt 270°, Schmelzpunkt 60°, Schmelzpunkt des Pikrats 244—245°.

Die Säure, aus welcher die Harz'sche Basis entstanden ist, muss also thatsächlich als Paramethyl-α-äthylchinolin-β-carbonsäure angesprochen werden, es ist also gerade das nach allen Erfahrungen widerstandsfähigste Alkyl oxydirt worden.

Neben dieser Säure hat Harz noch einen Körper erhalten, der nach allen seinen Eigenschaften ein Aldehyd[1]) zu sein schien und dem die Zusammensetzung $C_{13}H_{13}NO$ zukommt. Näher untersucht hat Harz diese Verbindung nicht. Ich stellte sie nochmals dar und erhielt aus 72 g Basis 1 g derselben.

Die Oxydation dieses scheinbaren Aldehyds mit Silberoxyd und Wasser gab eine schön krystallisirende Säure, die sich durch Schmelzpunkt 143° und Analyse des Kupfersalzes (gefunden Cu 12.84, berechnet 12.83 pCt.) als identisch mit der Paramethyl-α-äthylchinolin-β-carbonsäure erwies. Dieser Säure geht also ihr zugehöriger Aldehyd bei der Oxydation des α-Aethyl-β-Methylparatoluchinolins voraus.

Oxydation des α-Aethylparatoluchinolins.

Da ich durch die vorhergehenden Operationen diese Basis in reichlichen Mengen erhalten hatte, so versuchte ich, ob die Regel, dass bei Concurrenz von Methylgruppen im Chinolin das Pyridinmethyl, dem Benzolmethyl gegenüber, bei der Oxydation widerstandsfähiger ist, auch für α-Aethyl, das als längere Seitenkette schwächer ist, als α-Methyl gelte.

10 g der Basis wurden in einem Gemisch von 30 g concentrirter Schwefelsäure und 225 g Wasser gelöst und mit 12 g fester Chromsäure versetzt. Nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war die Oxydation beendet. Die Säure war von höchst unerquicklichen Eigenschaften: sie war harzig, und rein konnte nur so viel erhalten werden, dass man den Schmelzpunkt, der bei 235° lag, nicht aber eine Analyse nehmen konnte. Die harzhaltige Rohsäure wurde daher direct der trockenen Destillation mit Natronkalk unterworfen. Die hierbei resultirende Basis erwies sich als das Döbner'sche α-Aethylchinolin. Sie siedete bei 245—247°. Der Schmelzpunkt des Pikrats lag bei 148°.

Das Platindoppelsalz hält 2 Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

Analytische Zahlenbelege:

Ber. für $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4 + 2aq$		Gefunden
H_2O	4.73	4.64 pCt.
Pt	26.07	26.01 »

Es ist also das Benzolmethyl oxydirt worden.

[1]) l. c. S. 3394.

Oxydation von *o*-Methyl-α-Aethyl-β-Methylchinolin.

Die Base hat schon Harz[1]) dargestellt. Als man dieselbe mit dem von Harz angewandten Chromsäuregemisch oxydiren wollte, schied sich Chromat aus und auch nach tagelangem Kochen war keine Oxydation zu bemerken. Als aber Schwefelsäure in der Concentration von 1:1 angewandt wurde, vollzog sich die Reaction schnell und glatt.

Je 5 g Basis wurden demnach mit 10 g Chromsäure und 80 g Schwefelsäure (1:1) zusammengegeben und erhitzt. Die Säure, die dabei erhalten und in üblicher Weise isolirt wurde, war α-Aethyl-β-methylchinolinorthocarbonsäure. Sie enthält kein Krystallwasser, ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich, in heissem Wasser schwer, in heissem Alkohol leichter löslich. Aus letzterem krystallisirt, schmilzt sie glatt bei 215—216°. Ihre Constitution ergiebt sich aus der nachfolgend beschriebenen trockenen Destillation.

Ber. für $C_{13}H_{13}NO_2$		Gefunden
C	72.56	72.44 pCt.
H	6.05	6.19 »
N	6.51	6.80 »

Barytsalz + ½ aq, hellgelbe Blättchen, in Wasser ziemlich leicht löslich.

Ber. für $(C_{13}H_{12}NO_2)_2Ba$		Gefunden
H_2O	1.56	1.49 pCt.
Ber. für $(C_{13}H_{12}NO_2)_2Ba$		Gefunden
Ba	24.24	24.27 pCt.

Abspaltung der Kohlensäure. Bei der trockenen Destillation resultirte eine Basis, die identisch war mit dem von Kugler[2]) dargestellten α-Aethyl-β-methylchinolin. Der Siedepunkt lag bei 268—269°, der Schmelzpunkt bei 55—56° und auch die Krystallform war dieselbe.

Es ist also hier die Oxydation in gewohnter Weise verlaufen und bleibt demnach das von Harz erzielte Oxydationsergebniss als Ausnahmefall bestehen.

L. Ohler. Oxydation des α-, β, *p*-Trimethylchinolins.

Das nach der Döbner-v. Miller'schen Synthese aus 1 Molekül Tiglinaldehyd, 4 Molekülen Paratoluidin und 8 Molekülen Salzsäure dargestellte α-, β-, *p*-Trimethylchinolin ist eine weisse, aus Ligroïn in grossen Warzen krystallisirende Base von ausgesprochenem Chinolingeruch. Sie schmilzt bei 86—87° und siedet bei 285°. Unlöslich

[1]) Harz, diese Berichte XVIII, 3400.
[2]) Kugler, diese Berichte XVII, 1715.

in Wasser, löst sie sich schwer in Benzol und Ligroïn, leichter in Alkohol, am leichtesten in Aether.

Die analytischen Zahlen sind folgende:

	Ber. für $C_{12}H_{13}N$	Gefunden		
C	84.17	84.0	84.07	— pCt.
H	7.61	7.91	7.80	— »
N	9.20	—	—	8.23 »

Das Platindoppelsalz erscheint, in heisser wässeriger Lösung dargestellt, in gelblich-braunen Blättchen und enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

Ber. für $(C_{12}H_{13}NHCl)_2PtCl_4 + 2aq$		Gefunden
H_2O	4.57	4.55 pCt.
Pt	24.69	24.67 »

Das Chromat ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung in orangerothen, glänzenden Blättchen.

Das Pikrat, aus heisser alkoholischer Lösung erhalten, erscheint in glänzenden, strohgelben Blättchen und schmilzt unter vorhergehender Bräunung bei 212°.

Chlorhydrat und Sulfat sind im Wasser sehr leicht löslich, schwerer löslich ist das Nitrat.

Oxydation. Diese wurde in der gewöhnlichen Weise vorgenommen, das Chromoxyd mit Ammoniak gefällt und das Filtrat zur Staubtrockene, wobei Dissociation des Salzes eintritt, verdampft. Mit absolutem Alkohol in der Hitze behandelt, geht die gesuchte Säure in Lösung und fällt beim Erkalten in bräunlichen, seidegläuzenden Nädelchen aus. Sie ist in Wasser wie in Alkohol schwer löslich. Sie hat keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern sintert von 258° an und schmilzt allmählich unter Zersetzung bei 270°.

Die analytischen Zahlenresultate sind folgende:

	Ber. für $C_{12}H_{11}O_2N$	Gefunden		
C	71.64	71.56	71.60	— pCt.
H	5.47	5.55	5.60	— »
N	6.96	—	—	6.87 »

Es liegt demnach eine Dimethylchinolinmonocarbonsäure vor, und zwar, wie die nachfolgende trockene Destillation gezeigt hat, die α-, β-Dimethylchinolinparacarbonsäure.

Das Kupfersalz krystallisirt mit einem Molekül Wasser.

Ber. für $(C_{12}H_{10}NO_2Cu) + aq$		Gefunden
H_2O	3.74	3.98 pCt.

Die Kupferbestimmung des wasserfreien Salzes gab Cu 17.05, berechnet 17.09 pCt.

Trockene Destillation der Säure. Es entsteht, wenn man die Säure mit Natronkalk erhitzt, eine Basis, die nach dem Destilliren mit Wasserdampf und wiederholtem Ausfractioniren bei 260° übergeht und erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 67—68°. Die Basis ist also identisch mit dem von G. Rhode [1]) dargestellten α-β-Dimethylchinolin.

Das Platinsalz ergab

Ber. für $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4 + 2aq$		Gefunden
Pt	25.58	25.52 pCt.
H_2O	4.72	4.91 »

Es wurde demnach bei der Oxydation von α-β-p-Trimethylchinolin zuerst das Benzolmethyl oxydirt.

Jungmann. Oxydation des α-Aethyl-β-methyl-o-p-dimethylchinolins.

Diese Basis wurde von S. Waldbott [2]) dargestellt und auf die verschiedenste Weise der Oxydation unterworfen. Aber trotz vieler Abänderungen der Chromsäuremischungen war es Hrn. Waldbott nicht möglich eine Säure zu fassen. Da nun die oben erwähnte Abänderung des Chromsäuregemisches in der Weise, dass man die Schwefelsäure concentrirter (1 : 1) nahm, Hr. J. Daniel so gute Resultate geliefert hatte, so gab dies Veranlassung, dass ich die von Waldbott vergeblich angestrebte Oxydation seiner Basis wiederholt aufnahm. Ueber die Darstellung der Basis selbst entnehme ich der Dissertation Hrn. Waldbott's Folgendes:

α-Aethyl-β-methyl-o-p-Dimethylchinolin.

Diese Verbindung wurde dargestellt in gewöhnlicher Weise aus asymetrischem Meta-Xylidin und Propylaldehyd mit Salzsäure, welches Gemisch nach der ersten von starker Wärmeentwicklung begleiteten Einwirkung noch 4—5 Stunden auf 85—90° erwärmt wurde. Dies auf bekannte Weise gewonnene Basengemisch liess sich in zwei Fractionen zerlegen, die eine lag bei 216—280°, deren Haupttheil war Propylxylidin, die andere bei 280—300° enthielt das gesuchte Chinolinderivat und erstarrte sofort zu einem krystallinischen Kuchen, der nach Absaugen der Mutterlauge fast weiss war. Diese Krystallmasse liefert nach dem Behandeln mit salpetrigsaurem Natron und Salzsäure die tertiäre Basis frei von secundären basischen Begleitern und dieselbe lässt sich endlich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ganz rein gewinnen.

---

[1]) G. Rohde, diese Berichte XX, 1913 und XXII, 267.
[2]) Waldbott, Dissertation München 1889. Wolf & Sohn.

Sie schmilzt bei 62° siedet bei 291° und ist mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroïn zeigt sie sich schwerer löslich in Alkohol und wird daraus beim Erkalten in anscheinend triklinen Tafeln erhalten. In Mineralsäuren löslich, in verdünnter Essigsäure nicht.

	Ber. für $C_{14}H_{17}N$	Gefunden
C	84.42	84.53 pCt.
H	8.54	8.88 »
N	7.05	7.28 »

Salze: Sie sind mit wahrscheinlicher Ausnahme des Chlorids krystallwasserfrei.

Pikrat aus heissem Alkohol lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 183°.

	Ber. für $C_{20}H_{20}N_4O_7$	Gefunden
N	13.084	13.36 pCt.

Chloroplatinat aus heissem Alkohol schöne Krystalle.

	Ber. für $(C_{14}H_{17}NHCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	24.09	24.00 pCt.

Dichromat aus heisser salzsaurer Lösung hellgelbe lange Nadeln, die sich beim Aufbewahren bräunen.

	Ber. für $Cr_2O_7H_2C_{14}H_{17}N$	Gefunden
CrO_3	24.77	24.62 pCt.

Chlorid. + 3aq. Entsteht, wenn man die Base mit überschüssiger concentrirter Salzsäure versetzt. Das Salz, in Alkohol gelöst und mit Aether überschichtet, giebt oft centimerlange weisse Nadeln.

	Ber. für $C_{14}H_{17}NHCl + 3aq$	Gefunden
Cl	12.28	12.21 pCt.

Sulfat giebt schöne Krystalle des monoklinen Systems (K. Haushofer) beim Vermischen gleicher Moleküle Basis und Schwefelsäure.

	Ber. für $C_{14}H_{17}NH_2SO_4$	Gefunden
SO_4H_2	32.99	33.12 pCt.

Nitrat giebt in alkoholischer Lösung, mit Aether überschichtet, prachtvolle Krystalle des monoklinen Systems mit starkem Lichtbrechungsvermögen.

	Ber. für $C_{14}H_{17}N.NO_3H$	Gefunden
N	10.68	10.96 pCt.

Jodmethylat entsteht beim Erhitzen der Componenten im geschlossenen Rohr auf 150°; gelblich weisse Nadeln löslich in heissem Wasser und Alkohol.

	Ber. für $C_{14}H_{17}N.CH_3J$	Gefunden
J	37.03	36.77 pCt.

Hydrobase wird in gewöhnlicher Weise bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten. Hellgelbes Oel, das bei 287—289° siedet und Nitroso- und Acetylderivat bildet.

Ber. für $C_{14}H_{17}N(H_4)$		Gefunden	
C	82.75	82.59	— pCt.
H	10.34	10.32	— »
N	6.89	—	6.96 »

Das Pikrat der Hydrobase schmilzt bei 146°.

Ber. für $C_{14}H_{17}N(H_4)C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
C	55.55	55.34 pCt.
H	5.55	5.85 »

Von der nicht hydrirten Basis wurden zu weiterer Charakterisirung derselben noch 2 Nitroproducte und eine Sulfosäure dargestellt. Wenn man das Nitrat der Basis in die achtfache Menge von durch Schnee und Kochsalz gekühlter concentrirter Schwefelsäure bringt, so scheiden sich nach 24 stündigem Stehen und Eingiessen in Wasser gelblich weisse Krystalle ab, die das Mononitroproduct sind. Aus Alkohol umkrystallisirt schöne verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 90°; in Wasser schwer, in Aether, Benzol und Ligroïn leicht löslich.

Ber. für $C_{14}H_{16}N(NO_2)H$		Gefunden	
C	68.85	68.82	— pCt.
H	6.56	6.66	— »
C	11.48	—	11.72 »

Dinitroproduct entsteht in obiger Weise, wenn man die Eiskühlung wegläßt und nur mit kaltem Wasser kühlt. — Es wird wie das obige Product isolirt. (Aus dem wässerigen Filtrat der Ausscheidung bei Zusatz von Wasser zum Nitrirungsproduct kann man durch kohlensaures Ammoniak auch noch etwas Mononitroproduct bekommen). Die aus heissem Alkohol umkrystallisirte Verbindung schiesst in weissen atlasglänzenden Blättchen an vom Schmelzpunkt 152.5°. Bildet keine Salze.

Ber. für $C_{14}H_{16}N(NO_2)_2$		Gefunden
N	14.53	14.68 pCt.

Sulfosäure. 5 g Basis in 30 g Pyroschwefelsäure gelöst, auf dem Wasserbade eine Stunde lang erhitzt, in Wasser gegossen, die überschüssige Schwefelsäure mit Chlorbaryum genau ausgefällt, erscheint in Form kleiner weisser Nadeln, die in reinem Wasser schwer, in heisser Salzsäure leichter löslich sind.

Ber. für $C_{14}H_{16}NSO_3H$		Gefunden
S	11.47	11.65 pCt.

Oxydation. Waldbott hat, wie erwähnt, bei der Oxydation seiner Basis mit Chromsäuremischung keine Säure fassen können.

Mir ist dies in folgender Weise gelungen. Je 5 g Basis wurden in 20 g Schwefelsäure (1:1) gelöst und 10 g Chromsäure in 110 g Schwefelsäure (1:1) langsam zutropfen gelassen. Die Reaction ist so energisch, dass das Gemisch ins Sieden kommt und nach 10 Minuten die Oxydation beendet ist. Verarbeitet wurde das Oxydationsproduct wie gewöhnlich. Beim Eindampfen der vom Chromoxyd filtrirten Lösung schieden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit gelbe Nädelchen ab, die von mehreren Operationen gesammelt wurden. Die Mutterlauge hiervon gab bei weiterem Eindampfen gewöhnlich nur Harze.

Die Nädelchen wurden aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und farblos und seidenglänzend erhalten, vom Schmelzpunkt 182—183°. Sie sind leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{14}H_{15}NO_2$	Gefunden
C	73.36	73.56 pCt.
H	6.55	6.98 »

Es lag also eine Aethyldimethylchinolincarbonsäure vor und zwar wie die trockene Destillation ergab, die *α*-Aethyl-*β*-*p*-dimethylchinolinorthocarbonsäure.

Trockene Destillation der Säure. Es ging hierbei ein gelbes Oel über, das sofort erstarrte, aber zum grössten Theile kohlensaures Ammoniak war. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurden etwa vorhandene Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf abgetrieben, dann alkalisch gemacht und die entstandene Basis im Destillat in Form von Oeltröpfchen gewonnen. Diese wurden mit Ligroïn aufgenommen und nach Entfernung des letzteren durch Fractioniren gereinigt. Bei etwa 254° ging ein Oel über, das in das Pikrat übergeführt wurde, welches in kleinen gelben Nädelchen aus Alkohol ausfiel und den Schmelzpunkt 176—177° zeigte, also denselben, welchen Harz für das Pikrat des *α*-Aethyl-*β*-methyl-*p*-toluchinolins fand.

Das Platinat schmolz bei 206—208°. Harz hat von seiner Basis kein Platinat dargestellt. Ich stellte dasselbe aus frisch dargestellter Harz'scher Basis dar und fand seinen Schmelzpunkt bei 208—210°. Es ist also an der Identität der beiden Basen wohl nicht zu zweifeln. Das Resultat dieser Oxydation zeigt von Neuem, dass Aethyl in *α*-Stellung das Methyl in Parastellung schützt, sodass das dem Paramethyl überlegene Orthomethyl in diesem Falle zuerst in Carboxyl übergeht. Es zeigt sich hier aber auch, dass *β*-Methyl stärker ist als Orthomethyl.

352. William J. Comstock: Ueber die Alkylirung des Formanilids.

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die letzte Abhandlung von Tafel und Enoch[1]) veranlasst mich zu einer kurzen Mittheilung, um das kleine hierin beschriebene Arbeitsgebiet für das hiesige Laboratorium zu sichern. Vor längerer Zeit habe ich gefunden, dass das Formanilid ein Silbersalz liefert, welches in trockenem Aether suspendirt sehr leicht mit Jod reagirt und einen leicht zersetzbaren, jodhaltigen Körper giebt. Gemeinschaftlich mit Hrn. Felix Kleeberg wurde diese Beobachtung weiter verfolgt. Der jodhaltige Körper hat die Zusammensetzung C_7H_6NOJ und lagert sich leicht in das isomere (von uns auch auf andere Weise dargestellte) Formo-para-jodanilid um. Wir hielten den Körper natürlicherweise für ein Derivat des Jodstickstoffes, versuchten aber einen directen Nachweis dafür zu bekommen Dies gelang uns nicht. Schliesslich haben wir das Formanilidsilber mit Methyljodid behandelt und erhielten, statt Formylmonomethylanilin, den isomeren Körper $C_6H_5N=C<^{OCH_3}_{H}$. Dieser am Stickstoff substituirte Imidäther oder »Methylisoformanilid« zeigt im allgemeinen das Verhalten der Imidäther und Isothianilide. Eine genaue Beschreibung ist hier überflüssig. Da das Natriumformanilid, mit Methyljodid behandelt, glatt Methylformanilid liefert, so muss man ihm die Formel $C_6H_5N<^{Na}_{CHO}$ zuschreiben, während das direct daraus gewonnene Silberformanilid als $C_6H_5N=C<^{H}_{OAg}$ betrachtet werden muss. Das aus dem Silberformanilid gewonnene Jodderivat ist also aller Wahrscheinlichkeit nach Jodisoformanilid $C_6H_5N=C<^{OJ}_{H}$. Gemeinschaftlich mit den HHrn. R. R. Clapp und H. L. Wheeler habe ich andere Formylderivate der primären aromatischen Amine untersucht und zwar zeigen die Natrium- und Silbersalze dieselben Verschiedenheit in ihrem Verhalten gegen Jodalkyl. Die Bedeutung dieser Beobachtungen für die alte Frage »Lactam oder Lactim?« ist klar.

In den Derivaten des Formanilids handelt es sich um dieselben Gruppen wie in den Derivaten des Isatins etc. Das Natriumformanilid ist ein Derivat der Atomgruppirung $\begin{matrix} NH & - & CO \\ | & & | \end{matrix}$, das Silberformanilid dagegen der Gruppirung $\begin{matrix} N & = & C . OH \\ | & & | \end{matrix}$. Bei der Behandlung

[1]) Diese Berichte XXIII, 1550.

mit Aethyljodid und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung liefert das Isatin (wie Kleeberg und ich gefunden haben) Aethylpseudoisatin, während Baeyer und Oekonomides bekanntlich gezeigt haben, dass Isatinsilber den Lactimäther $\left(\begin{matrix}N=CO\,CH_3\\ |\quad\;\; |\end{matrix}\right)$ liefert. Der Gedanke, dass eine Muttersubstanz, welche die Atomgruppirung $\begin{matrix}CO-NH\\ |\quad\;\; |\end{matrix}$ enthält, Alkalisalze der Form $\begin{matrix}CO-NM\\ |\quad\;\; |\end{matrix}$ giebt, dass aber durch Eintritt des schweren Silberatoms eine Umlagerung in die Form $\begin{matrix}C\overset{OM}{\diagup}\!=\!N\\ |\quad\;\; |\end{matrix}$ stattfindet, hat viel Verlockendes. In der That liefern die meisten solcher Silbersalze (als Ausnahme denkt man gleich an Silbercyanat) die Lactimäther ($=OCH_3$). Andrerseits geben Friedländer und Müller[1]) an, dass auch das nicht dissociirte Natriumcarbostyril den Lactimäther liefert. Nur in den seltensten Fällen hat man die Alkylirung nach beiden Methoden versucht. Wahrscheinlich werden andere Körper ähnliche Verhältnisse wie das Formanilid und seine Homologen zeigen. Die Salze anderer Verbindungen, worin es sich um die Gruppe $\begin{matrix}CO-NH\\ |\quad\;\; |\end{matrix}$ resp $\begin{matrix}C\overset{OH}{\diagup}\!=\!N\\ |\quad\;\; |\end{matrix}$ handelt, sollen später untersucht werden. Auch ist es keineswegs sicher, dass Silber- und Alkalisalze dieselbe Muttersubstanz regeneriren werden. Von besonderem Interesse war mir das Succinimidsilber, woraus Bunge das Jodsuccinimid dargestellt hat. Nach Versuchen von Menschutkin sowie von Landsberg entsteht bei der Behandlung von Succinimidsilber mit Aethyljodid Jodsilber und regenerirtes Succinimid. Lässt man Methyljodid auf wasserfreies Succinimidsilber einwirken, so wird Succinimid höchstens spurenweise regenerirt. Das Reactionsproduct habe ich noch nicht in analysenreinem Zustande bekommen. Ausser Jodsilber entsteht ein Oel, welches ungefähr den Siedepunkt des bekannten Methylsuccinimids zeigte; zum Unterschied von Methylsuccinimid reagirt das Oel mit Anilin schon in der Kälte unter Bildung eines festen basischen Products. Der Versuch soll mit grösseren Quantitäten wiederholt werden. Sollte das Succinimidsilber wirklich die Structur $\begin{matrix}CH_2\,CO\\ |\qquad\;\; \diagdown\\ CH_2\,C\!=\!N\\ \qquad\;\; \diagdown\\ \qquad\;\; OAg\end{matrix}$ besitzen, so ist es sehr wahrscheinlich, dass in den sogenannten »Substituirten Chlorstickstoffen« Bender's[2]) das

[1]) Diese Berichte XX, 2009.
[2]) Diese Berichte XIX, 2272.

Chlor an Sauerstoff gebunden ist, denn das trockene Succinimidsilber, in Kohlenstofftetrachlorid suspendirt, liefert mit trockenem Chlor das Chlorsuccinimid von Bender. Der erste Theil dieser Untersuchung erscheint ausführlich im nächsten Heft des »American Chemical Journals«.

New Haven, Conn., im Juni 1890.

Sheffield Laboratory.

---

353. Edgar F. Smith: Ueber die Oxydation von Schwefelmetallen mittelst des elektrischen Stromes.

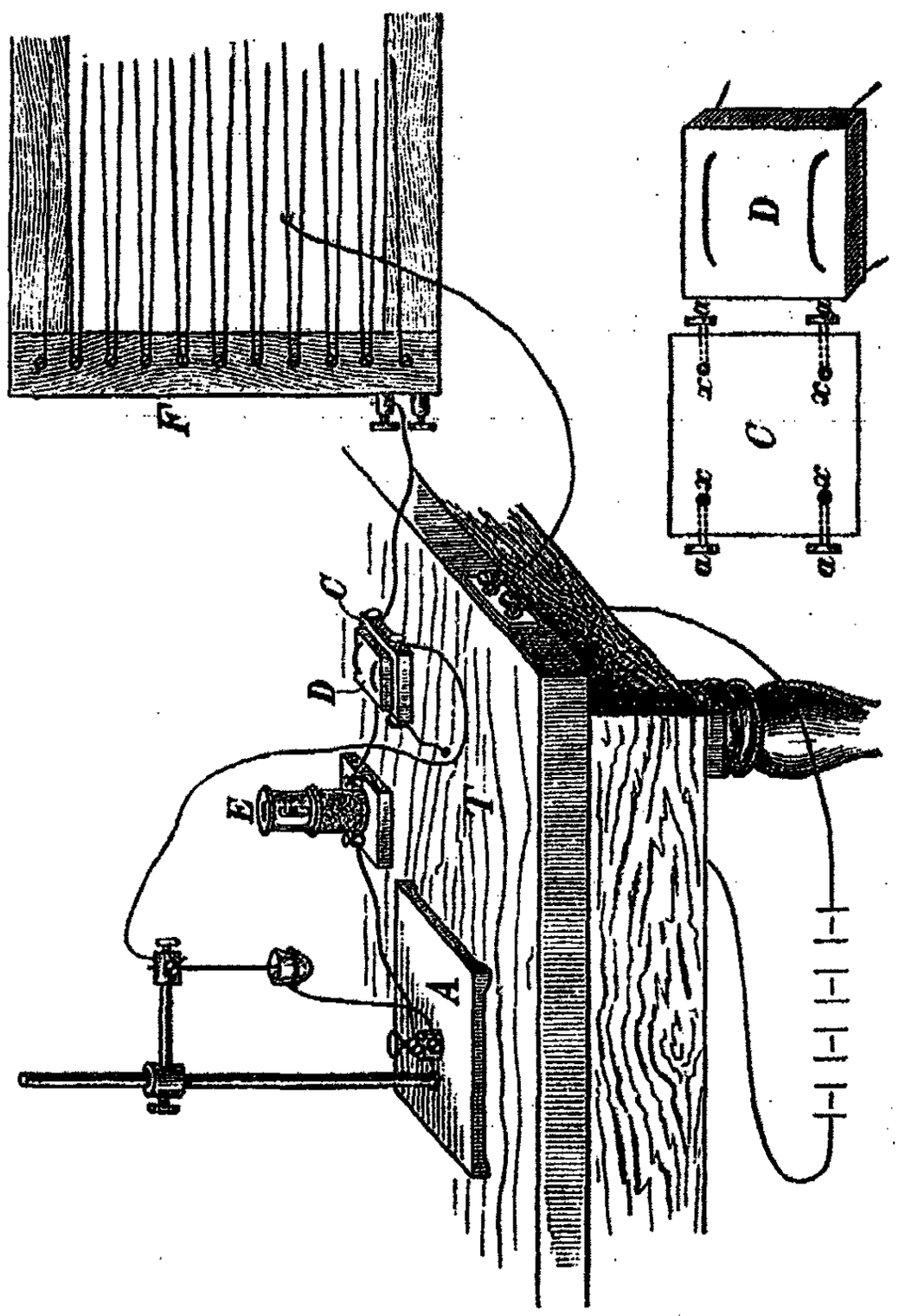
(Eingegangen am 14. Juli.)

In einer vorläufigen Notiz (diese Berichte XXII, 1019) wurde bereits vor Jahresfrist mitgetheilt, dass sich mit Hülfe des elektrischen Stromes der Schwefel in Sulfiden in Schwefelsäure überführen lässt. Es wurde gezeigt, dass beispielsweise im Kupferkies der gesammte Schwefelgehalt schon in 10 Minuten auf diese Weise oxydirt werden kann, und ferner dass dabei die Oxyde der Schwermetalle wie Eisen, Kupfer u. s. w. eliminirt werden, so dass der zur Wägung gebrachte schwefelsaure Baryt rein weiss und frei von den ihm sonst gern anhaftenden Verunreinigungen ist.

Es soll hier zunächst der zu diesen Oxydationen benutzte Apparat beschrieben werden, um die Operationsweise besser zu veranschaulichen.

Die Anordnung ergiebt sich aus der beigegebenen Zeichnung. Auf dem Tische T befindet sich ein gewöhnliches Filtrirgestell A, an dessen Fuss eine Klemmschraube befestigt ist. Diese hält einen dicken Kupferdraht, der wie in der Zeichnung gebogen und dazu bestimmt ist, den Nickeltiegel zu tragen, in welchem die Oxydation stattfinden soll. Der Arm des Gestelles trägt eine zweite Klemmschraube, in der ein zur Anode der Batterie führender Kupferdraht und ein starker Platindraht festgehalten werden. E ist ein Kohlrausch'sches Ampèremeter, das die ganzen und halben Ampères angezeigt; es ist verbunden mit einem auf der Tischplatte befestigten viereckigen Holzklotz. In diesem befinden sich 4 napfförmige Aushöhlungen, welche einige Tropfen Quecksilber enthalten und mit den Klemmschrauben a in Verbindung stehen. *D* ist ein beweglicher Klotz, die ihn kreuzenden Drähte ragen an seiner unteren Fläche etwas hervor und tauchen ein in die Quecksilbernäpfchen x. Ist *D*

so gestellt, dass sich die Drähte an der Oberfläche in der Pfeilrichtung ↕ befinden, so ist der Tiegel die Anode, während er bei horizontaler Stellung der Drähte, ⇔ zur Kathode wird. *F* ist eine Vorrichtung, die es ermöglicht, einen beliebigen Widerstand in den Stromkreis einzuschalten Sie besteht aus einem einfachen hölzernen



Rahmen, auf welchem etwa 150 Meter gewöhnlichen Eisendrahtes gespannt sind. Die beiden letztgenannten Theile, der Stromwender und der Widerstand, haben sich für viele Versuche als nothwendig erwiesen, und sollten sie daher bei der Aufstellung niemals fehlen. Es war z. B. immer dann erforderlich den Strom zu wenden, wenn sich

an den Tiegelwänden beträchtliche Mengen von Metall niedergeschlagen hatten; letzteres schliesst dann noch unzersetztes Material ein und entzieht es der oxydirenden Wirkung des Stromes. Man muss noch Sorge tragen, den Tiegel während der Oxydation bedeckt zu halten.

Bei den unten beschriebenen Versuchen wurden ausschliesslich Nickeltiegel verwendet. Die Dimensionen derselben waren etwa $1^1/_4$ Zoll Höhe und $1^3/_4$ Zoll Durchmesser; wo indessen mehr als 15 g Material oxydirt werden sollen, ist ein Tiegel von 2 Zoll Höhe und $1^1/_2$ Zoll Weite vorzuziehen. 30—40 g Kalihydrat (nicht Natron) werden darin erwärmt bis die überschüssige Feuchtigkeit ausgetrieben ist, man giebt dann die gewogene Probe in den Tiegel, setzt diesen in den Kupferdraht und lässt den Platindraht in die geschmolzene Masse eintauchen. Dann schliesst man den Stromkreis, indem man eine metallische Klemme an dem Draht des Widerstandsrahmens befestigt. In 10 bis 20 Minuten ist der Schwefel meist vollständig oxydirt. Der Strom wird dann unterbrochen, Tiegel sammt Inhalt gekühlt und die Schmelze mit Wasser behandelt, wobei alles mit Ausnahme der Metalloxyde in Lösung geht. Man filtrirt, säuert die Lösung an und fällt die Schwefelsäure in der üblichen Weise. Sollte beim Ansäuern eine Trübung entstehen, so war die Oxydation unvollständig. Man muss ferner darauf achten, ob sich beim Ansäuern Schwefeldioxyd entwickelt, und es nie unterlassen, den in Wasser unlöslichen Rückstand auf Schwefel zu prüfen. Ein etwaiger Schwefelgehalt im Kalihydrat ist selbstverständlich genau zu ermitteln, event. vom Resultat abzuziehen.

Um die Grenzen der Anwendbarkeit der neuen Methode kennen zu lernen, wurden Versuche mit folgenden Mineralien angestellt. Sie repräsentiren die Hauptklassen der natürlichen Sulfide.

Zinkblende, ZnS.

Bei diesem Körper gelang die Oxydation ohne Schwierigkeit. Eine Stromstärke von 1 Amp. erwies sich als dazu ausreichend. Beim Hindurchgehen des Stromes zeigt die Schmelze zunächst ein schmutziges Aussehen, wurde nach 10 Minuten aber weiss und schäumend. Die Erfahrung lehrte, dass diese Erscheinung die vollendete Oxydation anzeigt.

I. 0.1195 g des Minerals, 20 g Kali, Strom 1 Amp., Zeit 20 Min. gaben 32.97 pCt. Schwefel.

II. 0.1025 g des Minerals, 20 g Kali, Strom 1 Amp., Zeit 20 Min. gaben 32.96 pCt. Schwefel.

III. 0.1180 g des Minerals, 20 g Kali, Strom 1 Amp., Zeit 10 Min. gaben 32.80 pCt. Schwefel.

Mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali oxydirt lieferte dieselbe Probe 32.90 pCt. Schwefel.

Eine Zinkblende von Joplin, nach der gewöhnlichen Methode oxydirt, ergab 32.60 pCt. und 32.80 pCt. Schwefel, während nach dem neuen Verfahren 32.90 pCt. Schwefel gefunden wurden.

Eine unreine Blende von unbekanntem Fundort gab folgende Resultate:

I.	29.23	pCt.	Schwefel.
II.	29.45	»	»
III.	29.68	»	»
IV.	29.67	»	»
V.	29.90	»	»
VI.	29.58	»	»

Mit Salpetersäure oxydirt dagegen 29.80 pCt. Schwefel.

Zinnober, HgS.

Das verwendete Material war nahezu chemisch rein. Im fein gepulverten Zustand zeigte es eine merkwürdige Neigung, im geschmolzenen Alkali abwechselnd zu steigen und zu sinken. Es erwies sich daher als zweckmässig, die Stromrichtung mehrmals zu wenden. Auf diese Weise gelang es schliesslich, den Schwefel in circa 20 Minuten vollständig zu oxydiren. Wird die erwähnte Vorsichtsmaassregel nicht beachtet, so ist die Oxydation entweder unvollständig oder sie nimmt viel längere Zeit in Anspruch.

0.1089 g Schwefelquecksilber gaben 13.82 pCt. Schwefel, ber. 13.79 pCt.

Es wurden dazu 25 g Kalihydrat verwendet, die Stromstärke betrug 2 Amp.

Bleiglanz, PbS.

Die Oxydation gelingt ausserordentlich leicht. Die Bedingungen waren genau wie beim vorhergehenden Mineral.

I. 0.1093 g Substanz gaben 14.30 pCt. Schwefel.

II. 0.1092 g Substanz gaben 14.60 pCt. Schwefel.

Im Chlorstrom oxydirt wurden 14.30 pCt. Schwefel erhalten.

Silberglanz, Ag_2S.

Auch dieses Mineral bot keinerlei Schwierigkeit. Die Zersetzung geschah in gleicher Weise wie beim Zinnober. Da keine Spur Silber in Lösung ging, so konnte auch die Schwefelsäure wie gewöhnlich mit Chlorbaryum gefällt werden. Das analysirte Exemplar war chemisch rein, weshalb der Schwefel in anderer Weise nicht bestimmt wurde.

0.1032 g Argentit lieferten 13.04 pCt. Schwefel; berechnet 12.90 pCt.

Kupferglanz, Cu_2S.

Bis jetzt hat dieses Mineral allen Oxydationsversuchen mit dem elektrischen Strom hartnäckig Widerstand geleistet. Selbst bei An-

wendung sehr beträchtlicher Stromstärken gelang es kaum die Hälfte des darin enthaltenen Schwefels zu oxydiren. Da einige Zeit verstreichen dürfte, ehe ich im Stande bin, diese Versuche wieder aufzunehmen, so möchte ich bemerken, dass ich die Absicht hege, die Operationsmethode zu modificiren.

Es liegt hier augenscheinlich eine äusserst feste Verbindung des Kupfers mit Schwefel vor.

Molybdänglanz, MoS_2.

Der Strom bewirkt bei diesem Mineral ziemlich leicht eine vollständige Oxydation. Nur zeigen die ausserordentlich leichten Partikelchen des pulverisirten Körpers die unliebsame Neigung durch Bläschen an den Deckel geschleudert, dort haften zu bleiben, wodurch sie natürlich der Stromwirkung entzogen werden. Es empfiehlt sich auch hier, den Strom mehrmals in entgegengesetzter Richtung kreisen zu lassen.

Die analysirte Probe enthielt nicht unbedeutende Mengen von Gangart, doch zeigte der Rückstand keinen Schwefelgehalt.

0.1045 g gaben 0.2785 g Baryumsulfat = 36.60 pCt. Schwefel.

Antimonglanz, Sb_2S_3.

Zur Oxydation dieses Körpers wurde zwar ein Strom von 2 Amp. verwendet, indessen ist eine Stromstärke von 1 Amp. dazu ausreichend.

0.1095 g Antimonit lieferten 0.2230 g Baryumsulfat, entsprechend 27.95 pCt. Schwefel. Berechnet 28.5 pCt.

Auripigment, As_2S_3.

Das zur Analyse verwendete Material war nicht ganz rein. Die Oxydation geschah mit äusserster Sorgfalt und im Rückstand liess sich keine Spur von Schwefel nachweisen.

I. 0.1156 g gaben 0.2922 g Baryumsulfat = 34.90 pCt. Schwefel.
II. 0.1044 g gaben 0.2721 g Baryumsulfat = 35.79 pCt. Schwefel.

Das Arsen wurde dabei quantitativ in Arsensäure verwandelt. Versuche, welche noch weiter in dieser Richtung gemacht wurden, sollen später veröffentlicht werden.

Jamesonit, $Sb_2S_5Pb_2$.

Dieses Sulfosalz zersetzt sich mit derselben Leichtigkeit wie die Sulfide des Bleis und des Antimons für sich. Ein Strom von 2 Amp. wurde gewählt; der Tiegel bildete die Anode während der ersten 10 Minuten, und dann für die gleiche Zeitdauer die Kathode.

I. 0.1078 g Mineral gaben 0.1426 g Baryumsulfat = 18.16 pCt. Schwefel.
II. 0.1093 g Mineral gaben 0.1447 g Baryumsulfat = 18.18 pCt. Schwefel.

Enargit, AsS_4Cu_3.

Wurde in ähnlicher Weise wie Jamesonit oxydirt.

0.1102 g Substanz lieferten 0.2449 g Baryumsulfat entsprechend 30.52 pCt. Schwefel. Bei der Oxydation mit Salpetersäure ergab die Probe einen Gehalt von 31.00 pCt. Schwefel.

Stephanit, $Sb_2S_8Ag_{10}$.

Genau wie das letztgenannte Mineral behandelt, gab Melanglanz folgende Werthe:

I. 0.1044 g Substanz gaben 16.69 pCt. Schwefel.
II. 0.1109 g Substanz gaben 15.55 pCt. Schwefel.

Die Theorie erfordert 16.20 pCt.

Kobellit, $(BiSb)_2S_5Pb_2$.

Ganz glatt ging die Oxydation bei diesem Sulfosalz von Statten.

I. 0.1136 g desselben gaben 0.1562 g Baryumsulfat = 18.38 pCt. Schwefel.
II. 0.1157 g desselben gaben 0.1594 g Baryumsulfat = 18.41 pCt. Schwefel.

Die nämliche Probe wurde früher von Dr. Keller analysirt (Zeitschr. für Krystall. VII, 69); er fand als Mittel von 4 Bestimmungen 18.39 pCt. Schwefel.

Fahlerz, $(SbAs)_2S_7(Cu_2, Hg_2, Fe, Zn)_4$.

Im Verlauf des letzten Jahres wurden im hiesigen Institut eine ganze Reihe von Analysen und Schwefelbestimmungen an diesem Mineral ausgeführt. Die Zersetzung geschah dabei meist im Chlorstrom; im Mittel betrug der gefundene Schwefelgehalt 24.48 pCt.

Mit einem Strom von 2 Amp. und einer Wirkungsdauer von 20 Minuten wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0.1073 g Fahlerz lieferten 23.81 pCt. Schwefel.
II. 0.1096 g Fahlerz lieferten 24.38 pCt. Schwefel.
III. 0.1086 g Fahlerz lieferten 24.23 pCt. Schwefel.
IV. 0.1095 g Fahlerz lieferten 24.37 pCt. Schwefel.

Bei kürzerer Einwirkung des Stromes wurden die Ergebnisse unbrauchbar: die Lösung zeigte beim Ansäuern merkliche Trübung.

Zinnkies, SnS_4Cu_2Fe,

wurde wie die genannten Sulfosalze oxydirt.

Es lieferten I. 0.1087 g der Substanz 28.61 pCt. Schwefel.
und II. 0.1091 g der Substanz 28.02 pCt. Schwefel.

Pyrrhotit, $Fe_{11}S_{12}$, Markasit, FeS_2, und Pyrit, FeS_2.

Im Pyrrhotit gelang die Oxydation des Schwefels ohne Schwierigkeit. Keine Spur von Eisen ging in die wässerige Lösung; das geglühte Baryumsulfat war rein weiss. Der in Wasser ungelöste Rückstand erwies sich schwefelfrei.

I. 0.1087 g Substanz ergaben 0.3049 g Baryumsulfat = 38.51 pCt. Schwefel.

II. 0.1067 g Substanz ergaben 0.3014 g Baryumsulfat = 38.79 pCt. Schwefel.

Mit Salpetersäure oxydirt zeigte die Probe einen Gehalt von 38.78 pCt.

Eine völlig reine Probe von Speerkies wurde leicht und vollständig durch den Strom oxydirt.

0.1043 g des Körpers gaben 0.4056 g Baryumsulfat = 53.40 pCt. Schwefel, die Formel fordert 53.33 pCt.

Während sowohl im Pyrrhotit wie im Markasit der Schwefel nur locker mit dem Eisen verbunden erscheint, erwies sich im Pyrit die Hälfte desselben (das eine Atom) als äusserst widerstandsfähig gegen die oxydirende Einwirkung.

I. 0.1667 g Pyrit, 20 g Kali gaben bei 10 Minuten langer Einwirkung eines Stromes von 1 Amp. 24.53 pCt. Schwefel.

II. 0.3080 g Pyrit mit 30 g Kali und ähnlichen Bedingungen wie zuvor lieferten 22.00 pCt. Schwefel.

Viele andere Versuche führten zu ähnlichen Resultaten; da nun die Oxydation beim Kupferkies so leicht gelungen war, so schien es nicht unmöglich, dass ein Zusatz von Kupferoxyd förderlich sein könnte. Es wurden deshalb folgende Versuche angestellt:

III. 0.1009 g Eisenkies, 0.0611 g Kupferoxyd, 25 g Kali, Stromstärke $1^1/_2$ Amp.-Resultat 36.39 pCt. Schwefel.

IV. 0.1021 g Eisenkies, 0.1000 g Kupferoxyd, 25 g Kali, Stromstärke $1^1/_2$ Amp. ergaben 35.02 pCt. Schwefel.

V. 0.1007 g Pyrit, 0.055 g Kupferoxyd, 25 g Kali, Stromstärke $1^1/_2$ Amp. lieferten 30.93 pCt. Schwefel.

Die Zeitdauer war je 20 Minuten. Obwohl ein Einfluss des Kupferoxyds aus diesen Zahlen deutlich ersichtlich ist, so sind doch die Resultate noch immer ganz unbefriedigend.

VI. 0.1000 g Pyrit, 0.095 g Kupferoxyd, 25 g Kali, Strom 2 Amp., Dauer 20 Min., Resultat 51.24 pCt.

VII. 0.1000 g FeS_2, 0.1000 g Kupferoxyd und im Uebrigen wie in VI gaben 33.00 pCt. Schwefel.

VIII. 0.1045 g FeS_2, 0.0523 g Kupferoxyd, unter denselben Bedingungen wie zuvor, gaben 46.93 pCt. Schwefel.

IX. 0.1000 g Pyrit, 0.05 g Kupferoxyd, in gleicher Weise behandelt, gaben 46.97 pCt. Schwefel.

X. 0.1123 g Pyrit, 0.14 g Kupferoxyd, 25 g Kali, Strom von $2^1/_2$ Amp. lieferten 41.67 pCt. Schwefel.

XI. 0.1160 g Pyrit, 0.11 g Kupferoxyd 25 g Kali, Strom von $2^1/_2$ Amp. gaben 51.26 pCt. Schwefel.

Es sind dies nur wenige Beispiele aus der grossen Zahl von Versuchen, die gemacht wurden. Zufriedenstellende Resultate wurden endlich auf folgendem Wege erzielt:

XII. 0.1060 g Pyrit, eine gleiche Menge Kupferoxyd und 28 g Kali wurden der Wirkung eines Stromes von 4 Amp. unterworfen. Es wurden 53.6 pCt. Schwefel gefunden. Der Rückstand enthielt keinen Schwefel.

XIII. 0.1048 g Pyrit lieferten unter den nämlichen Bedingungen 53.02 pCt. Schwefel.

Die Einwirkung des Stromes währte 20 Minuten, nach 10 Minuten wurde der Strom gewendet.

Versuche, bei welchen der Zusatz von Kupferoxyd unterlassen wurde, gaben ganz unbefriedigende Resultate, selbst wenn die Stromstärke 5 Amp. betrug.

Das verschiedene Verhalten von Speerkies und Eisenkies bei der Oxydation ist sehr merkwürdig. Ein zur Oxydation des ersteren ausreichender Strom ist, wie viele Versuche beweisen, nur im Stande, das eine Schwefelatom des Pyrits in Schwefelsäure zu verwandeln. Der Unterschied in der Anordnung der Moleküle in beiden Mineralien, der sich in ihren verschiedenen Krystallformen äussert, erklärt nicht diese Thatsache, wir müssen vielmehr annehmen, dass auch ihre chemische Constitution verschieden sei.

Zum Schlusse möchte ich noch den Herren Professoren König und Keller für das mir zu meinen Versuchen überlassene Material und Hrn. D. C. Wallace für seine werthvolle Hülfe meinen wärmsten Dank aussprechen.

University of Pennsylvania, den 7. Juni 1890.

---

354. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die Constitution des Apiols und seiner Derivate.

(Eingegangen am 14. Juli.)

In einigen jüngst veröffentlichten Mittheilungen[1]) hoben wir die Analogie, welche das Apiol mit dem Safrol und Methyleugenol aufweist, hervor. Im Verlaufe unserer weiteren Studien über das Apiol stiessen wir nun auf einige neue Körper, deren weiteres Studium uns zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über die Derivate der Apiolreihe von Nutzen erschien, insofern namentlich aber auch, als andererseits einige neu gefundene Thatsachen zur endlichen Aufstellung einer Constitutionsformel für das Apiol verwandt werden konnten.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1159 und 1164.

I. Apionilglyoxylsäure (Apionketonsäure).

Alle dem Isapiol analog zusammengesetzten Körper geben bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung ausser den schon bekannten Carbonsäuren auch die entsprechenden Ketonsäuren. So erhält man z. B. aus dem Isosafrol neben der Piperonylsäure eine Ketonsäure von der Formel: $C_6H_3(O_2CH_2)COCOOH$.

Das Isapiol musste sich also ähnlich verhalten, und wir fanden in der That, dass die bei der Oxydation des Isapiols mit übermangansaurem Kali abfallenden Mutterlaugen eine durch ihre Löslichkeit in Wasser von der Apiolsäure sich unterscheidende neue Säure enthielten, welche der Formel

$$C_6H\begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!>CH_2 \\ (OCH_3)_2 \\ COCOOH$$

entspricht.

Oxydirt man Isapiol mit übermangansaurem Kali nach der von uns angegebenen Weise[1]), so erhält man beim Versetzen der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure Apiolsäure; das von letzterer abfallende Filtrat liefert beim Behandeln mit Aether ein gelbbraunes Oel, das indessen nach einigem Stehen über Schwefelsäure fest wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol und siedendem Wasser reinigt man die neue Verbindung. Aus den wässrigen Lösungen scheidet sie sich in Form von langen, schwach gelb gefärbten Nadeln ab, die, ohne einen ausgesprochenen Schmelzpunkt zu besitzen, sich zwischen 160—172° zersetzen. Die Analyse lieferte obiger Formel entsprechende Zahlen.

	Gefunden	Berechnet.
C	52.08	51.97 pCt.
H	4.19	3.94 »

Die Apionilglyoxylsäure ist in Wasser, Aether, in siedendem Benzol und Eisessig löslich. Ihre wässrige Lösung giebt mit salzsaurem Phenylhydrazin eine Verbindung, die im hiesigen Laboratorium näher untersucht wird.

Das Silbersalz erhält man in Gestalt eines weissen, krystallinischen Niederschlags, wenn man die wässrige Säurelösung mit ammoniakalischem Silbernitrat versetzt. Zur Analyse wurde dasselbe aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_9O_7Ag$
Ag	29.65	29.92 pCt.

[1]) Diese Berichte XXI, 1624.

II. Reduction des Isapiols.

Jüngst haben wir gezeigt, dass das Isosafrol durch Einwirkung von Natrium in eitelalkoholischer Lösung zum Theil in Dihydrosafrol, zum andern Theil in ein einwerthiges Phenol, das *m*-Propylphenol, verwandelt wird. In völlig analoger Weise verhält sich nun das Isapiol.

Zu einer Lösung von 10 g Isapiol in 150 ccm Eitelalkohol wurde nach und nach Natrium bis zur Sättigung eingetragen. Beim Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser (400 ccm) erhält man eine milchige Trübung, aus der sich später beim Rühren der Flüssigkeit mit einem Glasstab eine flockige Fällung abscheidet. Der durch Filtration so erhaltene Körper (3.8 g) lässt sich leicht durch Krystallisiren aus Alkohol oder besser noch durch einfache Destillation reinigen. Er schmilzt bei 85° und siedet ohne Zersetzung bei 292°. Der Formel eines Dihydroapiols entsprechen nachstehende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{16}O_4$
C	64.33	64.29 pCt.
H	7.23	7.14 »

Dihydroapiol ist löslich in Aether, Benzol, Petroleumäther und Alkohol. In letzterem Lösungsmittel löst es sich leichter als Isapiol. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich gelb, diese Lösung schlägt jedoch rasch nach roth um; es unterscheidet sich also hierin vom Isapiol, das mit concentrirter Schwefelsäure sofort die rothe Färbung giebt.

Die alkalische Flüssigkeit, von der, wie oben gesagt, das Dihydroapiol durch Filtration getrennt worden war, wurde zunächst, um den Alkohol zu entfernen, einer Destillation auf dem Wasserbade unterworfen, hierauf angesäuert und mit Aether erschöpft. Das so erhaltene Product, eine etwas dicke, gelbliche, auch in einem Kältegemisch nicht erstarrende Flüssigkeit darstellend, siedet unter einem Druck von 36 mm bei 168°, unter gewöhnlichem Druck bei 277—278°. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{16}O_3$
C	67.49	67.35 pCt.
H	8.21	8.16 »

Der neue Körper von der Formel $C_{11}H_{16}O_3$ zeigt das Verhalten eines Phenols; er löst sich in den Alkalien und ist unlöslich in deren kohlensauren Verbindungen. In kaltem Wasser unlöslich, löst er sich etwas mehr in warmem. Seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braune, flockige Fällung.

Die Constitution dieses Körpers giebt ohne Zweifel folgende Formel:

$$C_6H_2\begin{cases}OH\\OCH_3\\OCH_3\\C_3H_7\end{cases}$$

wieder; auch wurde dieselbe noch bestätigt durch die Bestimmung der Methoxylgruppen nach der bekannten Zeisel'schen Methode.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}O(OCH_3)_2$
$2(OCH_3)$	31.15	31.63 pCt.

Isapiol verhält sich also nascirendem Wasserstoff gegenüber genau wie Isosafrol; in beiden Fällen entstehen einerseits hydrirte Derivate, durch Umwandlung der Propenylgruppe in die Propylgruppe, andrerseits erhält man gleichzeitig Phenolverbindungen, wo also ein Ersatz der Dioxymethylengruppe durch Hydroxyl stattgefunden hat. Aus 10 g Isapiol erhielten wir immer durchschnittlich 3.8 g Hydroapiol und 5 g Phenolverbindung.

Wir haben versucht, aus der eben beschriebenen Verbindung den entsprechenden Trimethyläther zu erhalten, mussten uns indessen überzeugen, dass bei der Methylirung secundäre Processe statt haben, in ähnlicher Weise, wie dies Herzig und Zeisel[1]) bei der Aetherification verschiedener mehrwerthiger Phenole beobachteten; in Folge dessen erhielten wir bei der Analyse und der Methoxylbestimmung Zahlen, die nicht ganz mit den theoretischen übereinstimmen. Die Aetherification wurde ausgeführt, indem das Phenol entweder im Rohr oder im Kolben unter Quecksilberverschluss mit der nöthigen Menge Jodmethyl und Kalihydrat bei Wasserbadtemperatur erhitzt wurde. Das erhaltene Product sott unter einem Druck von 36 mm bei 160—161° und unter gewöhnlichem Druck bei 266—269°.

Die Analysen verschiedener Darstellung ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{12}H_{18}O_3$
C	69.13	68.98	68.57 pCt.
H	8.62	8.64	8.57 »

Dieselben Präparate ergaben bei der Methoxylbestimmung:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_9H_9(OCH_3)_3$
$3(OCH_3)$	42.68	39.88	44.29 pCt.

Die so erhaltene Methylverbindung stellt ein gelblich gefärbtes, in Wasser unlösliches Oel dar, das auch beim Stehen in einer Kältemischung flüssig bleibt.

Unsere vielfachen Versuche, aus dem Phenol und seinem Methyläther durch Oxydation zu einem wohl charakterisirten Oxydations-

[1]) Monatshefte für Chemie X, 144.

product zu gelangen, fielen sämmtlich ungünstig aus: ausser der Bildung wenig erquicklicher öliger oder harziger Schmieren konnten wir immer nur die Anwesenheit von Buttersäure bestätigen.

Während so also sich aus dem Isapiol und Isosafrol leicht Reductionsproducte erhalten lassen, beobachteten wir, dass Apiol und Safrol bei der Einwirkung von Natrium auf ihre alkoholischen Lösungen fast ganz unverändert blieben. — So kann z. B. das Apiol fast vollständig unverändert aus der alkalischen Flüssigkeit wiedergewonnen werden, während in Lösung nur Spuren eines phenolartigen Körpers nachzuweisen sind.

III. Bromverbindungen des Isapiols.

Isidor Ginsberg[1]) erhielt vor einiger Zeit durch Einwirkung von Brom auf Isapiol ein Tribromisapiol. In diesem Körper nun befinden sich zwei Atome Brom in einer vom dritten verschiedenen Stellung, denn kocht man eine alkoholische Lösung des dreifach gebromten Products während circa 20 Stunden mit Zinkstaub, so erhält man schliesslich eine Verbindung, welche die Zusammensetzung eines Monobromapiols besitzt. Die alkoholische so behandelte Lösung giebt nach dem Filtriren und Concentriren beim Versetzen mit Wasser eine ölige Fällung, die sich nach einiger Zeit in eine feste, aus um einen Punkt herum gruppirten Nadeln bestehende Masse verwandelt. Diese mehrmals aus Alkohol umkrystallisirten Nadeln schmelzen bei 51° und weisen einen Bromgehalt auf, welcher der Formel »$C_{12}H_{13}BrO_4$« entspricht.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{13}BrO_4$
Br	26.36	26.57 pCt.

Monobromisapiol ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine braune Lösung.

Auch eine Bibromverbindung des Isapiols konnten wir erhalten, indem wir eine Lösung von Isapiol in wasserfreiem Aether, die auf −18° abgekühlt war, mit Brom bis zum Auftreten einer schwach gelben Färbung vorsichtig versetzten.

Die ätherische Lösung, mit schwefliger Säure und mit Wasser gewaschen, lieferte beim freiwilligen Verdunsten eine krystallinische Masse, die nach darauf folgendem Trocknen über Schwefelsäure aus heissem Petroleumäther gereinigt wurde. Die in rhombischen Täfelchen krystallisirende Verbindung schmilzt bei 75°.

Wir haben es hier augenscheinlich mit einem Bibromür des Isapiols von der nachstehenden Formel: »$C_6H(O_2CH_2)(OCH_3)_2 . C_3H_5Br_2$« zu thun, und ist das Tribromisapiol von Isidor Ginsberg

[1]) Diese Berichte XXI, 2514.

dann wahrscheinlich als das Bibromür des Monobromisapiols »$C_6Br(O_2CH_2)(OCH_3)_2C_3H_5Br_2$« aufzufassen.

Die in unserm Körper enthaltene Menge Brom entspricht obiger Formel.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}O_4Br_3$
Br	41.48	41.88 pCt.

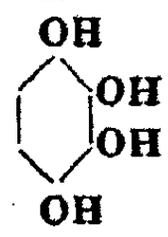
Durch siedendes Wasser und Alkohol wird das Bibromür leicht zersetzt, indem sich Bromwasserstoffsäure bildet. Bei der Behandlung mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung erhält man ein öliges Product, das vom Isapiol verschieden zu sein scheint.

IV. Ueber die Constitution des Apionols.

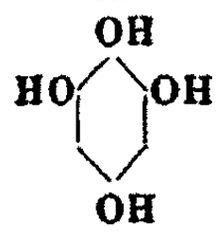
Von Anfang an, als wir unsere Studien über das Apiol begannen, sprachen wir die Vermuthung aus[1]), dass der Grundkern dieses Körpers ein vierwerthiges Phenol, welches wir Apionol nannten, darstellt. Dieses Phenol im freien Zustande zu erhalten gelang uns bisher nicht, wir kennen jedoch die Aether desselben. So muss das Apion auf Grund unserer Versuche als Dimethylmethylenäther des Apionols aufgefasst werden; ausserdem haben wir auch noch jüngst ein Dimethylapionol[2]) beschrieben, welches wir durch Einwirkung von alkoholischem Kali unter Druck auf Apiolsäure erhielten. Diese Verbindung liefert bei vollständiger Methylirung das Tetramethylapionol (oder einfacher: Tetramethoxybenzol).

Die Theorie lässt nun drei isomere Tetraoxybenzole voraussehen, denen folgende Formeln entsprechen:

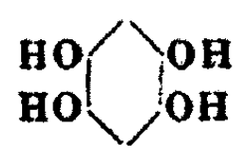
I.



II.



III.



Wir hatten uns also nothwendiger Weise die Frage vorzulegen, mit welchen von diesen drei Formeln das Verhalten der Derivate des Apionols am Besten in Einklang steht.

Hierbei möchten wir von vornherein gleich bemerken, dass das Tetramethylapionol in seinen Eigenschaften durchaus nicht dem von W. Will beschriebenen Tetramethoxybenzol[3]) 1-3-4-5-(β-Oxypyrogallol[4])) entspricht. Aus verschiedenen Gründen kann ferner das Apionol nicht identisch mit dem symmetrischen Tetraoxybenzol von

[1]) Diese Berichte XXI, 2132.
[2]) Diese Berichte XXII, 2129 und 2481.
[3]) Diese Berichte XXI, 610.
[4]) Diese Berichte XXI, 2025.

Nietzki und Schmidt[1]) sein, es blieb also so nur noch die durch die Formel I angedeutete Constitution übrig.

Wegen der Wichtigkeit jedoch, welche dem Apionol als Grundkern des Apiols zukommt, war es wünschenswerth einen directen Beweis dafür zu haben, dass die vier Oxymethylgruppen im Tetramethylapionol sich in der Stellung 1-2-3-4 befinden.

Es handelte sich also mit anderen Worten darum, zu beweisen, dass in den Apionolderivaten die beiden noch freien Benzolwasserstoffe in der Orthostellung zu einander sich befinden. — Wir haben zu diesem Zweck, anstatt direct mit dem Tetramethylapionol, dessen Darstellung eine ziemlich umständliche ist, zu experimentiren, uns einfach der Derivate des Apions bedient.

Dinitroapion.

Vor einiger Zeit[2]) erhielten wir durch Einwirkung von Salpetersäure auf Apiolsäure einen Körper, den wir als Dinitroapion auffassten. In der That giebt nun das Apion direct auch bei der Behandlung mit Salpetersäure dieselbe Verbindung. — Behufs ihrer Darstellung lösten wir 1 g Apion in 10 ccm Eisessig und gossen diese Lösung dann in 15 ccm Salpetersäure (1.52), die bis auf —18° abgekühlt war. Die gelbbraune Lösung wurde sodann in Wasser gegeben und der sich ausscheidende gelbe, flockige Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Alkohol weiter gereinigt. So erhält man lange, gelbe, glänzende Nadeln, die bei 117—118° schmelzen und vollständig identisch sind mit der aus der Apiolsäure dargestellten Verbindung.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8N_2O_8$
N	10.55	10.29 pCt.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Dinitroapion ist es selbstverständlich immer vortheilhafter, die Apionsäure zu nitriren.

Konnten wir also nun nachweisen, dass in unserem Dinitroapion die beiden Nitrogruppen sich zu einander in der Orthostellung befinden, so war die Constitution des Apionols bewiesen. Wir haben dieses unser Ziel nun erreicht, indem wir nachwiesen, dass das aus dem Dinitroapion von uns erhaltene Diamidoapion ein Orthodiamin ist, weil es sich mit grösster Leichtigkeit mit den Orthodiketonen unter Bildung von Azinen verbindet.

Diamidoapion.

Die Reduction des Dinitroapions gelingt leicht durch Kochen desselben mit Salzsäure unter Zugabe von Zinnfeile. Man erhitzt gelinde

[1]) Diese Berichte XXI, 2374.
[2]) Diese Berichte XXII, 2489.

am besten 5 g feingepulvertes Dinitroapion mit 200 ccm concentrirter Salzsäure unter zeitweiser Zugabe von Zinnfeile. Nach 2—3 Stunden ist eine rothbraune Lösung erfolgt, die das Chlorhydrat der neuen Base enthält. Um letztere zu gewinnen, behandelt man am Besten die saure Lösung mit einem Ueberschuss von Kali und zieht dann mit Aether aus. Der aus schmutzig-gelben Krystallen bestehende Aetherrückstand ist ungemein leicht veränderlich und wird am besten sogleich aus Aether mehrmals umkrystallisirt. Ist die Base indessen erst einmal rein, so ist sie ziemlich beständig und stellt dann farblose oder sehr schwach gelbgefärbte, bei 119° schmelzende Prismen dar. Die Analyse gab Zahlen, die mit der Formel $C_9H_8O_4(NH_2)_2$ übereinstimmen.

	Gefunden	Ber für $C_9H_{12}N_2O_4$
C	50.84	50.94 pCt.
H	5.88	5.66 »

Diamidoapion löst sich in heissem Wasser unter Gelbfärbung, kocht man, so färbt sich die Lösung mehr und mehr: sicher hat so eine theilweise Zersetzung der Base statt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die von Isidor Ginsberg[1]) beschriebene Base [durch Reduction einer aus dem Isapiol erhaltenen Nitroverbindung dargestellt] mit der unseren identisch ist. Ginsberg giebt als Schmelzpunkt 118° an.

Diamidoapion giebt ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat. Die wässrige Lösung desselben reducirt Gold- und Platinchlorid; mit Eisenchlorid erhält man eine grüne Färbung, die aber sogleich nach rothbraun umschlägt. — Das Pikrat krystallisirt in gelben Nadeln.

Kocht man Diamidoapion mit Essigsäureanhydrid während einiger Stunden und destillirt dann die Flüssigkeit unter vermindertem Druck, so erhält man als Rückstand ein in kaltem Wasser ganz unlösliches Acetylproduct. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, erhält man farblose, bei 133° schmelzende Nadeln, die der Zusammensetzung eines Tetraacetyldiamidoapions »$C_9H_8O_4[N(C_2H_3O)_2]_2$« entsprechen würden.

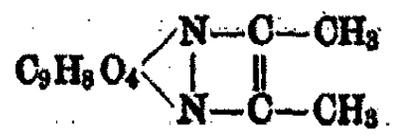
	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_4$
C	53.49	53.68 pCt.
H	5.55	5.26 »

Mit der grössten Leichtigkeit verbindet sich das Diamidoapion mit Diacetyl und Benzil.

Kocht man es in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss von Diacetyl und giebt dann zu der gelbgefärbten Lösung etwas Wasser, so erhält man beim Abkühlen eine aus langen, feinen, gelben Nadeln bestehende voluminöse Ausscheidung, die am besten aus

[1]) Diese Berichte XXI, 1193 und 1194.

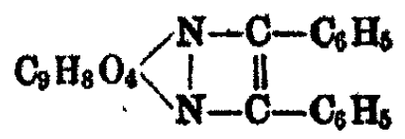
siedendem Wasser, worin sie indessen nur wenig löslich ist, umkrystallisirt wird. Die Nadeln schmelzen bei 176° und besitzen die Zusammensetzung eines vom Diamidoapion sich herleitenden Azins:



Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{14}N_2O_4$
C	59.45	59.54 pCt.
H	5.65	5.34 »

Ebenso glatt wie mit Diacetyl reagirt Diamidoapion mit Benzil. Beim Versetzen einer Lösung von Diamidoapion in Eisessig mit der genau berechneten Menge von Benzil, ebenfalls in Eisessig gelöst, beobachtet man eine leichte Erwärmung; nach kurzer Zeit erstarrt dann die anfängliche Lösung zu einem dicken, gelben Krystallbrei. Aus siedendem Eisessig und zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man leicht gelb gefärbte, bei 222° schmelzende Nadeln, die mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv rothviolette Färbung geben. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmen mit den für die Formel:

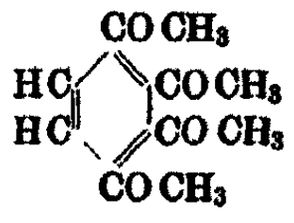


berechneten überein.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{18}N_2O_4$
C	71.72	71.50 pCt.
H	4.94	4.66 »

Die Ausbeute ist in beiden Fällen theoretisch.

Aus diesen Versuchen geht also deutlich hervor, dass die beiden Benzolwasserstoffe im Apion zu einander in der Orthostellung sich befinden. Das Apionol ist also das benachbarte (1—2—3—4) Tetraoxybenzol und kommt dem Tetramethylapionol demnach die nachstehende Formel zu:



In Anbetracht der besonderen Wichtigkeit, welche das Tetramethylapionol für unsere Untersuchung hatte, haben wir, um es noch weiter zu charakterisiren, auch das Dinitrotetramethylapionol, dem nothwendiger Weise die Formel »$C_6(\overset{1234}{O}CH_3)_4(\overset{56}{N}O_2)_2$« zukommt, dargestellt.

Was zunächst die Darstellung des Dimethylapionols anbetrifft, so haben wir unseren Angaben im vorigen Jahre[1]) hierüber nur wenig hinzuzufügen. Wir erhalten es bekanntlich durch Erhitzen von Apiolsäure mit alkoholischem Kali unter Druck. Es ist sehr wahrscheinlich, dass hierbei zunächst die Dimethylapionolcarbonsäure, »$C_6H(OH)_2(OCH_3)_2COOH$«, entsteht, die ihrerseits bei der darauffolgenden Destillation des Rohproducts in Kohlensäure und Dimethylapionol zerfällt. Diese Annahme bestätigt die Thatsache, dass aus der durch Verdünnen des Rohrinhaltes mit Wasser erhaltenen alkalischen Lösung, nach der Entfernung des Alkohols, durch Behandlung mit Kohlensäure das Phenol nicht erhalten werden kann. Die Destillation des Rohproducts, die früher immer mit grossen Schwierigkeiten verbunden war, gelingt uns jetzt leicht, indem wir das Kölbchen völlig mit Glaswolle anfüllen und in einem Metallbad erhitzen.

Der Tetramethyläther wird aus dem Dimethylapionol nach der früher von uns schon angegebenen Methode dargestellt.

Zur Darstellung des oben erwähnten Nitroproductes verfuhren wir folgendermaassen: 2 g Aether, die in 20 ccm Eisessig gelöst waren, wurden langsam in 30 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) die auf — 18° abgekühlt war, einfliessen gelassen. Die rothbraune Lösung wird in Wasser gegossen und der in gelben Flocken sich abscheidende Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen gelben Krystalle schmelzen bei 92°. Die Analyse lieferte Zahlen, welche mit den für das Dinitrotetramethylapionol berechneten übereinstimmten:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{10}H_{19}N_2O_8$
C	41.96	—	41.67 pCt.
H	4.37	—	4.17 »
N	—	9.84	9.73 »

Dinitrotetramethylapionol ist löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Wasser und den Alkalien.

Da über die Constitution des Apionols keine Zweifel mehr obwalten, bleiben für das Apion nun nur zwei Formeln übrig, die gegenwärtig den gleichen Grad der Wahrscheinlichkeit besitzen:

$$C_6H_2\left\{\begin{array}{ll} O\!>\!CH_2 & (4)\\ O & (3)\\ OCH_3 & (2)\\ OCH_3 & (1)\end{array}\right. \quad \text{oder} \quad C_6H_2\left\{\begin{array}{ll} OCH_3 & (4)\\ O\!>\!CH_2 & (3)\\ O & (2)\\ OCH_3 & (1)\end{array}\right.$$

Diesen Formeln würde das Dinitroapion und Diamidoapion entsprechen. Das Dimethylapionol muss aber die beiden freien Hy-

[1]) Diese Berichte XXII, 119 und 2482.

droxyle in der durch die Dioxymethylengruppe im Apionmolekül eingenommenen Stellung enthalten.

Zum Schlusse möchten wir noch erwähnen, dass das Apion durch Einwirkung von Natrium auf seine alkoholische Lösung sich zum Theil in den Dimethyläther eines Trioxybenzols verwandelt, dessen eingehenderes Studium wir uns vorbehalten.

V. Ueber die Constitution des Apiols.

Die im Laufe unserer Studien über das Apiol erhaltenen Resultate gestatten uns jetzt, die Constitution desselben mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit zu bestimmen.

Nimmt man Rücksicht auf die Constitution des Apionols und die mehrmals hervorgehobene Analogie, welche das Apiol mit dem Safrol aufweist, so bleiben als Ausdruck für die Constitution des Apiols nur die beiden nachstehenden Formeln übrig, die gegenwärtig beide die gleiche Wahrscheinlichkeit für sich haben:

$$C_6H\begin{cases} O\\ O\end{cases}\!\!>CH_2 \quad \begin{matrix}(5)\\(4)\end{matrix} \qquad \text{oder} \qquad C_6H\begin{cases} OCH_3 & (5)\\ O\\ O\end{cases}\!\!>CH_2 \quad \begin{matrix}(4)\\(3)\end{matrix}$$
$$\begin{matrix} OCH_3 & (3)\\ OCH_3 & (2)\\ C_3H_5 & (1)\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} OCH_3 & (2)\\ C_3H_5 & (1)\end{matrix}$$

Beide Formeln stimmen mit der Annahme überein, dass die Dioxymethylengruppe und die Allylgruppe in derselben Stellung zu einander sich befinden, die sie im Safrol

$$C_6H_3\begin{cases} O\\ O\end{cases}\!\!>CH_2 \quad \begin{matrix}(4)\ (5)\\(3)\ (4)\end{matrix}$$
$$C_3H_5 \quad (1)$$

einnehmen.

Der Apiolsäure und dem Apiolaldehyd würden dann natürlich die gleichen entsprechenden Formeln:

$$C_6H\begin{cases} O_2H_2 & (4.5)\\ (OCH_3)_2 & (2.3)\\ COOH & (1)\end{cases} \qquad \text{oder} \qquad C_6H\begin{cases} OCH_3 & (5)\\ O_2H_2 & (3.4)\\ OCH_3 & (2)\\ COOH & (1)\end{cases}$$

zukommen.

Es bleibt nun nur noch übrig, die Constitution des dreiwerthigen Phenols, das sich bei der Reduction des Isapiols mit Natrium in alkoholischer Lösung bildet, zu bestimmen.

Wenn man annimmt, dass das Isapiol in diesem Falle einer analogen Umwandlung, wie das Isosafrol, unterliegt, in welchem letzteren bekanntlich[1]) der zur Allylgruppe in der Parastellung be-

[1]) Diese Berichte XXIII, 1159.

findliche Sauerstoff herausgeht, so würde man für die aus dem Isapiol entstehende Phenolverbindung zu folgenden Formeln gelangen:

$$C_6H_2\begin{cases} OH & (5) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (2) \\ C_3H_7 & (1) \end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_2\begin{cases} OCH_3 & (5) \\ OH & (3) \\ OCH_3 & (2) \\ C_3H_7 & (1) \end{cases}$$

Der dazu gehörige Trimethyläther könnte dann in diesem Fall nur die folgende Constitution:

$$C_6H_2\begin{cases} OCH_3 & (5) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (2) \\ C_3H_7 & (1) \end{cases}$$

haben, die der des Trimethyläthers eines Propyloxyhydrochinons entsprechen würde.

Aus den Arbeiten von W. Will[1]) geht nun hervor, dass das Asaron auch als ein Derivat des Trimethyloxyhydrochinons und zwar als Allyltrimethyloxyhydrochinon, dem wahrscheinlich die Formel

$$C_6H_2\begin{cases} OCH_3 & (5) \\ OCH_3 & (4) \\ OCH_3 & (2) \\ C_3H_5 & (1) \end{cases}$$

zukommt, aufzufassen ist.

Es war deshalb interessant zu sehen, ob das Dihydroasaron verschieden von dem erwähnten Reductionsproduct des Isapiols sei.

Wir haben nun auf Asaron, das wir von der Firma E. Merk bezogen hatten, in eitel-alkoholischer Lösung Natrium bis zur Sättigung einwirken lassen und erhielten bei der weiteren Verarbeitung einen öligen Körper, der vollständig zwischen 260—274°, ohne indessen einen wohlausgesprochenen Siedepunkt zu zeigen, überging. In jedem Fall ist nun dieser Körper ganz bestimmt von dem Reductionsproduct des Isapiols verschieden, und zwar ausser anderem hauptsächlich wegen seines Verhaltens zu Salpetersäure. Während nämlich der von uns oben beschriebene Trimethyläther bei der Oxydation mit Salpetersäure nur unerquickliche, ölige Schmieren liefert, gelingt es aus dem Hydroasaron leicht einen krystallinischen, stickstofffreien und alle Kennzeichen eines Chinons zeigenden Körper zu erhalten. — Giesst man die eisessigsaure Lösung des oben erwähnten zwischen 260—274° siedenden Products in concentrirte Salpetersäure (1.52), die auf — 18° abgekühlt ist, so erhält man eine rothbraune Lösung, die in Wasser eingetragen, einen krystallinischen Niederschlag fallen lässt. Letzterer, aus Alkohol gereinigt, besteht aus prächtigen, goldgelben bei 111°

[1]) Diese Berichte XXI, 615.

schmelzenden Blättchen. Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht wahrscheinlich der Formel »$C_{10}H_{12}O_3$«.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}O_3$
C	66.19	66.66 pCt.
H	6.78	6.66 »

welche die eines Methoxylpropylchinons

$$C_6H_2\left\{\begin{array}{ll} O & (5) \\ OCH_3 & (4) \\ O & (2) \\ C_3H_7 & (1) \end{array}\right.$$

sein würde.

Dieser Körper löst sich nur wenig in siedendem Wasser; seine wässrige Lösung ist gelb und färbt sich bei weiterem Kochen, wobei man einen vanilleartigen Geruch beobachtet, braun. Die heisse, wässrige Lösung wird durch schweflige Säure sofort entfärbt; beim Eindampfen der Lösung erhält man dann farblose Nadeln. Beim Kochen des Chinons mit Salzsäure bildet sich eine gelbe Lösung, die nach einiger Zeit eine grüne Farbe annimmt.

Wir haben diesen Körper nicht weiter eingehender untersucht, da er uns nur indirect bei unsern Untersuchungen interessirte.

Aus unseren Studien über das Apiol geht also hervor, dass dasselbe seiner Constitution nach als ein Dimethylmethylenäther eines benachbarten Allyltetraoxybenzols aufzufassen ist. Aus den Untersuchungen von Eykmann[1]) und aus unseren folgt ausserdem, dass die Verschiedenheit zwischen Apiol und Isapiol durch die Structur der »C_3H_5«-Gruppe bedingt ist, die wahrscheinlich im ersteren als »Allyl« »$-CH_2-CH=CH_2$«, und im zweiten als »Propenyl« »$-CH=CH-CH_3$« aufzufassen ist.

Zum Schluss möchten wir noch bemerken, dass das Apiol bisher das einzige in der Natur vorkommende Product darstellt, das sich von dem benachbarten Tetraoxybenzol (1-2-3-4) ableitet.

Bologna, den 25. Juni 1890.

Laboratorio di chimica generale dell' università.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 857.

355. C. Zatti und A. Ferratini: Synthese der β-Indolcarbonsäure.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Aus den Erfahrungen, die man bis jetzt über das Verhalten des Indols gegen Essigsäureanhydrid gesammelt hat[1]), geht hervor, dass die Acetylgruppe ausser dem Iminwasserstoff nur den in der β-Stellung befindlichen Methinwasserstoff zu ersetzen im Stande ist. Dieses Verhalten ist etwas auffallend, weil bekanntlich in der Pyrrolreihe so zu sagen gerade das Gegentheil erfolgt. Es schien uns daher nicht ohne Interesse, nachzusehen, ob auch bei der Einwirkung anderer negativer Radicale auf das Indol β-Substitutionsproducte hervorgehen würden. Aus naheliegenden Gründen kam zunächst der Kohlensäurerest in Betracht, welcher bekanntlich[2]) sich sowohl in das α-Methylindol als auch in das β-Methylindol mit Leichtigkeit direct einführen lässt. Das Pyrrol giebt beim Erhitzen mit kohlensaurem Ammon und bei der Behandlung seiner Kaliumverbindung mit Kohlensäure fast ausschliesslich die α-Pyrrolcarbonsäure.

Das Indol zeigt auch gegen Kohlensäure ein dem Pyrrol entgegengesetztes Verhalten, da es in weit überwiegender Menge die β-Indolcarbonsäure liefert. Diese interessante Säure ist bis jetzt nur bei der Oxydation des Skatols mit schmelzendem Kali erhalten worden[3]) und ihre Bildung aus dem Indol dürfte nach unseren Erfahrungen eine viel bequemere Methode zu ihrer Bereitung abgeben.

Zur Darstellung der β-Indolcarbonsäure werden je 5 g Indol mit 1 g metall. Natrium in einer kleinen Retorte, deren Hals nach aufwärts gerichtet ist, in einem trockenen Kohlensäurestrome langsam im Metallbad erhitzt. Die Temperatur wird hauptsächlich zwischen 230—250° eingehalten und schliesslich bis auf ca. 300° gesteigert. Die ganze Operation dauert 3 bis 4 Stunden. Die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten zur Bindung des unveränderten Natriums mit Alkohol aufgeweicht und, nach Verjagung desselben, mit Wasserdampf destillirt. Auf diese Weise wird das Indol, welches an der Reaction nicht theilgenommen hat, entfernt, und man behält in Lösung das Natriumsalz der β-Indolcarbonsäure. Letztere wird durch Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit gefällt und zur Reinigung in kohlensaurem Natron gelöst und aus der filtrirten Flüssigkeit wieder in Freiheit gesetzt. Aus 10 g Indol erhält man 3 g Rohsäure, daneben werden ca. 5 g Indol zurückgewonnen. Die weitere Reini-

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1359.

[2]) Ciamician und Zatti, diese Berichte XXI, 1929.

[3]) Ciamician und Magnanini, diese Berichte XXI, 1925.

gung wurde in bekannter Weise[1]) durch Lösen in Essigäther und Fällen mit Ligroïn ausgeführt. Die so erhaltene Säure zeigt alle schon beschriebenen Eigenschaften der β-Indolcarbonsäure, so dass wir hier zu dem schon Bekannten nichts hinzuzufügen haben. Nur den Schmelzpunkt, der damals bei 214° angegeben wurde, haben wir, nach öfterem Krystallisiren, etwas höher, nämlich bei 218° gefunden.

Die Analyse bestätigte die Identität unserer Säure mit der β-Indolcarbonsäure:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7NO_2$
C	66.91	67.08 pCt.
H	4.68	4.35 »

Aus den Mutterlaugen, welche bei der Fällung der β-Indolcarbonsäure aus der alkalischen Lösung zurückbleiben, erhält man durch Ausäthern geringe Mengen eines festen Körpers, der aus einem Gemenge von α- und β-Indolcarbonsäure besteht. Durch Behandlung mit Benzol, worin die β-Indolcarbonsäure fast unlöslich ist, konnte die α-Indolcarbonsäure getrennt und als solche erkannt werden Ihre Menge ist aber immer äusserst gering.

Wir haben den Methylester der β-Indolcarbonsäure, welcher noch nicht bekannt war, dargestellt. Zu diesem Zwecke wird das Silbersalz mit Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzt. Der aus wässerigem Alkohol gereinigte Ester schmilzt bei 147—148° und bildet weisse, flache Nadeln, welche bei der Analyse die richtigen Zahlen gaben.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6NO_2.CH_3$
C	68.71	68.57 pCt.
H	5.40	5.14 »

Es ist bekannt, dass die α-Carbonsäuren der Pyrrolreihe mit Leichtigkeit pyrocollähnliche Iminanhydride zu geben im Stande sind. Vor kurzer Zeit hat ferner Magnanini[2]) durch das Studium der αβ'-Dimethyl-β-pyrrolcarbonsäure den Nachweis geliefert, dass die β-Carbonsäuren keine Pyrocolle bilden können. Da nun die α-Indolcarbonsäure durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in das Iminanhydrid verwandelt wird[3]), so war es wünschenswerth, zu erfahren, ob die in der Pyrrolreihe beobachtete Gesetzmässigkeit auch in der Indolreihe ihre Giltigkeit behalten würde, d. h. es war nachzusehen, ob die β-Indolcarbonsäure ein Iminanhydrid bilden könnte.

Der Versuch hat in dem erwarteten Sinne entschieden: die β-Indolcarbonsäure giebt kein Iminanhydrid. — Wenn man

[1]) Ciamician und Zatti, diese Berichte XXI, 1933.
[2]) Diese Berichte XXI, 2875.
[3]) Diese Berichte XXI, 1931.

die in Rede stehende Säure mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler kocht und aus der erhaltenen Lösung durch Destillation im Vacuum das überschüssige Essigsäureanhydrid entfernt, so hinterbleibt eine dickflüssige Masse, welche beim Erhitzen auf 220—240° sich nicht weiter verändert. Durch Behandlung mit Benzol erhält man daraus eine krystallinische Substanz, welche nur theilweise in kohlensaurem Natron löslich ist. Auf diese Weise lässt sich die unveränderte Indolcarbonsäure von dem neuen Körper trennen, welcher in heissem Eisessig löslich ist und beim Erkalten sich daraus als krystallinisches Pulver wieder abscheidet. Die Reinigung dieser Verbindung ist aber wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit sehr umständlich und daher begnügten wir uns zu zeigen, dass dieselbe als ein gemischtes Anhydrid der β-Indolcarbonsäure und der Essigsäure:

$$C_8H_6NCO.O.CO.CH_3$$

betrachtet werden muss, da sie beim fortgesetzten Kochen mit kohlensaurem Natron vollständig in Essigsäure und β-Indolcarbonsäure gespalten wird. Wir konnten in der alkalischen Lösung die beiden Säuren mit aller Schärfe als solche erkennen. Es sei noch daran erinnert, dass das Iminanhydrid der α-Indolcarbonsäure selbst durch siedende concentrirte Kalilauge nicht merklich verseift wird.

Es ist, wie dies schon öfters erörtert wurde, sehr wahrscheinlich, dass in allen Fällen, wo Pyrocollbildung statt hat, sich zunächst ein gemischtes Säureanhydrid, ähnlich wie in unserem Falle, bildet, welches mehr oder minder beständig sein kann. Bei den α-Carbonsäuren zerfällt dasselbe beim weiteren Erhitzen in Essigsäure und das Iminanhydrid, während es bei der β-Indolcarbonsäure eine solche Spaltung nicht erleiden kann.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass durch Erhitzen von Indol mit kohlensaurem Ammon keine Einwirkung erfolgt. Beim Einhalten der Bedingungen, unter welchen man aus Pyrrol die α-Carbopyrrolsäure erhält, bleibt das Indol unverändert.

Bologna. Laboratorium des Prof. G. Ciamician. 5. Juli 1890.

356. C. Zatti und A. Ferratini: Ueber das Nitrosoindol.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Aus den Untersuchungen E. Fischer's [1]) über die Indole hat sich bezüglich ihres Verhaltens gegen salpetrige Säure die Gesetzmässigkeit ergeben, dass nur die in der β- (Pr 3) und $\alpha\beta$- (Pr 2, 3) Stellung substituirten Indole wirkliche Nitrosamine zu liefern im Stande sind. Das β-Methylindol [2]) und das $\alpha\beta$-Dimethylindol [3]) geben echte Nitrosoverbindungen, welche durch die Liebermann'sche Farbenreaction charakterisirt sind. Von dieser Regel ausgehend haben unlängst Amé Pictet und L. Duparc [4]) ein von ihnen dargestelltes Aethylindol als β-Derivat erkannt, weil es in das Nitrosamin verwandelt werden kann. — Die anderen Indolderivate liefern keine echten Nitrosamine, sondern Substanzen, welche die Nitrosogruppe an anderer Stelle enthalten. Dieses wurde besonders beim α-Phenylindol [5]) nachgewiesen, welches ein β-Nitrosoderivat liefert, das die Liebermann'sche Reaction nicht giebt und sich durch Reduction in das entsprechende Amidoderivat verwandelt, während die echten Nitrosamine der Indole bei der Reduction die Ausgangskörper zurückbilden.

Das Indol selbst ist in dieser Beziehung nur wenig untersucht worden, nach den schon vor längerer Zeit gemachten Beobachtungen Nencki's [6]) liefert dasselbe beim Behandeln seiner wässerigen Lösung mit rauchender Salpetersäure eine rothbraune Substanz, die er als Nitrosoindolnitrat beschrieben hat. Die Zusammensetzung dieses Körpers würde der Formel $C_{16}H_{13}(NO)N_2 . HNO_3$ entsprechen. Da das n-Methylindol, das α-Methylindol und das $\alpha\beta n$-Trimethylindol ein ähnliches Verhalten zeigen, so erschien es zweifelhaft, ob das Indol ein wirkliches Nitrosamin geben könnte.

Wir haben daher das Verhalten des Indols gegen salpetrige Säure eingehend untersucht, und es hat sich dabei herausgestellt, dass bei Anwendung von salpetrigsaurem Natron in essigsaurer Lösung ein wirkliches Nitrosamin gebildet wird.

Wenn man zu einer Lösung von 3 g Indol in 100 g 90procentiger Essigsäure eine wässerige, concentrirte Lösung von 2 g salpetrigsaurem Natrium bei guter Eiskühlung hinzufügt, so färbt sich die Flüssigkeit sofort dunkelroth. Giesst man dieselbe in Eiswasser, so scheidet sich

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 236, 123.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 236, 140.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 236, 131.
[4]) Diese Berichte XX, 3419.
[5]) Diese Berichte XXI, 1073.
[6]) Diese Berichte VIII, 722.

daraus eine flockige, ziegelrothe Fällung ab, welche aus einem Gemenge von zwei verschiedenen Substanzen besteht. Behandelt man die über Schwefelsäure scharf getrocknete Masse mit Essigäther, so geht ein Theil derselben mit dunkelrother Farbe in Lösung, während ungefähr die Hälfte davon als gelbliches Pulver ungelöst zurückbleibt. Dieses letztere lässt sich durch Lösen in Aceton, Entfärben mit Thierkohle und Fällen mit Ligroïn reinigen. Man erhält durch Wiederholen dieses Verfahrens kleine, gelbe, glänzende Kryställchen, welche bei 171—172° unter Zersetzung schmelzen. Aus 3 g Indol bereitet, betrug ihr Gewicht 1.3 g.

Die Analyse dieses Körpers zeigt, dass er die Zusammensetzung des Nitrosoindols besitzt:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_6N.NO$
C	65.89	65.75 pCt.
H	4.54	4.11 »
N	19.04	19.17 »

In Wasser, Aether, Ligroïn und Benzol ist der neue Nitrosokörper fast unlöslich und wird ohne Veränderung von warmem Aceton leicht aufgenommen. Alle anderen von uns geprüften Lösungsmittel wirken mehr oder minder zersetzend ein, weil die damit erhaltenen Lösungen meist stark gefärbt sind. Mit gewöhnlicher Essigsäure (50- und 90procentig) und mit Eisessig erhält man dunkelroth gefärbte Lösungen, und in ähnlicher Weise wirken, wenn auch in geringerem Grade, Alkohol und Essigäther ein. Auch concentrirte Mineralsäuren und Alkalien lösen den Körper unter tiefgehender Zersetzung. In concentrirter Salpetersäure löst er sich in der Kälte unter Bildung einer dunkelrothen Lösung, aus welcher Wasser eine rothe, flockige Fällung abscheidet. In kalter Salzsäure ist er unlöslich, liefert aber beim Erwärmen eine violettrothe Lösung, aus der sich beim Verdünnen ebenfalls rothe Flocken absetzen. In concentrirter Kalilauge löst er sich unter Rothfärbung, und aus der beim Verdünnen gelbwerdenden Lösung scheidet sich beim Ansäuern eine rothe flockige Fällung aus.

Der eben beschriebene Körper hat alle Eigenschaften der Nitrosamine. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt er mit leichter Verpuffung, mit Phenol und Schwefelsäure giebt er die Liebermann'schen Farbstoffe, durch Reduction wird er in Indol zurückverwandelt. Wenn man das Nitrosoindol in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und wenig Salzsäure erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst violett, dann dunkelroth, wird aber schliesslich zum grössten Theil entfärbt, so dass man eine nur röthliche Lösung erhält. Daraus lässt sich nach Uebersättigen mit Kali das Indol durch Destillation im Dampfstrom abtreiben, welches dann aus dem alkoholhaltigen Destillat durch Ausäthern und langsames Abdampfen des Lösungsmittels erhalten wird. Das wiedergewonnene

Indol wurde an seinem Schmelzpunkt (52°) und seinen anderen charakteristischen Eigenschaften erkannt.

Die Eigenschaften des von uns dargestellten Nitrosokörpers stimmen mit denjenigen der von E. Fischer[1]) näher untersuchten Nitrosoindole so gut überein, dass wir im Hinblick auf seine Zusammensetzung nicht zögern würden, ihn als wahres Nitrosoindol von der Formel:

anzusprechen, wenn sein zu hoher Schmelzpunkt dieser einfachen Formel nicht widersprechen würde.

Die bis jetzt bekannten wahren Nitrosoindole haben alle sehr niedrige Schmelzpunkte: das Nitrososkatol ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, das Nitroso-$\alpha\beta$-dimethylindol[2]) schmilzt bei 61—62° und das Nitroso-$\alpha\beta$-para-trimethylindol von L. Wolff[3]) bei 73°. Wir vermutheten daher, dass das von uns aufgefundene wahre Nitrosoindol nicht die einfache, sondern wahrscheinlich die verdoppelte Formel haben wird. — Leider konnten wir bis jetzt eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode nicht ausführen, weil das Nitrosoindol in den gewöhnlicheren dazu geeigneten Lösungsmitteln nicht ohne Zersetzung löslich ist. Wir behalten uns aber vor, diesbezügliche Versuche im neuen Studienjahre wieder anzustellen und eventuell die vor Kurzem von Beckmann vorgeschlagene Moleculargewichtsbestimmungsmethode durch Siedepunkterhöhung in Anwendung zu bringen.

Es erübrigt uns noch, von der rothen Substanz zu sprechen, welche beim Behandeln der zu Anfang erwähnten rohen Reactionsmasse mit Essigäther in Lösung geht. Durch Destillation des letzteren hinterbleibt eine dickflüssige Masse, welche beim Versetzen mit Petroleumäther nach und nach eine feste, flockige Beschaffenheit annimmt. Durch wiederholtes Lösen in Essigäther und durch fractionirte Fällung mit Ligroïn lässt sie sich von anhängenden harzartigen Körpern befreien, aber nicht völlig reinigen. Im Vacuum getrocknet bildet sie ein granatrothes Pulver, welches sich in Alkohol, Benzol, Aceton und Essigäther ausserordentlich leicht löst. Diese Substanz, welche in ihrem Aussehen sehr an den Nencki'schen Nitrosokörper erinnert, scheint durch fortgesetzte Reinigung die Fähigkeit, die Liebermann-sche Reaction zu geben, einzubüssen, so dass man behaupten kann,

---

[1]) s. E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 236, 140.
[2]) s. E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 236, 131.
[3]) Diese Berichte XXI, 3362.

sie sei kein eigentliches Nitrosamin. Möglicher Weise verdankt sie ihre Entstehung einer partiellen Zersetzung des früher beschriebenen gelben Nitrosoindols.

Wir haben auch das Nencki'sche [1]) Nitrosoproduct nach seinen Angaben, d. h. durch Versetzen einer gesättigten, wässerigen Indollösung mit rauchender, gelber Salpetersäure, bereitet und fanden, dass der entstehende dunkelrothe Niederschlag die von Nencki angegebenen Eigenschaften besitzt. Die Verbindung löst sich vollständig in Essigäther und enthält somit nicht das von uns entdeckte Nitrosoindol. Sie giebt nach unseren Erfahrungen nicht die Liebermann-sche Reaction und kann daher keine den Nitrosaminen entsprechende Constitution besitzen.

Bologna. Laboratorium des Prof. G. Ciamician, 6. Juli 1890.

---

357. C. Zatti und A. Ferratini: Ueber die Methylirung des Indols.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Bekanntlich lässt sich das Pyrrol, nach den Versuchen von Ciamician [2]) und Anderlini [3]), durch fortgesetzte Methylirung in eine Base verwandeln, welche die Formel eines Heptamethyldihydropyridins besitzt und die jedenfalls, wenn man auch von ihrer vorläufig noch wenig sicheren Constitution absieht, sich von dem Pentamethyldihydropyridin durch den Mehrgehalt von zwei Methylgruppen unterscheidet.

Diese sehr auffallende Eigenschaft des Pyrrols liess es wünschenswerth erscheinen, auch das Verhalten des Indols bei fortgesetzter Methylirung zu untersuchen, da man hoffen durfte, dass die grössere Beständigkeit der Indolderivate das Studium dieser verwickelten Reaction erleichtern würde. Wir wollen gleich bekennen, dass unsere Erwartungen nicht in Erfüllung gegangen sind. Die vorliegende Arbeit, die wir, der herannahenden Sommerferien halber, zu unterbrechen gezwungen sind, beweist nur, dass das Indol, bei entsprechender Behandlung, sich genau so wie das Pyrrol verhält.

Im vorigen Jahre haben Ciamician und der Eine von uns [4]) gezeigt, dass man bei der Behandlung des Indols mit Jodmethyl dieselbe

---

[1]) Diese Berichte VIII, 722.
[2]) Diese Berichte XXI, 2855.
[3]) Diese Berichte XXII, 2506.
[4]) Diese Berichte XXII, 1979.

Base erhält, welche E. Fischer und A. Steche[1]) aus dem α-Methylindol dargestellt hatten. Die letztgenannten Forscher haben dieselbe als Dihydrodimethylchinolin aufgefasst, unsere Versuche beweisen jedoch, dass hier bereits ein Dihydrotrimethylchinolin vorliegt.

Als wir nämlich die aus dem Indol oder aus dem α-Methylindol stammende Base, deren Jodhydrat bei 253° schmilzt, mit Jodmethyl weiter behandelten, erhielten wir in der That das erwartete Trimethyldihydrochinolin. Das Jodhydrat desselben hat sich jedoch mit dem Jodhydrate der ursprünglichen Base als durchaus identisch erwiesen.

Die Methylirung wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade, am Rückflusskühler, in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt. Die ausgeschiedene Krystallmasse lässt sich durch Krystallisation aus siedendem Alkohol, worin sie schwer löslich ist, leicht reinigen. Man erhält so farblose Prismen, die bei 253° schmelzen.

Die Analyse gab Zahlen, welche mit den für die Formel

$$C_{12}H_{16}NJ = C_{12}H_{15}N . HJ$$

berechneten übereinstimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{16}NJ$
C	47.90	47.84 pCt.
H	5.82	5.31 »

Die Verbindung muss als jodwasserstoffsaures Salz des Trimethyldihydrochinolins betrachtet werden, da die daraus durch Destillation mit Aetzkali bereitete freie Base beim Sättigen mit Jodwasserstoffsäure dasselbe Salz lieferte. Die Identität der beiden Salze, welche selbstverständlich dieselbe Zusammensetzung besitzen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{16}NJ$
C	47.95	47.84 pCt.
H	5.53	5.31 »

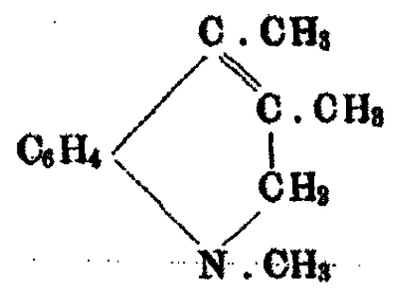
wurde durch die krystallographische Vergleichung, die Hr. Dr. G. B. Negri auszuführen die Güte gehabt hat, auf das Sicherste festgestellt.

Dieses in mehrfacher Hinsicht überraschende Resultat hat uns zunächst veranlasst, die bei der ersten Methylirung des Indols oder des α-Methylindols entstehende Base noch einmal zu untersuchen, und dabei hat es sich herausgestellt, dass schon bei dieser Reaction das Trimethyldihydrochinolin gebildet wird. Die Methylirung wurde in bekannter Weise bei 100° im Rohr ausgeführt, und das erhaltene schön krystallisirte Jodhydrat, welches in allen seinen Eigenschaften mit dem oben erwähnten übereinstimmt, gab bei der Analyse Zahlen, die ebenfalls mit den obigen zusammenfallen, aber von den Werthen, welche das jodwasserstoffsaure Dihydrodimethylchinolin verlangt, erheblich abweichen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 242, 353.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{16}NJ$	für $C_{11}H_{14}NJ$
C	48.02	47.84	45.99 pCt.
H	5.65	5.31	4.87 »
J	42.00	42.19	44.25 »

Bei der directen Methylirung des Indols oder des α-Methylindols werden somit beziehungsweise vier oder drei Methylgruppen aufgenommen, und die hervorgehende Base kann, im Hinblick auf die von E. Fischer gegebene Deutung dieser Reaction und auf das analoge Verhalten des Pyrrols, als Trimethyldihydrochinolin aufgefasst werden:



Diese Base dürfte ferner mit der aus dem $\alpha\beta$-Dimethylindol erhaltenen, die nach der Untersuchung von E. Fischer und A. Steche auch denselben Siedepunkt besitzt, identisch sein.[1])

Die Ursache, welche E. Fischer bestimmt hat, die aus dem α-Methylindol erhaltene Base als Dihydrodimethylchinolin aufzufassen, liegt offenbar in dem Umstand, dass er die freie Base[2]) analysirt hat. Die Zusammensetzung des Dimethyldihydrochinolins ist nämlich von jener des Trimethyldihydrochinolins so wenig verschieden, dass die Unterschiede innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenzen liegen:

	Ber. für $C_{11}H_{13}N$	Ber. für $C_{12}H_{15}N$
C	83.02	83.23 pCt.
H	8.17	8.67 »

Es ist ferner zu berücksichtigen, dass die von E. Fischer angenommene Formel von vornherein als die naheliegendste und wahrscheinlichste erscheinen musste.

Es blieb nun zu erklären übrig, weshalb man bei Einwirkung von Jodmethyl auf das Trimethyldihydrochinolin immer wieder auf das Jodhydrat der ursprünglichen Base zurückgelangt. Wir haben nämlich gefunden, dass, wenn man auch bei 100° im Rohr arbeitet, das Resultat nicht wesentlich geändert wird, insofern als man stets einen Theil der ursprünglichen Base als Jodhydrat wieder zurückerhält, wie dies durch die folgende Analyse noch besonders gezeigt wird.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{16}NJ$
C	48.01	47.84 pCt.
H	5.50	5.31 »

[1]) Ann. Chem. Pharm. 242, 364.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 242, 354 und diese Berichte XX, 818.

Im Hinblick auf das Verhalten des Pyrrols bei fortgesetzter Methylirung erschien es wahrscheinlich, dass zwei Molekeln des Trimethyldihydrochinolins, bei der weiteren Einwirkung des Jodmethyls, mit zwei Molekeln dieses letzteren in Reaction treten könnten. In diesem Falle wäre dann der Vorgang durch die folgende Gleichung auszudrücken:

$$2\,C_{12}H_{15}N + 2\,CH_3J = C_{12}H_{13}(CH_3)_2N\,.\,HJ + C_{12}H_{15}N\,.\,HJ.$$

In der That sprechen unsere Versuche für diese Annahme.

Wenn man die Methylirung des Trimethyldihydrochinolins am Rückflusskühler auf dem Wasserbade vornimmt, enthalten die alkoholischen Filtrate, welche bei der Abscheidung des Jodhydrats der ursprünglichen Base gewonnen werden, ein anderes, in Alkohol weit löslicheres Salz. Seine Darstellung ist aber in diesem Falle dadurch erschwert, dass sich daneben erhebliche Mengen der freien Base in Lösung befinden, weil die Reaction nur in sehr unvollständiger Weise erfolgt. — Wir haben daher die Methylirung bei 100° im Rohr ausgeführt und sind dadurch zu besseren Resultaten gelangt. Es wurden 13 g Trimethyldihydrochinolin verwendet und dieselben mit einem Ueberschuss von Jodmethyl während 3 Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt besteht aus einer rothgefärbten, festen Krystallmasse, die, nach Verjagen des Jodmethyls, mit Aether aufs Filter gebracht wird. Die Menge des erhaltenen Salzes beträgt 22 g, was auf eine fast vollständige Bindung der Base hindeutet. Die Trennung der beiden darin enthaltenen Jodhydrate gelingt ziemlich vollständig in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Eitelalkohol. Durch Behandlung mit diesem Lösungsmittel bleibt das Jodhydrat des Trimethyldihydrochinolins grösstentheils zurück, während das andere Salz in Lösung geht. Die stark rothgefärbte Flüssigkeit, welche beim Eineugen neue Mengen des schwer löslichen Salzes liefert, wird schliesslich mit wasserfreiem Aether gefällt. Der dabei entstehende, noch stark gefärbte Niederschlag enthält die zweite bei der Reaction gebildete Verbindung. — Die vollständige Trennung dieser beiden Körper kann aber nur durch Wiederholung des beschriebenen Vorganges erreicht werden. Auf diese Weise erhielten wir circa 9.7 g des Jodhydrats des Trimethyldihydrochinolins und circa 10 g der anderen Verbindung.

Zur Analyse wurde ein Theil der letzteren mit Essigäther, worin sie schwer löslich ist, gewaschen und schliesslich durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether weiter gereinigt. Das neue Salz bildet ein schwach rosenrothes, krystallinisches, bei 169° schmelzendes Pulver, das die Zusammensetzung des jodwasserstoffsauren Pentamethyldihydrochinolins

$$C_{14}H_{19}N\,.\,HJ$$

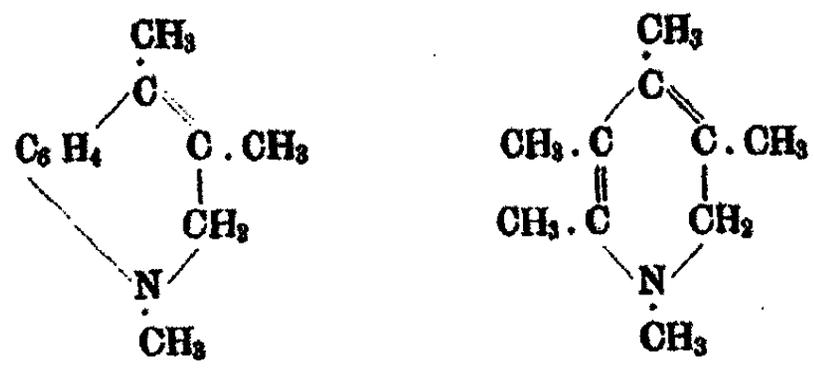
besitzt.

	Gefunden[1] I.	Gefunden[1] II.	Berechnet für $C_{14}H_{20}NJ$
C	50.81	50.81	51.06 pCt.,
H	6.44	6.33	6.07 »

Die neue Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Essigäther fast unlöslich.

Beim Behandeln mit Kali wird das Salz sofort zersetzt. Es entsteht eine farblose, ölige, in Aether leicht lösliche Flüssigkeit, die sich an der Luft röthet. Sie hat mit der ursprünglichen Base viele Eigenschaften gemein, so den ziemlich ähnlichen Geruch und die Fähigkeit, in stark salzsaurer Lösung durch Eisenchlorid gefällt zu werden. Der Niederschlag ist anfangs ölig und erstarrt nach einiger Zeit zu lichtgelben Nädelchen. — Die freie Base löst sich leicht auch in verdünnten Säuren auf; die salzsaure Lösung giebt beim Eindampfen mit Platinchlorid lichtgelbe Nadeln des in Wasser leicht löslichen Platindoppelsalzes.

Das Verhalten des Indols gegen Jodmethyl entspricht somit vollkommen jenem des Pyrrols. In beiden Fällen bildet sich zunächst die vollständig methylirte Dihydrochinolin- bezw. Dihydropyridin-Base:



welche beide im Stande sind, bei fernerer Methylirung zwei weitere Methylgruppen aufzunehmen. Es entstehen so, wenn diese Auffassung weiter beibehalten werden kann, die jodwasserstoffsauren Salze des fünffach methylirten Dihydrochinolins und des siebenfach methylirten Dihydropyridins, über deren Constitution wir uns vor der Hand nicht endgiltig aussprechen möchten.

Der fünffach methylirte Dihydrochinolinabkömmling erinnert in seinem Verhalten an das Jodmethylat des Chinolins und könnte vielleicht durch die folgende nähere Formel dargestellt werden:

$$C_{19}H_{14}(CH_3)N.CH_3J.$$

Es wird gewiss von Interesse sein, die daraus entstehende freie Base näher zu untersuchen und sie namentlich auf ihr Verhalten bei der weiteren Einwirkung von Jodmethyl zu prüfen.

---

[1] Die Analysen sind an zwei verschiedenen Präparaten ausgeführt worden.

Wir möchten diese Versuche, welche zum Vergleiche auch auf die aus dem Pyrrol stammende, siebenfach methylirte Base auszudehnen wären, im nächsten Studienjahre fortsetzen.

Bologna, 12. Juli 1890.

Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

---

358. Georg Wagner: Ueber Camphenglycol und den vieratomigen Alkohol aus Limonen.

(Eingegangen am 16. Juli.)

R. Meyer hat durch seine allbekannten Untersuchungen die Thatsache festgestellt, dass die gesättigten organischen Verbindungen durch Oxydationsmittel hydroxylirt werden, indem an die Stelle ihrer Wasserstoffatome Hydroxyle treten. Das Studium der Oxydation der Olefine und des Diallyls, wie auch der mit diesen Kohlenwasserstoffen correspondirenden Alkohole u. s. w. vermittelst Kaliumpermanganat hat mich zu dem Schlusse geführt, dass auch die ungesättigten Verbindungen, welche Aethylenbindungen enthalten, durch Oxydationsmittel hydroxylirt werden mit dem Unterschiede, dass bei ihnen die Hydroxylirung hauptsächlich nicht durch Substitution, sondern durch Addition erfolgt[1]). Hiernach darf die Oxydation aller organischen Verbindungen überhaupt als eine Hydroxylirung angesprochen werden, welche durch folgende empirische Gleichungen sich ausdrücken lässt:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ CH_2 \end{matrix} + H_2O + O = \begin{matrix} CH_2 . OH \\ \vdots \\ CH_2 . OH \end{matrix}.$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ \vdots \\ CO . H \end{matrix} + H_2O + O = \begin{matrix} CH_3 \\ \vdots \\ COOH \end{matrix} + H_2O.$$

Der Mechanismus dieses Processes ist unbekannt. Es ist möglich, dass er, wenigstens in einigen Fällen, gemäss der Voraussetzung von Traube verläuft, nach welcher die Oxydation durch die Hydroxyle des Wassers bewirkt wird, während die Rolle des Oxydationsmittels in der Bindung von Wasserstoff besteht.

$$\text{III.}\quad \begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} HO . H \\ HO . H \end{matrix} + NO_2OH = \begin{matrix} CH_2OH \\ \vdots \\ CH_2OH \end{matrix} + NHO(OH)_2.$$

$$\text{IV.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ \vdots \\ CO . H \end{matrix} + HO . H + NO_2OH = \begin{matrix} CH_3 \\ \vdots \\ COOH \end{matrix} + NHO(OH)_2.$$

$$NH . O . (OH)_2 = NOOH + H_2O.$$

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1230 und 3348—3360.

Es ist aber auch denkbar, dass die Oxydation in folgender Weise stattfindet. Man weiss, dass bei der Oxydation vermittelst Salpetersäure in vielen Fällen Nitroverbindungen entstehen, d. h. dass der Wasserstoff einer organischen Verbindung durch den Rest NO_2 substituirt wird; man weiss aber auch, dass dieser Rest sich in zweifacher Weise verhalten kann, nämlich als NO_2 und als $NO.O$, denn z. B. bei der Einwirkung von Silbernitrit auf Alkyljodüre entstehen bekanntlich neben den Nitroverbindungen auch Salpetrigsäureester. Es ist also denkbar, dass letztere vorübergehend auch bei der Oxydation entstehen und dann weiter verändert werden.

Von diesem Standpunkte aus lässt sich die Oxydation z. B. des Alkohols und des Aethylens durch folgende Gleichungen versinnlichen.

$$\text{V.}\quad \begin{matrix}CH_3\\ \cdot\\ CH_2OH\end{matrix} + NO_2OH = \begin{matrix}CH_3\\ \cdot\\ CH(OH)(O.NO)\end{matrix} + H_2O.$$

$$\begin{matrix}CH_3\\ \cdot\\ CH(OH)(O.NO)\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\ \cdot\\ CHO\end{matrix} + NO.OH.$$

$$\text{VI.}\quad \begin{matrix}CH_2\\ \cdot\cdot\\ CH_2\end{matrix} + NO_2.OH = \begin{matrix}CH_2OH\\ \cdot\\ CH_2.O.NO\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}CH_2OH\\ \cdot\\ CH_2O.NO\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_2OH\\ \cdot\\ CH_2OH\end{matrix} + NOOH^{1)}.$$

Endlich ist es möglich, dass die Reaction in einer der Gleichung V entgegengesetzten Richtung verläuft.

$$\text{VII.}\quad \begin{matrix}CH_3\\ \cdot\\ CH_2OH\end{matrix} + NO_2OH = \begin{matrix}CH_3\\ \cdot\\ CH(OH)_2\end{matrix} + NOOH.$$

$$\begin{matrix}CH_3\\ \cdot\\ CH(OH)_2\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\ \cdot\\ CHO\end{matrix} + H_2O.$$

---

[1]) Früher (diese Berichte XXI, 3360) nahm ich an, dass bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen nicht NO_2 und OH, sondern $NO_2.O$ und OH addirt werden. Die jetzt gegebene Auffassung ist also die weitere Entwickelung der früheren. In ähnlicher Weise interpretirt Hr. Lwow (Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 1889, Lief. 4) die Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Kaliumpermanganat, er nimmt aber zu Hypothesen Zuflucht, welche meiner Ansicht nach unbegründet sind, nämlich dass die Oxydation nicht durch Kaliumpermanganat selbst, sondern durch die freie Permangansäure, welche er sich nach dem Typus des Wasserstoffperoxyds, $MnO_3.O.OH$, constituirt denkt, bewirkt wird. Diese Hypothese widerspricht augenscheinlich dem periodischen Gesetze von Mendelejeff, nach welchem Mangan in seiner höchsten Oxydationsstufe als siebenwerthiges Element fungiren muss. Mir scheint, es wäre richtiger anzunehmen, dass Permangansäure normal constituirt sei, dass aber der Rest MnO_3 ebenso wie NO_2 im Entstehungsmoment sich entweder als MnO_3 oder als $MnO_2.O$ verhalten kann.

Ebenso wie Salpetersäure können sich selbstverständlich auch einige andere Oxydationsmittel verhalten.

Wenn aber der Mechanismus der Oxydation noch zu erforschen ist, darf man doch den Satz, dass die organischen Verbindungen, welche mehrfach gebundene Kohlenstoffatome enthalten, durch Addition und nur zum Theil durch Substitution, die übrigen hingegen in der Regel nur durch Substitution hydroxylirt werden, als festgestellt betrachten. Deshalb und aus früher erörterten Gründen[1]) erweist sich die Oxydation mit Kaliumpermanganat als ein treffliches Mittel zur Entscheidung der Frage, ob und wieviel Aethylenbindungen in einer organischen Verbindung vorhanden und wie diese Bindungen in derselben vertheilt sind. Dieses Mittel ist weit allgemeiner anwendbar, als selbst das Studium des Verhaltens organischer Verbindungen gegenüber den Halogenen, denn einerseits weiss man, dass es Verbindungen giebt, welche Aethylenbindungen enthalten und denen dennoch die Fähigkeit, mit Brom Additionsproducte zu liefern, abgeht, andererseits aber auch, dass Brom sich zu solchen Verbindungen addirt, welche bestimmt nur einfache Bindungen enthalten, während bei der Oxydation, wenn man von den Aldehyden der Acroleïnreihe absieht[2]), noch kein einziges ausnahmsweises Verhalten beobachtet wurde. So z. B. hat Hr. Regel[3]) gezeigt, dass die β-Hydropiperinsäure, welche mit Brom kein Additionsproduct giebt, durch Kaliumpermanganat in Dioxypiperhydronsäure übergeführt wird, während ich beobachtet habe, dass Trimethylen, welches bekanntlich gegenüber Brom sich den Olefinen analog verhält, bei der Oxydation kein Glycol liefert.

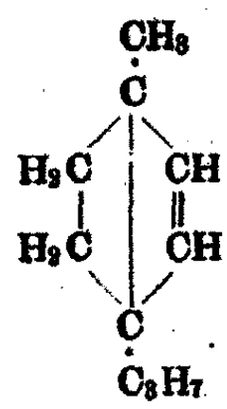
Nachdem diese Methode an den einfacheren Verbindungen ausgearbeitet war, versuchte ich sie zur Erforschung der Constitution der Terpene zu verwerthen. Darauf zielende Untersuchungen sind zwar noch bei Weitem nicht abgeschlossen und werden noch viel Zeit in Anspruch nehmen, um mir aber das Recht der weiteren Forschung zu wahren und in Ruhe weiter arbeiten zu können, erlaube ich mir schon jetzt über einen Theil des bisher gesammelten Materials Mittheilung zu machen.

Camphen.

Dieser Kohlenwasserstoff steht bekanntlich in einer nahen Beziehung zum Borneol und Campher, denn einerseits entsteht er durch Chlorwasserstoffabspaltung aus Bornylchlorid und lässt sich leicht in diese Verbindung und dann in Borneol zurückverwandeln, andererseits giebt er bei der Oxydation mit Chromsäuremischung den gewöhnlichen

[1]) Diese Berichte XXI, 1230 und 3343—3360.
[2]) loc. cit.
[3]) Diese Berichte XX, 415.

Campher. Auf Grund dieser genetischen Beziehungen schlug Herr Wallach[1]) für ihn die folgende Constitutionsformel vor:



Da aber mit dieser Formel, nach welcher im Camphen eine Aethylenbindung vorhanden sein soll, das specifische Brechungsvermögen und die Beobachtung, dass dieses Terpen mit Brom statt eines Additionsproductes ein Substitutionsproduct liefert, im Widerspruche standen, so sprach sich Hr. Brühl[2]) gegen dieselbe aus. Der erste dieser Widersprüche wurde später von Hrn. Wallach[3]) beseitigt, indem die Bestimmung des specifischen Brechungsvermögens an einem reinen Präparate Resultate lieferte, welche mit dem Vorhandensein einer Aethylenbindung im Camphen im Einklange standen. Dem zweiten Widerspruche darf man auch keine entscheidende Bedeutung zumessen, denn die Entstehung eines Substitutionsproductes kann durch die Annahme erklärt werden, dass es nicht direct aus dem Kohlenwasserstoffe, sondern erst durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem intermediär entstehenden, sehr unbeständigen Additionsproducte gebildet wird.

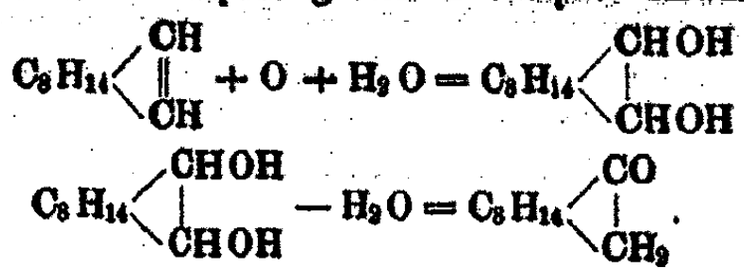
Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, dass zwar für das Vorhandensein von einer Aethylenbindung im Camphen keine stricten Beweise erbracht worden sind, dass aber die Annahme einer solchen Bindung sehr wahrscheinlich ist. Hr. Markownikoff[4]) nimmt im Camphen und überhaupt in allen Terpenen sogar zwei Aethylenbindungen an, motivirt aber seine Meinung durch keine thatsächlichen Beweise.

Das war die Lage, in welcher sich die Frage über die Constitution des Camphens befand, als ich das Studium der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs antrat. Von der oben angeführten Constitutionsformel ausgehend, durfte vorausgesetzt werden, dass Camphen

---

[1]) Ann. Chem. Pharm., 230, 269.
[2]) Diese Berichte XXI, 145.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 245, 210.
[4]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., 1889, Lief. 5.

unter dem Einflusse von Kaliumpermanganat ein Glycol liefern würde, welches durch Wasserabspaltung sich in Campher umwandeln liesse:



Die experimentellen Ergebnisse haben aber, wie weiter unten gezeigt wird, bisher nur den ersten Theil dieser Voraussetzung bestätigt, zugleich aber dargethan, dass die Frage über die Constitution des Camphens viel verwickelter erscheint, als man vermuthet hatte.

Das zu der Untersuchung verwendete Camphen wurde zum Theil nach der Methode von Wallach[1]) aus Bornylchlorid dargestellt, zum Theil aus einem von Schuchardt bezogenen Präparate herausfractionirt. Beide Präparate waren bis auf das optische Drehungsvermögen, welches nicht bestimmt wurde, einander völlig gleich, sie siedeten bei 159° (747.1 mm) und schmolzen bei 49 — 50°. Da sie sich auch bei der Oxydation anscheinend gleich verhielten, so wird im Folgenden bloss die im grösseren Maassstabe ausgeführte Oxydation des von Schuchardt bezogenen Präparates beschrieben. Da ein Vorversuch ergeben hatte, dass reines Camphen, wegen seiner physikalischen Beschaffenheit, sich äusserst schwer oxydirt, so wurde zur Oxydation eine Lösung desselben in reinem Benzol, welche nur soviel Benzol enthielt, als nöthig ist, um das Camphen zu verflüssigen, verwendet. Nach einigen Proben erwies sich als das zweckmässigste folgendes Verfahren. Eine Lösung von 70 g Camphen in ca. 25 g Benzol wurde in eine Flasche gegeben, welche vorher mit 6 L einprocentiger Kaliumpermanganatlösung beschickt war. Alsdann wurde die Flasche gut verschlossen und fleissig geschüttelt, bis die Farbe des Reactionsgemisches rein braun geworden war, was nach circa vierstündigem Schütteln erfolgte. Nachdem die Manganoxyde sich abgesetzt hatten, wurde die klare, alkalische, wässerige Lösung durch einen Sauger von Zulkowski aus der Flasche im Kohlensäurestrome abgesaugt. Der benzol- und camphenhaltige Manganoxydrückstand wurde wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und sodann zu einer zweiten Oxydation benutzt, indem er mit 1 L Wasser angerührt und alsdann mit 4.5 L einprocentiger Permanganatlösung, wie das erste Mal, geschüttelt wurde. Nach erfolgter Oxydation wurde abermals abgesaugt und der Rückstand einer dritten Oxydation mit 3.5 L Permanganatlösung unterworfen, sodann nach dem Absaugen gut gewaschen und schliesslich mit Aether extrahirt. Die Auszüge hinter-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 230, 233.

liessen nach dem Abdestilliren des Aethers einen Rückstand, welcher wesentlich aus Benzol und Camphen bestand, denn er liess sich durch fractionirte Destillation in eine um 80—85° siedende Flüssigkeit und in ein festes, grösstentheils bei 158—160° siedendes Product (ca. 17 g) zerlegen. Hieraus ist zu ersehen, dass der Einwirkung des Oxydationsmittels nicht mehr als 50 g Camphen unterlegen waren. Die Isolirung der Oxydationsproducte wurde in folgender Weise ausgeführt. Die abgesaugten Filtrate mit den zugehörigen Waschwässern wurden jedes für sich mit Kohlensäure abgesättigt und dann nicht weniger als 30 Mal mit Benzol extrahirt. Die so erhaltenen Auszüge hinterliessen nach dem Abdestilliren und Absaugen des Benzols im Ganzen einen ca. 20 g betragenden, festen, zum Theil krystallinischen, nach Campher riechenden Rückstand. Derselbe wurde, um etwa vorhandene flüchtige Producte zu trennen, einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es ging dabei, neben etwas Camphen, in geringer Menge eine campherartig riechende, in Wasser unlösliche feste Substanz über, von welcher weiter unten noch die Rede sein wird. Da aus früheren Versuchen mir bekannt war, dass in der wässerigen Lösung des Destillats sich dieselbe Verbindung, wie im Destillationsrückstande befand, so wurden das wässerige Destillat und der Rückstand vereinigt, mit Potasche abgesättigt und mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug hinterliess einen festen Rückstand von eigenthümlichem, schwachem Geruch. Dieser Rückstand wurde mehrmals aus heissem Benzol umkrystallisirt und die dicke syrupartige Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen jedesmal abgesaugt. Zur Analyse wurde die Verbindung schliesslich sublimirt. Die Verbrennungen ergaben Resultate, welche gut mit der Zusammensetzung des Camphenglycols stimmen.

I. 0.2531 g der Verbindung gaben 0.2430 g Wasser und 0.6538 g Kohlensäure.

II. 0.3622 g der Verbindung gaben 0.3461 g Wasser und 0.9372 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	70.58	70.45	70.57 pCt.
H	10.59	10.66	10.62 »

Das Camphenglycol ist sehr leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwerer in Benzol löslich. Beim langsamen Abkühlen der heissen Benzollösung krystallisirt es in prismatischen Nadeln (Prisma, Klinopinakoïd und Basis), welche, wie mir die HHrn. Lagorio und Morosewitsch mitzutheilen die Freundlichkeit hatten, dem monoklinen System anzugehören scheinen. Auf Wasser geworfen, geräth das sublimirte Glycol, wie Campher, in eine sehr lebhafte kreisende Bewegung; beim Erwärmen mit Wasser schmilzt

es und löst sich nur schwierig darin auf. Aus der wässerigen Lösung scheidet es sich als langsam erstarrendes Oel aus und in derselben Form wird es durch Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt. Bei Temperaturen über 100° sublimirt das Glycol in nadelförmigen Krystallen, welche, anscheinend unter geringer Zersetzung, bei ca. 192° schmelzen; beim Liegen an der Luft verflüchtigt es sich nicht, wenigstens nicht in bemerkbarer Menge. Das sublimirte Glycol ist völlig geruchlos und hat einen erfrischenden Geschmack. Eine Auflösung desselben in Toluol reagirt beim Erwärmen mit Natrium unter Wasserstoffentwickelung, die Reaction vollzieht sich aber träge. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren auf 120° liefert es ein angenehm riechendes Product, welches jedoch keinen constanten Siedepunkt hatte und bei ca. 80 mm Druck von 158—185° und noch höher, unter Zurücklassung eines dicken syrupartigen Rückstands, siedete. Beim Erwärmen dieses Products, nach dem Waschen mit schwacher Sodalösung, mit Barytlösung entstand nur wenig Baryumacetat, woraus zu schliessen ist, dass das Glycol unter dem Einflusse des Essigsäureanhydrids nur zum geringen Theil in den Essigester übergeht, hauptsächlich aber wahrscheinlich Wasser abspaltet und dadurch verschiedene complicirte Verbindungen liefert. Die Eigenschaft, leicht Wasser abzuspalten, tritt besonders beim Erwärmen einer wässerigen Lösung des Glycols mit schwacher Salzsäure hervor. Wird nämlich Camphenglycol in einem mit Kühler verbundenen und mit Wasser beschickten Kolben vorsichtig erwärmt, so löst es sich klar auf; giebt man nun zu der heissen klaren Lösung etwas verdünnte Salzsäure, so trübt sie sich sofort, und es geht mit Wasser bei fortgesetztem Erhitzen eine feste Substanz über, welche sich fast vollständig im Kühler ansammelt, während der Kolbeninhalt wieder klar wird. Hat man zu dem Experiment 1 g Glycol genommen, so nimmt der ganze Versuch nur einige Minuten in Anspruch. Die im Kühlrohr angesammelte, intensiv nach Campher riechende feste Masse lässt sich mit einem Glasstabe leicht herausschieben und durch Abdrücken zwischen Leinwand von anhaftendem Wasser befreien. Lässt man diese feste, gut abgepresste Masse in einem gut verkorkten Probirrohre stehen, so beschlagen sich die Wandungen des letzteren mit Tropfen und nach und nach wird die ganze Masse, schneller in einem offenen Probirrohre, flüssig. Dabei ändert sich der Geruch und die Substanz nimmt scharf ausgeprägte saure Eigenschaften an. In Wasser ist die Verbindung so gut wie unlöslich. Giebt man ein Stückchen derselben in eine Lösung von fuchsinschwefliger Säure, so färbt sich das Stück prächtig violett, die Lösung bleibt aber selbst nach langem Stehen farblos. Ein in ammoniakalische Silberlösung geworfenes Stückchen reducirt dieselbe und bedeckt sich mit einem Anflug von metallischem Silber; die Reduction verläuft aber ohne Spiegelbildung. Das Ausbleiben der

letzteren, ebenso wie der Färbung der Fuchsinlösung wird wahrscheinlich durch die Unlöslichkeit der Verbindung bedingt. Beim Hinzusetzen von Brom zu einer Lösung der Verbindung in Chloroform erfolgt die Entfärbung erst nach einiger Zeit und wird von Bromwasserstoffentwicklung begleitet. Die Verbindung reagirt auch mit Hydroxylamin und giebt dabei ein flüssiges Product. Aus dem Camphenglycol entsteht sie, wie bereits erwähnt, durch Wasserabspaltung, denn sie hat dieselbe Zusammensetzung wie der Campher. Zur Analyse wurde ein ganz frisch bereitetes, in Leinwand möglichst schnell abgepresstes Präparat verwendet; vollkommen gute Resultate liessen sich aber wegen der grossen Unbeständigkeit der Verbindung, wie leicht vorauszusehen war, nicht erzielen:

0.3070 g der Verbindung gaben 0.2890 g Wasser und 0.8762 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O$	Gefunden
C	78.9	77.8 pCt.
H	10.5	10.4 »

Es hat sich also statt des erwarteten Camphers eine mit demselben isomere Verbindung gebildet, welche merkwürdiger Weise scharf ausgeprägte Aldehydeigenschaften hat. Das weitere Studium wird lehren, welche Constitution ihr zukommt. Die Ausbeute der Verbindung ist fast quantitativ zu nennen: aus 1 g Glycol wurde nämlich 0.75 g erhalten, während die Theorie 0.89 g verlangt.

Ganz dieselben Eigenschaften, wie die soeben beschriebene Verbindung, hat auch diejenige Substanz, welche bei der Destillation des Rohglycols mit Wasserdämpfen übergeht. Sie entsteht also, freilich nur in geringer Menge, schon bei der Oxydation des Camphens (wahrscheinlich durch die Dehydratation des Camphenglycols) [1]. Durch ihre Beimengung wird die Krystallisation des Rohglycols beeinträchtigt und das Sauerwerden desselben beim Stehen an der Luft bedingt.

Camphenglycol und sein Dehydratationsproduct scheinen die einzigen neutralen Oxydationsproducte des Camphens zu sein. Ein vieratomiger Alkohol wird jedenfalls nicht gebildet, denn der feste Rückstand, welcher nach dem Verdampfen der Filtrate, aus denen das Camphenglycol durch Benzol entfernt war, zurückblieb, enthielt keine neutralen in Aether löslichen Verbindungen und bestand ausschliesslich aus Salzen verschiedener fester und flüssiger Säuren, mit deren Trennung und Studium ich noch beschäftigt bin. Unter den festen Säuren befindet sich eine zweibasische, welche die Zusammen-

[1] Es ist dies das erste Mal, dass bei der Oxydation mit neutraler Permanganatlösung Dehydratation der entstehenden Hydroxylverbindung beobachtet wird.

setzung der Camphensäure hat, in ihren Eigenschaften aber mit keiner der bekannten Camphensäuren übereinstimmt.

Aus dem Mitgetheilten darf bisher nur ein Schluss gezogen werden, nämlich der, dass im Camphen eine Aethylbindung vorhanden ist. Die Fähigkeit des Camphenglycols, leicht Wasser abzuspalten, stimmt mit der Unbeständigkeit des Bromadditionsproducts dieses Terpens überein.

Limonen.

Sowohl das gesammte chemische Verhalten, als auch das specifische Brechungsvermögen dieses Terpens weisen bekanntlich übereinstimmend darauf hin, dass in demselben zwei Aethylenbindungen enthalten sind. Zu demselben Schlusse führt auch sein Verhalten bei der Oxydation.

Zur Untersuchung diente von Schimmel & Co. in Leipzig bezogenes Carven, aus welchem, nach dem Trocknen über Aetzkali, durch Fractioniren ein bei 174—176° siedendes Präparat abgeschieden wurde. Dieser Kohlenwasserstoff erwies sich im Gegensatz zu Camphen sehr leicht oxydirbar, weshalb seine Oxydation in derselben Weise, wie bei den Olefinen, ausgeführt wurde. In eine geräumige Flasche wurde 1 Liter Wasser und 65 g Carven gegeben und zu dieser Mischung, vermittelst eines Hahntrichters, unter fortwährendem Schütteln tropfenweise 5 Liter einprocentiger Permanganatlösung hinzugesetzt. Nach erfolgter Oxydation wurde die über den Manganoxyden befindliche farblose alkalische Flüssigkeit abgesaugt und der Rückstand wiederholt mit Wasser gewaschen. Das Filtrat und die Waschflüssigkeiten wurden vereinigt und mit Benzol extrahirt, aber es gelang auf diese Weise nur eine sehr geringe Menge einer öligen, beim Aufbewahren festwerdenden Substanz zu gewinnen. Es wurde nun zu der Destillation Zuflucht genommen. Da aber bei dem Versuche, eine Probe zu destilliren, dieselbe sich bräunte, so wurden vor der Destillation 40 g Magnesiumsulfat hinzugesetzt.

Dieser Zusatz schützte das Reactionsproduct vor Zersetzung und es destillirten mit Wasser einige ölige Tropfen über. Das wässerige Destillat wurde mit Kaliumcarbonat abgesättigt und mit Aether extrahirt, derselbe lieferte aber, wie früher Benzol, nur eine sehr geringe Menge einer zum Theil festgewordenen Substanz. Da es sich nun gezeigt hatte, dass mit Wasserdämpfen flüchtige Verbindungen kaum entstanden waren, so wurde der Destillationsrückstand eingedampft und dann mit Aether extrahirt. Auf diese Weise gelang es, ein neutrales, krystallinisches, vollkommen salzfreies Product zu isoliren, welches sich als der dem Limonen entsprechende, vieratomige Alkohol — Limonetrit — erwies. Da derselbe durch eine geringe Menge anhaftenden Oels verunreinigt war, welches sich leicht in

Aether löste, während Limonetrit nur sehr schwer in ihm löslich ist, so wurde das Rohproduct mit Aether behandelt und das Nichtgelöste aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Beim Abkühlen der heissen alkoholischen Lösung scheidet sich Limonetrit in feinen, glänzenden, untereinander verwachsenen Nädelchen aus. Die von den Krystallen abgesaugte Mutterlauge liefert beim Stehen im Exsiccator noch weitere Mengen derselben und zuletzt restirt ein dicker, nur langsam erstarrender Syrup [1]). In Wasser ist Limonetrit leicht löslich und giebt damit eine vollkommen neutral reagirende Lösung. Letztere concentrirt sich im Exsiccator zu einem dicken, schwerbeweglichen Oel, aus welchem beim längeren Stehen sich Nadeln ausscheiden. Das lufttrockene krystallinische Limonetrit verliert nichts an Gewicht, weder im Exsiccator noch bei 100°. Es schmilzt bei 191.5—192° und hat einen schwach süsslichen Geschmack. Seine Zusammensetzung ergiebt sich aus folgenden analytischen Belegen.

I. 0.3193 g der Verbindung gaben 0.2812 g Wasser und 0.6855 g Kohlensäure.

II. 0.3057 g der Verbindung gaben 0.2685 g Wasser und 0.6577 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	58.82	58.55	58.68 pCt.
H	9.8	9.78	9.75 »

Die Ausbeute an Limonetrit ist eine sehr befriedigende; von anderen neutralen Producten wurden bloss Spuren und auch von den sauren nur wenig gebildet. Obgleich vom Permanganat nur soviel genommen wurde, als zur Bildung von Limonenglycol erforderlich war, hatte sich die Oxydation in der Hauptsache so vollzogen, dass auf je 1 Molekül des Kohlenwasserstoffs zwei Sauerstoffatome zur Einwirkung gekommen waren.

$$C_{10}H_{16} + 2O + 2H_2O = C_{10}H_{16}(OH)_4.$$

Die Entstehung des Camphenglycols und Limonetrits aus den zugehörigen Terpenen zeigt, dass die in geschlossenen Ringen befindlichen Aethylenbindungen gegenüber dem Kaliumpermanganat sich ebenso verhalten, wie in offenen Ketten.

Dies bestätigt den schon früher von v. Baeyer und gleichzeitig von mir [2]) aus dem Umstande, dass Benzol in der Kälte auf Kaliumpermanganatlösung nicht einwirkt, gefolgerten Schluss über das Nichtvorhandensein solcher Bindungen im Benzol und seinen Homologen. Und in der That hydroxyliren sich letztere bei der Oxydation nicht durch

[1]) Limonetrit kann aus der Mutterlauge zum Theil auch durch Zusatz von Aether ausgefällt werden. In diesem Falle wird er beim Abdrücken zwischen Papier als eine filzartig verwachsene, silberglänzende Masse erhalten.

[2]) Diese Berichte XXI, 1239.

Addition, sondern, wie die Paraffine, durch Substitution. So liefert Benzol bei der Oxydation bekanntlich Phenol, und seine Homologen oxydiren sich in den Seitenketten, d. h. als Paraffine. Der Unterschied in dem Verhalten bei der Oxydation der Paraffine und der Homologen des Benzols beschränkt sich nur auf die relative Leichtigkeit, mit welcher die letzteren oxydirt werden, was dadurch bedingt wird, dass das an die Stelle eines Wasserstoffatoms des Paraffins tretende Radical Phenyl auf die Paraffine einen ähnlichen Einfluss ausübt, wie die Hydroxylirung derselben: es ertheilt nämlich, wegen seiner Elektronegativität, den Wasserstoffatomen, welche mit demselben Kohlenstoffatom, wie es selbst, verbunden sind, die Fähigkeit sich leicht zu oxydiren, ebenso wie in den hydroxylirten Paraffinen — Alkoholen — das Hydroxyl dieselbe Wirkung hervorruft. Die Homologen des Benzols oxydiren sich also in dieser Hinsicht nach derselben Regel, wie die Alkohole der Grenzreihe, während bei den Kohlenwasserstoffen, welche Aethylenbindungen enthalten, ausschliesslich und bei den mit denselben correspondirenden Alkoholen — der Hauptsache nach — von den Oxydationsmitteln gerade diese Bindungen angegriffen werden. Hierin liegt der Grund, warum alle Homologen des Benzols bei der Oxydation schliesslich Benzolcarbonsäuren liefern.

Nicht aber nur die sogenannten gesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffe, sondern auch ihre Derivate oxydiren sich, soviel bekannt, selbst dann, wenn die Oxydation, wie im Benzol, in dem Kerne stattfindet, analog den entsprechenden Verbindungen der Methanreihe. So zeigt z. B. Phenol bei der Oxydation analoges Verhalten, wie Dimethylisopropylcarbinol: es giebt nämlich Brenzcatechin und Hydrochinon [1]), während ich aus dem genannten tertiären Alkohol durch einprocentige Kaliumpermanganatlösung, freilich nur in geringer Menge, Pinakon, welches durch die Krystallform des Hydrats, den Schmelzpunkt 46° u. s. w. sich identificiren liess, erhalten habe.

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2 . COH \\ | \\ (CH_3)_2 . CH \end{array} + O = \begin{array}{c} (CH_3)_2 . COH \\ | \\ (CH_3)_2 \ COH \end{array}$$

Ebenso verhält sich Hydrochinon bei der Oxydation ganz in derselben Weise, wie das entsprechende ditertiäre Glycol der Fettreihe, das Pinakon. Ersteres giebt bekanntlich dabei Chinon und letzteres zwei Moleküle Aceton [2]). Der Unterschied liegt nur darin, dass das Molekül des Hydrochinons erhalten bleibt, dasjenige des Pinakons aber gespalten wird, weil die in Carbonyle sich umwandelnden

---

[1]) Martinon, Bl. soc. chim. 48, 156.

[2]) Auch die Zurückverwandlung von Chinon in Hydrochinon ist der Umwandlung von Aceton in Pinakon analog.

Kohlenstoffatome in der letzteren Verbindung nur direct, in der ersteren aber ausserdem noch vermittelst anderer Kohlenstoffatome verbunden sind:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2{>}COH\\ |\\ (CH_3)_2{>}COH\end{matrix} + O + H_2O = 2(CH_3)_2CO + 2H_2O$$

$$C_2H_2\left\langle\begin{matrix}COH\\ |\\ COH\end{matrix}\right\rangle C_2H_2 + O + H_2O = C_2H_2\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle C_2H_2 + 2H_2O.$$

Ob bei diesen letzten Reactionen eine unmittelbare Oxydation stattfindet, wie ich früher annahm [1]), oder der Oxydation Hydratation voranschreitet, so dass aus Pinakon z. B. zuerst ein Molekül Isopropylalkohol und ein Molekül Aceton gebildet wird, bleibt dahingestellt.

Zum Schlusse habe ich noch eine frühere Angabe zu berichtigen. Ich glaubte nämlich, aus dem Pinen bei der Oxydation ein Glycol erhalten zu haben [2]), wie es sich aber später herausstellte, war dasselbe nicht aus dem Pinen selbst, sondern aus einem demselben beigemengten Kohlenwasserstoffe entstanden, denn aus reinem von Schimmel & Co. bezogenen Pinen konnte kein Glycol erhalten werden. Statt desselben bilden sich andere neutrale Producte, mit deren Studium, wie überhaupt mit der Oxydation der Terpene vermittelst Kaliumpermanganat ich noch beschäftigt bin.

---

359. Erwin Koch: Ueber Dibrom- und Dichlorxylole, speciell die durch Schwefelsäure bewirkte Umlagerung der symmetrischen Verbindungen.

(Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Rostock.)

(Eingegangen am 18. Juli.)

In ähnlicher Weise, wie Jacobsen [3]) eine Umlagerung des *s*-Dibrom-*m*-xylols durch Erhitzen mit Schwefelsäure erzielte, habe ich aus dem *s*-Dibrom-*p*-xylol und *s*-Dibrom-*o*-xylol durch Schwefelsäure isomere Verbindungen erhalten. Aus dem festen *s*-Dibrom-*p*-xylol gewann ich durch kurzes Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf ca. 215° ein flüssiges Product, das bei 260—265° siedete und wahr-

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1239.
[2]) Diese Berichte XXI, 1237.
[3]) Diese Berichte XXI, 2827.

scheinlich als das bereits bekannte *v*-Dibrom-*p*-xylol anzusprechen ist. Das feste *s*-Dibrom-*o*-xylol ergab, auf gleiche Weise behandelt, ebenfalls ein Oel, das, seinem Siedepunkt 275 — 280° nach zu urtheilen, das *v*-Dibrom-*o*-xylol sein könnte.

Da bei diesen Reactionen die Ausbeuten zu gering waren, um einen sicheren Constitutionsnachweis zu gestatten, unternahm ich es, das *s*-Dichlor-*m*-xylol darzustellen und dessen Verhalten zu Schwefelsäure zu studiren.

Dichlor-*m*-xylole.

Bei der Einwirkung von Chlor auf kaltes *m*-Xylol, dem etwas Jod zugesetzt ist, erhält man zwei Dichlorderivate, ein festes und ein flüssiges. Die Trennung des festen geschieht leicht durch Erstarrenlassen und Absaugen bei niederer Temperatur. Durch Krystallisiren aus Alkohol wird es rein erhalten. Es schmilzt bei 68.5° und siedet bei 223 — 224°. (Nach Burstert, Dissertation Freiburg, ist der Schmelzpunkt 66°.) Aus dem flüssigen Product wurde mit Schwefelsäurechlorhydrin die Sulfosäure dargestellt und das Dichlorxylol aus dem gereinigten Kaliumsalz abgesprengt. Es siedete bei 221.5° und erstarrte bei — 20°. Beide Producte ergaben bei der Analyse den dem Dichlorxylol entsprechenden Chlorgehalt.

Um die Stellung der Chloratome mit Sicherheit zu ermitteln, wurden beide nach der Fittig'schen Methode mit Methyljodid und Natrium behandelt und lieferte das feste Dichlor-*m*-xylol Durol (*s*-Tetramethylbenzol), während aus dem flüssigen Prehnitol (*v*-Tetramethylbenzol) erhalten wurde. Demnach ist das bei 68.5° schmelzende Dichlorxylol das

s-Dichlor-*m*-xylol, $C_6 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{H} . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}l . \overset{5}{H} . \overset{6}{C}l$,

und das erhaltene flüssige Product das

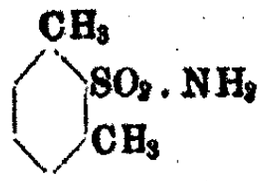
o-Dichlor-*m*-xylol, $C_6 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}l . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}l . H . H$.

Aus beiden Dichlor-*m*-xylolen wurden durch Schwefelsäurechlorhydrin Sulfosäuren dargestellt.

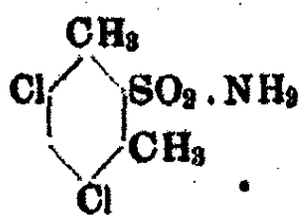
Die *s*-Dichlor-*m*-xylolsulfonsäure liefert ein in Wasser leicht lösliches, in dünnen Blättchen krystallisirendes Natriumsalz und ein ebenfalls leicht lösliches, in weichen Nadeln sich abscheidendes Kaliumsalz. Baryum- und Calciumsalz krystallisiren in glänzenden Blättchen, die sich nur in viel heissem Wasser lösen. Das Amid krystallisirt aus wenig Alkohol in sehr kleinen Blättchen, die oberhalb 250° unter Zersetzung schmelzen.

Die Stellung der Sulfogruppe wurde in folgender Weise ermittelt. Das *s*-Dichlor-*m*-xylolsulfonsaure Natrium wurde mit Zinkstaub und

Ammoniak behandelt und lieferte das bei 113° schmelzende *v*-*m*-Xylolsulfamid. Durch Ueberführung desselben in die Sulfamin-*m*-toluylsäure und in die Oxytoluylsäure wurde noch ein weiterer Beweis für die benachbarte Stellung der Sulfogruppe erbracht.



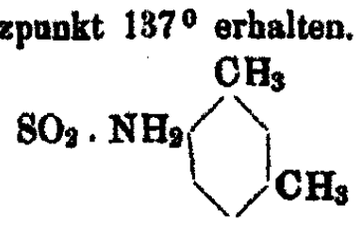
v-*m*-Xylolsulfamid



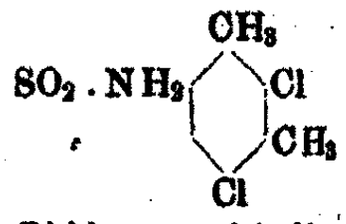
s-Dichlor-*m*-xylolsulfamid.

Die *v*-Dichlor-*m*-xylolsulfonsäure bildet ein in Wasser sehr schwer lösliches Kalium- und Natriumsalz, beide krystallisiren aus heissem Wasser in weichen, glänzenden Nädelchen. Baryum- und Calciumsalz sind auch in heissem Wasser sehr schwer löslich und bilden zarte, glänzende Blättchen. Das Amid krystallisirt aus wenig Alkohol in kleinen Blättchen, die erst über 300° unter Zersetzung schmelzen.

Zur Ermittelung der Stellung der Sulfogruppe wurde das Kaliumsalz wie oben entchlort und schliesslich das *α*-*m*-Xylolsulfamid vom Schmelzpunkt 137° erhalten.



α-*m*-Xylolsulfamid



v-Dichlor-*m*-xylolsulfamid.

Umlagerung des *s*-Dichlor-*m*-xylols.

Beim Erhitzen des *s*-Dichlor-*m*-xylols mit concentrirter Schwefelsäure auf ca. 220° tritt zum Theil eine moleculare Umlagerung ein. Es resultirte nach dem Eingiessen in Eiswasser ein Oel, das sich als *v*-Dichlor-*m*-xylol zu erkennen gab. Der Beweis wurde sowohl durch den Siedepunkt 221.5° als auch durch das Verhalten der sulfonsauren Salze erbracht. In geringer Menge waren die Sulfosäuren des benachbarten und des symmetrischen Dichlor-*m*-xylols entstanden. Andere Producte konnten nicht nachgewiesen werden. Das durch Umlagerung entstandene *v*-Dichlor-*m*-xylol betrug etwa 12 pCt. des angewandten *s*-Dichlor-*m*-xylols.

Derivate der Dichlor-*m*-xylole.

Dibrom-*v*-dichlor-*m*-xylol, $C.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}l.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}l.\overset{5}{B}r.\overset{6}{B}r$, erhalten durch Eintragen von Brom in kaltes *v*-Dichlor-*m*-xylol, krystallisirt aus Eisessig in seideglänzenden Nädelchen, die in Alkohol kaum löslich sind und bei 215° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	21.36	21.32 pCt.
Br	48.00	48.39 »

Dinitro-*v*-dichlor-*m*-xylol entsteht beim Eintragen des *v*-Dichlor-*m*-xylols in warme Salpeterschwefelsäure. Es krystallisirt aus warmem Alkohol in blassgelben, glänzenden Nädelchen. Schmelzpunkt 155°.

	Gefunden	Berechnet
Cl	27.5	26.79 pCt.

Dinitro-*s*-dichlor-*m*-xylol, $C.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}l.\overset{5}{N}O_2.\overset{6}{C}l$, ebenfalls durch warme Salpeterschwefelsäure erhalten, krystallisirt aus Eisessig und Alkohol in kurzen, harten Prismen. Schmelzpunkt 215°.

	Gefunden	Berechnet
Cl	26.47	26.79 pCt.

Ein **Trichlor-*m*-xylol** konnte weder beim Chloriren des *m*-Xylols noch beim Chloriren der beiden Dichlor-*m*-xylole erhalten werden. (Burstert, Dissertation Freiburg, giebt ein Trichlorxylol, Schmelzpunkt 117°, an.) Es resultirte stets ein Gemenge von *s*-Dichlor-*m*-xylol mit Tetrachlorxylol.

Tetrachlor-*m*-xylol krystallisirt aus Eisessig in biegsamen Nädelchen vom Schmelzpunkt 212° (nach Burstert 210°).

	Gefunden	Berechnet
Cl	57.91	58.19 pCt.

Ein festes Dichlor-*o*-xylol

entsteht beim Chloriren des *o*-Xylols in geringer Menge neben dem flüssigen Dichlor-*o*-xylol[1]). Es wird durch Erstarrenlassen und Absaugen des flüssigen Productes in der Kälte getrennt. Es bildet aus Alkohol krystallisirt lange, harte Nadeln vom Schmelzpunkt 73°.

	Gefunden	Berechnet
Cl	40.2	40.57 pCt.

[1]) Diese Berichte XVIII, 1368.

360. A. Hantzsch: Ueber stereochemische Isomerie asymmetrischer Monoxime.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Freundlichkeit des Hrn. V. Meyer verdanke ich die mir soeben zugegangene Copie einer zur Veröffentlichung bereits abgesandten Notiz von K. Auwers und V. Meyer »über die Oxime halogenisirter Benzophenone«[1]). In derselben wird die Existenz isomerer Oxime des Parachlor-Benzophenons mitgetheilt; es werden auch Versuche in Aussicht gestellt, zu entscheiden, ob diese Isomerie nur durch den Eintritt von Halogen, oder aber durch die Asymmetrie des Moleküls veranlasst werde. Die erwähnte Entdeckung ist vom Standpunkte der Stereochemie des Stickstoffs aus mit Freude zu begrüssen; sie veranlasst mich indess gleichzeitig auch zu folgender Mittheilung:

Da die Existenz und der sichere Nachweis zweier verschiedener aber structuridentischer unsymmetrischer Monoxime von der Form $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}>C=NOH$ eine der stärksten Stützen für die Richtigkeit der Theorie von Werner und mir liefern würde, so habe ich bereits seit geraumer Zeit verschiedene ähnliche Versuche, wie V. Meyer und Auwers, in etwas grösserem Umfang und ebenfalls mit Erfolg ausgeführt.

Meine ursprüngliche Absicht, dieselben erst nach ihrem vollständigen Abschlusse zu veröffentlichen, muss mit Rücksicht auf die erwähnte Notiz aufgegeben werden. Indessen sollen die erhaltenen allgemeineren Resultate für jetzt nur kurz skizzirt, und von dem bereits vorhandenen experimentellen Material nur ein einziger Fall einer derartigen Isomerie etwas ausführlicher besprochen werden; auch möge man aus dem erwähnten Grunde gewisse Lücken bei demselben entschuldigen.

Meine Versuche zeigen zunächst, dass nicht die Anwesenheit von Halogenatomen im Moleküle des Benzophenons, sondern lediglich die Asymmetrie des Moleküls die Ursache der fraglichen Isomerie ist. Auch mehrere halogenfreie asymmetrische Monoxime zeigen dieselbe Isomerie an sich, bezw. in ihren Derivaten, d. i. sie sind stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen von den Formeln

$$\begin{matrix}X-C-Y\\ \|\\ RO-N\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}X-C-Y\\ \|\\ N-OR\end{matrix}$$

Mit Sicherheit ist bisher festgestellt, wie die nachfolgende Notiz zeigen wird, dass zwei isomere Oxime des *p*-Tolylphenylketons

[1]) Diese Mittheilung ist fünf Tage vor den meinigen abgesandt worden, und daher bereits im Heft II enthalten.

existiren; mit grösster Wahrscheinlichkeit gilt das gleiche für die Oxime der Phenylglyoxylsäure, und es sind auch gewisse Anzeichen bereits vorhanden, dass auch in der Thiophenreihe, d. i. bei den Oximen des Phenylthiënylketons und der Thiënylglyoxylsäure, ähnliche Erscheinungen auftreten.

Dadurch verlieren zunächst die Oxime des Benzaldehyds ihre isolirte Stellung; die Existenz dieser angeblichen Structurisomeren ist somit nicht, wie V. Meyer und K. Auwers gelegentlich vermutheten, an die Anwesenheit des beweglichen Aldehydwasserstoffs gebunden; es ist eben dargethan, dass auch Ketoxime dieselbe Isomerie aufweisen. Sodann ist diese Isomerie nunmehr auch vielfach bei solchen Oximen festgestellt worden, welche die den Oximen des Benzils zukommende rotationsfähige Gruppe von zwei einfach und direct gebundenen Kohlenstoffatomen überhaupt nicht enthalten; diese Isomerie kann also unmöglich auf verschiedene Gleichgewichtslagen eines derartigen Systems, sondern nur auf asymmetrische Lagerung der Gruppen in Bezug auf das Stickstoffatom zurückgeführt werden. Damit werden auch die Oxime des Benzils gleich denen des Benzaldehydes — besonders unter Berücksichtigung der in demselben Hefte publicirten exacten Beweise von H. Goldschmidt — sicher ebenfalls nur Glieder der sich rasch vermehrenden Gruppe stereochemisch isomerer Stickstoffverbindungen.

Ebenso bemerkenswerth ist es aber andererseits auch, dass meine Bemühungen, isomere Oxime des Acetophenons und der Brenztraubensäure darzustellen, bisher gänzlich erfolglos geblieben sind. Es dürften also keineswegs alle unsymmetrischen Oxime dieser Isomerie fähig sein. Im Gegentheil sprechen diese Ergebnisse zu Gunsten meiner bereits in meiner letzten Arbeit geäusserten Auffassung, dass bestimmte, wenn auch vorläufig noch unbekannte Lagerungsverhältnisse, d. i. die noch unbekannte räumliche Configuration der an den Stickstoff gebundenen Radicale das Erscheinen und das Fehlen stereochemischer Isomerie bei Stickstoffverbindungen veranlassen [1]).

Günstig für das Auftreten dieser Isomerie wirken in diesem Sinne zufolge der Existenz je zweier Oxime von den Formeln

$$\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\!\!>C=NOH \quad \begin{matrix}C_6H_5\\C_4H_3S\end{matrix}\!\!>C=NOH \quad \begin{matrix}C_4H_3O\\H\end{matrix}\!\!>C=NOH \text{ [2])}$$

das Wasserstoffatom und die einwerthigen Radicale des Benzols, Thiophens und Furfurans; ebenso zufolge der Existenz der isomeren Oxime

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3C_6H_4\end{matrix}\!\!>C=NOH, \quad \begin{matrix}C_6H_5\\ClC_6H_4\end{matrix}\!\!>C=NOH, \quad \begin{matrix}CH_3O.C_6H_4\\H\end{matrix}\!\!>C=NOH,$$

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1248 u. f.

[2]) Letzteres weist allerdings nach A. Werner nur zwei in einander umwandelbare Benzyläther auf

u. s. w., auch das in der Parastellung substituirte Phenyl, und endlich zufolge der Existenz von isomeren Oximen des Benzils, Anisils, Tolils, des Benzoïns, der Phenylglyoxylsäure u. s. w. auch die sauerstoffhaltigen Gruppen OH, CO und COOH, sowie zufolge der Existenz isomerer Dioxime von Diketonen, auch die Gruppe CNOH selbst; d. i. stereochemische Isomerie für Oxime erscheint möglich, wenn die zwei an >C = NOH gebundenen Gruppen durch je eines der erwähnten Radicale repräsentirt werden.

Dagegen scheint umgekehrt nach den obigen Beispielen, welche allerdings noch vermehrt werden müssen, das Methyl und wahrscheinlich die Alkoholradicale überhaupt dieser Isomerie in Folge eigenartiger räumlicher Configuration entgegen zu wirken. Es sei daran erinnert, dass jüngst auch Bethmann[1]) auf ganz anderem Wege ebenfalls eine unerwartete Wirkung der Methylgruppen (Steigerung der sauren Natur der Bernsteinsäure) entdeckt und auf räumliche Ursachen zurückgeführt hat.

Ich betrachte es, zusammen mit Hrn. Werner, als eine den Urhebern dieser Theorie von der Stereochemie des Stickstoffs nothwendig zufallende Aufgabe, welche wir gern mit den HHrn. Auwers und V. Meyer theilen werden, die Natur der an den Stickstoff gebundenen Radicale in ihrem Einfluss auf das Auftreten stereochemischer Isomerie bei Oximen zu untersuchen. In meiner letzten Mittheilung[2]) ist dabei auch der naheliegenden Möglichkeit gedacht worden, dass vielleicht auch die Raumerfüllung gewisser Radicale den directen Uebergang der stereochemisch isomeren Oxime in einander hindern, und so die gesonderte Existenz dieser Isomeren bedingen könne. Für die Bezeichnung dieses allerdings noch völlig unbewiesenen Falles ist das von Hrn. Bischoff vorzüglich gewählte Wort der »dynamischen Isomerie« adoptirt worden. Hr. Bischoff bittet mit Bezug hierauf Hrn. Werner und mich, von unserer beabsichtigten Verwerthung seiner Erörterungen vorläufig noch abzusehen[3]).

Gewiss werden wir uns nicht auf das Arbeitsgebiet Bischoff's begeben; allein auch ohnedem wäre eine Verwerthung seiner Anschauungen schon aus dem Grunde unmöglich, weil die »dynamische Isomerie« vorläufig doch nur ein glücklich gewähltes Wort für eine sehr wohl mögliche, bisher aber doch noch nirgends sicher nachgewiesene Form der Isomerie darstellt; um so mehr, als die bisherigen angeblichen Beispiele für dieselben, die sogen. isomeren Tri-

---

[1]) Zeischr. f. physikal. Chem. V, 409.
[2]) Diese Berichte XXIII, 1243.
[3]) Diese Berichte XXIII, 1468.

methylbernsteinsäuren, durch Bischoff selbst[1]), sowie durch Auwers[2]) als Derivate der Glutarsäure erkannt worden sind.

Nachschrift. Auch die damals angekündigten, uns soeben gleichzeitig mit der Correctur zugegangenen äusserst umfangreichen Arbeiten Bischoff's im letzten Hefte der »Berichte« enthalten zwar mehrere Speculationen über die Stereochemie des Stickstoffs, aber keinen einzigen positiv bewiesenen hierher gehörigen Isomeriefall. Und selbst wenn es sich herausstellen sollte, das die drei verschiedenen Formen des Diphenyl-$\alpha\gamma$-dimethyl-$\beta\delta$-diacipiperazins $C_6H_5N<^{CO-C(CH_3)H}_{C(CH_3)H-CO}>NC_6H_5$ wirklich strukturidentisch sind, so würde dann doch in erster Linie an Stereochemie in Bezug auf den Kohlenstoff zu denken sein, da der fragliche Körper zwei asymmetrische Kohlenstoffatome nach Art der Dimethylbernsteinsäuren aufweist. Hier von vornherein ein Beispiel stereochemischer Isomerie des Stickstoffs finden zu wollen, wäre mindestens gewagt, wenn wir nicht die Hypothese selbst vorher aufgestellt hätten. Hr. Bischoff beabsichtigt auch, über Stereochemie der Ammoniakderivate zu arbeiten. Wir bemerken hierzu nur, dass wir bereits vor einem halben Jahre die experimentelle Behandlung dieser Frage nach dem »asymmetrischen« Stickstoffatom angekündigt haben, welche eine nothwendige Consequenz unserer Theorie darstellt.

Zürich, den 4. Juli 1890.

---

361. A. Hantzsch: Die stereochemisch-isomeren Oxime des *p*-Tolyl-phenylketons.

(Erste Mittheilung.)

[Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Zur Auffindung und Erforschung geometrischer Isomerie bei unsymmetrischen Monoximen schienen im Sinne der vorhergehenden Erörterungen die einfach substituirten Benzphenonoxime besonders geeignete Objecte darzustellen; ich begann diese Untersuchungen mit dem am leichtesten zugänglichen Oxime des *p*-Phenyltolylketons, $C_6H_5 . C(NOH) . C_6H_4CH_3$.

Nun hat allerdings vor Kurzem Auwers[3]) dieselbe Substanz gerade in derselben Absicht untersucht, und es vermag nach ihm das *p*-Tolylphenylketon unter mannigfach abgeänderten Bedingungen nur ein einziges Oxim zu bilden. Allein gerade in gewissen Beobachtungen von

[1]) Diese Berichte XXIII, 1468.
[2]) Diese Berichte XXIII, 1599.
[3]) Diese Berichte XXIII, 399.

Auwers konnte ein Vertreter der stereochemischen Isomerie des Stickstoffs Andeutungen von der Existenz eines zweiten Oximes finden; so giebt Auwers selbst an (S. 104): »die Beschaffenheit der erhaltenen Substanz liess die Annahme möglich erscheinen, dass in allen Fällen ein Gemisch isomerer Verbindungen entstanden sei«. Es ist nämlich auffallend, dass gerade von diesem Oxim von verschiedenen Autoren ziemlich abweichende Schmelzpunkte angegeben werden. Nach Beckmann und Wegerhoff[1]) liegt derselbe bei 140°; nach Auwers schmelzen die auf verschiedene Weise direct erhaltenen Producte in rohem Zustande zwischen 120 und 135°, zeigten ihm auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ähnliche Erscheinungen, und erst bei systematischer fractionirter Krystallisation stieg der Schmelzpunkt auf 153—154°, der nach Auwers dem reinen Oxim zukommt.

»Aus den letzten Mutterlaugen liessen sich (nach Auwers), gleichgiltig welches der drei Lösungsmittel (Alkohol, Benzol oder Ligroïn) angewandt wurde, Producte gewinnen, deren Schmelzpunkt unscharf zwischen 120 und 130° lag. Alle Bemühungen, aus demselben eine Substanz von einheitlichem Schmelzpunkt, also ein isomeres, niedriger schmelzendes Oxim zu isoliren, waren vergeblich.« Auwers sucht die Ursache dieser niedrigen Schmelzpunkte in der geringen Beständigkeit des *p*-Tolylphenylketoxims, d. i. in einer Verunreinigung durch unverändertes bezw. zurückgebildetes Tolylphenylketon. Allein dann konnte man sich trotzdem fragen, warum andere ähnliche, aber symmetrische Ketoxime, z. B. Benzophenoxim, ohne Schwierigkeit von constantem Schmelzpunkt erhalten werden.

Thatsächlich sind die erwähnten Schwierigkeiten, das reine Oxim vom Schmelzpunkt 154° zu isoliren, darauf zurückzuführen, dass dasselbe in ganz erheblicher Menge, unter Umständen bis zu 50 pCt. begleitet wird von einem niedriger schmelzenden Isomeren, und dass die angeblichen Verunreinigungen nichts anderes als dieses Isomere darstellen, welches allerdings nicht ganz leicht von dem bekannten Oxim getrennt werden kann.

Auwers giebt verschiedene Methoden zur Darstellung seines Oxims an, welche alle ein Rohproduct von denselben Eigenschaften lieferten. Ich wählte zur erneuten Untersuchung diejenige, nach welcher die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur am raschesten verläuft; je ein Theil Tolylphenylketon und salzsaures Hydroxylamin wurden mit 1.7 Theilen Aetznatron in wässrig-alkoholischer Lösung über Nacht stehen gelassen, und alsdann das Oxim durch verdünnte Salzsäure oder Essigsäure niedergeschlagen. Hierbei konnte ich bestätigen, dass keine Spur des Ketons unverändert geblieben war, und zwar auf eine Weise, die auch später bei der Prüfung des isolirten neuen Oxims auf

[1]) Ann. Chem. Pharm. 252, 11.

Reinheit stets mit Erfolg angewandt wurde: eine kleine Menge des trockenen Oxims wurde in 1 bis 2 Tropfen Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst und alsdann viel überschüssige verdünnte Natronlauge zugegossen; hierbei blieb die Flüssigkeit vollkommen klar, während selbst eine sehr kleine Menge vorher absichtlich zugesetzten Ketons sich unter denselben Bedingungen durch eine deutliche milchige Trübung der alkalischen Flüssigkeit zu erkennen gab.

Auwers isolirte nunmehr das hochschmelzende Oxim durch fortgesetzte fractionirte Krystallisation aus Alkohol; indess gelingt dies, wie ich mich ebenfalls überzeugen konnte, nur ziemlich langsam. Viel bessere Resultate erhält man, wenn die directe Fällung in Eisessig gelöst und sehr vorsichtig durch Zusatz von Wasser fractionirt gefällt wird.

Von sehr vielen derartig angestellten Versuchen sei nur ein einziger zur Skizzirung des Verlaufes der Trennung kurz angegeben:

Etwa 15 g des direct gefällten, ketonfreien Oxims wurden in sechs annähernd gleiche Fractionen zerlegt; dieselben zeigten ohne weitere Reinigung nach dem Abpressen, in derselben Reihenfolge geordnet, in welcher sie ausfielen, folgende Schmelzpunkte:

I. 135—148°. II. 113—135°. III. 113—123°.
VI. 113—127°. V. 114—118°. VI. 114—116°.

Schon aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass das Rohproduct in zwei Substanzen, eine über 140° und eine unter 120° schmelzende, auseinanderzufallen geneigt ist. In der That erhielt man bei Wiederholung des Verfahrens aus Fraction I ohne Schwierigkeit das hochschmelzende Oxim (154°) fast völlig rein in erheblicher Menge; die späteren Fractionen enthielten aber immer weniger, und dafür trat immer reichlicher die niedrig schmelzende Substanz auf, welche auch ohne Mühe auf constanten Schmelzpunkt gebracht werden konnte.

So z. B. ergaben obige Fractionen I und V, je in 4 Unterfractionen (a—d) weiter gespalten,

aus I: a) Schmp. 150—154°, b) 147—151°, c) 147—150°, d) 120—140°,
» V: a) » 120—130°, b) 114—116°, c) 115—117°, d) 115—116°.

Dieses leicht lösliche, niedrig schmelzende Product vom Schmelzpunkt 115—116° entsteht hierbei auch in ganz erheblicher Menge; wenn man nur etwa halb so viel im Zustande völliger Reinheit erhalten kann, als von dem schwer löslichen, hoch schmelzenden Oxim, so beruht dies nur auf der durch seine physikalischen Eigenschaften bedingten grösseren Schwierigkeit, das hoch schmelzende Oxim völlig zu entfernen.

Immerhin wurden aus etwa ebenso viel (15 g) rohen Oxims, welches in 8 Fractionen zerlegt wurde, doch mehrere Gramme des niedrig schmelzenden Oxims gewonnen; so betrug z. B.

Fraction VI: vom Schmp. 115—120° 1.5 g.
» VII: » » 115—117° 1.7 g.
» VIII: » » 115—117° 0.7 g.

Weitere Spaltungsversuche liessen nur die Einheitlichkeit dieser letzten Fractionen erkennen; gleichviel ob aus Alkohol, Essigsäure oder aus Benzol umkrystallisirt bezw. durch Wasser oder Ligroïn gefällt wurde, stets blieb der Schmp. bei 115—116°. Uebrigens beziehen sich die obigen Schmelzpunktszahlen sämmtlich auf den Punkt des ersteus Erweichens und den der völligen Klärung der geschmolzenen Masse; der wirkliche Schmelzpunkt auch der directen Fractionen wurde stets innerhalb engerer Grenzen beobachtet; nur blieb bisweilen die Flüssigkeit noch etwas trübe, um erst einige Grade höher durchsichtig zu werden. Ueberall schmolzen aber die Producte nach dem Erstarren genau wieder bei derselben Temperatur.

Die so isolirte Substanz besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das bekannte Oxim; sie ist, wenn dieses als α-Isomeres bezeichnet wird,

β-Tolylphenylketoxim, $C_6H_5 . CNOH . C_6H_4CH_3$.

Ber. für $C_{14}H_{13}ON$		Gefunden				
C	79.6	[1]) 79.9	—	[2]) 79.3	—	pCt.
H	6.2	6.3	—	6.1	—	»
N	6.6	—	7.1	—	7.1	»

Auch das Moleculargewicht, nach der kryoskopischen Methode in Phenollösung bestimmt, bestätigte die Formel $C_{14}H_{13}ON$; da vom α-Oxim noch keine derartige Bestimmung vorlag, so wurde auch dies zum Vergleiche herangezogen. Hierbei ergab sich:

Mol.-Gewicht $C_{14}H_{13}ON$ berechnet 211;
» für α-Oxim gefunden [1]) 198 [2]) 200;
» » β-Oxim » 213.

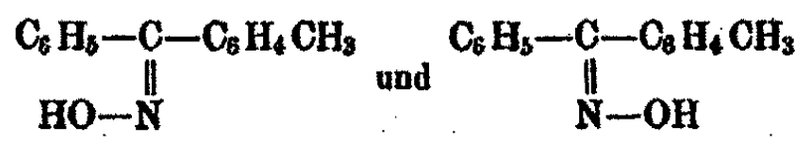
Aeusserlich ist dieses isomere Oxim von dem bereits bekannten kaum zu unterscheiden; es bildet, wie dieses, schräg abgeschnittene, spitze Nadeln. Der bei sehr verschiedenen Reinigungsmethoden unveränderlich bleibende Schmelzpunkt liegt, wie erwähnt, bei 115—116°, also fast 40° unter dem des α-Oxims. Grosse Unterschiede treten auch in der Löslichkeit auf; durch alle gebräuchlichen Lösungsmittel mit selbstverständlicher Ausnahme des Wassers wird das β-Oxim sehr viel leichter aufgenommen als die α-Verbindung. Letztere löst sich besonders in kaltem Benzol nur wenig; krystallisirt daher aus der ziemlich verdünnten Lösung grösstentheils beim Erkalten aus; ersteres zerfliesst geradezu in gelinde erwärmtem Benzol, und ganz Aehnliches wird auch gegenüber Alkohol, Aether u. s. w. beobachtet.

Selbstverständlich musste mit Rücksicht auf die entgegengesetzten Angaben von Auwers mit aller Schärfe bewiesen werden, dass dieses

niedrig schmelzende Oxim rein ist und nicht etwa ein durch Tolylphenylketon verunreinigtes Oxim vom Schmp. 154° darstellt. Abgesehen von der Constanz des Schmelzpunktes und davon, dass die oben angegebene Prüfung auf Keton stets negativ ausfiel, ist eine Verunreinigung durch dasselbe auch desshalb ausgeschlossen, weil bei nochmaliger Behandlung des β-Oxims mit salzsaurem Hydroxylamin in alkalischer Lösung oder auch beim Stehen, ja selbst beim Kochen in wässrig-alkoholischer Lösung beim Ansäuern das direct gefällte Oxim wieder scharf bei 115—116° schmolz; es ist also vollständig rein.

Ueberhaupt ist die Beständigkeit dieses Oxims unter gewissen Umständen geradezu überraschend; es hat sich, soweit die bisherigen Versuche zeigen, überhaupt nicht in das höher schmelzende Isomere umwandeln lassen, sondern blieb beim Erhitzen für sich und mit salzsaurem Hydroxylamin bis auf 140°, desgleichen auch beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung durchaus unverändert.

Vielleicht erklärt sich die grosse Stabilität, wie jedenfalls die grosse äussere Aehnlichkeit der beiden Isomeren gerade aus ihren stereochemischen Formeln:



In denselben sind die beiden, an C=NOH gebundene Radicale C_6H_5 und $C_6H_4 . CH_3$ zwar verschieden, aber doch sehr ähnlich; so wird auch, sobald jede der beiden Formen gebildet ist, auch nur eine geringe Neigung zur Umwandlung vorhanden sein. Besitzen doch umgekehrt die meisten übrigen stereochemisch isomeren Oxime, besonders die Aldoxime, grosse Verschiedenheit der betr. Radicale, und desshalb eine grosse Umwandlungsfähigkeit der betr. Configurationen.

Uebrigens ist eine Umwandlung doch auch hier möglich; allein merkwürdiger Weise geht das hoch schmelzende Oxim, wenn auch nicht besonders leicht, in das niedrig schmelzende über. Digerirt man nämlich das α-Oxim vom Schmelzpunkt 154° mit salzsaurem Hydroxylamin in wässerig alkoholischer Lösung bei etwa 140°, so schmilzt die nach dem Erkalten auskrystallisirte Substanz unter 120° und zeigt nach der Reinigung alle Eigenschaften des β-Oxims.

Gerade dadurch wird wohl der sicherste Beweis dafür erbracht, dass das letztere ein gesondertes chemisches Individuum darstellt.

Das Verhalten der beiden Tolylphenylketoxime gegen Säurechloride und Phenylcyanat ist ebenfalls bereits studirt worden, hat indessen so eigenartige Resultate ergeben, dass dieselben nochmals controlirt werden sollen und einer zweiten Mittheilung vorbehalten bleiben.

Indessen sind von den beiden Oximen bereits verschiedene, aber structuridentische Benzyläther erhalten worden; also

bleibt auch in gewissen Derivaten dieser Oxime die Verschiedenheit, d. i. die Raumisomerie der ursprünglichen Substanzen erhalten.

Der Benzyläther des α-Oxims bildet sich sehr leicht, wenn gleichmoleculare Mengen des Oxims vom Schmelzpunkt 154°, Natriumäthylat und Benzylchlorid mit etwas Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen bleiben. Alsdann ist bereits über dem Kochsalz eine Krystallisation entstanden; man fügt Wasser hinzu, schüttelt mit Aether aus und krystallisirt den in Aether sehr leicht löslichen Rückstand nach dem Abpressen aus warmem Alkohol um. Alsdann erhält man sofort gut ausgebildete, stark glänzende lange Prismen, welche bei 85° schmelzen und in Aether so leicht, in Alkohol so schwer löslich sind, dass der Ester beim Verdunsten der ätherischen Lösung häufig ölig zurückbleibt, aber beim Uebergiessen mit Alkohol sofort fest wird.

	Ber. für $C_{21}H_{19}NO$	Gefunden
C	83.7	83.3 pCt.
H	6.3	6.3 »

Dass dieses Benzylderivat, entsprechend der Formel

$$CH_3 . C_6H_4 > C = NOC_7H_7 \quad (C_6H_5)$$

ein Sauerstoffäther ist, erwies die Reaction mit Jodwasserstoff; hierbei entstanden beim Kochen grosse Mengen von Benzyljodid.

Der Benzyläther des β-Oxims wurde genau so dargestellt wie der α-Aether, bildete sich indessen erheblich schwieriger; denn es blieben auch bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur stets kleine Mengen von Oxim und von Benzylchlorid unverändert. Auch zeigte die alkoholische Flüssigkeit keine Spur von Krystallisation. Wurde sie in ätherischer Verdünnung erst mit Wasser und dann mit verdünntem Alkali ausgewaschen, wobei allerdings das unveränderte Oxim bei seiner sehr schwach sauren Natur so gut wie gar nicht ausgezogen wurde, so hinterblieb zuerst stets nur ein sehr dickes Oel, welches auch bei Berührung mit festem α-Aether nicht erstarrte. Erst als eine Probe des Oeles anhaltend mit Alkohol gerieben wurde, wurde sie langsam fest, und diese Partie brachte nun auch die mit Alkohol übergossene Masse allmählich zum Erstarren. Schon das Aussehen der Krystalle war von dem der oben beschriebenen merklich verschieden; statt der langen glänzendenen Nadeln waren kleine, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nädelchen entstanden. Dieselben wurden vom anhaftenden Benzylchlorid abgepresst, nochmals aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt, und behielten bei diesen wie bei anderen Reinigungsmethoden Aussehen und Schmelzpunkt bei. Dieser β-Benzyläther schmilzt bei 45—47° zu einer etwas trüben Flüssigkeit, also ebenfalls fast 40° tiefer als die α-Verbindung,

löst sich zwar in Alkohol auch nicht leicht auf, fällt aber im Gegensatz zu der letzteren auch aus alkoholischer Lösung stets zuerst öllig aus. Diese Erscheinungen sowie der nicht ganz scharfe Schmelzpunkt blieben auch bei vielfach wiederholtem Umkrystallisiren dieselben; der Aether ist also keinesfalls durch α-Aether verunreinigt oder gar mit ihm identisch.

Der reine β-Aether verträgt Kochen mit verdünntem Alkohol, sogar unter Zusatz von etwas Salzsäure, und geht auch beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung nicht in den α-Aether vom Schmelzpunkt 85° über. Dennoch wurde auch bereits dieser Uebergang, allerdings nur mehr zufällig und unter noch nicht genau festgestellten Bedingungen, beobachtet; so z. B., als eine Probe des rohen β-Aethers zur Vertreibung des unveränderten Benzylchlorids mit Wasser gekocht worden war.

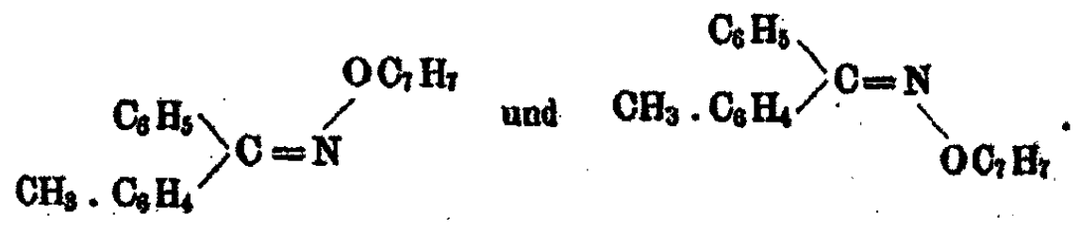
Die Isomerie des neuen Benzyläthers mit dem vorher beschriebenen wurde durch die Analyse bestätigt:

	Ber. für $C_{21}H_{19}NO$	Gefunden
C	83.7	83.6 pCt.
H	6.3	6.2 »

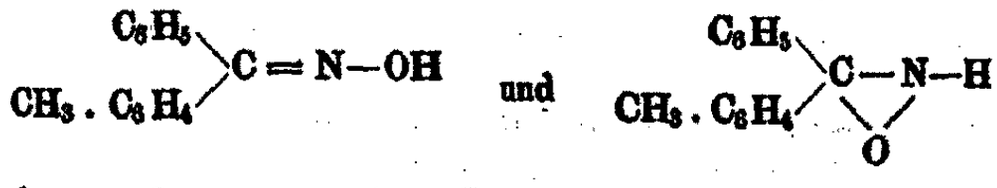
Die Identität der Structur erwiess sich dadurch, dass beim Kochen mit Jodwasserstoff ebenfalls Benzyljodid abgespalten wurde; d. i. auch dieser Benzyläther ist ein Sauerstoffäther von derselben Structurformel

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 . C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C=NOC_7H_7.$$

Es existiren also nicht nur zwei verschiedene Oxime, sondern auch zwei verschiedene, das Benzyl am Sauerstoff tragende, also structuridentische Aether. Dieselben müssen also stereochemisch isomer sein im Sinne der Formeln

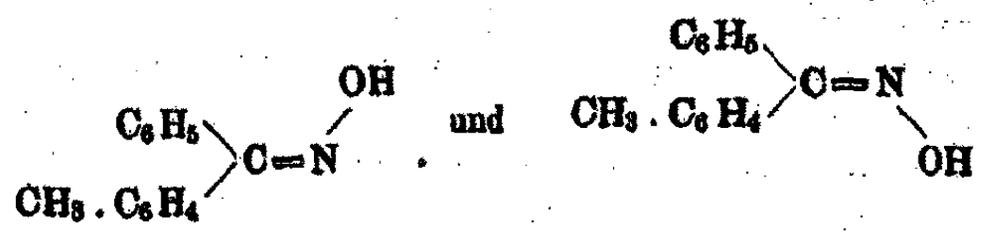


Damit ist aber vollständig ausgeschlossen, dass die beiden ursprünglichen Oxime, nach Art von Beckmann's, bezw. V. Meyer's Auffassung der Benzaldoxime structurisomer sein könnten; denn von den beiden hiernach structurisomeren Tolylphenylketoximen



würde nur das erstere einen Sauerstoffäther, das letztere dagegen einen Stickstoffäther liefern. Die Existenz zweier structuridentischer

Sauerstoffäther ist nur möglich, ja ist nothwendig bei stereochemischer Isomerie der Oxime im Sinne der Formeln:



und

Welche Folgerungen sich bereits aus diesen Thatsachen, und vor Allem auch aus den gleichzeitig publicirten Untersuchungen Goldschmidt's für die Constitution der übrigen isomeren Oxime, mit Nothwendigkeit ergeben, braucht wohl nicht ausgeführt zu werden. Ich halte es damit für positiv bewiesen, dass alle isomeren Oxime stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen sind.

Die Ausführung dieser Versuche verdanke ich vor allem der erfolgreichen und selbstständigen Mitwirkung des Hrn. Dr. C. Hoffmann, z. Th. auch der Unterstützung des Hrn. Wohmann.

Zürich, den 5. Juli 1890.

---

362. A. Hantzsch: Vorläufige Mittheilung über stereochemisch isomere Oxime des Phenylthienylketons und der Phenylglyoxylsäure.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nur um darzuthun, dass auch noch andere Oxime als das soeben behandelte mit Erfolg auf stereochemische Isomerie geprüft worden sind, theile ich hierdurch mit, dass das Phenylthienylketoxim, $C_6H_5-C(NOH)-C_4H_3S$, auf dieselbe Weise wie das Phenyltolylketoxim erhalten, auch auf dieselbe Weise in zwei isomere Substanzen von verschiedenem Schmelzpunkte und verschiedener Löslichkeit gespalten werden kann. Der für dieses Oxim bisher angegebene Schmelzpunkt von 90—91° kommt der leichter löslichen Form zu; (gefunden 91—92°); das zweite, schwerer lösliche Isomere schmilzt bei 113—114°.

Noch eingehender sind bereits die Oxime der Phenylglyoxylsäure, $C_6H_5.C(NOH).COOH$, untersucht worden. Doch begnüge ich mich an dieser Stelle mit dem Hinweise, dass auch hier, je nach den Einwirkungsbedingungen, zwei Isomere gewonnen werden. Dieselben können auch als stabile und labile Form unterschieden werden, denn die eine ist direct in die andere überführbar. Das stabile Isomere

ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln zwar nicht gerade schwer, aber doch bedeutend schwerer löslich, als das labile. Ersteres schmilzt bei 145°, letzteres bei 125° unter Zersetzung. Das bisher beschriebene Oxim, für welches der Schmelzpunkt 135° angegeben ist, besteht im Wesentlichen aus der stabilen Form. Durch die Analyse ist es bereits bestätigt, dass beide Oxime einheitliche Individuen darstellen. Ueber ihre z. Th. sehr merkwürdigen Umwandlungen soll erst später berichtet werden. Auch die Amide der Phenylglyoxylsäure, über welche in der chemischen Literatur einige auffallende Beobachtungen niedergelegt sind, sollen in diese Untersuchung hineingezogen werden. Endlich wird auch an den nicht in der Parastellung substituirten Derivaten des Benzophenonoxims sowie an den Oximen der Benzoylbenzoësäuren $C_6H_5.(C(NOH).C_6H_4COOH$ untersucht, ob, beziehentlich in welcher Weise die Stellung der Substituenten im Benzolring die Existenz und das Verhalten von stereochemisch-isomeren Stickstoffverbindungen beeinflusst.

Zürich, den 5. Juli 1890.

---

363. Alfred Werner: Ueber ein zweites Benzoïnoxim.

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

Die Hypothese von Victor Meyer und K. Auwers macht zur Erklärung der isomeren Oxime des Benzils die Voraussetzung, dass die Radicale NOH, C_6H_5, und O nahezu gleicher electro-chemischer Art seien; denn nur in diesem Falle könnten verschiedene stabile Gleichgewichtslagen d. h. wirkliche Isomere existiren. Man sollte hiernach annehmen, dass durch Aenderung des electrischen Charakters in einer der Gruppen die Ursache, also auch die Existenz derartiger Isomeren aufgehoben würde, während dies nach der Theorie der Stereochemie des Stickstoffs nicht der Fall zu sein braucht.

Derartige Körper, welche sich vom Benzil durch Veränderung einer der erwähnten Gruppen ableiten sind das Benzoïn und das Desoxybenzoïn.

Ich habe zunächst das Benzoïn auf seine Fähigkeit, isomere Oxime zu bilden, bereits vor mehreren Monaten mit Erfolg untersucht.

Bei den bis jetzt angewandten Methoden zur Darstellung des längst bekannten Benzoïnoxims wurde immer in der Wärme gearbeitet; man erhitzte entweder von vorn herein das Hydroxylamin mit dem

Benzoïn, oder beendigte den Process durch Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade. Da in diesen beiden Fällen das Oxim vom Schmp. 151° erhalten wird, so war zu erwarten, dass ein isomeres Oxim, wenn ein solches überhaupt existirte, nur durch eine Reaction bei gewöhnlicher Temperatur und in alkalischer Lösung erhalten werden würde, wie dies ja auch beim Benzil der Fall ist. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollständig bestätigt.

1 Molekül Benzoïn wird in heissem Alkohol gelöst und durch schnelles Abkühlen wieder ausgeschieden, um dasselbe möglichst fein zu vertheilen. Man verdünnt mit der 3fachen Menge Wassers, giebt eine Lösung von 1 Molekül salzsaurem Hydroxlamin, mit Natriumcarbonat neutralisirt und zu dieser Mischung noch eine Lösung von 1 Molekül Natronhydrat hinzu. Lässt man das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so löst sich das Benzoïn langsam auf und ist nach 2 bis 3tägigem Stehen völlig verschwunden. Man giesst nun in viel Wasser, säuert mit Essigsäure an und erhält eine milchige Ausscheidung, die nach 1—2tägigem Stehen an einem kühlen Ort zu Krystallaggregaten erstarrt; abfiltrirt und getrocknet schmilzt das Rohproduct unscharf zwischen 90—110°. Man überschichtet dasselbe mit wenig Aether, welches die Hauptmenge auflöst und wenig einer krystallisirten Substanz zurücklässt. Letztere schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 151°, ist somit gewöhnliches Benzoïnoxim. Die ätherische Lösung lässt man verdunsten, nimmt den öligen Rückstand in Alkohol auf, fällt mit Wasser aus, und behandelt das langsam erstarrende Product noch 2 bis 3mal in derselben Weise. So erhält man zum Schluss schöne weisse Nädelchen, die bei 95° erweichen und bei 98—99° vollständig geschmolzen sind.

Die Analyse dieses Körpers ergab die Zusammensetzung des Benzoïnoxims.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_{13}N$	Gefunden I.	II.	III.
N	6.17	6.6	6.13	— pCt.
C	74.0	—	—	74.2 «
H	5.7	—	—	6.0 «

Dasselbe ist also dem gewöhnlichen Benzoïnoxim isomer und werde als β-Benzoïnoxim bezeichnet.

Zur Bestimmung der Meleculargrösse wurden vergleichende Bestimmungen beider Oxime nach der Methode von Raoult ausgeführt.

Gewöhnliches oder α-Benzoïnoxim, Schmp. 151°.

Angewandtes Lösungsmittel 18.23 g Eisessig, Schmp. 14.5°. Erstarrungspunkt 4.04° (nach der willkührlichen Scala eines Beckmannschen in $^1/_{100}$ Grade getheilten Thermometer).

Angewandte Substanz	Erstarrungspunkt	Erniedrigung	Gefundenes Molecular-gewicht
0.1925	3.85	0.19	219
0.273	3.775	0.265	219
0.3245	3.71	0.33	216

Neues oder β-Benzoïnoxim, Schmp. 98—99°.
Angewandtes Lösungsmittel 17.57 g Eisessig, Schmp. 14.5°.
Erstarrungspunkt 4.04.

Angewandte Substanz	Erstarrungspunkt	Erniedrigung	Gefundenes Molecular-gewicht
0.1857	3.87	0.17	233
0.2412	3.81	0.23	231
0.295	3.755	0.285	229

Berechnetes Moleculargewicht 227.

Es ist somit auch die Moleculargrösse dieselbe wie die des gewöhnlichen Oxims. Waren noch Zweifel vorhanden über die Natur der Substanz, so wurden dieselben durch die weitere Untersuchung vollständig beseitigt.

Spaltung des β-Benzoïnoxims.

Dampft man das neue Oxim mit alkoholischer Salzsäure ein, so scheiden sich schöne Nädelchen ab. Dieselben schmelzen beim Umkrystallisiren aus Alkohol scharf bei 137°, sind somit regenerirtes Benzoïn.

Das Filtrat reducirt äusserst stark Fehling'sche Lösung, enthält somit Hydroxylamin. Durch diese Spaltung ist somit übereinstimmend mit der Analyse und der Moleculargewichtsbestimmung die Natur des neuen Körpers als Benzoïnoxim erwiesen.

Umlagerung des β-Benzoïnoxims vom Schmp. 99° in α-Benzoïnoxim vom Schmp. 151°.

Diese Umlagerung des labilen Isomeren in das stabile erfolgt bedeutend schwieriger als bei den analogen Benziloximen. Beim Erhitzen desselben mit Benzol auf 160° zersetzt es sich nahezu vollständig; das Reactionsprodukt riecht sehr stark nach Benzaldehyd.

Auch durch Erhitzen mit Alkohol auf 180° erhielt man zuerst nur ein süsslich riechendes Oel; beim längeren Stehen desselben schied sich ein wenig einer festen Substanz ab, welche nach Waschen mit

Benzol bei 147° schmolz, somit wahrscheinlich unreines α-Benzoïnoxim (vom Schmp. 151°) darstellte. Etwas reichlicher entsteht dasselbe, wenn man das β-Oxim in wasserfreiem Aether auflöst und trockenes Salzsäuregas einleitet; man erhält einen Niederschlag, welcher mit Natriumcarbonatlösung gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt den Schmp. 151° des α-Oxims zeigt. Aber auch so ist die Umlagerung nicht glatt; im Aether bleibt eine Substanz gelöst, welche wahrscheinlich das Produkt einer weiteren Veränderung, wohl der Beckmann'schen Umlagerung ist.

Am besten lässt sich das β-Oxim in das α-Derivat umwandeln durch längeres Kochen mit wässrigem Alkohol, wobei ein geringer Zusatz von Alkali die Umlagerung zu begünstigen scheint. Nach 2 bis 3stündigem Kochen lässt man erkalten, giesst in viel Wasser und säuert mit etwas Essigsäure an. Das ausgeschiedene Produkt erstarrt nach einiger Zeit und liefert aus Alkohol umkrystallisirt erhebliche Mengen des α-Oxims vom Schmp. 151°. Ueber die Derivate der beiden Benzoïnoxime wird später berichtet werden.

---

364. Alfred Werner: Ueber zwei stereochemisch isomere Derivate des Furfuraldoxims.

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

Bei der nahen Verwandtschaft zwischen Benzaldehyd und Furfurol war es möglich, dass die stickstoffhaltigen Derivate mit Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff ähnliche Isomerieverhältnisse in der Furfuranreihe zeigen könnten, wie solche in der aromatischen durch Beckmann entdeckt worden sind; es wären also speciell 2 isomere Furfuraldoxime an sich oder auch in gewissen Derivaten denkbar.

Nun hat der Versuch diese Erwartung allerdings insofern nicht voll bestätigt, als trotz vielfach abgeänderter Versuche unter den verschiedensten Bedingungen stets nur immer ein und dasselbe Furfuraldoxim gewonnen werden konnte; indessen ist dabei doch wenigstens eine Thatsache aufgefunden worden, welche auf die Existenz derartiger Isomerien unter gewissen Bedingungen hinweist.

Versuche zur Umlagerung von Furfuraldoxim in ätherischer Lösung durch Salzsäure liefern zunächst ein Chlorhydrat in Form glänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 115°. Aus diesem erhält man durch Natriumcarbonat ein Product, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin scharf bei 89° schmilzt. Das

Furfuraldoxim lässt sich also nicht wie das Benzaldoxim umwandeln. Ebenso wenig gelingt dies durch Erhitzen mit Alkohol, d. i. nach der Methode, die in der Benzilreihe zum Ziele führt. Furfuraldoxim blieb nach sechsstündigem Erhitzen auf 100°, 160° und schliesslich sogar 180° völlig unverändert.

Versuche zur directen Darstellung eines isomeren Furfuraldoxims schienen mit Rücksicht auf eine Notiz von Odernheimer[1]) mehr Aussicht auf Erfolg zu haben. Darnach soll aus Furfurol durch Einwirkung alkalischer Hydroxylaminlösung bei gewöhnlicher Temperatur erst ein zwischen 45—56° schmelzendes Product erhalten werden, welches sodann durch öfteres Umkrystallisiren, Schmelzen u. s. w. in das gewöhnliche Oxim übergehe. Allein nach der Vorschrift von Odernheimer konnte ebenfalls niemals ein anderes als das gewöhnliche Furfuraldoxim beobachtet werden, und bei zehn verschiedenartig modificirten Versuchen fand sich keine Andeutung, welche auf die Existenz des isomeren Aldoxims hätte schliessen lassen.

Benzyläther des Furfuraldoxims.

Die Benzylirung wurde ausgeführt nach Japp und Klingemann. Nachdem der Alkohol verdampft war, wurde der Rückstand mit Wasser gewaschen, in Aether aufgenommen, getrocknet und zur Krystallisation gestellt. Man erhielt flache, stark glänzende Blättchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 88° zeigten und einen Benzyläther des Aldoxims darstellen:

	Ber. für $C_{12}H_{11}NO$	Gefunden	
N	7.2	7.5	7.6 pCt.

Um zu entscheiden, ob das Benzyl an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden sei, wurde das Verhalten gegen Jodwasserstoff untersucht. Wenn man die Jodwasserstoffsäure auf den Benzyläther giesst, so verflüssigt sich derselbe zunächst, erstarrt aber nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse, wahrscheinlich des Jodides. Kocht man mit Jodwasserstoff, so ist kein Geruch nach Benzyljodid wahrzunehmen; also liegt kein Sauerstoffäther vor. Nunmehr wurde mit der Säure auf 180° erhitzt und dann auf bekannte Weise die entstandene Base durch Ueberführung in ihren Harnstoff mit Benzylamin identificirt. Immerhin wurde nur eine geringe Menge desselben gewonnen. Dass der fragliche Aether indess wirklich, analog seinem Verhalten, ein Stickstoffäther ist, wurde durch seine directe Synthese aus Furfurol und β-Benzylhydroxylamin sicher bewiesen. Diese Base wurde aus dem N-Isobenzaldoximbenzyläther gewonnen, und bei dieser Gelegenheit zugleich das noch nicht angegebene Moleculargewicht des letzteren

[1]) Diese Berichte XVI, 2988.

Esters nach Raoult in Eisessiglösung bestimmt. Gefunden wurde es zu 206, 216 und 217; die der Formel $C_6H_5O\text{—}N\text{—}C_7H_7$ (O) entsprechende Zahl beträgt 211.

Das durch Spaltung dieses Aethers erhaltene β-Benzylhydroxylaminchlorhydrat vom Schmelzpunkt 110° wurde in wässriger Lösung mit Soda neutralisirt, mit der berechneten Menge Furfurol und dann mit Alkohol bis zur Klärung der Flüssigkeit versetzt. Nach mehrstündigem Stehen fiel durch Wasser ein rasch erstarrendes Oel nieder; dasselbe wurde aus Aether und dann aus Alkohol vom Schmelzpunkt 87° erhalten; seine flachen, prismenartigen Blätter verhielten sich auch im polarisirten Licht genau wie die Krystalle des durch Benzylirung des Furfuraldoxims erhaltenen Productes, d. i. beide stellen denselben Stickstoffäther von der Structurformel $C_4H_3O\text{—}CH\text{—}NC_7H_7$ (O) dar.

Derselbe zeigt nun eine merkwürdige Umlagerung in ein Isomeres, und zwar durch Salzsäure in ätherischer Lösung. Hierbei entsteht zunächst beim Einleiten des trockenen Chlorwasserstoffs ein halbfestes Chlorhydrat, und aus diesem nach Abgiessen des Aethers beim Zerlegen mit wässriger Sodalösung eine weisse, in Nädelchen krystallisirende Substanz. Dieselbe wird aus Aether in langen, glänzenden Nadeln vom scharfen Schmelzpunkt 65° erhalten.

Die Stickstoffbestimmung ergab denselben Werth, welcher dem ursprünglichen Benzyläther zukommt:

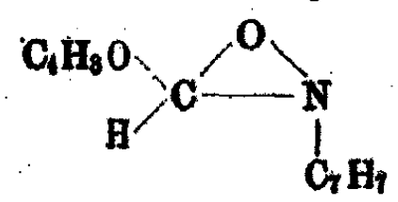
Ber. für $C_{19}H_{11}NO$		Gefunden
N	7.2	7.65 pCt.

Lässt man diese anfangs vollständig durchsichtigen Nadeln einige Zeit, etwa 24—48 Stunden, stehen, so sind sie trübe geworden und schmelzen alsdann ebenso scharf bei 88°, also genau wie der ursprüngliche Benzyläther und krystallisirt man nunmehr aus Aether um, so erhält man auch die flachen Blätter dieses ersten Aethers zurück. Diese Umwandlung des bei 88° schmelzenden Benzyläthers durch das salzsaure Salz hindurch in eine Substanz von gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenem Schmelzpunkt (65°), sowie die Rückverwandlung der letzteren in den ursprünglichen Benzyläther kann an derselben Probe immer wieder ausgeführt werden. Dasselbe gilt ferner sowohl für den durch Benzylirung erhaltenen als auch für den aus β-Benzylhydroxylamin dargestellten Benzyläther.

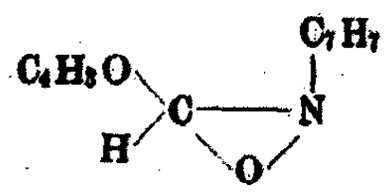
Man könnte nun diese eigenthümliche Umwandlungsfähigkeit des Stickstoffbenzyläthers des Furfuraldoxims auf Dimorphie zurückführen, wie solche ja auch beim Benzophenon auftritt. Die nadelförmige, niedriger schmelzende Modification entsteht aber durch ein umkehrbaren Process, der bei analogen Körpern, d. i. den Aldoximen und

deren Sauerstoffäthern, Umlagerung in geometrische Isomere bewirkt. Auch erinnert die Unbeständigkeit der 2. Modification ausserordentlich an den leichten Uebergang der Isobenzaldoximderivate in Aldoximderivate.

Ich glaube deshalb annehmen zu dürfen, dass hier geometrisch isomere Stickstoffbenzyläther des Furfuraldoxims vorliegen, welche durch folgende Formelbilder dargestellt werden:



und



Von Wichtigkeit ist diese Beobachtung für die Theorie deshalb, weil damit zum ersten Male Verschiedenheit bei structuridentischen Stickstoffäthern von Oximen constatirt ist; es lässt sich erwarten, dass man auch in anderen Fällen auf ähnliche Weise zu gleichen Resultaten gelangen wird.

Zürich, im Juli 1890.

---

365. A. Hantzsch: Ueber den Eintritt der Halogene in das Molekül des Acetessigäthers.

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

Die Frage, ob zuerst die Methylengruppe oder die Methylgruppe des Acetessigäthers und seiner Monalkylderivate durch Chlor und durch Brom bei directer Einwirkung vertreten werde, ist trotz zahlreicher hierauf bezüglicher Versuche bisher immer noch nicht endgiltig erledigt. Nach den meisten älteren Angaben verhalten sich Chlor und Brom hierbei nicht gleichartig: ersteres substituire zuerst die Wasserstoffatome des Methylens, letzteres zuerst diejenigen des Methyls. Diese Thatsachen sind bis vor kurzem auch im Allgemeinen für richtig gehalten worden. Neuerdings will indessen Schönbrodt[1]) aus Kupferacetessigäther nicht nur durch Chlor den gewöhnlichen Chloracetessigäther, sondern auch durch Brom den gewöhnlichen Bromacetessigäther erhalten haben; dem letzteren wird danach nicht die Formel $CH_2Br.CO.CH_2.COOR$, sondern die Formel $CH_3.CO.CHBr.COOR$ zuertheilt. Andererseits entsteht nach

[1]) Ann. Chem. Pharm. 253, 168.

Haller und Held[1]) bei der Chlorirung des Acetessigäthers nicht nur das längst bekannte α-Derivat $CH_3 . CO . CHCl . COOR$, sondern auch der bisher noch nicht dargestellte γ-chlorirte Ester $CH_2Cl . CO . CH_2 . COOR$, und auch Genvresse[2]) will dem primären Chlorirungsproducte diese letztere Formel geben.

Die Frage, an welcher Stelle das Brom bei directer Substitution eintritt, ist von mir und Hrn. M. Steude auf folgende Weise einwurfsfrei erledigt worden. Der gewöhnliche Chloracetessigäther, nach Allihn aus Acetessigäther durch Sulfurylchlorid oder auch durch partielle Chlorirung des Esters unter Kühlung bereitet, liefert mit Thioharnstoff oder Thiacetamid bekanntlich Thiazolderivate; es entsteht entsprechend seiner Formel $CH_3 . CO . CHCl . COOR$

Amidomethylthiazolcarbonsäureäther oder Dimethylthiazolcarbonsäureäther

$$C_3NS\begin{cases}NH_2\\COOC_2H_5\\CH_3\end{cases} \qquad C_3NS<\begin{matrix}(CH_3)_2\\COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Ganz anders verhält sich bei dieser Reaction der »gewöhnliche«, d. i. der durch directe Bromirung erhaltene Bromacetessigäther; derselbe liefert mit Thioharnstoff und Thiacetamid nicht die eben erwähnten, sondern isomere Thiazolderivate; dieselben sind erkannt worden als

Amido-Thiazylessigäther und Methyl-Thiazylessigäther

$$C_3NS\begin{cases}NH_2\\CH_2 . COOC_2H_5\\H\end{cases} \qquad C_3NS\begin{cases}CH_3\\CH_2 . COOC_2H_5\\H\end{cases}.$$

Dagegen erhält man aus dem von Schönbrodt aus Kupferacetessigäther dargestellten Bromacetessigäther unter denselben Umständen, nicht die letzt erwähnten Condensationsproducte, sondern diejenigen, welche aus gewöhnlichem Chloracetessigäther entstehen.

Alle diese Reactionen verlaufen sehr glatt; ein Gemenge isomerer Thiazolderivate ist nie nachgewiesen. Damit ist festgestellt, dass zwei verschiedene Bromacetessigäther bestehen; dass der längst bekannte Ester, entsprechend der älteren Anschauungen, das γ-Derivat

$$CH_2Br . CO . CH_2 . COOR,$$

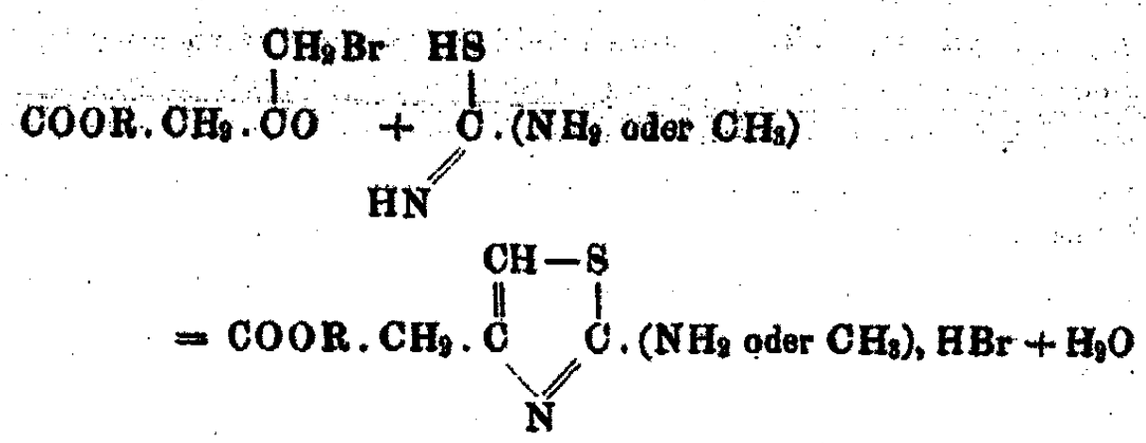
der von Schönbrodt erhaltene dagegen das α-Derivat

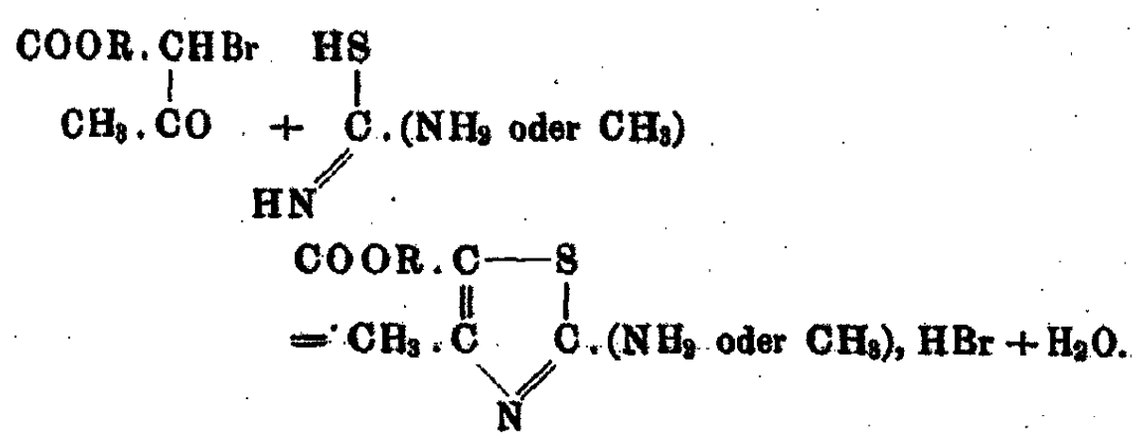
$$CH_3 . CO . CHBr . COOR$$

darstellt. Die obigen Thiazolsynthesen können nunmehr mit diesen Estern folgendermaassen formulirt werden:

---

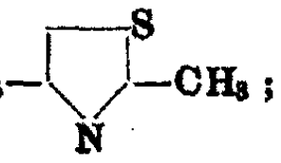
[1]) Compt. rend. 108, 516.
[2]) Compt. rend. 107, 687.





Gegenüber diesen Thatsachen müssen die Angaben Schönbrodt's, dass die beiden Bromacetessigäther identisch seien, weil sie bei gewissen Reactionen identische Produkte liefern, als nicht beweiskräftig wohl anders gedeutet werden. So kann z. B. Succinylbernsteinäther doch ebenso gut aus dem α, wie aus dem γ-Derivat entstehen.

Auch bezüglich der Stellung der Halogene in den methylirten Acetessigäthern ist Hr. Roubleff zu entsprechenden Resultaten gelangt. So z. B. liefert das directe Bromirungsprodukt des Methylacetessigäthers mit Thiacetamid nach Abspaltung des Carboxyls

Methyläthylthiazol,  ;

es besitzt also die Formel $CH_2Br.CO.CH<^{CH_3}_{COOR}$ mit der γ-Stellung des Broms, wogegen der direct erhaltene chlorirte Methylacetessigäther entsprechend der Formel $CH_3.CO.CCl<^{CH_3}_{COOR}$ als α-Derivate sich direct gar nicht zu Thiazolderivaten condensirt, aber ein chlorirtes Keton $CH_3.CO.CHCl.CH_3$ erzeugt, welches die dem Methyläthylthiazol isomere Base

Trimethylthiazol,  ,

liefert.

Ueberall tritt also bei directer Einwirkung der Halogene auf die Acetessigäther das Brom zuerst in die Methylgruppe, das Chlor dagegen, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur und bei Anwendung von Sulfurylchlorid, in die Methylengruppe ein. Ob bei directer Chlorirung vielleicht bei höherer Temperatur auch das γ-Derivat entsteht, wird durch weitere Versuche auf ähnliche Weise festgestellt werden.

Zürich, den 6. Juli 1890.

---

366. A. Michaelis und J. Rabinerson: Ueber einige aromatische Quecksilberverbindungen.

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

(Eingegangen am 17. Juli).

A. Schenk und der Eine von uns zeigten früher[1]), dass man nach der Methode von Dreher und Otto[2]) zur Darstellung von Quecksilberdiphenyl auch ein Quecksilberdimethylanilin unter Anwendung von Bromdimethylanilin erhalten kann. Wir haben gelegentlich der Einwirkung dieser Verbindung auf anorganische Chloride einige Derivate derselben dargestellt und gefunden, dass sich nach derselben Methode auch ein Quecksilberdianisyl erhalten lässt.

Quecksilberdimethylanilinchlorid, $Hg<^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{Cl}$.

Durch Erwärmen einer Lösung von Quecksilberdimethylanilin in Salzsäure wird die Verbindung vollständig in Dimethylanilin und Quecksilberchlorid zersetzt. Schüttelt man jedoch eine Lösung der genannten Verbindung in Benzol mit Salzsäure, so spaltet sich nur ein Dimethylanilinrest ab und es entsteht Quecksilberdimethylanilinchlorid, das sich, als in Benzol schwer löslich, zum grössten Theil in weissen Blättchen abscheidet. Diese Methode ist jedoch unsicher, da das Quecksilberdimethylanilin leicht weiter verändert wird. Viel leichter erhält man das genannte Chlorid, wenn man alkoholische Lösungen von Quecksilberdimethylanilin und von Quecksilberchlorid vermischt:

$$Hg[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + HgCl_2 = 2Hg<^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{Cl}.$$

Die Verbindung scheidet sich sogleich in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, die in Alkohol fast unlöslich, etwas mehr

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1501.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 154, 93.

in Benzol, am besten in Chloroform löslich sind. Sie schmelzen bei 225° unter Rothfärbung und Zersetzung und lösen sich in kalter verdünnter Salzsäure unverändert, so dass das Chlorid mit Natriumcarbonat wieder ausgefällt werden kann, zersetzen sich aber beim Erwärmen der Lösung unter Bildung von Dimethylanilin und Quecksilberchlorid.

Die Analyse ergab:

0.4488 g Substanz lieferten 0.1757 g Chlorsilber.

0.3284 g Substanz lieferten 11.9 ccm Stickstoff bei 14° und 746 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Cl	9.98	9.79 pCt.
N	3.94	4.24 »

Quecksilberdimethylanilinbromid, $Hg<^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{Br}$

wird wie die vorhergehende Verbindung erhalten und ist derselben sehr ähnlich. Schmelzpunkt 226°.

0.3628 g Substanz lieferten 0.1671 g Bromsilber.

0.3188 g Substanz lieferten 9.5 ccm Stickstoff bei 12° und 750 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
Br	19.95	19.60 pCt.
N	3.49	3.54 »

Quecksilberdimethylanilinjodid, $Hg<^{C_6H_4N(CH_3)_2}_{J}$.

Die Verbindung wird wie das Chlorid dargestellt und bildet farblose bei 195° unter Zersetzung schmelzende Blättchen.

0.5346 g Substanz gaben 0.2790 g Jodsilber.

	Berechnet	Gefunden
J	28.41	28.18 pCt.

Ein Quecksilberdimethylanilinacetat (entsprechend dem von Otto dargestellten Quecksilberphenylacetat) lässt sich nicht erhalten, indem sich das Quecksilberdimethylanilin beim Erwärmen mit Eisessig unter starker Grünfärbung des letzteren und unter Abscheidung von essigsaurem Quecksilberoxydul zersetzt.

p-Quecksilberdianisyl, $Hg(C_6H_4OCH_3)_2$.

Die Verbindung wird ganz wie Quecksilberdiphenyl unter Anwendung von *p*-Bromanisol erhalten. 100 g des letzteren, das wie früher von Michaelis und Weitz angegeben dargestellt und nach der Destillation durch Waschen mit wässrigem kohlensauren Natrium und Trocknen gereinigt war, wurden mit 80 g Steinkohlentheerxylol vermischt, mit $^1/_{10}$ Volumen Essigäther versetzt und das Ganze mit

1½ procentigem Natriumamalgam, welches die doppelte der berechneten Menge Natrium enthielt, 24 Stunden lang am Rückflusskühler im Oelbad auf 160° erhitzt. Die Ausscheidung fester Producte ist schon nach einer Stunde bemerkbar; zweckmässig ist es, den Kolben öfters umzuschütteln und in Intervallen von 8 Stunden noch etwas Essigester hinzuzufügen.

Der nach dem Erkalten vollständig zu einem Kuchen erstarrte Kolbeninhalt lässt sich durch Abgiessen vollständig vom Quecksilber trennen. Zur Isolirung des Quecksilberanisyls zieht man die im Kolben zurückbleibende Masse wiederholt mit heissem Benzol aus und destillirt das Filtrat aus dem Wasserbade zum Theil ab. Die Quecksilberverbindung krystallisirt dann in durchsichtigen Nadeln aus, die nach dem Abwaschen mit Petroleumäther und Trocknen eine weisse verfilzte Masse bilden. Die Mutterlaugen werden durch weitere Destillation, zuletzt unter vermindertem Druck, concentrirt und liefern noch reichliche Mengen Quecksilberanisyl. Aus 200 g Bromanisol erhielten wir etwa 80 g der reinen Verbindung.

Die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.3322 g Substanz lieferten 0.4930 g Kohlensäure und 0.1092 g Wasser.
0.5196 g Substanz lieferten 0.2900 g Schwefelquecksilber.

	Berechnet	Gefunden
C	40.57	40.47 pCt.
H	3.38	3.65 »
Hg	48.30	48.11 »

Das Quecksilberdianisyl bildet weisse feine Nadeln, die bei 202° schmelzen, bei stärkerem vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren und sich in kaltem Benzol mässig, in heissem leicht lösen und ebenso in kaltem Chloroform leicht löslich sind, während Alkohol die Verbindung weniger leicht aufnimmt. Erhitzt man das Quecksilberanisyl längere Zeit mit Salzsäure (worin es sich nicht löst), so zerfällt es völlig in Anisol und Quecksilberchlorid.

Die Halogenderivate des Quecksilberanisyls werden leicht durch Vermischen alkoholischer Lösungen desselben mit ebensolchen von Quecksilberhalogen erhalten und scheiden sich sofort krystallinisch aus.

Quecksilberanisylchlorid, $Hg<^{C_6H_4 . OCH_3}_{Cl}$.

Farblose, perlmutterglänzende Blättchen, löslich in heissem Benzol, leichter in Chloroform, schwer in Alkohol. Schmelzpunkt 239°.

0.4084 g Substanz lieferten 0.1662 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	10.36	10.07 pCt.

Quecksilberanisylbromid, $Hg<^{C_6H_4OCH_3}_{Br}$.

Gleicht der vorhergehenden Verbindung und schmilzt bei 187°.

0.4616 g Substanz lieferten 0.2216 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	20.67	20.43 pCt.

Quecksilberanisyljodid, $Hg<^{C_6H_4OCH_3}_{J}$.

Bildet ebenfalls farblose, perlmutterglänzende Blättchen von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie das Chlorid. Schmelzpunkt 227°.

0.5768 g Substanz lieferten 0.31 g Jodsilber.

	Berechnet	Gefunden
J	29.26	29.04 pCt.

Quecksilberanisylacetat, $Hg<^{C_6H_4(OCH_3)}_{OC_2H_3O}$,

scheidet sich beim Erkalten einer heissen Lösung von Quecksilberdianisyl in Eisessig aus und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln.

0.3018 g Substanz lieferten 0.3266 g Kohlensäure und 0.0794 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	29.508	29.51 pCt.
H	2.73	2.92 »

Das Acetat schmilzt bei 176.5°, ist auch etwas in heissem Wasser löslich und giebt beim Behandeln mit Salzsäure das Clorid. Aus der wässrigen, neutral-reagirenden Lösung krystallisirt es in feinen Nadeln.

Quecksilberanisyloxyd, $\begin{matrix} HgC_6H_4OCH_3 \\ O \\ HgC_6H_4OCH_3 \end{matrix}$.

Sämmtliche oben beschriebene Halogenverbindungen lösen sich leicht beim Erhitzen mit wässrigem kohlensaurem Natrium; beim Erkalten scheidet sich ein weisses Pulver aus, das sich durch nochmalige Behandlung mit kohlensaurem Natrium leicht halogenfrei erhalten lässt. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus warmem Alkohol erhält man leicht ganz weisse, feine Nädelchen, die sich als reines Quecksilberanisyloxyd von oben angegebener Formel ergaben. Eine Elementaranalyse führte zu folgenden Zahlen:

0.3638 g Substanz lieferten 0.3536 g Kohlensäure und 0.0880 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	26.66	26.50 pCt.
H	2.22	2.68 »

Ein Hydroxyd würde nur 25.92 pCt. Kohlenstoff liefern. Das Quecksilberanisyloxyd schmilzt bei 177°, ist in Wasser nur sehr

schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und in heissem wässrigem Natriumcarbonat. Die Lösung reagirt alkalisch und zieht aus der Luft keine Kohlensäure an. Es unterscheidet sich also wesentlich von dem von Otto aus Quecksilberphenylchlorid und Silberoxyd dargestellten Quecksilberphenylhydroxyd, das leicht löslich in Wasser ist und begierig in das Carbonat übergeht. Wir erinnern übrigens daran, dass das Quecksilberoxyd nur als solches und nicht als Hydroxyd bekannt ist.

Das Quecksilberdianisyl ist eine sehr reactionsfähige Substanz, die sich leicht mit anorganischen Chloriden, wie PCl_3, BCl_3, JCl_4 unter Bildung entsprechender Anisylverbindungen umsetzt, mit deren Studium wir beschäftigt sind.

Aachen, im Juli 1890.

---

367. E. Uhlhorn: Zur Kenntniss der Laurole.

[Mittheilung aus dem Rostocker Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 18. Juli.)

Unterwirft man den Japancampher der Destillation mit Chlorzink, so entstehen neben Benzol, Toluol, Xylol, Pseudocumol und Cymol grössere Mengen von Kohlenwasserstoffen, die zwischen 180—200° sieden. Von Fittig, Köbrig und Jilke[1]) ist diese Fraction genauer untersucht und durch öftere fractionirte Destillation eine Anhäufung eines bei 188° siedenden Kohlenwasserstoffes erzielt worden. Gestützt auf Elementaranalysen, Oxydationsproducte u. s. w.[2]) sprachen sie diesen Körper, den sie Laurol nannten, als ein Propylxylol an. — Später stellte Reuter[3]) ähnliche Versuche mit dem bei 185—195° siedenden Antheil an und stellte die Anwesenheit von verschiedenen Laurolen, die durch ihre sulfonsauren Baryumsalze getrennt wurden, fest. Auch er betrachtete. Laurol als Propylxylol. — Kurz darauf veröffentlichten Armstrong & Miller[4]) in ihrer Abhandlung »zur Kenntniss des Camphers«, dass der bei den Campher- und Chlorzinkdestillationen auftretende, bei 189° siedende Kohlenwasserstoff ein Dimethyläthylbenzol

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 145, 129.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 145, 151.
[3]) Diese Berichte XVI, 627.
[4]) Diese Berichte XVI, 2257.

sei. Auch Montgolfier[1]) theilt einem mit Laurol benannten, bei 195° siedenden und auf dieselbe Weise gewonnenen Kohlenwasserstoff die Formel $C_{10}H_{14}$ zu und betrachtet ihn als ein Isomeres des Cymols. Um diese wiedersprechenden Angaben klar zu legen, nahm ich auf Anrathen des verstorbenen Hrn. Prof. Jacobsen das Studium der Producte der Destillation wieder auf und kam zu folgenden Resultaten. — Nachdem das Rohgemenge der Kohlenwasserstoffe von Phenolen befreit, gewaschen und getrocknet war, wurde es über Natrium destillirt. Die so erhaltenen, farblosen Kohlenwasserstoffe wurden alsdann der fractionirten Destillation unterworfen, worauf die Fractionen 180—185°, 185—190°, 190—195°, jede für sich, mittelst concentrirter Schwefelsäure in die Sulfonsäuren übergeführt wurden. Es war jedoch nicht möglich, sowohl krystallisirte Sulfonsäuren zu erhalten wie auch eine Trennung der sulfonsauren Baryumsalze durch fractionirte Krystallisation zu erzielen. Aus diesem Grunde wurden weitere Mengen des Kohlenwasserstoffes Grad für Grad fractionirt und verarbeitet.

1. Fraction 183—184.5°, mit concentrirter Schwefelsäure keine krystallisirende Sulfonsäure gebend.

Das sulfonsaure Baryum, welches (neben undeutlich krystallinischen Salzgemengen) in grosser Menge entstand, ist wasserfrei und bildet dünne, glänzende, schwerlösliche Blättchen.

Baryumbestimmung:

0.2404 g Salz ergaben 0.058 g Baryum.

Berechnet für propylxylolsulfonsaurem Baryum	=	23.2 pCt.
» » äthylxylolsulfonsaurem »	=	24.3 »
Gefunden	=	24.7 »

Natriumsalz, dünne, atlasglänzende Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser.

Kupfersalz, mit 8 Mol. Krystallwasser, hellblaue Blättchen, im wasserfreien Zustande gelbgrün.

Sulfamid, Nadeln, bei 115—117° schmelzend, aus denen mittelst Salzsäure im Druckrohr ein Kohlenwasserstoff abgesprengt wurde, dessen Siedepunkt bei 186° lag.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs ergab die Isoxylylsäure, Schmelzpunkt 132°.

2. Fraction 185—187°. Die nach Verarbeitung dieser Fraction gewonnenen Resultate sind nicht erheblich, da die Trennung der schlecht krystallisirenden Salze nicht möglich war. Aus dem sulfonsauren Natron jedoch wurde mittelst Phosphorpentachlorid eine grössere Menge.

---

[1]) Ann. chim. phys. [5] 14, 91. Jahresbericht 1878, 649.

Sulfamid isolirt, welches bei 148° schmolz. Die Oxydation des hieraus abgesprengten, bei 186° siedenden Kohlenwasserstoffs ergab die Xylylsäure, $\overset{1}{C}H_3\overset{3}{C}H_3\overset{4}{C}OOH$ vom Schmelzpunkt 126°.

3. Fraction 188—190°, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt keine krystallisirende Sulfonsäure gebend.

Das sulfonsaure Baryum, welches in der Hauptmenge entsteht, krystallisirt in atlasglänzenden, rhombischen Tafeln mit 3 Mol. Wasser.

Wasserbestimmung:

0.2106 g Salz verloren 0.0182 g Wasser.

Berechnet für äthylxylolsulfosaurem Baryum = 8.7 pCt. Wasser.
Gefunden . . . . . = 8.6 » »

Baryumbestimmung:

0.2045 g wasserfreies Salz ergeben 0.0497 g Baryum.

Berechnet für äthylxylolsulfonsaurem Baryum = 24.3 pCt.
» » propylxylolsulfonsaurem » = 23.2 »
Gefunden . . . . . = 24.3 »

Natriumsalz, leicht löslich, mit 1½ Mol. Krystallwasser.

Magnesiumsalz, lange Nadeln, mit 9 Mol. Krystallwasser.

Kupfersalz, leicht löslich, feine Nadeln, mit 8 Mol. Krystallwasser.

Sulfamid, lange Nadeln, bei 126° schmelzend.

Der aus diesem abgesprengte Kohlenwasserstoff ergab nach der Oxydation mit Salpetersäure die Paraxylylsäure vom Schmelzp. 163°.

Die Fractionen 190—192° und 193—196° ergaben nach Herstellung der Sulfonsäuren und ihrer Baryumsalze vor allem das Baryumsalz der 3. Fraction mit 3 Mol. Wasser und das wasserfreie der 1. Fraction 183—185°. Ferner wurden grössere Mengen eines äusserst leicht löslichen, gummiartig eintrocknenden Salzes gewonnen, welches nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Nach diesen Beobachtungen komme ich zu dem Schluss, dass die bei der Destillation von Campher mit Chlorzink auftretenden Kohlenwasserstoffe der Fraction 180—195° neben anderen jedenfalls 2 Aethylxylole enthalten, deren Identität durch die übereinstimmenden Eigenschaften der Salze, Sulfamide und Oxydationsproducte mit denjenigen der synthetisch dargestellten Aethylxylole [1]) bei der Ortho ($\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H_3\overset{4}{C_2H_5}$) und Paraverbindung ($\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C_2H_5}\overset{4}{C}H_3$) festgestellt ist. Aus der Fraction 185—187° gelang es nicht, die sulfonsaurem Salze in so reinem Zustande zu bekommen, um ihre Eigenschaften mit denen des synthetisch dargestellten Aethylmetaxylols $\overset{1}{C}H_3\overset{3}{C}H_3\overset{4}{C_2H_5}$ vergleichen zu können.

---

[1]) Stahl, Diss. Rostock 1889. Geyger, Diss. Rostock 1890.

Jedoch die Isolirung des bei 148° schmelzenden Sulfamids, welches dem des Aethylmetaxylols $\overset{1}{C}H_3\overset{3}{C}H_3\overset{4}{C_2}H_5$ entspricht, sowie eine Constitutionsbestimmung des aus dem Sulfamide erhaltenen Kohlenwasserstoffs lassen auf die Anwesenheit auch des Aethylmetaxylols einen nahezu sicheren Schluss ziehen [1]).

---

368. E. Uhlhorn: Ueber Propylxylole.

[Mittheilung aus dem Rostocker Universitäts-Laboratorium.]

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

Nach Ansicht Fittig's etc. [2]) und Reuter's [3]) ist das bei der Destillation von Chlorzink mit Campher entstehende, bei 188 resp. bei 191° siedende Laurol ein Propylxylol. Da die Propylxylole synthetisch noch nicht dargestellt wurden, so ist aus diesem Grunde wie auch, um die bei der Campher-Destillation auftretenden Laurole mit ersteren vergleichen zu können, diese Arbeit unternommen worden.

I. Propylorthoxylol, $\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H_3\overset{4}{C_3}H_7$, Sdp. 209°, bei — 20° nicht fest werdend, dargestellt aus Monobromorthoxylol und Propylbromid nach der Fittig'schen Synthese.

Propyl-*o*-xylolsulfonsäure, dünne Nadeln.

Propyl-*o*-xylolsulfonsaures Baryum, warzenförmige Krystalldrusen mit $3^1/_2$ Mol. Wasser.

Wasserbestimmung:

0.3101 g lufttrockenes Salz verliert bei 120° = 0.0284 g Wasser.

	Ber. auf $3^1/_2$ Mol.	Gefunden
H_2O	9.4	9.16 pCt.

Baryumbestimmung:

0.2924 g wasserfreies Salz ergaben 0.0994 g $BaCO_3$.

	Ber. für $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	23.2	23.9 pCt.

Propylxylolsulfonsaures Magnesium, blätterige Krystalle + 5 Mol. Wasser.

Propylxylolsulfonsaures Natrium, atlasglänzende Prismen + 1 Mol. Wasser.

---

[1]) Nähere Angaben, Analysen u. s. w. Uhlhorn, Diss. Rostock 1890.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 145, 129.

[3]) Diese Berichte XVI, 627.

Propyl-*o*-xylolsulfamid, Nadeln, Schmp. 123—124°.

Propyl-*o*-xylolsulfanilid, verfilzte Nadeln, Schmp. 213—214°.

Tribrompropyl-*o*-xylol, lange weisse Nadeln, Schmp. 48°.

Die Oxydation des Propyl-*o*-xylols ergab die Paraxylylsäure, $\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H_2\overset{4}{C}OOH$, Schmp. 162°.

II. Propyl-*m*-xylol, $\overset{1}{C}H_3\overset{3}{C}H_3C_3\overset{4}{H}_7$.

Siedepunkt 208—208.5°, bei —20° nicht fest werdend und erhalten durch Behandeln von Monobrom-*m*-xylol mit Propylbromid nach der Fittig'schen Synthese.

Die Sulfonsäure krystallisirt in nadelförmigen Gruppen und liefert ein

Baryumsalz, welches in prachtvollen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirt.

Propyl-*m*-xylolsulfonsaures Natrium, lange, durchsichtige, leicht verwitternde Nadeln mit $4^1/_2$ Mol. Wasser.

Propyl-*m*-xylolsulfonsaures Magnesium, dünne, farblose Blättchen mit 5 Mol. Wasser.

Propyl-*m*-xylolsulfamid, Nadeln, Schmp. 102°.

Propyl-*m*-xylolsulfanilid, Schmp. 180—182°.

Trinitropropyl-*m*-xylol, Nadeln, Schmp. 110°.

Tribrompropyl-*m*-xylol, Nadeln, Schmp. 39°.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs ergab die Xylylsäure, $\overset{1}{C}H_3\overset{3}{C}H_3\overset{4}{C}OOH$, Schmp. 126°.

III. Propyl-*p*-xylol, $\overset{1}{C}H_3C_3\overset{2}{H}_7\overset{4}{C}H_3$,

bei 206—207° siedend, bei —20° nicht fest werdend, erhalten durch Behandeln von Monobromparaxylol mit Propylbromid nach der Fittig-schen Synthese.

Propyl-*p*-xylolsulfonsäure bildet Nadeln.

Propyl-*p*-xylolsulfonsaures Baryum, atlasglänzende Tafeln, ohne Krystallwasser.

Propyl-*p*-xylolsulfonsaures Natrium, leicht löslich in Wasser, bildet atlasglänzende Nadeln und enthält $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Propyl-*p*-xylolsulfamid, dünne Blättchen, Schmp. 124.5°.

Propyl-*p*-xylolsulfanilid, rhombische Krystalle, Schmp. 215 bis 216°.

Trinitropropyl-*p*-xylol, lange Nadeln, Schmp. 85°.

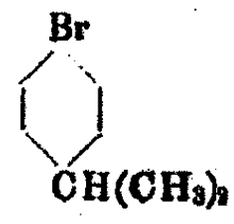
Tribrompropyl-*p*-xylol, derbe Nadeln, Schmp. 49°.

IV. Isopropyl-*m*-xylol.

Es gelingt nicht, die Isopropylgruppe nach der Fittig'schen Synthese in die verschiedenen Xylole einzuführen.

Die Herstellung dieses Kohlenwasserstoffs geschah auf folgende Weise:

Ein nach der Friedel-Crafts'schen Synthese gewonnenes Isopropylbenzol wurde bromirt. Das entstandene Monobromisopropylbenzol hat nach Beobachtungen Jacobsen's[1]) die Constitution:



Nach der Fittig'schen Synthese wurde alsdann für das Bromatom eine Methylgruppe eingeführt und das so erhaltene Paraisocymol mit einem Molekül Brom in der Kälte versetzt. Da es wichtig ist, zu wissen, ob das Bromatom in die 2. oder 3. Stellung tritt, wurde das Monobromparaisocymol mittelst verdünnter Salpetersäure oxydirt; es ergab sich nach Reinigung der entstandenen Säure eine Bromtoluylsäure, die bei 194° schmilzt und demnach die Constitution:

besitzt.

Nunmehr wurde das Bromatom des Monobromparaisocymols nach der Fittig'schen Synthese durch CH_3 ersetzt, und es resultirte der Kohlenwasserstoff

Isopropyl-*m*-xylol, $C\overset{1}{H}_3C\overset{3}{H}_3CH(\overset{4}{C}H_3)_2$,

der bei 194—195° siedet.

Isopropyl-*m*-xylolsulfonsäure, bildet Prismen.

Isopropyl-*m*-xylolsulfonsaures Baryum, äusserst leicht löslich, krystallisirt in spiessigen Nadeln.

Isopropyl-*m*-xylolsulfonsaures Natrium, äusserst dünne, lange Nadeln, besitzt 4 Mol. Wasser.

Isopropyl-*m*-xylolsulfamid, Nadeln, Schmp. 163°.

Isopropyl-*m*-xylolsulfanilid, Nadeln, Schmp. 207°.

Tribromisopropyl-*m*-xylol, Nadeln, Schmp. 261°.

Trinitroisopropyl-*m*-xylol, Nadeln, Schmp. 182°.

V. Symmetrisches Normalpropylxylol[2]),

siedet bei 206—210°, ergiebt bei der Oxydation Mesitylensäure.

[1]) Diese Berichte XII, 430.

[2]) Diese Berichte VIII, 1259.

369. F. Krafft und L. Grosjean: Ueber einige Derivate des Hexadecylenbromids, $C_{16}H_{32}Br_2$.

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bereits im Jahre 1867 wurde das Hexadecylenbromid (Cetenbromid) im Laboratorium von Wurtz durch Chydenius zu mehreren Versuchen benutzt [1]). Derselbe hatte indessen sein Ausgangsmaterial nicht rein zur Verfügung, denn er beschreibt das »Cetenbromid« als »eine gelbliche Flüssigkeit von grösserem specifischen Gewicht als das des Wassers, welche nicht, weder in der Luft noch im leeren Raume, unzersetzt destillirt werden kann«. Nach den Angaben des Einen von uns ist aber dieses Bromid eine aus Weingeist gut krystallisirende, völlig farblose Substanz vom Schmelzpunkt 13.5° [2]). An der weiteren Bemerkung von Chydenius, wonach das Bromid unter keinen Umständen unzersetzt flüchtig sein soll, zu zweifeln lag jedoch kein Grund vor: und so wurde die Beobachtung, dass das Hexadecylenbromid $C_{16}H_{32}Br_2$, entgegen jener Angabe von Chydenius im stark luftverdünnten Raume ohne Zersetzung kocht, unlängst nur durch einen Zufall gemacht. Unter einem Druck von 15 mm ging eine grössere Menge desselben vollständig zwischen 225—227° über. Nach wiederholter Destillation des Präparats gab eine Brombestimmung noch die für die Formel $C_{16}H_{32}Br_2$ verlangten Zahlen (Gefunden 41.9 pCt., berechnet 41.6 pCt. Brom). Diese Wahrnehmung, dass selbst das hochmolekulare Hexadecylenbromid noch destillirbar ist, kann bei Bearbeitung der höheren Glieder der Aethylenreihe von grossem Nutzen werden. Jedenfalls muss man dann immer die Vacuumdestillation anwenden; wird doch beispielsweise angegeben, dass schon Octylenbromid, $C_8H_{16}Br_2$, unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtig ist; selbstverständlich wird aber auch dieses Bromid ebenso wie sein höheres Homologon im luftverdünnten Raume ohne jede Veränderung destilliren.

Reines Hexadecylenbromid, wie es als Ausgangsmaterial zu den nachstehenden Versuchen diente, lässt sich leicht gewinnen, indem man reines Hexadecylen mit Schwefelkohlenstoff verdünnt, durch eine Kältemischung abkühlt und die berechnete Brommenge, gleichfalls durch Schwefelkohlenstoff verdünnt, langsam zufliessen lässt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bleibt das reine Dibromid zurück. Anstatt ganz reinen Kohlenwasserstoff zu benutzen, kann man vortheilhaft auch das aus Wallrath gewonnene und nur durch Rectificiren und die Behandlung mit Alkali (aber nicht durch Auspressen bei

[1]) Compt. rend. 64, 180; Ann. Chem. Pharm. 143, 267.
[2]) Diese Berichte XVII, 1373.

starker Kälte) gereinigte Hexadecylen unter den nämlichen Vorsichtsmaassregeln mit Brom vereinigen und erst das rohe Dibromid durch scharfes Auspressen von den anhaftenden öligen Beimengungen befreien; aus 100 g rohem wurden so 75 g reines Hexadecylenbromid (Schmelzpunkt 13.5°) gewonnen. Bei der Destillation im luftverdünnten Raume gehen die Präparate dann, wie oben angegeben, bis auf einen sehr geringfügigen Rückstand vollständig constant über.

Hexadecylenglycol, $C_{16}H_{32}(OH)_2$.

Um in Anschluss an die klassische Entdeckung der Glycole durch Wurtz auch einen höheres Glycol zu gewinnen, schlug schon Chydenius mit Cetenbromid den nächstliegenden Weg ein, vermochte aber die Schwierigkeiten dieses Unternehmens nicht zu überwinden. Durch Erhitzen seines Cetenbromids mit Silberacetat erhielt er eine halbflüssige Masse, aus welcher beim Schmelzen mit Kalihydrat — offenbar in Folge einer zu weit gehenden Einwirkung — sich unter Wasserstoffentwicklung nur Fettsäuren vom Geruch der unteren Homologen bildeten.

Mit reinem Hexadecylenbromid, freilich aber auch nur mit einem solchen, sind wir bei Wiederholung jener Versuche unter den passenden Bedingungen bald zum Ziele gelangt.

Während Hexadecylenbromid und Silberacetat in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler erhitzt noch nicht auf einander einzuwirken scheinen, vollzieht sich die Wechselwirkung dieser beiden Körper leicht und glatt, wenn man sie mit Eisessig während fünf bis sechs Stunden im Oelbad zum gelinden Sieden der Mischung erhitzt. Es wurden jedesmal 10 Theile Hexadecylenbromid, 11.5 Theile Silberacetat und 25 Theile Eisessig zusammengebracht. Nach beendigter Reaction wurde vom Bromsilber an der Saugpumpe abfiltrirt und der Eisessig im stark luftverdünnten Raume fast vollständig verjagt. Sobald der Rückstand erkaltet ist, gesteht er zu einer krystallinischen Masse von Hexadecylendiacetat, welcher indessen noch ölige Beimengungen anhaften.

Da das Diacetat von den meisten der üblichen Lösungsmittel sehr leicht aufgenommen wird, so wurde es zu seiner Reinigung in der Kälte ausgepresst; auch durch Aufstreichen der Masse auf poröse Platten lässt sich das beigemengte Oel fast vollständig entfernen. Schliesslich wurde die Substanz in wenig Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz in glänzenden Krystallblättchen wieder ausgefällt. Abfiltrirt und im Vacuum getrocknet, sind dieselben farb- und geruchlos; der Schmelzpunkt lag bei 55—56°.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{38}O_4$
C	69.69	70.17 pCt.
H	11.62	11.11 »

Durch zweistündiges Kochen mit alkoholischem Kali (auf 1 Theil Acetat 1.5 Theile Kalihydrat und 15 Theile Alkohol) wird das Hexadecylenbiacetat vollständig verseift. Die resultirende klare Lösung wird in der Kälte in viel Wasser gegossen, wobei das entstandene Glycol sich flockig ausscheidet; man filtrirt es ab, wäscht mit sehr viel Wasser, presst aus und trocknet im Vacuum.

Aus heissem Alkohol oder auch aus tiefsiedendem Ligroïn lässt sich das Hexadecylenglycol leicht umkrystallisiren. Nach einer Krystallisation aus Alkohol schmolz dasselbe bei 72—73°; durch eine weitere Krystallisation aus Ligroïn stieg der Schmelzpunkt auf 75 bis 76° und änderte sich nach nochmaliger Krystallisation aus Ligroïn nicht. Die geschmolzene und wiedererstarrte Masse verflüssigte sich dagegen wiederum bei 72—73° und dieser tiefere Schmelzpunkt trat aufs Neue ein, als das bei 75—76° schmelzende Präparat nochmals aus Alkohol krystallisirt worden war. Erst eine weitere Untersuchung kann diese kleine Anomalie aufklären oder beseitigen.

Die Analyse des Hexadecylenglycols führt zur Zusammensetzung $C_{16}H_{34}O_2$.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{34}O_2$
C	74.27	74.41 pCt.
H	13.32	13.17 »

In kleinen Mengen lässt sich das Hexadecylenglycol im luftverdünnten Raume ohne merkliche Zersetzung destilliren. Unter einem Druck von 9 mm wurde der Siedepunkt bei 210—211°, unter 15 mm bei 220—221° beobachtet; derselbe liegt also unter diesen Pressionen nicht viel höher, als derjenige des gewöhnlichen Aethylenglycols unter normalem Druck (bei 197°). Vergleichshalber sei ferner bemerkt, dass Hexadecylalkohol $C_{16}H_{33}.OH$ nach den Beobachtungen des Einen von uns unter 15 mm bei 189.5° siedet, also nur etwa 31° tiefer wie der correspondirende Glycol, während im Beginn der beiden homologen Reihen die entsprechenden Differenzen zwischen ein- und zweiwerthigem Alkohol viel grösser sind. Das destillirte Glycol, welcher unverändert bei 72—73° schmolz, wurde nochmals der Elementaranalyse unterworfen:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{34}O_2$
C	74.55	74.41 pCt.
H	13.41	13.17 »

Hexadecylendicarbonsäure, $C_{16}H_{32}(CO_2H)_2$.

Wenn sich die beiden Bromatome des Hexadecylenbromids noch durch Carboxylgruppen ersetzen lassen, so kommt man zu einer Dicarbonsäure, welche auch als Tetradecylbernsteinsäure aufgefasst werden darf. Hr. C. Coates hatte diese Aufgabe auf Veranlassung

des einen von uns in Angriff genommen und deren experimentelle Schwierigkeiten verhältnissmässig rasch überwunden; da er indessen seine Versuche bald abbrechen musste, haben wir dieselben weiter geführt.

Zur Darstellung der Säure wurden 18 g Hexadecylenbromid mit 15 g reinem Cyankalium und etwa 25 g Alkohol während 30 Stunden auf 160—190° erhitzt. Das in Aether aufgenommene Product wurde mit Wasser geschüttelt und nach dem Abheben der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen. Alles was unter ca. 15 mm zwischen 230—280° überging, wurde durch 2—3 stündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120—130° verseift. Aus der Lösung der gebildeten Seife in Wasser fiel auf Chlorbaryumzusatz ein Barytsalz aus, welchem die Verunreinigungen anhafteten. Deshalb wurde dasselbe abfiltrirt, getrocknet, ausgepresst und mit Aether behandelt, welcher die Beimengungen aufnahm. Verdünnte Salzsäure zerlegte das Barytsalz beim Erwärmen und hierbei schied sich die in Wasser schwer lösliche Säure aus. 18 g Bromid gaben 3.5 g Säure, welche indessen noch nicht den Eindruck eines reinen Körpers machte und unscharf bei ca. 98° schmolz.

Dieses Präparat wurde, um es zu reinigen, unter vermindertem Druck destillirt, wobei unter 15 mm alles bei 245—248° überging. Das erstarrte Destillat ist völlig farblos, krystallinisch, schmilzt ohne weitere Reinigung gegen 73—74° und besitzt annähernd die Zusammensetzung eines Anhydrids $C_{18}H_{32}O_3$.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{32}O_3$
C	72.39	72.97 pCt.
H	11.11	10.81 »

In verdünntem Ammoniak löst sich das Anhydrid vollständig auf; aus dieser Lösung wurde die neue Säure durch Salzsäure in gelinder Wärme ausgefällt, abfiltrirt, gewaschen und im Vacuum getrocknet. Der Schmelzpunkt lag nunmehr bei 116°; eine Krystallisation aus stark abgekühltem Alkohol erhöhte denselben auf ca. 119°, und eine nochmalige Umkrystallisation auf 121°, wo er sich einzustellen schien. Die Elementaranalyse führte zur Formel $C_{16}H_{30}(CO_2H)_2$.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{34}O_4$
C	68.99	68.79 pCt.
H	11.51	10.83 »

Die Zusammensetzung der neuen Säure wird auch bestätigt durch die Analyse des krystallinischen Silbersalzes.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{32}O_4Ag_2$
Ag	40.80	40.83 pCt.

Die Hexadecylendicarbonsäure $CH_3 . (CH_2)_{13} . CH(CO_2H) . CH_2(CO_2H)$ charakterisirt sich als eine »Tetradecylbernsteinsäure«

auch durch die grosse Leichtigkeit, mit welcher sie 1 Molekül Wasser verliert, um in ihr Anhydrid überzugehen. Zu dieser Umwandlung bedarf es keineswegs der Destillation bei hoher Temperatur; schon nach dem Schmelzen bei 121° liegt der Schmelzpunkt der wiedererstarrten Substanz bei 89° und man hat dann das Anhydrid vor sich. Eine Bestimmung des Gewichtsverlustes ergab nach 3 stündigem Erhitzen auf 130° (im offenen Gefäss, wobei sich schon sehr kleine Mengen der Substanz verflüchtigen) = 6.42 pCt., während dem Austritt von 1 Molekül Wasser eine Gewichtsabnahme von 5.73 pCt. entspricht; das zurückgebliebene Anhydrid schmolz bei 89°.

Wenn auch die hier mitgetheilten Beobachtungen in mehrfacher Hinsicht nur als vorläufige gelten können, so lösen sie doch die Aufgabe, welche wir uns gestellt hatten, indem sie zeigen, dass das Hexadecylenbromid dem Aethylenbromid in jeder Beziehung zur Seite gestellt werden kann.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

370. H. Noerdlinger: Ueber Dekamethylendicarbonsäure, $CO_2H.(CH_2)_{10}.CO_2H$.

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Einige Versuche über Siedepunkte in der Oxalsäure- und Oelsäurereihe[1]) legten den Gedanken zur Synthese des ersten in der Reihe der normalen Dicarbonsäuren fehlenden Gliedes, einer Dekamethylendicarbonsäure, nahe.

Das Verhalten der von F. Krafft[2]) unter den Producten der trockenen Destillation des Ricinusöls aufgefundenen Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ — von den Gliedern der Oelsäurereihe die am leichtesten rein darstellbare Säure — lässt sich sehr gut durch die Formel $CH_2:CH.(CH_2)_8.CO_2H$ wiedergeben. Zu dieser Säure sollte sich nun der Analogie nach Halogenwasserstoff in der Art hinzuaddiren, dass das Halogenatom an das endständige Bromatom tritt, also z. B. der bei 35° schmelzenden Monobromundecylsäure die Formel $CH_2Br.(CH_2)_9.CO_2H$ zukommt. Ersetzt man weiter das Brom durch Cyan und verseift das Cyanid, so hat man eine Dekamethylendicarbonsäure $CO_2H.(CH_2)_{10}.CO_2H$ zu erwarten, welche mit ihren

---

[1]) Diese Berichte XXII, 816.

[2]) Diese Berichte X, 2035.

Eigenschaften in die erste Lücke der Oxalsäurereihe hineinpassen muss, durch ihr Entstehen dann aber zugleich auch einen weiteren Beleg für die obige Formel der Undecylensäure liefern würde. Das Versuchsergebniss entspricht qualitativ diesen Erwartungen vollständig; jedoch war die Ausbeute vorläufig eine wenig befriedigende.

Da die Einwirkung des Cyankaliums auf die schon bekannte Monobromundecylensäure nicht zum Ziele führen würde, stellte ich die der letzteren entsprechenden Ester dar. Bei dieser Gelegenheit sei kurz erwähnt, dass der Undecylensäuremethylester, $C_{11}H_{19}O_2.CH_3$, eine farblose, in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit von quittenähnlichem Geruch ist, die bei 248° (760 mm) siedet und unter verminderten Drucken bei 178.5° (100 mm), 159.5° (50 mm), 131.5° (15 mm), 124° (10 mm) übergeht. Der Undecylensäureäthylester, $C_{11}H_{19}O_2.C_2H_5$, gleicht dem vorigen vollkommen, siedet unter gewöhnlichem Druck bei 259°, unter 100 mm bei 188°, unter 50 mm bei 168.5°, unter 15 mm bei 139° und unter 10 mm bei 131.5°.

Zur Darstellung des Bromundecylsäuremethylesters, $C_{11}H_{20}BrO_2.CH_3$, sättigt man den Undecylensäuremethylester mit Bromwasserstoff, behandelt das Product mit Eiswasser und rectificirt im Vacuum: unter 10 mm siedet die farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit bei 165.5°, unter 15 mm bei 173°. Ganz entsprechend erhält man den Bromundecylsäureäthylester als ein unter 10 mm bei 171—172°, unter 15 mm bei 179° siedendes Liquidum.

Erhitzen des einen oder anderen dieser Ester mit Cyankalium und Alkohol gab ein Cyanundecylsäureester enthaltendes, doch nur zum kleineren Theil aus diesem bestehendes Product; es wurde daher von der Reinigung dieses Zwischenproductes einstweilen abgesehen und das nach der Behandlung mit Cyankalium erhaltene Product zur Gewinnung der neuen Dicarbonsäure ohne Weiteres mit alkoholischem Kali verseift. Aus der Seife wurde durch Salzsäure ein Gemisch unlöslicher Säuren abgeschieden; verhältnissmässig leicht konnte hieraus die Dekamethylendicarbonsäure isolirt werden, indem der unter 10 mm oberhalb 230° siedende Antheil in Ammoniak gelöst, das Barytsalz ausgefällt und nach dem Trocknen zur Beseitigung der Verunreinigungen mit Aether behandelt wurde. Das zurückbleibende Barytsalz wurde hierauf durch Eisessig zerlegt und die heisse Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich die in Wasser sehr schwer lösliche Dicarbonsäure in weissen Flocken vom Schmelzpunkt 116—120° abschied. Zur weiteren Reinigung wurde das Product mit sehr viel Wasser ausgekocht und die in silberglänzenden Blättchen wieder auskrystallisirte Säure (Schmelzpunkt 123—124°) im stark luftverdünnten Raume rectificirt, wobei der Haupttheil unter 11 mm bei 245—248° überging.

Die reine Dekamethylendicarbonsäure schmilzt bei 124.5 bis 125.5° und ist bei 121° wieder zu grossen, durchsichtigen Tafeln erstarrt; sie siedet unter 10 mm Druck bei 245°, unter 15 mm bei 254°. Aus Wasser krystallisirt die Säure in feinen, flachen Nadeln, die (auf dem Filter getrocknet) das Aussehen silberglänzender Schuppen besitzen.

Die Analyse bestätigte die erwartete Formel $C_{12}H_{22}O_4$:

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{22}O_4$
C	62.28	72.73	62.61 pCt.,
H	9.88	9.88	9.56 »

Zur Controle der Zusammensetzung wurde auch das Silbersalz, ein weisses, in Ammoniak lösliches Pulver, dargestellt und verbrannt:

	Gefunden			Ber. für $C_{12}H_{20}O_4Ag_2$
C	32.32	—	—	32.43 pCt.,
H	4.86	—	—	4.50 »
Ag	—	48.51	48.45	48.65 »

In kaltem Wasser ist die Dekamethylendicarbonsäure nur spurenweise und auch in kochendem nur schwer löslich:

100 Theile Wasser von 100° lösen 0.113 Theile Säure,
100 » » » 23° » 0.005 » »

oder: 1 Theil Säure löst sich in 891 Theilen Wasser von 100° und in 22 225 Theilen Wasser von 23°. Die Säure löst sich in heissem Alkohol, Eisessig und Aether.

Im Wasser lösen sich das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz. Das Calciumsalz bildet einen weissen Niederschlag, ebenso das Baryumsalz, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist und sich beim Erwärmen aus dieser Lösung abscheidet. Ebenso sind das Magnesium- und das Zinksalz in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem schwer löslich. Das Nickeloxydulsalz bildet ein hellgrünes Pulver, das Cobaltsalz einen pfirsichblüthefarbigen Niederschlag; das Eisenoxydulsalz ist weiss, färbt sich jedoch an der Luft und beim Erhitzen rasch braun unter Bildung des Oxydsalzes. Das Mangansalz ist wie das Strontiumsalz ein krystallinisches Pulver; das Uransalz fällt in gelblichen Flocken aus, während das Kupfersalz ein dunkelgrünes und das Bleisalz ein weisses Pulver bildet. Das bereits charakterisirte Silbersalz färbt sich am Licht violett, und alle diese Salze sind in heissem Wasser so gut wie unlöslich, während sie sich in kaltem Wasser spurenweise lösen. Dagegen erzeugt Sublimatlösung in der Hitze wie in der Kälte in der Lösung der Alkalisalze nur eine schwach opalisirende Färbung.

Die synthetische Dekamethylendicarbonsäure nimmt also mit ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften genau diejenige Stelle ein, welche ihr durch den Vergleich mit den bekannten niederen Homo-

logen der Reihe angewiesen wird; von besonderem Interesse ist neben den Siedepunkten der Schmelzpunkt. Während erstere für die verschiedenen Drucke ähnliche Differenzen zeigen, wie früher in Gemeinschaft mit F. Krafft [1]) für die anderen Glieder der Reihe constatirt wurde, wird durch letzteren ein neuer Beleg für die eigenthümliche Periodicität der Schmelztemperaturen in dieser Reihe erbracht:

Normale Säuren	Schmelzpunkt	Siedepunkte	
		10 mm Druck	15 mm Druck
Oxalsäure, $C_2H_2O_4$	186—187° [2])	—	—
Malonsäure, $C_3H_4O_4$	133—134°	—	—
Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$ . . .	181—182°	—	184—185° [3])
Glutarsäure, $C_5H_8O_4$	97.5°	196—197° [3])	Anhydridbildung
Adipinsäure, $C_6H_{10}O_4$ . . .	149—149.5°	205.5°	216.5°
Pimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$ . . .	103°	212°	223°
Korksäure, $C_8H_{14}O_4$	141°	219.5°	230°
Azelaïnsäure, $C_9H_{16}O_4$ . . .	107—108°	225.5°	237°
Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$ . . .	133°	232°	243.5°
Brassylsäure, $C_{11}H_{20}O_4$ . . .	108.5° [4])	—	—
Dekamethylendicarbonsäure, $C_{12}H_{22}O_4$	124.5—125.5°	245°	254°

Auch die von F. Krafft [5]) angenommene Formel der Undecylensäure wird durch diese Synthese einer normalen Dicarbonsäure vollkommen bestätigt.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 816.
[2]) Staub u. Smith, diese Berichte XVII, 1742.
[3]) Sublimation.
[4]) Hausknecht, Ann. de Chem. 148, 45.
[5]) Diese Berichte XIX, 2224.

371. F. Krafft: Zur Kenntniss des Myristinaldehyds. II.

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die unter Anwendung eines Repräsentanten der von mir zuerst dargestellten hochmolecularen Aldehyde einer früheren Mittheilung [1]) zufolge leicht zu bewerkstelligende Pyridinsynthese liess als gewiss erscheinen, dass eine Anzahl von mehr oder minder wichtigen Reactionen auch noch ganz oben in der Aldehydreihe sich werde durchführen lassen. Andererseits musste man aber erwarten, dass sowohl die Bedingungen bei der Ausführung solcher typischer Umwandlungen, wie auch die Eigenschaften der entstehenden Producte sich in den einzelnen Fällen nicht unwesentlich von dem, was man für die unteren Homologen kennt, unterscheiden würden. Somit boten weitere Versuche mit dem Myristin- oder Tetradecylaldehyd immer noch Interesse, und sind einige solche, die hier kurz mitgetheilt werden sollen, auf meine Veranlassung von Hrn. G. Pressprich angestellt worden.

Die wesentlichste bisherige Verwendung der höheren Aldehyde beruhte auf ihrer Reducirbarkeit durch Zinkstaub und Eisessig zu normalprimären Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$, welche auf diese Weise auch aus unreinen Aldehyden gewonnen werden können, da die sich bildenden Essigester leicht zu isoliren sind. Der Tetradecylaldehyd lässt sich indessen auch direct durch metallisches Natrium in alkoholischer Lösung reduciren, weil er von alkoholischem Natron nicht leicht angegriffen wird. Zu einer Lösung von 1 Theil Aldehyd in 15 Theilen Aethylalkohol wurden 1.2 Theile Natrium langsam zugefügt, hierauf der Aethylalkohol abdestillirt und der entstandene Tetradecylalkohol durch Wasserzusatz abgeschieden und durch Rectification im luftverdünnten Raume, scharfes Auspressen und Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist gereinigt. Das Präparat schmolz bei 38° und siedete unter 14 mm bei 165—166°, in Uebereinstimmung mit den früher für den normalprimären Tetradecylalkohol gemachten Angaben; auch die Analyse bestätigte die Reinheit der Substanz.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{27}.CH_2.OH$
C	78.64	78.50 pCt.
H	14.02	14.02 »

Zur Darstellung der Natriumbisulfitverbindung $C_{13}H_{27}.CH(OH)(SO_3Na)$ mischt man den Tetradecylaldehyd mit überschüssiger, kalt gesättigter und im Wasserbad auf 55° (zur Schmelzung des Aldehyds) vorgewärmter Natriumbisulfitlösung und unterstützt die Vereinigung durch anhaltendes mehrstündiges Schütteln, zweckmässig in gut verstopften Flaschen. Man verdünnt hierauf mit Wasser,

[1]) Diese Berichte XXII, 1757.

wäscht den Rückstand aus, verdrängt das Wasser durch Alkohol und preest ab. Die krystallinische Masse wird hierauf mit Aether angerührt, in welchem sich die Beimengungen lösen. Die zurückbleibenden glänzenden Krystallblättchen bilden, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, die reine, farb- und geruchlose Natriumbisulfitverbindung des Tetradecylaldehyds. Beim Erwärmen über 130° zersetzt sich die Substanz langsam ohne eigentliche Schmelzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{27}.CH(OH)(SO_3Na$
Na	7.42	7.29 pCt.

Wie die Natrium-, lässt sich auch die Kaliumbisulfitverbindung des Tetradecylaldehyds unter den gleichen Vorsichtsmaassregeln rein darstellen; ihre Eigenschaften sind denen der ersteren Verbindung durchaus ähnlich.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{27}.CH(OH)(SO_3K)$
K	11.90	11.72 pCt.

Sehr leicht bildet sich das Tetradecylaldoxim, $C_{13}H_{27}.CH(NOH)$, wenn man 4 Theile Aldehyd in 40 Theilen Alkohol löst und 2 Theile Hydroxylaminchlorhydrat nebst 1.5 Theilen Natriumcarbonat zufügt; die Reaction beginnt schon bei niedriger Temperatur und ist beim Erwärmen rasch vollendet. Nach dem Abfiltriren und Einengen der alkoholischen Lösung krystallisirt bei guter Abkühlung das Aldoxim fast vollständig aus; man wäscht dasselbe mit kaltem Wasser und krystallisirt nochmals aus Alkohol um. Das Tetradecylaldoxim bildet silberglänzende Blättchen von schwach pfeffermünzartigem Geruch, die bei 82° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{27}.CH(NOH)$
C	74.06	73.97 pCt.
H	12.88	12.80 »
N	6.40	6.17 »

Durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung, welche durch Essigsäurezusatz sauer gehalten werden muss, lässt sich das Tetradecylaldoxim leicht zu Tetradecylamin, $C_{14}H_{29}.NH_2$, reduciren. Man verjagt den Alkohol nach dem Hinzufügen von Salzsäure und Kochsalzlösung, worauf das Tetradecylaminchlorhydrat, $C_{14}H_{29}.NH_2.HCl$, beim Erkalten vollständig ausfällt. Es wird im Vacuum getrocknet und aus Aether umkrystallisirt; hierin löst es sich leicht beim Erwärmen und scheidet sich bei der Abkühlung in prächtig silberglänzenden Blättern wieder aus. Das aus seiner alkoholischen Lösung mit Platinchlorid ausgefällte Doppelsalz wurde analysirt.

	Gefunden	Ber. für $(C_{14}H_{29}.NH_2.HCl)_2PtCl_4$
Pt	23.04	23.17 pCt.

So leicht sich auch das Tetradecylamin in kleinen Mengen auf diesem Wege gewinnen lässt, ist derselbe doch durch die Kostbarkeit des Materials zur Darstellung der Base kaum geeignet. Im Anschluss an die unlängst mitgetheilte[1]) Reduction des Palmitonitrils, $C_{16}H_{31}N$, zu Hexadecylamin, $C_{16}H_{33}.NH_2$, ist das Tetradecylamin deshalb auch noch aus Myristonitril, $C_{14}H_{27}N$, in etwas grösserer Menge bereitet worden. Man kann es hieraus sehr leicht gewinnen, wenn man die Lösung des Myristonitrils im zehnfachen Gewichte Alkohol mit 3 Theilen Natrium versetzt, welches anfangs in dünnen Scheiben, später beim Nachlassen der Reaction in etwas grösseren Stücken eingetragen wird. Die Mischung erwärmt sich von selbst; nöthigenfalls erhitzt man im Oelbad bis zum Verschwinden des Natriums. Man giesst noch warm in Wasser, säuert mit Salzsäure an, dampft unter Kochsalzzusatz stark ein und krystallisirt das nach dem Erkalten als feste Krystallmasse ausgeschiedene Salz wie oben aus Aether um.

Das Tetradecylaminchlorhydrat ist in kaltem Aether schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich, und zersetzt sich langsam beim Erhitzen auf höhere Temperatur.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{29}.NH_2.HCl$
C	67.19	67.36 pCt.
H	13.24	12.84 «
N	5.66	5.61 «
Cl	14.20	14.19 «

Das wie bei der obigen Darstellung des Tetradecylamins aus Tetradecylaldoxim dargestellte Platindoppelsalz enthielt 23.49 pCt. Platin (berechnet 23.27 pCt.).

Aus dem Chlorhydrat einer oder der anderen Herkunft lässt sich die freie Aminbase am besten durch Erwärmen mit starker Kalilauge (1 : 2 Wasser) in Freiheit setzen. Beim Erkalten erstarrt das aufschwimmende Amin zu einer grosskrystallinischen Masse, die man in Aether aufnehmen und einmal im Vacuum rectificiren kann. Unter 15 mm geht das Tetradecylamin bei 162° über; es schmilzt bei 37°; an kohlensäurehaltiger Luft ist es indessen rasch veränderlich, unter bedeutender Erhöhung des Schmelzpunktes.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{29}.NH_2$
C	78.51	78.87 pCt.
H	14.57	14.54 «
N	6.62	6.59 «

Bei dieser Gelegenheit will ich noch kurz beifügen, dass das Dodecylamin, $C_{12}H_{25}.NH_2$, welches bereits vor einigen Jahren von E. Lutz[2]) aus Tridecyldodecylharnstoff als eine bei 25° schmelzende

[1]) Diese Berichte XXII, 811.
[2]) Diese Berichte XIX, 1440.

Substanz erhalten wurde, von Hrn. A. Moye auf meine Veranlassung aus dem leicht zugänglichen Lauronitril durch Reduction mit Natrium unschwer in sehr reinem Zustande gewonnen werden konnte. Das Dodecylamin bildet so eine vollkommen farb- und geruchlose, perlmutterglänzende Krystallmasse, die bei 27—28° schmilzt und unter 15 mm constant bei 134—135° übergeht.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{25}.NH_2$
C	77.64	77.84 pCt.
H	14.98	14.59 «
N	7.66	7.57 «

Mit seinen Eigenschaften schaltet sich das Tetradecylamin genau zwischen dieses Dodecylamin und das Hexadecylamin ein:

Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter 15 mm
Dodecylamin, $C_{12}H_{25}.NH_2$	27 — 28°	134 — 135°
Tetradecylamin, $C_{14}H_{29}.NH_2$	37°	162°
Hexadecylamin, $C_{16}H_{33}.NH_2$	45 — 46°	187°

Nachdem mit Hülfe des Tetradecylaldehyds, der früheren Mittheilung zufolge, ein höheres Pyridinhomologon, das Tridecyllutidin, $C_5NH_2(CH_3)_2(C_{13}H_{27})$, erreicht werden konnte, schien die Ausführung der bekannten Chinolinsynthese mit Hülfe von Anilin und Brenztraubensäure auch bei Anwendung dieses hoch molecularen Aldehyds von vornherein fast gesichert:

$$C_{13}H_{27}.COH + CH_3.CO.CO_2H + C_6H_5.NH_2$$
$$= C_6H_4 \begin{cases} N=C-C_{13}H_{27} \\ \quad\quad | \\ C=CH \\ | \\ CO_2H \end{cases} + 2H_2O + H_2.$$

Zur Darstellung von α-Tridecylchinolin wurden je 10 g Tetradecylaldehyd in 30 g Alkohol gelöst, 4.2 g Brenztraubensäure zugefügt, die Mischung im Wasserbade unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und aus einem Tropftrichter 4.4 g mit Alkohol verdünntes Anilin langsam zugefügt. Das Erhitzen der Mischung wurde schliesslich noch mehrere Stunden fortgesetzt, der Alkohol abdestillirt und die Reactionsmasse in Eiswasser eingetragen, wobei sie zu einer halbfesten Masse gesteht. Dieselbe enthält Tridecylchinolincarbonsäure; es ergab sich jedoch nach einigen Versuchen als das bequemste, das Reactionsproduct ohne Reindarstellung dieses Zwischenkörpers zur Abspaltung des Kohlendioxyds im Vacuum zu destilliren. Aus dem Rohdestillat lässt sich durch Fractioniren das α-Tridecylchinolin, welches unter

10 mm bei ca. 246° siedet, annähernd isoliren und durch das Chlorhydrat hindurch reinigen, indem man letzteres zur Entfernung der Verunreinigungen mit sehr gut abgekühltem Aether behandelt, das bleibende weisse Pulver auspresst und durch concentrirte Kalilauge zersetzt. Das nunmehr vollständig bei der obigen Temperatur überdestillirende α-Tridecylchinolin schmolz nach nochmaligem scharfen Auspressen zwischen Papier bei 31 — 32° und bildet eine weisse, grossblätterige Krystallmasse, unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Die Analyse bestätigte die Reinheit des Körpers.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6N . C_{13}H_{27}$
C	84.88	84.85 pCt.
H	10.81	10.63 «
N	4.65	4.52 «

Das Platindoppelsalz bildet gelbe, mattglänzende Blättchen von der Formel $(C_9H_6N . C_{13}H_{27} . HCl)_2PtCl_4$; gefunden wurden in demselben 18.94 und 18.93 pCt. Platin, während sich 18.88 pCt. Platin berechnen. Die Ausbeute an Tridecylchinolin bleibt stark unter dem Gewichte des angewandten Tetradecylaldehyds, indem ein Theil desselben durch den bei der Condensation nach obiger Gleichung austretenden Wasserstoff zu Tetradecylalkohol reducirt wird, welch' letzteren man leicht aus den Reactionsproducten isoliren kann. Die für Ausführung der Condensation oben angegebenen Mengenverhältnisse dürften hiernach zweckmässiger Weise entsprechend abzuändern sein.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

372. F. Krafft: Ueber die drei Dinaphtylsulfide $(C_{10}H_7)_2S$ und Dinaphtylsulfone $(C_{10}H_7)_2SO_2$.

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich früher mitgetheilter Versuche [1]) über die beiden Thionaphtole oder Naphtylsulfhydrate $C_{10}H_7 . SH$ wurden durch trockene Destillation von deren Bleisalzen zwei Dinaphtylsulfide, das $\alpha\alpha$-$(C_{10}H_7)_2S$ (Schmp. 110°) und das $\beta\beta$-$(C_{10}H_7)_2S$ (Schmp. 151°), zum ersten Male nach einfachem Verfahren und in reinem Zustande dargestellt [2]).

---

[1]) F. Krafft und R. Schönherr, diese Berichte XXII, 821.

[2]) Vergl. hierzu Armstrong, diese Berichte VII, 407.

Von den Sulfonen des Naphtalins, auf welche zuerst Berzelius 1837 hinwies, kennt man durch die Untersuchungen der HHrn. Stenhouse und Groves[1]) gleichfalls zwei, das $\beta\beta$-Dinaphtylsulfon (Schmp. 177°) und das sogenannte α-Dinaphtylsulfon (Schmp. 123°).

Die Isolirung der beiden Sulfone nach der gegebenen Vorschrift gelingt besonders leicht für das schwerer lösliche $\beta\beta$-Dinaphtylsulfon (Schmp. 177°), welches beim Erhitzen von 3 Theilen Schwefelsäure mit 8 Theilen Naphtalin auf 180—200° in vorwiegender Menge gebildet wird. Das Verfahren lässt sich, wie ich mich überzeugte, noch wesentlich dadurch beschleunigen, dass man das Naphtalin nicht durch die sehr zeitraubende Destillation mit Wasserdampf verjagt. In wenigen Minuten erreicht man dasselbe Ziel weit vollkommener, wenn man den durch Mischen des Reactionsproductes mit 4 Theilen kochenden Wassers erhaltenen und aus den beiden Sulfonen nebst Naphtalin bestehenden festen Kuchen in geräumigen, starkwandigen Retorten schmilzt und unter einem Druck von 12—15 mm im Oelbad auf zuletzt etwa 200° erhitzt; das Naphtalin destillirt dann rasch und vollständig in die gekühlte Vorlage ab.

Vielleicht lassen sich die Sulfone unter Anwendung dieses Reinigungsverfahrens auch aus den Rückständen der Fabrication von naphtalinsulfosaurem Kalk, auf welche Herr A. W. v. Hofmann[2]) hinwies, nicht allzu schwer isoliren.

Das bei circa 177° schmelzende Dinaphtylsulfon $(C_{10}H_7)_2SO_2$ wurde von Cleve[3]) mit Hülfe von Phosphorpentachlorid in β-Naphtalinsulfochlorid $C_{10}H_7 . SO_2Cl$ und β-Chlornaphtalin gespalten und so als $\beta\beta$-Verbindung charakterisirt. — Für das isomere bei 123° schmelzende sogenannte α-Dinaphtylsulfon bleibt damit noch die Auswahl zwischen der $\alpha\alpha$- und $\alpha\beta$-Stellung des Schwefels in den zwei Naphtalinmolekülen übrig. Gegen die Identität dieses Sulfons mit dem theoretisch möglichen $\alpha\alpha$-Sulfon spricht die Wahrnehmung, dass bei dem Verfahren von Stenhouse und Groves die Sulfonbildung erst oberhalb 180° unter reichlichem Abdestilliren von Wasser beginnt. Bei dieser Temperatur ist aber bekanntlich die nur bei tieferen Wärmegraden existenzfähige α-Naptalinsulfosäure bereits in die β-Modification umgewandelt, welche man auch nach Vollendung der Reaction beim Eingiessen der Masse in wenig Wasser fast völlig rein erhält. Als Ausdruck der Sulfonbildung bei 180° muss man daher die Gleichung setzen:

$$\beta\text{-}C_{10}H_7 . SO_2 . OH + C_{10}H_8 = (\beta\text{-}C_{10}H_7) . SO_2 . C_{10}H_7 + H_2O.$$

[1]) Diese Berichte IX, 683.
[2]) Diese Berichte XVII, 1921.
[3]) Bull. soc. chim. [2], 25, 256.

Die β-Naphtalinsulfosäure kann sich dieser Gleichung entsprechend mit einem weiteren Naphtalinmolekül entweder so condensiren, dass dem letzteren ein β-Wasserstoffatom, oder aber ein α-Wasserstoffatom entzogen wird. Der erstere Fall tritt für das bei 177° schmelzende $\beta\beta$-Dinaphtylsulfon nachgewiesenermaassen ein; somit ist die zweite Möglichkeit für das bei 123° schmelzende Sulfon als wahrscheinlich anzunehmen und dieses als $\beta\alpha$- oder $\alpha\beta$-Dinaphtylsulfon anzusprechen. Der Versuch hat diese Schlussfolgerung bestätigt.

Der nächstliegende Weg zur genaueren Formulirung der Dinaphtylsulfone wird durch die Beobachtung von Stenhouse angedeutet, wonach sich Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$ bei Behandlung mit Oxydationsmitteln in Phenylsulfon $(C_6H_5)_2SO_2$ umwandeln lässt. Stenhouse und Groves haben in der That diesen Weg selbst betreten, indem sie das von Armstrong ihnen zur Verfügung gestellte, noch nicht ganz reine und bei circa 100° schmelzende α-Dinaphtylsulfid mit Chrommischung zu oxydiren versuchten: eine Oxydation trat auch ein, aber das harzartige Product widerstand allen Bemühungen, aus ihm einen krystallinischen Körper zu erhalten.

Wie jedoch die nachstehenden Angaben zeigen, lassen sich das $\alpha\alpha$-Dinaphtylsulfid (Schmp. 110°) und das $\beta\beta$-Dinaphtylsulfid (Schmp. 151°) durch Oxydation in die correspondirenden Sulfone überführen; $\alpha\alpha$-Dinaphtylsulfon, bisher noch nicht bekannt, schmilzt bei 187°; $\beta\beta$-Dinaphtylsulfon, aus dem $\beta\beta$-Dinaphtylsulfid dargestellt, ist wie zu erwarten war mit dem bei 177° schmelzenden Dinaphtylsulfon aus Naphtalin identisch. Das noch fehlende $\alpha\beta$-Dinaphtylsulfid, $\alpha\beta$-$(C_{10}H_7)_2S$, kann man leicht, wie ich fand, durch Erhitzen von β-$(C_{10}H_7 . S)_2Pb$ mit α-Bromnaphtalin als einen gut krystallisirenden, bei 60—61° schmelzenden Körper gewinnen. Bei der Oxydation geht das $\alpha\beta$-Sulfid in ein bei 123° schmelzendes $\alpha\beta$-Sulfon über, welches mit dem sogenannten α-Dinaphtylsulfon (Schmp. 123°) aus Naphtalin übereinstimmt. Die drei Sulfide und Sulfone des Naphtalins, wie sie sich nach den herrschenden Ansichten erwarten lassen, sind somit nunmehr bekannt und auch hinreichend zugänglich, um ein genaueres Studium lohnend erscheinen zu lassen.

Oxydation des $\beta\beta$-Dinaphtylsulfids zu $\beta\beta$-Dinaphtylsulfon, $(C_{10}H_7)_2S$.

Das von Krafft und Schönherr (l. c.) zum ersten Male beschriebene $\beta\beta$-Dinaphtylsulfid (Schmp. 151°) lässt sich durch Oxydation leicht ins zugehörige Sulfon umwandeln, wenn man in Eisessiglösung arbeitet und einen Ueberschuss von Chromsäuremischung zur Anwendung bringt. Allerdings beträgt das Gewicht des erhaltenen Sulfons dann nur einen Bruchtheil von demjenigen des Ausgangsmaterials, indem je nach Umständen ein Theil desselben zerstört

wird. 1 Theil Dinaphtylsulfid wurde in 200 Theilen Eisessig gelöst und zu der erhitzten Flüssigkeit eine Mischung von 3 Theilen Kaliumbichromat in 20 Theilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Wasser) und 50 Theilen Eisessig allmählich zugefügt. Die Lösung, vom Chromalaun abfiltrirt, wurde durch Eindampfen im Oelbad stark eingeengt und das harzige Oxydationsproduct ausgefällt. Wurde dasselbe in alkoholischer Lösung mit Thierkohle einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt, so schied sich aus der filtrirten Lösung beim Erkalten das $\beta\beta$-Dinaphtylsulfon in blendend weissen, langen wolligen Nadeln vom Schmp. 177° aus.

	Gefunden		Ber. für $(C_{10}H_7)_2SO_2$
C	75.54	75.37	75.47 pCt.
H	4.82	4.56	4.40 »

Der directe Vergleich dieses Sulfons mit dem aus Naphtalin und Schwefelsäure gewonnenen $\beta\beta$-Dinaphtylsulfon (Schmp. 177°) zeigte die völlige Uebereinstimmung der Eigenschaften beider Präparate.

Oxydation des $\alpha\alpha$-Dinaphtylsulfids zu $\alpha\alpha$-Dinaphtylsulfoxyd, $(C_{10}H_7)_2SO$ und $\alpha\alpha$-Dinaphtylsulfon, $(C_{10}H_7)_2SO_2$.

Weit lebhafter wie auf das $\beta\beta$-Dinaphtylsulfid wirkt Chrommischung auf $\alpha\alpha$-Dinaphtylsulfid in Eisessig ein. Es genügt, die Lösungen etwa auf Blutwärme zu bringen, zusammenzugiessen und kurze Zeit auf dem Wasserbade stehen zu lassen, um nach Abscheidung beträchtlicher Mengen von Chromalaun eine Mischung zu erhalten, die bei weiterem Erhitzen keine Veränderung mehr erleidet. Je nachdem geringere oder grössere Mengen von Chrommischung zur Verwendung gelangen, erhält man so das Sulfoxyd oder das Sulfon. Die Bildung des letzteren beginnt erst, nachdem alles Sulfid in das intermediäre Sulfoxyd umgewandelt ist.

Zur Darstellung des $\alpha\alpha$-Dinaphtylsulfoxyds wurden 3 Theile $\alpha\alpha$-Dinaphtylsulfid in 250 Theilen Eisessig gelöst, in der Kälte mit 3 Theilen Kaliumbichromat in 20 Theilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Wasser) und 100 Theilen Eisessig versetzt und eine Viertelstunde schwach erwärmt. Die grüne Lösung wurde von dem ausgeschiedenen Chromalaun abgesaugt, und nach Beifügung von etwas Alkohol zur Zerstörung der etwa noch vorhandenen Chromsäure, stark eingedampft. Aus dem concentrirten Destillationsrückstand fiel auf Wasserzusatz eine braunrothe, theilweise krystallinische Fällung aus. Dieselbe konnte durch Erhitzen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung entfärbt werden und wurde hierauf noch wiederholt umkrystallisirt. Man gewinnt so vollkommen weisse, derbe Krystalle, deren Schmelzpunkt sich nach zweimaligem Umkrystallisiren auf 164.5° einstellt, um sich dann nicht mehr zu verändern.

Der Körper wurde Anfangs für das gesuchte Sulfon gehalten; die Analyse zeigte jedoch sofort, dass hier ein $\alpha\alpha$-Dinaphtylsulfoxyd vorlag.

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_7)_2SO$
C	79.52	79.40 pCt.
H	4.51	4.60 »

Ein Sulfoxyd der Naphtalinreihe ist bereits von Ekstrand[1]) beschrieben worden. Durch Erwärmen von »Naphtylendinaphtylsulfoxyd« mit Eisessig und Kaliumbichromat erhielt er dasselbe in schwach röthlichen, nach seiner Angabe noch etwas verunreinigten Prismen, deren Schmelzpunkt »gegen 162° (uncorr.)« lag; möglicherweise ist dieses Sulfoxyd, über dessen Constitution Ekstrand nichts Genaueres ermitteln konnte, mit dem $\alpha\alpha$-Dinaphtylsulfoxyd identisch. — Ganz neuerdings wurde von Süllwald[2]) ein bei 166° schmelzendes, nur mit Mühe gereinigtes Oxydationsproduct des $\alpha\alpha$-Dinaphtylsulfids beschrieben und als Sulfon angesprochen; das Ergebniss der Schwefelbestimmung, des einzigen analytischen Belegs, mit 10.34 pCt. Schwefel stimmt jedoch fast noch besser mit der für das Dinaphtylsulfoxyd geforderten Zahl: 10.59 pCt. Schwefel, überein als mit derjenigen für Dinaphtylsulfon: 10.06 pCt. Schwefel; wahrscheinlich hat Süllwald gleichfalls das Sulfoxyd in Händen gehabt.

Zur Darstellung des $\alpha\alpha$-Dinaphtylsulfons wurde eine Lösung von 5 g $\alpha\alpha$-Dinaphtylsulfid in 500 g Eisessig mit einer Auflösung von 15 g Kaliumbichromat in 75 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Wasser) und 100 g Eisessig versetzt. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der ausgeschiedene Chromalaun beseitigt und die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestillirt.

Die auf Zusatz von Wasser nunmehr erhaltene Fällung wurde mit Thierkohle in alkoholischer Lösung entfärbt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Das $\alpha\alpha$-Dinaphtylsulfon schmolz bei 187°.

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_7)_2SO_2$
C	75.33	75.47 pCt.
H	4.51	4.40 »

$\alpha\beta$-Dinaphtylsulfid, $(C_{10}H_7)_2S$ und Oxydation desselben zu $\alpha\beta$-Dinaphtylsulfon, $(C_{10}H_7)_2SO_2$.

Zur Darstellung dieses Sulfids wurde das Bleisalz des β-Naphtylsulfhydrats, $(\beta\text{-}C_{10}H_7.S)_2Pb$, mit etwas mehr als der äquivalenten Menge α-Monobromnaphtalin innig gemengt und das Gemisch in Röhren gefüllt, im Luftbad zunächst 2—3 Stunden auf 200—220° und

[1]) Diese Berichte XVII, 2601.

[2]) Journ. für prakt. Chem. (N. F.) 41, 216 ff. (1890).

dann während einer gleichen Zeitdauer auf circa 240° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Schwefelkohlenstoff extrahirt und der Auszug im stark luftverdünnten Raume destillirt. Nach der Beseitigung des Vorlaufs, namentlich des kleinen Ueberschusses von Bromnaphtalin, stieg das Thermometer rasch und bei hoher Temperatur ging das Sulfid über, welches nach zwei- bis dreimaligem Rectificiren unter 15 mm bei 290 — 291° destillirte und beim Stehen allmählich ganz zu einer harten, krystallinischen Masse erstarrte. Aus Weingeist, der es etwas leichter löst, als seine beiden Isomeren, krystallisirt das Sulfid in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 60 — 61°. Die Kohlenwasserstoffbestimmung bestätigte die erwartete Zusammensetzung des Sulfids, das seiner Bildungsweise nach das noch fehlende $\alpha\beta$-Dinaphtylsulfid ist.

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_7)_2S$
C	83.37	83.91 pCt.
H	5.38	4.89 »

Die Untersuchung dieses Sulfids beschränkte sich vorläufig auf die Ueberführung in das zugehörige $\alpha\beta$-Dinaphtylsulfon. Die Oxydation des $\alpha\beta$-Sulfids wurde in denselben Verhältnissen vermittelst Chrommischung ausgeführt, wie beim $\alpha\alpha$-Sulfid, nur wurde etwas länger und stärker erwärmt. Das getrocknete Oxydationsproduct wurde zuerst mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, nach dem Verdunsten des letzteren aus Aether und schliesslich aus wenig Alkohol umkrystallisirt. In Bezug auf seine relativ leichte Löslichkeit und sein Aussehen stimmte das $\alpha\beta$-Dinaphtylsulfon vollständig mit dem sogenannten α-Sulfon aus Naphtalin und Schwefelsäure überein; wie dieses schmolz es, langsam auf seine Schmelztemperatur erhitzt, genau bei 122.5 bis 123°. Die in allen diesen Fällen charakteristische Verbrennung führte auch hier zur erwarteten Formel.

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_7)_2SO_2$
C	75.56	75.47 pCt.
H	4.71	4.40 »

Schliesslich mag noch kurz erwähnt werden, dass unter sehr geringen Drucken auch das $\beta\beta$-Dinaphtylsulfon noch unzersetzt flüchtig ist — ein Umstand, den man zu seiner Reinigung benutzen kann. In der Vorlage erstarrt es zu harten Krystallkrusten, welche beim Zerbrechen oder Zerstossen im halbdunkeln Raume die merkwürdige Erscheinung des »Trennungslichtes« in auffallend starkem Grade zeigen.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. W. Hentschel in dankenswerthester Weise unterstützt worden.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

373. L. Grosjean: Ueber α-Dithionaphtol, $C_{10}H_6(SH)_2$.

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die näheren Angaben, welche unlängst von F. Krafft und R. Schönherr[1]) über die Reduction der Naphtalinsulfochloride zu Thionaphtolen (oder »Naphtylsulfhydraten«) gemacht worden sind, veranlassten mich, auch die Darstellung eines Dithionaphtols oder Naphtylendisulfhydrats auf demselben Wege zu versuchen. Nach einigen Vorproben bin ich bei dem folgenden Verfahren stehen geblieben, das leicht zum Ziele führte, obwohl die Ausbeute vorläufig noch sehr zu wünschen übrig liess. Man behandelt 10 Theile α-naphtalindisulfosaures Natron mit 14 Theilen Phosphorpentachlorid; die Reaction tritt schon in der Kälte ein und wird zuletzt durch Erwärmen im Oelbade unterstützt. Nach dem Erkalten trägt man das gesammte Reactionsproduct in eine Mischung von 35 Theilen Zinkstaub und 210 Theilen verdünnter Schwefelsäure (1 : 2.5 Wasser) ein, indem man für mässige Abkühlung Sorge trägt; hierauf wird der Ballon, in welchem man die Reduction ausführt, langsam stärker und zuletzt während einiger Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Sobald der Zinkstaub grossentheils gelöst ist, lässt man abkühlen, filtrirt, wäscht den Rückstand aus und trocknet ihn im Vacuum. Hierauf wird er zerrieben und in einem Soxhlet'schen Apparat mit Aether extrahirt.

Nach dem Verdunsten des Aethers erhält man einen grosskrystallinischen, kaum gelblich gefärbten Rückstand, dessen Geruch an Thionaphtol erinnert. Am besten gelingt die Reinigung des α-Dithionaphtols durch Rectification im luftverdünnten Raume: unter 15 mm liegt der Siedepunkt bei 210°. Das Destillat, welches krystallinisch und schon nahezu farblos ist, löst sich in siedendem Alkohol auf und schiesst daraus beim Erkalten in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen wieder an. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Präparats lag bei 180—181° und änderte sich beim weiteren Umkrystallisiren nicht mehr. In kaltem Alkohol löst es sich nur sehr wenig, ebenso in Aether, Ligroïn und Toluol. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen intensiv gelben Niederschlag, der jedoch bei Gegenwart von Salzsäure nicht eintritt.

Bei der Analyse des Körpers fand ich mit der Theorie hinlänglich übereinstimmende Zahlen; der Schwefelgehalt (33.33 pCt.) wird mit Salpetersäure jedoch leicht etwas zu niedrig gefunden.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 821.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6(SH)_2$
C	62.47	62.50 pCt.
H	4.65	4.16 »

Das Benzoylderivat des Dithionaphtols bildet sich beim Erwärmen von 3 Theilen desselben mit 5 Theilen Benzoylchlorid auf etwa 160°; zuletzt bringt man das Oelbad auf ca. 200°. Das feste Reactionsproduct wird in viel siedendem Alkohol aufgelöst, und daraus beim Erkalten in seidenglänzenden Krystallen erhalten. Den Schmelzpunkt fand ich bei 152—153°.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6(S.C_7H_5O)_2$
C	71.37	72.00 pCt.
H	4.55	4.00 »

Das Acetylderivat, $C_{10}H_6(S.C_2H_3O)_2$, bildet sich, wenn man einen Theil Dithionaphtol mit drei Theilen Acetylchlorid etwa zwei Stunden auf 80—120° erhitzt. Man giesst den erkalteten Röhreninhalt in Eiswasser, filtrirt, wäscht und trocknet das völlig weisse Product. Das Umkrystallisiren wird auch hier wiederum zweckmässigerweise mit siedendem Alkohol ausgeführt. Man erhält so schöne farblose Krystalle, die gegen 110° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6(S.C_2H_3O)_2$
C	60.85	60.86 pCt.
H	4.85	4.34 »

Das α-Dithionaphtol, welches im festen Zustande durchaus luftbeständig ist, wird besonders in alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft mit grosser Schnelligkeit oxydirt, indem sich ein weisser Niederschlag ausscheidet; derselbe bildet ein weisses Pulver, welches noch nicht bei 220° schmilzt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. In Anilin löst derselbe sich jedoch beim Erwärmen auf, und kann dann durch verdünnte Salzsäure wieder abgeschieden werden.

Einige mit rohem β-Naphtalindisulfochlorid (Schmp. 226°) ausgeführte vorläufige Reductionsversuche zeigten eine ausserordentliche Beständigkeit dieses Chlorids gegenüber verschiedenen Reductionsmitteln; was vermuthlich die Folge seines hohen Schmelzpunktes ist.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

374. O. Doebner: Ueber die Bildung von Traubensäure durch Oxydation ungesättigter Säuren.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

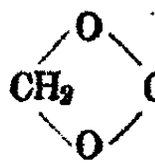
(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem[1]) habe ich eine Methode der Darstellung von $\alpha\gamma$-Dicarbonsäuren der Chinolinreihe aus α-Cinnamenylchinolin-γ-carbonsäuren durch Oxydation mittelst Permanganats beschrieben, welche auf der Ueberführung der Cinnamenylgruppe $C_6H_5CH{=}CH{-}$ in Carboxyl unter Abspaltung von Benzoësäure beruht.

Die Beobachtung, dass diese Reaction mit überraschender Leichtigkeit und nahezu quantitativ bei niederer Temperatur sich vollzieht, lud dazu ein, auch andere Säuren, welche die Cinnamenylgruppe enthalten, in dieser Richtung zu prüfen. Als geeignetes Versuchsobject bot sich zunächst die von Perkin aus Zimmtaldehyd und Essigsäure dargestellte

Cinnamenylacrylsäure, $C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}COOH$

und ferner die von letzterer sehr wahrscheinlich derivirende

Piperinsäure,  $C_6H_3.CH{=}CH{-}CH{=}CH.COOH$

dar. Aus beiden Säuren konnte bei analogem Verlauf der Reaction durch Spaltung der Cinnamenylgruppe eine ungesättigte zweibasische Säure $COOH{-}CH{=}CH{-}COOH$ — Fumarsäure oder Maleïnsäure — entstehen. Da indess nach den Untersuchungen von Kekulé und Anschütz[2]) die Fumarsäure durch Permanganat in Traubensäure, die Maleïnsäure in inactive Weinsäure übergeführt wird, so konnte auch eine dieser Säuren als Oxydationsproduct erwartet werden. Die Frage, welche der beiden isomeren Säuren entstehen würde, verlieh den Versuchen noch ein besonderes Interesse.

Ueber die Oxydation der Cinnamenylacrylsäure liegen bisher keine Beobachtungen vor, dagegen ist die Piperinsäure von Fittig und Mielck[3]) im Laufe ihrer eingehenden Untersuchung jener Säure der Oxydation mittelst Permanganats in neutraler Lösung unterworfen worden, und es wurden von den genannten Forschern als Oxydationsproducte Piperonal und Piperonylsäure neben Kohlensäure und Oxalsäure erhalten. Es war mithin nicht nur eine Spaltung der Cinn-

---

[1]) Diese Berichte XXII, 3006; XXIII, 1228.

[2]) Kekulé und Anschütz, diese Berichte XIII, 2150; XIV, 713; vergl. Tanatar, diese Berichte XII, 2293; XIII, 1383.

[3]) Fittig und Mielck, Ann. Chem. Pharm. 152, 46.

amenylgruppe in dem vorher angedeuteten Sinne, sondern gleichzeitig auch eine Trennung der übrigen Kette von 4 Kohlenstoffatomen zu Kohlensäure und Oxalsäure eingetreten.

Die Oxydation der Cinnamenylacrylsäure durch Permanganat in schwach alkalischer Lösung wurde zunächst bei gewöhnlicher Temperatur von etwa 15° ausgeführt und verlief analog wie diejenige der Piperinsäure: es bildete sich Benzaldehyd und Benzoësäure neben Oxalsäure und Kohlensäure, dagegen konnte keines der erwarteten intermediären Oxydationsproducte nachgewiesen werden. Die weiteren Versuche zeigten indess alsbald, dass es ohne Schwierigkeit gelingt, die Oxydation in der gewünschten Weise partiell durchzuführen, d. h. die Spaltung auf die eine Doppelbindung: RCH= =CH—CH=CH . COOH zu beschränken, ohne den Zusammenhang der Kette der übrigen Kohlenstoffatome zu lösen, wenn man bei einer Temperatur von 0° bis höchstens 4° in sehr verdünnter Lösung operirt. Und zwar wurde sowohl aus Cinnamenylacrylsäure neben Benzaldehyd und Benzoësäure, als aus Piperinsäure neben Piperonal und Piperonylsäure als complementäres Spaltungsproduct Traubensäure erhalten, wie es die folgenden Gleichungen zum Ausdruck bringen:

I. $C_6H_5CH = CH - CH = CH - COOH + H_2O + O_4$
(Cinnamenylacrylsäure)

$= C_6H_5CHO + COOH . CHOH . CHOH . COOH,$

II. $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3CH = CH - CH = CH . COOH + H_2O + O_4$
(Piperinsäure)

$= CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 . CHO + COOH . CHOH . CHOH . COOH$

Es muss dahingestellt bleiben, ob zunächst Fumarsäure sich bildet, welche dann weiter in Traubensäure übergeht, oder ob sofort unter Lösung der Doppelbindung und Anlagerung von Wasser die Hydroxylirung des Complexes $= CH - CH = CH - COOH$ erfolgt. Jedenfalls konnte Fumarsäure nicht nachgewiesen werden. Die Ausbeute an Traubensäure ist eine relativ geringe, da in Folge weitergehender Oxydation stets Oxalsäure und Kohlensäure sich gleichzeitig bilden.

Die Oxydation wurde in der nachfolgend beschriebenen Weise ausgeführt.

I. Traubensäure aus Cinnamenylacrylsäure.

Die Cinnamenylacrylsäure wurde nach dem Verfahren von Perkin[1]) durch etwa 8stündiges Erhitzen von Zimmtaldehyd, Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt.

10 g Cinnamenylacrylsäure (Schmelzpunkt 165°) werden in der zur Neutralisation erforderlichen Menge verdünnter Kalilauge gelöst, die bis auf 2 L mit Wasser verdünnte Lösung auf 2—3° C. abgekühlt. Zu dieser Lösung wird eine ebenfalls auf 2—3° C. gekühlte Lösung von 18 g Kaliumpermanganat in 2 L Wasser allmählich — etwa innerhalb einer halben Stunde — zugesetzt. Die Lösung, in welcher alsbald der Geruch nach Benzaldehyd auftritt, wird nach etwa dreistündigem Stehen vom Mangansuperoxyd durch Filtriren getrennt und auf etwa $^1/_4$ L eingedampft. Dieselbe wird mit Salzsäure angesäuert, wobei Kohlensäure reichlich sich entwickelt, die abgeschiedene Benzoësäure abfiltrirt, das Filtrat mit Chlorcalcium und Ammoniak versetzt. Es scheidet sich ein Gemisch von oxalsaurem und traubensaurem Calcium aus. Zur Trennung der beiden Salze wird der abfiltrirte Niederschlag in Salzsäure gelöst, die auf $^1/_2$ L verdünnte Lösung zum Sieden erhitzt, mit heissem Ammoniak übersättigt, dann sogleich mit heisser Essigsäure angesäuert und rasch filtrirt[2]). Das oxalsaure Calcium bleibt auf dem Filter, aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das traubensaure Calcium in gut ausgebildeten Krystallen vollkommen rein aus. Geringe Mengen des traubensauren Calciums, welche dem oxalsauren Calcium noch beigemischt sind, werden durch nochmaliges Lösen des letzteren und gleiche Behandlung getrennt.

Das in der beschriebenen Weise gewonnene Calciumsalz bildet nadelförmige, prismatische Krystalle und stimmt mit dem traubensaurem Calcium in der Krystallform überein. Es enthält wie dieses 4 Moleküle Krystallwasser. Das Calciumsalz der inactiven Weinsäure krystallisirt mit 3 Mol. Wasser.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0.2538 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 160° 0.0690 g Wasser und ergaben 0.0558 g Calciumoxyd,

II. 0.2594 g des lufttrockenen Salzes ergaben 0.0570 g Calciumoxyd.

Für traubensaures Calcium berechnen sich folgende Werthe:

	Berechnet für $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	
$4H_2O$	27.69	27.18	—	pCt.
Ca	15.38	15.76	15.69	»

[1]) Perkin, Journ. chem. soc. 1877, 1, 403; Jahresbericht für Chemie 1877, 791.

[2]) Vergl. Anschütz, Lieb. Ann. Bd. 226, S. 198.

Ein Theil des Calciumsalzes wurde durch Kochen mit Natriumcarbonat in das Natriumsalz, die Lösung des letzteren mittelst Bleiacetat in das schwer lösliche Bleisalz verwandelt. Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff isolirte Säure zeigte alle Eigenschaften der Traubensäure: den Schmelzpunkt von 200—202°, Fällbarkeit aus wässeriger Lösung durch Chlorcalcium und Calciumsulfat. Die Rechtsweinsäure schmilzt bekanntlich bei 135°, die inactive Weinsäure bei 139°.

II. Traubensäure aus Piperinsäure.

Die Oxydation der Piperinsäure wurde unter genau denselben Versuchsbedingungen, wie diejenige der Cinnamenylacrylsäure ausgeführt. Auf je 10 g Piperinsäure, in Kalilauge gelöst, gelangten 20 g Kaliumpermanganat zur Anwendung; beide Substanzen wurden in je 2 Liter Wasser gelöst und bei etwa 3° C. die Oxydation vorgenommen. Als Producte der Oxydation traten Piperonal und Piperonylsäure, Traubensäure, Kohlensäure und Oxalsäure auf. Die Traubensäure wurde nebst der Oxalsäure in der vorher beschriebenen Weise als Calciumsalz gefällt und beide Salze nach dem mitgetheilten Verfahren getrennt. Aus 30 g Piperinsäure wurden etwa 5 g traubensaures Calcium, 4 g oxalsaures Calcium gewonnen.

Die Analyse des traubensauren Calciums ergab folgende Zahlen:

0.3072 g des lufttrockenen Salzes gaben bei 170° 0.0854 g Wasser ab und hinterliessen 0.0674 g Calciumoxyd.

	Berechnet für $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$	Gefunden
$4H_2O$	27.69	27.76 pCt.
Ca	15.38	15.67 »

Ein Theil des Calciumsalzes wurde in das Bleisalz übergeführt, letzteres durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung der Säure wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisirt. Die Säure erwies sich nach Krystallform, Schmelzpunkt und sonstigem Verhalten zweiffellos als Traubensäure. Da eine hinreichende Menge der Säure zu Gebote stand, wurde die Analyse ausgeführt, um namentlich den Krystallwassergehalt festzustellen. Die Traubensäure krystallisirt bekanntlich — ebenso wie die inactive Weinsäure — mit einem Molekül Krystallwasser und unterscheidet sich hierdurch von der wasserfrei krystallisirenden Rechtsweinsäure.

Die Wasserbestimmung ergab 1 Mol. Krystallwasser.

0.3834 g der lufttrockenen Säure verloren bei 100° 0.0428 g Wasser.

	Ber. für $C_4H_6O_6 + H_2O$	Gefunden
H_2O	10.71	11.16 pCt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure ergab folgendes Resultat:

0.2374 g gaben 0.2782 g Kohlensäure und 0.0844 g Wasser.

	Ber. für $C_4H_6O_5$	Gefunden
C	32.00	31.96 pCt.
H	4.00	3.95 »

Die Spaltung der Piperinsäure in Piperonal und Traubensäure liefert eine weitere Bestätigung der Structurformel

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3CH:CH.CH:CH.COOH,$$

welche Fittig und Mielck[1]) als die wahrscheinlichste aufstellten.

III. Traubensäure aus Sorbinsäure.

Es war von Interesse, die Methode der partiellen Spaltung zur Feststellung der Constitution einer anderen Säure anzuwenden, deren Structur noch nicht erwiesen ist. Meine Aufmerksamkeit richtete sich zunächst auf die von A. W. Hofmann[2]) aus dem Vogelbeersaft isolirte Sorbinsäure, $C_6H_8O_2$, welche nach den Untersuchungen von Fittig und Barringer[3]), sowie Kachel und Fittig[4]) mit der Piperinsäure in ihrem chemischen Verhalten vielfache Aehnlichkeit besitzt. Die stufenweise Zerlegung durch Kaliumpermanganat liess bestimmtere Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Structur der Sorbinsäure erwarten.

Die Oxydation wurde unter den vorher mitgetheilten Bedingungen des Versuches mit 10 g Sorbinsäure und 37 g Kaliumpermanganat in schwach alkalischer, stark verdünnter Lösung bei 3° C. ausgeführt. Es ergaben sich als Oxydationsproducte ausser Acetaldehyd, durch den Geruch erkennbar, Kohlensäure, Oxalsäure und ebenfalls Traubensäure. Die beiden letzteren Säuren wurden wie bei den früheren Versuchen als Calciumsalze abgeschieden und in der gleichen Weise getrennt.

Die Analyse des Calciumsalzes der Traubensäure aus Sorbinsäure lieferte die berechneten Werthe:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 172, S. 166. Die andere Formel

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3CH:C:CH.CH_2COOH$$

(vergl. Fittig, Grundriss der organ. Chemie, II. Aufl. S. 780) vermag die Bildung von Traubensäure kaum zu erklären. Eine Säure von dieser Structur würde wohl Piperonal, Kohlensäure und Malonsäure liefern.

[2]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 110, 133.

[3]) Fittig und Barringer, Ann. Chem. Pharm. Bd. 161, S. 307.

[4]) Kachel und Fittig, ibid. Bd. 168, S. 276; vergl. ibid. Bd. 200, 42

0.2106 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 170—180° 0.0576 g Wasser und hinterliessen 0.0468 g Calciumoxyd.

Ber. für $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$		Gefunden
$4H_2O$	27.69	27.35 pCt.
Ca	15.38	15.87 »

Die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure zeigte ebenfalls den Schmelzpunkt der Traubensäure.

Die Bildung von Traubensäure aus Sorbinsäure lässt sich mit den bisher für die letztere aufgestellten Structurformeln [1]) nicht vereinbaren, findet dagegen eine ungezwungene Erklärung in der Formel

$$CH_3 . CH = CH . CH = CH . COOH,$$

welche gleichzeitig der Analogie mit der Cinnamenylacrylsäure und Piperinsäure Rechnung trägt.

Sehr wahrscheinlich erfolgt die Spaltung der Sorbinsäure im Sinne der Gleichung:

$$CH_3 . CH : CH . CH : CH . COOH + H_2O + O_4 = CH_3CHO + COOH . CHOH . CHOH . COOH.$$

Mit der Fortsetzung der Versuche zur Begründung dieser Auffassung bin ich beschäftigt.

---

375. O. Doebner: Ueber symmetrische Alkylisophtalsäuren.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 17. Juli.)

Unter den Reactionen, welche Uebergänge aus der aliphatischen in die aromatische Reihe vermitteln, ist die von Finckh [2]) aufgefundene Bildung der Uvitinsäure $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\(COOH)_2\end{cases}$; durch Erhitzen von Brenztraubensäure mit Barytwasser noch wenig aufgeklärt, obwohl dieselbe Gegenstand mehrfacher Untersuchungen, namentlich von Böttinger [3]),

---

[1]) Fittig und Barringer, Ann. Chem. Pharm. Bd. 161, S. 321. Menschutkin, diese Berichte XIII, 163.

[2]) Finckh, Ann. Chem. Pharm. 122, 184; 138, 73; 164, 135.

[3]) Böttinger, Ann. Chem. Pharm. 172, 239; 188, 293; 208, 122.

gewesen ist. Die symmetrische Structur der Uvitinsäure ist durch ihre Oxydation zu Trimesinsäure [1]) und ihre Bildung aus Mesitylen [2]) festgestellt, indess ist es nicht gelungen, Zwischenproducte der Reaction zu fixiren, welche geeignet wären, den Bildungsprocess der Säure klarzulegen. Unter den Nebenproducten der Uvitinsäure ist es namentlich die Oxalsäure, welche in erheblicher Menge auftritt, und deren Bildung für die Erforschung der Reaction von besonderer Wichtigkeit ist.

Nachdem ich durch die Synthese der α-Alkylcinchoninsäuren [3]) aus Aldehyden, Brenztraubensäure und Anilin nachgewiesen hatte, dass die Bildung der Aniluvitoninsäure (α-Methylcinchoninsäure) aus Brenztraubensäure und Anilin auf einer Spaltung der Brenztraubensäure in Acetaldehyd und Kohlensäure beruht, drängte sich der Gedanke auf, dass auch bei anderen Condensationen der Brenztraubensäure, insbesondere derjenigen zu Uvitinsäure die Spaltung derselben zu Kohlensäure und Acetaldehyd eine Rolle spiele. Es ist mir gelungen, den Beweis hierfür in ähnlicher Weise wie in dem erwähnten Falle auf synthetischen Wege zu erbringen. Durch Einwirkung von Barytwasser auf eine Mischung von Brenztraubensäure mit einem beliebigen Aldehyd RCHO lässt sich nämlich die Synthese der ganzen Reihe der der Uvitinsäure homologen, symmetrischen Alkylisophtalsäuren $C_6H_3\begin{cases}R\\(COOH)_2\end{cases}$ ausführen. Als constantes Nebenproduct tritt auch hier stets Oxalsäure in erheblicher Menge auf.

Ich behalte mir vor, über diese Reaction und ihre Producte demnächst ausführlicher zu berichten, und erlaube mir hier nur einen kurzen Ueberblick über die seitherigen Resultate zu geben.

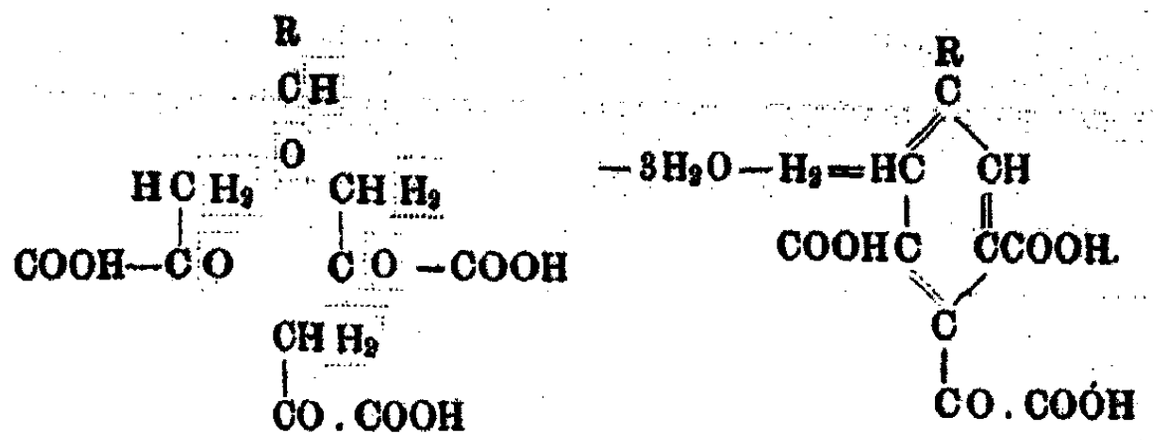
Die Reaction vollzieht sich, wenn man die hauptsächlichsten Endproducte derselben in Betracht zieht, allgemein im Sinne der Gleichung:

$$RCHO + 3\,CH_3CO.COOH + H_2O = C_6H_3\begin{cases}R\\(COOH)_2\end{cases} + \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} + 3\,H_2O + H_2.$$

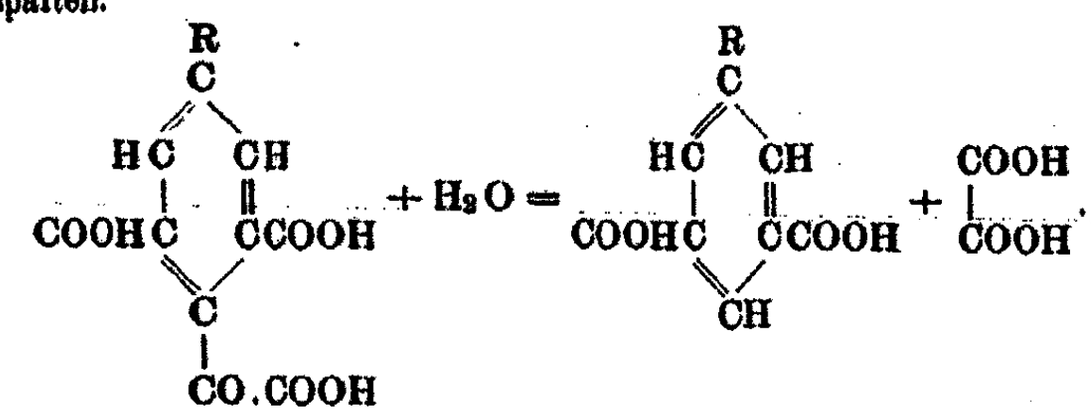
Der Aufbau der Alkylisophtalsäuren geht wahrscheinlich in zwei Stadien vor sich, deren erstes durch folgendes Schema ausgedrückt werden dürfte:

---

[1]) Baeyer, Zeitschr. für Chem. 1868, 119.
[2]) Fittig und Furtenbach, Ann. Chem. Pharm. 147, 295.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 242, 265; diese Berichte XX, 273.



Dieses hypothetische Zwischenproduct [1]) dürfte sich unter der Einwirkung des Barytwassers sodann in Oxalsäure und Alkylisophtalsäure spalten.



Die symmetrische Structur der Säuren wurde bei der Isobutylisophtalsäure (aus Valeraldehyd und Brenztraubensäure) durch die Ueberführung in Trimesinsäure direct nachgewiesen.

Die Darstellung der Alkylisophtalsäuren wird in folgender Weise ausgeführt. Als Beispiel sei die Darstellung der Aethylisophtalsäure beschrieben.

Aethylisophtalsäure, $C_6H_3\begin{cases}C_2H_5\\(COOH)_2\end{cases}$.

120 g krystallisirtes Baryumhydroxyd werden in einem geräumigen Kolben — da beim Erhitzen starkes Schäumen eintritt — mit einer Mischung von 50 g Brenztraubensäure (3 Moleküle) und etwa 16 g Propylaldehyd (1 Molekül mit geringem Ueberschuss) versetzt, das Gemisch 8 Stunden am Rückflusskühler auf dem Gasofen im Sieden erhalten. Sehr bald tritt unter heftigem Schäumen die Abscheidung von oxalsaurem und kohlensaurem Baryum ein. Das Product wird heiss filtrirt, der unlösliche Theil mit Wasser noch wiederholt ausgekocht. Derselbe enthält ausser den erwähnten Salzen noch geringe Mengen syrupöser Producte. Im Filtrat befindet sich das Baryumsalz der Aethylisophtalsäure. Die durch Eindampfen concentrirte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, die abgeschiedene Säure

[1]) Vergl. Böttinger, Ann. Chem. Pharm. 172, 262.

wiederholt mit Wasser ausgekocht, wobei Verunreinigungen in Lösung gehen, sodann aus verdünntem Alkohol (ca. 50 procentig) umkrystallisirt. Die Ausbeute ist eine ziemlich geringe: etwa 5 g reiner Säure; die Menge des oxalsauren Baryums nach Entfernung des Baryumcarbonats mittelst verdünnter Essigsäure belief sich auf 12 g.

Die Aethylisophtalsäure zeigt, ebenso wie die homologen Säuren, in ihren Eigenschaften und denen ihrer Salze grosse Aehnlichkeit mit der Uvitinsäure.

Sie krystallisirt in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 263 bis 264°, sublimirt bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung, ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, unlöslich in Petroleumäther. Die Alkalisalze, sowie das Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalz sind in Wasser leicht löslich. Schwer löslich sind das Blei-, Kupfer und Silbersalz, sowie die Salze der übrigen Schwermetalle. Durch Erhitzen ihres Calciumsalzes findet Spaltung der Säure in Kohlensäure und den Kohlenwasserstoff — Aethylbenzol — statt.

Die Analyse der Säure gab die der Formel $C_{10}H_{10}O_4$ entsprechenden Zahlen:

0.2208 g gaben 0.4978 g Kohlensäure und 0.1052 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$	Gefunden
C	61.85	61.47 pCt.
H	5.15	5.29 »

Die Isopropylisophtalsäure, $C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\\(COOH)_2\end{cases}$, in gleicher Weise aus Brenztraubensäure und Isobutylaldehyd dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 275—276°. Die Löslichkeitsverhältnisse und die sonstigen Eigenschaften sind ganz analog denen der vorhergehenden Säure. Die Ausbeute ist eine bessere.

0.2082 g gaben 0.4823 g Kohlensäure und 0.1110 g Wasser.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_4$	Gefunden
C	63.46	63.18 pCt.
H	5.77	5.92 »

Die Isobutylisophtalsäure, $C_6H_3\begin{cases}C_4H_9\\(COOH)_2\end{cases}$, aus Brenztraubensäure und Isovaleraldehyd gewonnen, krystallisirt in glänzenden, farblosen Blättern vom Schmelzpunkt 260°.

0.1852 g gaben 0.4388 g Kohlensäure und 0.1065 g Wasser.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$	Gefunden
C	64.86	64.62 pCt.
H	6.30	6.39 »

Um die Constitution der Alkylisophtalsäuren festzustellen wurden $1\frac{1}{2}$ g der Isobutylisophtalsäure mit einer Mischung von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure nach Fittig's Methode 4 Stunden am Rückflusskühler oxydirt, das Product mit Aether ausgezogen. Die nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Säure wurde mit heissem Wasser ausgezogen, wobei eine geringe Menge der unveränderten Säure zurückblieb.

Die in Lösung gegangene Säure zeigte alle Eigenschaften der Trimesinsäure $C_6H_3(COOH)_3$. Sie wurde in das Ammoniaksalz übergeführt, die heisse Lösung des letzteren mit Chlorbaryum versetzt. Es schied sich genau entsprechend den Angaben von Fittig und Furtenbach [1]) das charakteristische Baryumsalz der Trimesinsäure nach wenigen Minuten in langen, seideglänzenden Nadeln ab. Die Analyse gab die berechneten Werthe.

Es ist hierdurch die symmetrische Structur der Isobutylisophtalsäure und damit jedenfalls auch die der anderen Alkylisophtalsäuren erwiesen.

Die Phenylisophtalsäure, $C_6H_3\begin{cases}C_6H_5\\(COOH)_2\end{cases}$, wird aus Benzaldehyd und Brenztraubensäure gewonnen. In Folge der geringeren Löslichkeit ihres Baryumsalzes wird ein Theil dieser Säure aus dem in heissem Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher die Baryumsalze der Oxalsäure und Kohlensäure enthält, gewonnen.

Die Säure wird durch Auskochen mit Petroleumäther und nachheriges Umkrystallisiren aus heissem Eisessig, in welchem sie in der Kälte sehr schwer löslich ist, rein erhalten.

Die Analyse der Phenylisophtalsäure gab folgende Zahlen:

0.2833 g gaben 0.7172 g Kohlensäure und 0.1054 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_4$	Gefunden
C	69.42	69.18 pCt.
H	4.13	4.13 »

Die Säure schmilzt erst über 310°. Durch Erhitzen ihres Calciumsalzes wird sie glatt in Kohlensäure und Diphenyl $\begin{matrix}C_6H_5\\|\\C_6H_5\end{matrix}$ zerlegt, welches durch seinen Schmelzpunkt (70°) und seine sonstigen Eigenschaften identificirt wurde.

Bei der Ausführung der vorstehend mitgetheilten Versuche, mit deren Fortsetzung ich beschäftigt bin, habe ich mich der sehr dankenswerthen Unterstützung des Hrn. Dr. A. Förster zu erfreuen gehabt.

[1]) Fittig und Furtenbach, Ann. Chem. Pharm. 147, 295.

376. F. Krafft und G. Koenig: Ueber eine neue Reihe von Tricyaniden. II.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Die nachfolgenden Beobachtungen sollen zur Ergänzung des über die neue Reihe der normalen Tricyanide $(C_6H_5)_2C_3N_3(C_nH_{2n+1})$ bereits Mitgetheilten[1]) dienen. Von allgemeinem Interesse sind namentlich die für diese homologe Reihe zu Tage tretenden Schmelzpunkteregelmässigkeiten, welche insbesondere den für die Fettsäuren schon bekannten zur Seite gestellt werden können.

Oxydation des Methyldiphenyltricyanids.

Das Methyldiphenyltricyanid lässt sich auch ohne Benutzung der Vacuumdestillation rein darstellen, indem man das Reactionsproduct aus Benzonitril, Acetylchlorid und Chloraluminium wie angegeben mit Eiswasser behandelt und den nicht löslichen Theil zur Entfernung des beigemengten Benzonitrils der Destillation mit Wasserdampf unterwirft. Den nach dem Erkalten völlig erstarrten Rückstand verreibt man zur Entfernung der Benzoësäure mit verdünnter Natronlauge, wäscht das zurückbleibende Tricyanid mit Wasser, trocknet es und krystallisirt einmal aus siedendem Alkohol um. Das Präparat hat sofort den richtigen Schmelzpunkt (110°) und Siedepunkt (227° unter 15 mm).

Da bekanntlich auf Polycyanide (Ferrocyankalium u. s. w.) Säuren leicht spaltend einwirken und dieses auch in der vorliegenden Reihe, wie bereits mitgetheilt wurde, der Fall ist, wurde die Oxydation des Methyldiphenyltricyanids in alkalischer Lösung ausgeführt. Zu einer Lösung von 18 g Kaliumpermanganat und 18 g Kalihydrat in 900 g Wasser fügten wir 9 g fein gepulvertes $(C_6H_5)_2C_3N_3(CH_3)$ hinzu.

Die Mischung wurde im Oelbade, dessen Benutzung sich zur Vermeidung des sehr unbequemen Stossens empfiehlt, unter Rückfluss 12—15 Stunden zu gelindem Sieden erhitzt; nach einiger Zeit scheiden sich beträchtliche Mengen von Mangansuperoxyd aus und das anfänglich aufschwimmende Tricyanid geht in Lösung. Schliesslich wird das noch übrig gebliebene Kaliumpermanganat durch einige Tropfen Weingeist zerstört, die wasserhelle Lösung noch heiss vom Mangansuperoxyd abfiltrirt und letzteres mit etwa 1 L Wasser ausgekocht.

Lässt man das Filtrat mehrere Stunden in der Kälte stehen, dann scheidet sich das bei der Oxydation gebildete in Wasser sehr schwer lösliche Kaliumsalz der neuen Carbonsäure theilweise in sehr langen, feinen und glasglänzenden Nadeln aus. Bei 100° getrocknet, schmilzt dasselbe noch nicht bei 240°.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 803.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5)_2.C_3N_3.CO_2K$
K	12.15	12.38 pCt.

Zur Gewinnung der freien Diphenyltricyancarbonsäure wurde die vom Braunstein abfiltrirte wässrige Lösung nach dem Erkalten, aber bevor das Kalisalz sich hatte ausscheiden können, mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt. Die in Wasser fast unlösliche Säure scheidet sich hierbei als höchst voluminöser Niederschlag aus, den man abfiltrirt, auswäscht, zwischen Fliesspapier abpresst und trocknet. Man erhält so ein kreideähnliches Pulver, welches in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und sich am besten aus verdünntem Weingeist umkrystallisiren lässt. Die Diphenyltricyancarbonsäure bildet dann glänzende feine Prismen, welche unter Zersetzung (Abspaltung von Kohlensäure) bei ca. 192° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5)_2.C_3N_3.CO_2H$
C	69.41	69.31 pCt.
H	4.38	3.97 »
N	14.93	15.21 »

Diphenyltricyanwasserstoff, $(C_6H_5)_2.C_3N_3.H$.

Erwärmt man die Diphenyltricyancarbonsäure bis auf etwa 192°, so schmilzt sie unter Kohlensäureabspaltung und geht in Diphenyltricyanwasserstoff über. Man führt die Operation in einem Siedekolben aus und reinigt das Product durch einmalige Destillation im stark verdünnten Raume. Der Diphenyltricyanwasserstoff siedet unter 9 mm bei 205°, unter 15 mm bei ca. 215° und erstarrt in der Vorlage zu einer farblosen krystallinischen Masse. Nach einer Krystallisation aus Weingeist, worin er sich ziemlich leicht löst, schmolz der Körper bei 75°.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5)_2.C_3N_3.H$
C	77.15	77.25 pCt.
H	5.25	4.72 »
N	18.03	18.03 »

Der Diphenyltricyanwasserstoff ist als das Anfangsglied der homologen Tricyanidreihe zu betrachten, sobald man in deren Formel $(C_6H_5)_2.C_3N_3.(C_nH_{2n+1})$ für $n = 0$ setzt. Um ein deutliches Bild von den bereits in der ersten Mittheilung (l. c. S. 808) betonten, in dieser Reihe stattfindenden Schmelzpunktsregelmässigkeiten zu erhalten, sind noch einige weitere Glieder durch die leicht ausführbare Synthese, mit Hülfe der gleichfalls bisher noch nicht bekannten Chloride der Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, Nonylsäure, $C_9H_{18}O_2$, und Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, dargestellt worden.

Normalheptyldiphenyltricyanid, $(C_6H_5)_2 . C_3N_3 . C_7H_{15}$.

Nähere Angaben über das Caprylchlorid, $C_7H_{15} . COCl$, liegen bis jetzt nicht vor; dasselbe wird leicht gewonnen, indem man die Caprylsäure aus einem Tropftrichter langsam zu der berechneten Menge auf 0° abgekühlten Chlorphosphors zufliessen lässt. Von dem gleichzeitig entstandenen Phosphoroxychlorid trennt man das Caprylchlorid durch vorsichtiges Fractioniren im luftverdünnten Raume: der Siedepunkt des neuen Chlorids liegt unter 15 mm bei 83°. Wie die Verbrennung zeigt, kann die Substanz so völlig frei von Beimengungen erhalten werden.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}OCl$
C	59.1	59.11 pCt.
H	9.25	9.23 »

Um wie in den früheren Fällen ein Tricyanid darzustellen, wurden 16.8 g Caprylchlorid mit 21 g Benzonitril und 10.5 g Aluminiumchlorid in der Kälte gemischt und die Mischung im Wasserbade allmählich stärker erwärmt, bis das Entweichen von Salzsäure nachliess. Die breiige Reactionsmasse wurde nach dem Erkalten unter Umrühren in Eiswasser gegossen, gewaschen, in Aether aufgenommen und nach dem Verjagen des letzteren der Vacuumdestillation unterworfen. Nach zweimaliger Rectification wurde das unter 15 mm bei ca. 275° übergehende Heptyldiphenyltricyanid innerhalb 5—6° aufgefangen und bildete so eine noch durch Oel verunreinigte, nur äusserst langsam erstarrende Substanz. Zur völligen Reinigung wurde dieselbe in der erforderlichen Menge schwach erwärmten Alkohols gelöst und die Lösung durch eine Kältemischung abgekühlt. Man erhält den Körper so in glänzenden Blättchen, die bei 28° schmelzen und unter 15 mm bei 274—275° destilliren.

	Gefunden	Ber. für $C_{29}H_{35}N_3$
N	12.72	12.69 pCt.

Normaloctyldiphenyltricyanid, $(C_6H_5)_2 . C_3N_3 . C_8H_{17}$.

Das Nonylchlorid, $C_8H_{17} . COCl$, wurde aus Nonylsäure, die durch Schmelzen von Undecylensäure mit Kalihydrat gewonnen war, vermittelst Phosphorpentachlorid unter den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln dargestellt und durch Vacuumdestillation gereinigt. Da sein Siedepunkt schon bedeutend von demjenigen des mitgebildeten Phosphoroxychlorids abweicht, ist seine Reinigung noch leichter als diejenige des Caprylchlorids. Das Nonylchlorid bildet ein völlig farbloses, durch die Feuchtigkeit der Luft sich langsam zersetzendes Liquidum, welches unter 15 mm vollkommen unverändert bei 98° übergeht.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{17}OCl$
C	61.35	61.23 pCt.
H	10.05	9.64 »

Für die Condensation wurden 23 g Nonylchlorid mit 23 g Benzonitril und 11.5 g Aluminiumchlorid in der Kälte gemischt und hierauf langsam stärker erwärmt. Die Reinigung des gebildeten Tricyanids geschah durch wiederholte Rectification unter möglichst geringem Druck und durch Umkrystallisiren aus sehr gut gekühltem Alkohol. Das Octyldiphenyltricyanid gleicht in jeder Beziehung seinen Homologen; der Schmelzpunkt liegt bei 43°, der Siedepunkt unter 15 mm bei 284—285°.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{27}N_3$
C	79.89	80.00 pCt.
H	7.88	7.82 »
N	12.04	12.18 »

Normalnonyldiphenyltricyanid, $(C_6H_5)_2 . C_3N_3 . C_9H_{19}$.

Die benutzte Caprinsäure stammte aus hoch siedendem Fuselöl und wurde durch wiederholte Rectification und scharfes Auspressen gereinigt (Schmp. 31.4°). Das wiederum durch Mischen äquivalenter Mengen Säure und Phosphorpentachlorid bereitete Caprinylchlorid, $C_9H_{19} . COCl$, siedete unter 15 mm vollkommen constant bei 114° und war wie seine Homologen eine farblose Flüssigkeit, die sich an feuchter Luft rasch unter Rückbildung von Säure zersetzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{19}OCl$
C	62.19	63.02 pCt.
H	10.14	9.97 »

Zur Darstellung des Nonyldiphenyltricyanids wurden 25.7 g Caprinylchlorid mit 32.2 g Benzonitril und 16 g Aluminiumchlorid gemischt und in üblicher Weise erwärmt und verarbeitet. Das resultirende Tricyanid schmolz nach der Krystallisation aus Alkohol bei ca. 38° und destillirte unter 15 mm bei 292—294°.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{29}N_3$
C	80.43	80.23 pCt.
H	8.29	8.08 »
N	11.61	11.69 »

In beifolgender Tabelle sind die bisher dargestellten Tricyanide mit ihren Schmelz- und Siedepunkten übersichtlich geordnet; daneben sind des Vergleichs halber die Fettsäuren, wie sie als Ausgangsmaterial für die einzelnen Tricyanide gedient haben, mit aufgeführt.

Normale Fettsäuren	Normale Tricyanide, $(C_6H_5)_2 . C_3N_3 . C_2H_{2n+1}$		Normale Fettsäuren
—	—	$(C_6H_5)_2 . C_3N_3 . H$ Schmp. 75°; Sdp. ca. 215° (15 mm)	CH_2O_2 Schmp. + 6.8°
$C_2H_4O_2$ Schmp. + 16.7°	$(C_6H_5)_2 . C_3N_3 . CH_3$ Sdp. 227° (15 mm); Schmp. 110°	$(C_6H_5)_2 . C_3N_3 . C_2H_5$ Schmp. 67°; Sdp. 233—234° (15 mm)	$C_3H_6O_2$ Schmp. — 23°
$C_4H_8O_2$ Schmp. — 2°	$(C_6H_5)_2 . C_3N_3 . C_3H_7$ Sdp. 239° (15 mm); Schmp. 78.5°	—	—
$C_6H_{12}O_2$ Schmp. — 1.5°	—	$(C_6H_5)_2 . C_3N_3 . C_6H_{13}$ Schmp. 44°; Sdp. 265° (15 mm)	$C_7H_{14}O_2$ Schmp. — 10°
$C_8H_{16}O_2$ Schmp. + 16.5°	$(C_6H_5)_2 . C_3N_3 . C_7H_{15}$ Sdp. 274—275° (15 mm); Schmp. 28—29°	$(C_6H_5)_2 . C_3N_3 . C_8H_{17}$ Schmp. 43°; Sdp. 284—285° (15 mm)	$C_9H_{18}O_2$ Schmp. + 12.5°
$C_{10}H_{20}O_2$ Schmp. + 31.4°	$(C_6H_5)_2 . C_3N_3 . C_9H_{19}$ Sdp. 292—294° (15 mm); Schmp. 38°	—	$C_{11}H_{22}O_2$ Schmp. + 28.5°
$C_{16}H_{32}O_2$ Schmp. + 62°	$(C_6H_5)_2 . C_3N_3 . C_{15}H_{31}$ Sdp. 330° (15 mm); Schmp. 64°	—	$C_{17}H_{34}O_2$ Schmp. + 59.8°

Aus der Zusammenstellung ersieht man sofort, dass die Schmelzpunktscurve in der homologen Tricyanidreihe einen ähnlichen Verlauf nimmt, wie für die normalen Fettsäuren, welche als eines der Ausgangsmaterialien dienten und die, neben Benzoësäure, aus den Tricyaniden durch Kochen mit verdünnten Säuren sehr leicht wieder zurück entstehen. Besonders deutlich sieht man den Verlauf der Curve für die aus Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl gewonnenen Tricyanide, deren Schmelzpunkte vom Methyldiphenyltricyanid (110°) bis zum Heptyldiphenyltricyanid (28 — 29°) fallen, um dann wieder langsam zu steigen; ausserdem findet in der Tricyanidreihe eine ähnliche Periodicität der Schmelztemperaturen für gerade und ungerade Glieder statt, wie man solche in der Fettsäurereihe antrifft. Die homologe Reihe der Normalparaffine zeigt bekanntlich ein sehr gleichmässiges Steigen der Schmelzpunkte; umgekehrt weist die Oxalsäurereihe noch verwickeltere, aber doch leicht übersichtliche Verhältnisse in Betreff der Schmelztemperaturen auf. Man konnte somit bisher von drei für die Schmelzpunktsfrage besonders hervortretenden Reihen sprechen: den Normalparaffinen, den Fettsäuren und der Oxalsäurereihe. Nachdem sich nun eine immerhin complicirt zusammengesetzte Reihe, wie diejenige der Tricyanide, mit ihrer Curve einer der schon bekannten merklich nähert, kann man kaum mehr im Zweifel darüber sein, dass durch fortgesetzte Forschungen die zur Zeit noch schwierige Schmelzpunktsfrage nicht verwickelter, sondern vielmehr vereinfacht werden wird. — Endlich beobachtet man in der Tricyanidreihe, was man auch in anderen Reihen wahrnimmt: wie die Siedepunkte mit dem Moleculargewicht ziemlich regelmässig steigen, trotz der verwickelten Verhältnisse für die Schmelztemperaturen.

Methyldiparatolyltricyanid, $(CH_3 . C_6H_4)_2 . C_3N_3 . CH_3$.

Zur Darstellung dieses Tricyanids wurden 38.6 g *p*-Tolunitril mit 15.5 g käuflichem Acetylchlorid gemischt und zu der Mischung bei 0° allmählich 15.5 g Aluminiumchlorid zugegeben. Die Reaction vollzieht sich in diesem Falle besonders leicht, indem Salzsäure entweicht. Nach einiger Zeit wurde im Wasserbad langsam erwärmt, zuletzt etwa 12 Stunden auf ca. 70°. Die sehr zähflüssige, theilweise krystallinische Reactionsmasse schied beim Eingiessen in Eiswasser ein schwach gelbliches, wachsartiges Product ab, dessen ölige Beimengungen durch Waschen mit Aether entfernt werden konnten. Hierbei blieb ein weisser, pulveriger Körper zurück, welcher sich nur wenig in heissem Alkohol, leicht dagegen in siedendem Isobutylalkohol löste und beim Erkalten dieser Lösung fast vollständig in seidenglänzenden Nädelchen auskrystallisirte. Sein Schmelzpunkt liegt bei 159°. Dieser Körper, das Methyldiparatolyltricyanid, lässt sich auch durch Fractionirung des Rohproductes im stark luftverdünnten

Raume isoliren, nachdem unverändertes Paratolunitril und Paratoluylsäure übergegangen sind steigt das Thermometer rasch und unter 15 mm geht bei ca. 245° ein Product über, welches nach dem Auskochen mit Alkohol bei 159° schmilzt. Die Ausbeute war eine sehr reichliche.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{17}N_3$
C	78.33	78.55 pCt.
H	6.47	6.18 »
N	15.09	15.27 »

Aethylentetraphenylhexacyanid, $(C_6H_5)_2 . C_3N_3 . (CH_2 . CH_2) . C_3N_3 . (C_6H_5)_2$.

Wie die Chloride der Fettsäuren lassen sich auch diejenigen der zweibasischen Säuren mit Nitrilen condensiren. Eine Mischung von 25 g Benzonitril mit 10 g Succinylchlorid und 10 g Aluminiumchlorid zeigte in der Kälte keine besondere Reaction; wohl aber trat eine solche unter lebhafter Salzsäureentwickelung ein, als das Gemisch während eines Tages nach und nach stärker im Wasserbade erwärmt und schliesslich einige Zeit auf 100° gehalten wurde. Es bildete sich dabei eine braune wachsartige Masse, die bei der Behandlung mit Eiswasser hart wurde. Nach dem Waschen und Trocknen wurde mit Aether behandelt, der 6 g eines krystallinischen, hochschmelzenden, in Aethyl- und Isobutylalkohol kaum löslichen Pulvers hinterliess. Von mässig erwärmtem Nitrobenzol wird dasselbe jedoch aufgenommen, und scheidet sich nach dem Erkalten, besonders auf Aetherzusatz, in feinen silberglänzenden Blättchen wieder aus. Macht man die nicht unberechtigte Annahme, dass bei Anwendung von Succinylchlorid die Reaction in gleicher Weise verlaufe, wie mit Fettsäurechloriden, so ist im Hinblick auf das Ergebniss der Analyse dieses Präparat als Aethylentetraphenylhexacyanid, $(C_6H_5)_2 . C_3N_3 . (CH_2 . CH_2) . C_3N_3 . (C_6H_5)_2$ aufzufassen. Der Schmelzpunkt lag bei ca. 245°, mithin der bedeutenden Moleculargrösse entsprechend ungleich höher wie bei den übrigen Tricyaniden.

	Gefunden	Ber. für $C_{32}H_{24}N_6$
C	77.44	78.05 pCt.
H	5.07	4.86 »
N	17.15	17.09 »

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

377. F. Krafft: Ueber Dibenzamid.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Da die Tricyanidsynthese aus Nitrilen, Säurechloriden und Chloraluminium, so einfach sie auch in ihrer Ausführung erscheinen mag, sich doch zweifelsohne in mehreren Phasen vollzieht, versteht es sich fast von selbst, dass nicht in allen Fällen der Reactionsverlauf der nämliche sein wird, mitunter vielmehr andersartige Producte entstehen. Eine solche Erfahrung wurde schon ganz zu Beginn der Beschäftigung mit Tricyaniden wiederholt gemacht; ich erwähne indessen hier, da auch von anderer Seite Aehnliches berichtet wurde, nur einen derartigen Fall, bei welchem Nitril und Chlorid aromatisch waren. Es lag nahe, die Synthese des sonst schwer zugänglichen Kyaphenins oder Triphenyltricyanids mit Hülfe von Benzonitril, Benzoylchlorid und Chloraluminium zu versuchen; in der That entstand auch Kyaphenin, aber bei einer Reihe von Operationen durchweg nur in sehr geringfügiger Menge.

Ein Versuch in dieser Richtung wurde bereits vor etwa 2 Jahren ausgeführt: 16 g käufliches Benzoylchlorid, 30 g Benzonitril und 16 g Chloraluminium zeigten beim Mischen in der Kälte keine stärkere Einwirkung. Erst gegen 100° trat lebhafte Salzsäureentwicklung ein, das Gemisch wurde allmählich von festerer Consistenz und erstarrte bald grossentheils zu einem gelbgrünen Krystallbrei. Beim Eintragen in Wasser verschwand die Färbung und es blieb ein zähes Product zurück, welches nach dem Waschen mit Weingeist in ein grauweisses Pulver überging, das bei 145—146.5° schmolz, 74.63 pCt. Kohlenstoff, 5.56 pCt. Wasserstoff und 7.3 pCt. Stickstoff enthielt, bei der Destillation im stark luftverdünnten Raume glatt in Benzonitril und Benzolsäure zerfiel und somit der Formel $C_{14}H_{11}NO_2$ zu entsprechen schien. Später hat Hr. P. Eitner diesen Versuch mit aller Sorgfalt wiederholt und festgestellt, dass der Körper in der That nichts anderes ist als Dibenzamid. Das gelbgrüne Reactionsproduct aus den obigen Materialien wurde wiederum mit Wasser behandelt und mit Weingeist ausgewaschen; hierauf wurde es in kalter Natronlauge gelöst (wobei ein Rückstand blieb, der sich nach dem Umkrystallisiren durch Schmelzpunkt und Verhalten als Kyaphenin erwies) und das Filtrat unverweilt wieder mit Salzsäure ausgefällt, schliesslich noch aus schwach erwärmtem Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisirt. Bei diesen Reinigungsoperationen nimmt die ursprüngliche Menge des Dibenzamids jedoch bedeutend ab. Das in feinen glänzenden Nädelchen erhaltene Product schmolz bei 147—148° und hatte die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}NO_2$.

0.15815 g gaben 0.4335 g Kohlensäure und 0.0734 g Wasser.
0.19815 g gaben 10.9 ccm Stickstoff bei 744.5 mm Druck und 13.3°.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}NO_2$
C	74.75	74.64 pCt.
H	5.16	4.90 »
N	6.35	6.24 »

Der Umstand, dass Diamide wiederholt beim Zusammenbringen von Nitrilen und Chloriden mit Chloraluminium, sowie Behandlung des Productes mit Wasser erhalten wurden, lenkte unsere Aufmerksamkeit schon seit geraumer Zeit auf diese bemerkenswerthe, aber stets nur ganz gelegentlich untersuchte Körperklasse; ein näheres Studium solcher Substanzen, wie auch womöglich der Triamide, schien mir nicht ohne Interesse. Zunächst wurden zwei der einfachsten Vertreter, das bei obiger Gelegenheit beobachtete Dibenzamid und das Diacetamid, ins Auge gefasst. Es ergab sich alsbald eine sehr ausgeprägte Spaltbarkeit, deren genaue Kenntniss für jede weitere Ausnutzung des ganzen Gebietes unentbehrlich schien. — Das Verhalten des Dibenzamids habe ich in Gemeinschaft mit Herrn H. Karstens etwas näher untersucht; über das Diacetamid wird in einer nachfolgenden Mittheilung berichtet werden.

Die Darstellung von Dibenzamid auf dem oben beschriebenen Wege ist nicht schwer, wenn man die Eigenthümlichkeiten der Substanz genau kennt; etwas grössere Mengen erhält man gleichfalls leicht bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure [1]) auf Benzonitril und Zersetzen des Productes durch Wasser. Zu 7 Theilen der Säure wurden 10 Theile Nitril unter anfänglich sehr guter Kühlung langsam zugefügt, wobei in der Regel das Gemisch zu einer harten, fast durchweg amorphen und harzigen, gelblichen Masse erstarrt; oft tritt dieses Festwerden ziemlich plötzlich unter merklicher Wärmeentbindung ein. Erfolgt dasselbe etwa zu früh, d. h. bevor die Materialien völlig zusammengegeben sind, so kann man die Mischung bis zum Weichwerden auf etwa 60—70° erwärmen und die Masse mit einem Spatel durcharbeiten. Dieses eigenthümliche Product löst sich verhältnissmässig rasch in kaltem Wasser auf, besonders beim Umschütteln; es empfiehlt sich, den Wasserzusatz öfter zu wiederholen, bis alles gelöst oder zergangen ist. In den wässrigen Auszügen erfolgt nach dem Abdecantiren durch ein Filter langsam die Ausscheidung glänzender Nadeln von Dibenzamid; der auf dem Filter verbliebene Rückstand enthält Kyaphenin in meist nicht bedeutender Menge. Das Dibenzamid wird offenbar erst durch Einwirkung von Wasser auf die gelöste harzige Masse gebildet; man scheidet es möglichst vollständig ab durch etwa halbstündiges Erwärmen der ver-

[1]) Gumpert, Journ. für prakt. Chem. [II] 30, 87.

einigten Auszüge im Wasserbade, bis die Temperatur auf 60—70° gestiegen ist. Hierauf lässt man erkalten, filtrirt ab, wäscht, presst aus und entfernt die Beimengungen durch Behandlung mit schwach erwärmtem Weingeist. Der Schmelzpunkt liegt bei 148°; aus je 200 g Benzonitril wurden zwischen 120—140 g Dibenzamid erhalten.

Verhalten in der Wärme. Das bei 148° geschmolzene Dibenzamid zeigt nach dem Erstarren wiederum den gleichen Schmelzpunkt, beim Erhitzen auf höhere Temperaturen erleidet es jedoch Spaltung. Destillirt man Dibenzamid, dann ist diese Spaltung so gut wie vollständig, selbst wenn man unter starker Luftverdünnung, z. B. unter 15 mm, arbeitet. Das Destillat besteht dann aus dem Gemisch eines Oels mit einem in dünnen Blättchen anschiessenden Körper. Die beiden Producte kann man durch wiederholtes Fractioniren unter obigem Minderdruck leicht von einander trennen. Die Flüssigkeit ist Benzonitril, welches unter gewöhnlichem Druck constant bei 190.5° übergeht und alle Eigenschaften dieser Substanz besitzt; der feste Körper Benzoësäure, welche sich unter Vergleich mit einem reinen Präparat durch Schmelz- und Siedepunkt identificiren liess. Unter Benutzung der gebräuchlichen Formeln hat man also für die Spaltung des Dibenzamids durch Wärme die Gleichung:

$$(C_6H_5 . CO)_2NH = C_6H_5 . CO . OH + C_6H_5 . CN.$$

Für das Diacetamid hat schon Linnemann gelegentlich beobachtet, dass es beim Erhitzen mit Chlorzink einen analogen Zerfall erleidet; dieser Zerfall hängt jedoch, wie aus der nachfolgenden Mittheilung hervorgeht, nicht wesentlich vom Chlorzink ab, sondern ist eine Eigenschaft des Diacetamids. Die Zersetzung erscheint hiernach als eine allgemeine für die Klasse der Diamide. Aehnliches gilt auch noch für mehrere andere Spaltungen.

Verhalten gegen Wasser und verdünnte Säuren. Gegen Wasser ist das Dibenzamid verhältnissmässig beständig, da man eine Probe mit einem sehr grossen Ueberschuss von Wasser fast einen Tag lang zum Sieden erhitzen kann, ehe dieselbe in Lösung gegangen ist. Lässt man dann erkalten, so krystallisirt Benzoësäure aus, und in der Lösung befindet sich Benzamid. Rascher und vollständig erfolgt diese Zersetzung, wenn man das Dibenzamid im Einschmelzrohr mit Wasser auf 150° erhitzt, Benzoësäure und Benzamid sind dann die einzigen Producte. Der Zerfall des Diamids vollzieht sich somit nach der Gleichung:

$$(C_6H_5 . CO)_2NH + H_2O = C_6H_5 . CO . OH + C_6H_5 . CO . NH_2.$$

Hiernach ist es fast selbstverständlich, dass Dibenzamid mit verdünnten Säuren langsam Zersetzung erleidet; indessen ergiebt sich schon aus der Darstellungsmethode des Körpers in schwefelsaurer Lösung, dass diese Spaltung nur sehr allmählich eintritt. Freilich

sinkt bei jener Darstellung, wie wir beobachten konnten, die Ausbeute an Dibenzamid durch allzu langes Erwärmen der sauren Lösung wieder herab, worauf in diesem, wie in ähnlichen Fällen zu achten ist.

Verhalten gegen Alkalien. Salzbildung. In kalter Natronlauge löst sich das in Wasser fast nicht lösliche Dibenzamid rasch auf und kann aus der Lösung durch sofortigen Zusatz von Säure grossentheils wieder unverändert abgeschieden werden. Lässt man aber stehen, so tritt der glatte Zerfall des Dibenzamids in benzoësaures Natron und Benzamid, den Fischer und Troschke[1]) beim Erwärmen mit Alkalien beobachteten, in verhältnissmässig kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur ein. Wir haben dieses beobachtet, als wir nach der Vorschrift von Barth und Senhofer[2]) Dibenzamidnatrium durch Schütteln von verdünnter Natronlauge mit überschüssigem Dibenzamid, jedoch bei Zimmertemperatur darstellen wollten. Die äusseren Erscheinungen waren beim Arbeiten in einem Raume von 15—16° C. genau die (loc. cit.) beschriebenen; wir glaubten in den schon nach kurzem Stehen des klaren Filtrats ausgeschiedenen massiven, glänzenden Prismen das von den Genannten geschilderte Natriumsalz in Händen zu haben; eine in üblicher Weise vorgenommene Natriumbestimmung ergab jedoch die völlige Verflüchtigung der Substanz, mithin die Abwesenheit von Natrium. Die Prismen schmolzen scharf bei 128° und ihre Eigenschaften waren diejenigen des Benzamids, mit welchem sie auch durch eine Stickstoffbestimmung identificirt wurden.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5.CO.NH_2$
N	11.50	11.57 pCt.

Aus der vom Benzamid abfiltrirten Lösung schied sich beim Concentriren im Vacuum noch eine kleine Menge desselben aus; schliesslich fällte Salzsäurezusatz aus dem Filtrat Benzoësäure, in ihrem Gewichte dem Benzamid annähernd äquivalent. Das Diamid zersetzt sich also schon bei Zimmertemperatur mit wässerigem Alkali leicht und glatt nach der Gleichung:

$$(C_6H_5.CO)_2NH + NaOH = C_6H_5.COONa + C_6H_5.CONH_2.$$

Dass Kochen des Dibenzamids mit Kalilauge zu Benzoësäure und Ammoniak führt, haben übrigens schon Barth und Senhofer angegeben.

Dibenzamidnatrium lässt sich jedoch anscheinend wenigstens annähernd rein durch Digeriren von Dibenzamid mit Natriumdraht unter trockenem Aether gewinnen. Der Draht verschwindet nach 1—2tägiger Digestion, indem sich ein weisses Pulver bildet, welches nach dem Abwaschen mit Aether und Trocknen im Vacuum 8.3 pCt. Natrium enthielt,

[1]) Diese Berichte XIII, 708.
[2]) Diese Berichte IX, 977.

während die Formel $(C_6H_5 . CO)_2NNa$ = 9.3 pCt. Natrium verlangt. — Besonders leicht kann man das als Ausgangspunkt zu weiteren Versuchen geeignete Silbersalz erhalten, wenn man Dibenzamid in kaltem Alkohol löst, Ammoniak in geringem Ueberschuss zufügt und dann sofort durch eine bereit gehaltene kalte wässerige Silbernitratlösung ausfällt. Der Niederschlag ist flockig krystallinisch und blendend weiss; man wäscht ihn mit Wasser und Weingeist und trocknet ihn im Vacuum über Schwefelsäure. Bei 100° trat kein weiterer Gewichtsverlust ein.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5 . CO)_2NAg$
Ag	32.46	32.47 pCt.

Verhalten gegen Alkohol. Da Wasser kaum als Lösungsmittel für Dibenzamid bezeichnet werden kann, diese Rolle vielmehr unter anderen auch dem Alkohol zukommt, ist das Verhalten des letzteren zu dem Diamid von Interesse. In kaltem Alkohol ist Dibenzamid ziemlich reichlich löslich; aus dieser Lösung fällt es auf Wasserzusatz unverändert wieder aus. Auch mit Hülfe von schwach erwärmtem Alkohol lässt sich Dibenzamid noch ohne grossen Verlust umkrystallisiren. Erhitzt man jedoch die Lösung einige Zeit zum Sieden, dann ist das Dibenzamid als solches verschwunden. Erwärmen mit Alkohol im Einschmelzrohr auf höhere Temperatur führt binnen Kurzem zu dem nämlichen Ergebniss.

Wie sich sofort herausstellte, verläuft die Spaltung des Diamids durch den Alkohol nach der einfachen Gleichung:

$$(C_6H_5 . CO)_2NH + C_2H_5 . OH = C_6H_5 . CO . OC_2H_5 + C_6H_5 . CO . NH_2.$$

Der Benzoësäureäthylester ist ohne Weiteres durch seinen charakteristischen Geruch bemerklich; er lässt sich aus der alkoholischen Lösung leicht isoliren und siedet dann wie angegeben, völlig constant bei 213°; nach seinem Abdunsten unter stark verändertem Druck bleibt das Benzamid zurück, und ist nach einer Krystallisation aus Wasser rein, wie eine Stickstoffbestimmung bestätigte.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

378. W. Heintschel: Ueber Diacetamid.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Das Diacetamid $(C_2H_3O)_2NH$ ist bekanntlich schon von mehreren Chemikern nach verschiedenen Methoden dargestellt, stets aber nur in so geringfügiger Menge erhalten worden, dass eine genauere Untersuchung desselben oder gar seine Benutzung als Ausgangsmaterial völlig ausgeschlossen erschienen. So erhielt Linnemann[1]) den Körper aus Acetamid und Essigsäureanhydrid durch sechsstündiges Erwärmen äquivalenter Mengen auf 250°; Franchimont[2]) stellte durch Kochen von Acetamid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Rückfluss eine kleine Quantität desselben dar.

Ich stellte fest, dass man das Natriumacetat weglassen kann; dass Essigsäureanhydrid schon bei Siedetemperatur auf Acetamid im gewünschten Sinne einwirkt, und nicht erst bei 250°, bei welcher Temperatur vielmehr ein rascher Zerfall in Acetonitril und Essigsäure eintrifft. Zur Darstellung von Diacetamid genügt es, Acetamid und Acetanhydrid zusammenzugiessen, eine Zeit lang zu Kochen und die flüchtigeren Producte unter gewöhnlichem Druck abzudestilliren: unter denselben befindet sich eine beträchtliche Menge von Acetonitril, dessen Bildung nicht zu verhindern ist, während der erstarrende Rückstand wesentlich aus Diacetamid besteht, von welchem auch unter verschiedenartigen Reactionsbedingungen stets etwa $^1/_3$ der berechneten Menge entstand. Die Reinigung geschieht durch Rectificiren im stark luftverdünnten Raume, Auflösen in wasserfreiem Aether und Ausfällen des Acetamids durch Chlorwasserstoff nach den Angaben Strecker's welcher das Diacetamid zuerst erhielt. Für die Acetylirung des Acetamids scheint die Siedetemperatur des Essigsäureanhydrids und somit das Abdestilliren der flüchtigeren Producte unter gewöhnlichem Druck erforderlich zu sein. Acetamid war jedoch stets noch vorhanden, wohl in Folge der rückläufigen Wechselwirkung der Reactionsproducte untereinander, da Eisessig in der That (s. u.) wieder auf Diacetamid einwirkt:

$$CH_3 . CO . NH_2 + (CH_3 . CO)_2O = (CH_3 . CO)_2NH + CH_3 . CO . OH$$
$$(CH_3 . CO)_2NH + CH_3 . CO . OH = CH_3 . CO . NH_2 + (CH_3 . CO)_2O.$$

Die Menge des zurückbleibenden Acetamids ist indessen unter den obigen Bedingungen — Abdestilliren der flüchtigeren Theile unter gewöhnlichem Druck — nur eine sehr geringe.

---

[1]) Sitzungsber. d. Wiener Acad. (Math.-natw. Classe) 60, 2. Abthlg. S. 53 (1869).

[2]) Rec. trav. chim. 2, 344.

Auf Grund dieser Beobachtungen stellte ich Diacetamid nach dem folgenden empfehlenswerthen Verfahren dar. 600 g Acetamid und 1250 g Acetanhydrid werden $^1/_2$ Stunde unter Rückfluss gekocht; hierauf destillirt man alles bis 125° Uebergehende ab. Der Rückstand wird aus dem Oelbade rectificirt, und die unter 10 mm bei ca. 108 bis 109° siedende Hauptmenge gesondert aufgefangen. Dieselbe bildet einen trocknen, weissen Krystallkuchen, welchen man im etwa 10-fachen Gewichte vollkommen reinen Aethers löst, worauf man durch Einleiten von Chlorwasserstoff das Acetamid ausfällt. Von dem Niederschlage wird die überstehende klare Lösung abdecantirt und der Rest an der Saugpumpe filtrirt. Hierbei gesteht die ätherische Lösung durch die Abkühlung zu einem dicken Brei feiner, blendend weisser Nädelchen. Man kann alles aus Aether krystallisiren, da die mit Eis gekühlte ätherische Lösung das Diacetamid ziemlich vollständig ausscheidet; oder man entfernt den Aether auf dem Wasserbade. Auch in diesem Falle bleiben schöne, blendend weisse, lockere Krystallmassen im Rückstande — insgesammt etwa 300 g.

Dieses so vorbereitete Diacetamid schmilzt bei 72—77° und lässt sich auch durch Vacuumdestillation nicht weiter reinigen. Es siedete unter gewöhnlichem Druck bei 222.5 — 223.5° (uncorr.), nicht, wie Gautier angiebt, bei 210—215°; unter 10 mm bei 108—108.5°. Der Schmelzpunkt wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether auf 77.5—78° erhöht. Zugleich verliert das Präparat den ihm anfänglich anhaftenden crotonsäureartigen Geruch und nimmt vollkommen neutrale Reaction an.

Da das Umkrystallisiren grösserer Mengen der Substanz aus Aether jedoch seine Schattenseiten hat, wurde zur Reinigung später ein anderes Verfahren eingeschlagen. Ich habe das von Acetamid vollkommen befreite Rohproduct mit ganz wenig Wasser übergossen und die Lösung mit etwas Baryumcarbonat so lange auf dem Wasserbade digerirt, bis die Feuchtigkeit nahezu entfernt war. Der erkaltete Kuchen wurde zerrieben, im Vacuum getrocknet und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verjagen dieses letzteren erhält man völlig neutral reagirendes Diacetamid (Schmp. 78°), chlorfrei und luftbeständig. Ein Ueberschuss von Wasser ist bei dieser Reinigung zu vermeiden. In dem Barytrückstand ist essigsaurer Baryt vorhanden.

Analysirt wurde ein durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether gereinigtes Diacetamid.

0.3372 g gaben 0.5870 g Kohlensäure und 0.2108 g Wasser.
0.2920 g gaben 35.2 ccm Stickstoff bei 14° und 744 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_7NO_2$
C	47.47	47.52 pCt.
H	6.95	6.93 »
N	13.80	13.80 »

Das Diacetamid unterscheidet sich schon äusserlich durch seine feinen, nadelförmigen, vollkommen luftbeständigen Krystalle so sehr von dem zerfliesslichen Acetamid, dass es nicht mit diesem verwechselt werden kann. Sein Geruch ist kaum auffällig; es besitzt einen bitteren Geschmack. In wässeriger Lösung ist es zwar vollkommen neutral, die Lösung wird aber bei fortgesetztem Kochen allmählich sauer.

Es wurde schon erwähnt, dass bei der Darstellung von Diacetamid nicht unbeträchtliche Mengen Acetonitril im Vorlauf auftreten. Unter Benutzung eines Hempel'schen Dephlegmators wurde das unter 100° Siedende gesondert aufgefangen und zwei Mal über geglühter Potasche rectificirt. Die erhaltene wasserklare Flüssigkeit siedete bei 81.5° und hatte die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Acetonitrils.

0.1490 g gaben 0.3196 g Kohlensäure und 0.1020 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für CH_3CN
C	58.49	58.54 pCt.
H	7.60	7.32 »

Man muss den gesammten Vorgang der Bildung von Diacetamid sonach als eine von theilweisem Zerfall des Diacetamids in Acetonitril und Essigsäure (s. u.) begleitete, sowie unter Rückbildung von Acetamid aus den Reactionsproducten stattfindende Acetylirung des Acetamids auffassen.

Zu der Anschauungsweise, wonach Diacetamid unter Abspaltung von Ammoniak aus zwei Molekülen Acetamid und sonach unter Bildung von Ammoniumacetat zu Stande gekommen wäre, ist zu bemerken, dass Ammoniumacetat mit Acetanhydrid glatt und ohne Weiteres in Acetamid und Essigsäure übergeht, wie das Schulze[1]) nachgewiesen hat.

Verhalten des Diacetamids in der Hitze. Der Körper verbrennt mit nichtleuchtender Flamme. Auch bei gelinderer Wärme erleidet er eine Zersetzung, wie schon aus oben angeführten Thatsachen hervorgeht. Um diese Zersetzung näher kennen zu lernen, habe ich 5 g Diacetamid im Einschmelzrohr 2 Stunden auf 250° erhitzt. Aus der entstandenen, dunkelgefärbten leicht beweglichen und stark sauer reagirenden Flüssigkeit liessen sich durch Fractioniren leicht Acetonitril und Essigsäure isoliren; nach deren Abdestilliren hinterbleibt ein beim Erkalten erstarrender Rückstand, in welchem sich in ätherischer Lösung durch Salzsäuregas Acetamid und Diacetamid nachweisen liessen. Das Auftreten von Acetamid ist die Folge der Einwirkung von zuerst gebildeter Essigsäure auf Diacetamid. Auch das Vorhandensein des letzteren im Rückstande erklärt sich aus der bei höherer Temperatur eintretenden Bildung desselben aus

[1]) Journ. für prakt. Chem. 27, 512.

Essigsäure und Acetonitril[1]) — also auch hier eine rückläufige Reaction. — Die saure Reaction in Folge des Zerfalls in Acetonitril und Essigsäure macht sich schon bemerkbar, wenn man eine Probe Diacetamid im Reagenzrohr während 5 Minuten in ein auf 150° erhitztes Oelbad taucht. — Bei noch höheren Wärmegraden, als den vorstehend genannten, vollzieht sich die Zersetzung des Diacetamids fast augenblicklich.

Der Verlauf eines solchen Versuchs wurde im V. Meyer'schen Dampfdichteapparat verfolgt. Als Heizflüssigkeit diente das wenig oberhalb 300° siedende Diphenylcarbonat. Während des Versuchs wird die Luft in zwei annähernd gleichen Theilen verdrängt, deren erster, rasch austretender offenbar von der Verdampfung des Diacetamids, der andere dagegen vom Zerfall in Acetonitril und Essigsäure herrührt, welcher nach wenigen Minuten vollendet ist:

0.1125 g verdrängten 50.2 ccm bei 14.5° und 752 mm.
M = 53.9 pCt.

0.0634 g verdrängten 29.4 ccm unter gleichen Bedingungen.
M = 53.1 pCt.

Für Diacetamid ist M = 101, dasselbe bei 300° sonach in zwei Moleküle zerfallen.

Verhalten gegen Wasser. Die neutral reagirende wässerige Lösung von Diacetamid ist schon nach wenigen Stunden sauer, indem die Substanz unter Wasseraufnahme, freilich äusserst langsam, in Acetamid und Essigsäure übergeht. Beim Erwärmen erfolgt diese Zersetzung rascher. Eine normale wässerige Diacetamidlösung wurde in Proben von je 1 g in Röhrchen eingeschmolzen und in einem von aussen durch siedenden Methylalkohol erhitzten Wasserbade erwärmt. Nach je 2 Stunden wurde der Inhalt eines der Röhrchen mit folgendem Ergebnisse untersucht:

Dauer des Versuchs in Stunden	Wurde neutralisirt durch ccm halbnormales Ammoniak	Gebildete Essigsäure in Grammen	Zersetztes Diacetamid in Procenten
2	0.15	0.0045	7.3
4	0.28	0.0084	14.0
6	0.43	0.0129	21.5
8	0.55	0.0165	27.5
10	0.65	0.0195	32.5
12	0.80	0.0240	40.0

[1]) Gautier, Compt. rend. 67, 1255.

Die zur Zersetzung gelangenden Mengen Diacetamid sind eigenthümlicher Weise der Zeitdauer der Reaction proportional. Auch die letzte, 12 Stunden lang erhitzte Probe entwickelte in einem Azotometer eigener Construction, das in einer besonderen Notiz beschrieben werden soll, mit unterbromigsaurem Natron nur die bei der maassanalytischen Bestimmung in die Lösung in Form von Ammoniak eingetragene Menge Stickstoff, nämlich 5.5 ccm bei 15° und 741 mm, entsprechend 0.0063 g Stickstoff, während den obigen 0.8 ccm halbnormaler Ammoniaklösung 0.0065 g Stickstoff entsprechen. Hierbei ist zu bemerken, dass Diacetamid mit alkalischer Bromlösung eben so wenig wie Acetamid Stickstoff entwickelt. — Es folgt hieraus, dass sich beim Erhitzen von Diacetamid mit Wasser wenigstens innerhalb der hier eingehaltenen Zeitgrenzen kein Ammonsalz bildet, dass der Abbau des Moleküls vielmehr beim Acetamid stehen bleibt.

Um das letztere wirklich nachzuweisen und zugleich festzustellen, dass seine Bildung mit der von Essigsäure gleichen Schritt hält, wurden 10 ccm normale Diacetamidlösung etwa einen Tag lang im Wasserbade erwärmt, hierauf die eine Hälfte der Lösung titrirt und die andere in sehr flacher Schaale auf dem Wasserbade rasch zur Trockene gebracht. Die erste Hälfte brauchte zur Sättigung 7.15 ccm halbnormales Ammoniak, entsprechend 0.215 g Essigsäure; der aus der zweiten Hälfte eingetrocknete Rückstand wurde in wasserfreiem Aether gelöst, und aus dieser Lösung durch Salzsäure 0.36 g salzsaures Acetamid ausgefällt. Auf 1 Mol. Essigsäure hatte sich also ziemlich genau 1 Mol. Acetamid gebildet.

Verhalten gegen Säuren. Sehr viel rascher erfolgt die Zersetzung wässeriger Diacetamidlösung bei Gegenwart von Mineralsäuren, indem weiter noch 1 Mol. Wasser aufgenommen wird, was angesichts der über das Verhalten wässeriger Acetamidlösungen bei Gegenwart von freien Mineralsäuren gesammelten Erfahrungen [1]) nicht anders zu erwarten war. Die schrittweise Bildung von Essigsäure in einem Gemisch von je 1 ccm frisch bereiteter normaler Diacetamidlösung mit 1 ccm Normalsalzsäure wurde sowohl bei Zimmertemperatur, als auch bei der Siedetemperatur des Methylalkohols verfolgt.

In der Kälte war die Zersetzung nach Verlauf von ½ Stunde nur bis zu 2 pCt. der gesammten Diacetamidmenge vorgeschritten; bei 65° geht dieselbe dagegen rasch von Statten. Während 2 ccm der obigen Mischung unmittelbar nach der Darstellung 9.9 ccm zehntelnormale Kalilösung erforderten, waren erforderlich: nach 15 Minuten 14.6 ccm dieser Lösung; nach 30 Minuten 16.9 ccm; nach 45 Minuten 17.9 ccm; nach 60 Minuten 18.5 ccm; nach 75 Minuten 18.8 ccm. Es

[1]) Ausführliches s. Ostwald, Journ. für prakt. Chemie 27, 1.

hatten sich somit nach einer Stunde 85 pCt. des gesammten in Lösung befindlichen Diacetamids zersetzt. Eine Probe, während einer Stunde erhitzt, entwickelte im Azotometer 3.8 ccm Stickstoff bei 12° und 746 mm — entsprechend 0.0044 g oder 31.4 pCt. der gesammten Stickstoffmenge, die in der Lösung erhalten war: so weit war also die Bildung von Ammonsalz bereits fortgeschritten.

In Betreff des Verhaltens von Diacetamid gegen concentrirte Säuren sei nur kurz erwähnt, dass Chlorwasserstoffgas bei Einwirkung auf Acetamid in höherer Temperatur neben anderen Körpern nach Strecker Diacetamid liefert; bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Diacetamid hat Franchimont Stickoxyd beobachtet; mit concentrirter Schwefelsäure nahm ich einen raschen Zerfall unter geringer Wärmeentbindung und unter Bildung von Essigsäure wahr. — Nach längerer Behandlung mit salpetriger Säure constatirte ich Zerfall des Diacetamids in wässeriger Lösung unter Bildung von Essigsäure und Ammoniumnitrat. (Gefunden 34.4 pCt. Stickstoff; berechnet 35 pCt. Stickstoff.)

Diacetamid liefert Acetamid schon beim trockenen Erhitzen, als secundäre Folge des Zerfalls in Essigsäure und Acetonitril; rascher noch entsteht Acetamid bei Gegenwart von Eisessig, und dieses ist die Ursache davon, dass das Acetamid niemals vollständig in die Diacetverbindung übergeführt werden kann (s. o. die Darstellung des Diacetamids). Zum Nachweis des Sachverhalts wurde folgender Versuch ausgeführt. — Je 1 g Diacetamid wurden das eine Mal für sich, das andere Mal mit 2.5 g Eisessig im Einschmelzrohr eine Stunde auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde auch die trockene Substanz mit 2.5 g Eisessig versetzt. Zu jeder der beiden Proben wurden nun 15 ccm Aether zugefügt und beide Lösungen mit Salzsäure gesättigt. Vom ausgefällten Acetamidchlorhydrat wurde getrennt und letzteres im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknet. Schliesslich wurde beide Male in Wasser gelöst und mit Silberacetat gefällt.

Die trocken erhitzte Probe gab 0.0915 g Chlorsilber = 0.0609 g salzsaures Acetamid.

Die mit Eisessig erhitzte Probe gab 0.1710 g Chlorsilber = 0.1138 g salzsaures Acetamid.

Verhalten gegen Acetanhydrid. Aus der Thatsache, dass die Ausbeute an Diacetamid bei der Acetylirung von Acetamid unabhängig ist von dem grösseren oder geringeren Ueberschuss von Acetanhydrid — konnte man wohl schliessen, dass die beiden Körper unter gewöhnlichem Druck beim Kochen nicht auf einander einwirken. Ein directer Versuch bestätigte diese Schlussfolgerung, da das Diacetamid nach halbstündigem Kochen mit Acetamid in ziemlich unveränderter Menge zurück gewonnen wurde.

Verhalten gegen Kalihydrat. Die Erwartung, dass die Spaltung von Diacetamid unter dem Einfluss von wässerigem Alkali sehr rasch von Statten gehen werde, bestätigte sich durch den Versuch. Während die eben vereinigten Lösungen von 2 ccm normaler Diacetamidlösung und 2 ccm normaler Kalilösung noch 1.77 ccm normaler Oxalsäurelösung zur Sättigung brauchten — sind nach Verlauf von 5 Minuten nur noch 0.2 ccm Oxalsäurelösung erforderlich; nach Verlauf einer Viertelstunde bei Zimmertemperatur genügt ein Tropfen Oxalsäurelösung zur Ansäuerung. In der Wärme dürfte die Zersetzung augenblicklich erfolgen.

Mit alkalischer Bromlösung entwickelt auch die hier resultirende Lösung keinen Stickstoff — Beweis, dass die Zersetzung bloss bis zur Bildung von Acetamid fortschreitet.

Die Lösung enthielt neben Acetamid essigsaures Kali, da nach dem Einengen auf Silbernitratzusatz Silberacetat (gef. 64.03 pCt. Silber) ausfiel.

Verhalten gegen Ammoniak. Ammoniakgas scheint beim Hindurchleiten durch geschmolzenes Diacetamid bis 100° und auch bei noch etwas höherer Temperatur nicht einzuwirken.

Verhalten gegen metallisches Natrium. Da schon das Acetamid neben basischen bekanntlich auch saure Eigenschaften besitzt, konnte man bei dem Diacetamid, dem basische Eigenschaften abgehen, mit aller Bestimmtheit gesteigerte saure Eigenschaften voraussagen. Die Erscheinungen werden jedoch beim Diacetamid durch dessen Unbeständigkeit wesentlich beeinflusst. Mischt man äquivalente alkoholische Lösungen von Natrium und Diacetamid in der Kälte, so bleibt die Mischung bei 0° stundenlang klar und es findet auch auf Zusatz von Aether keine Ausscheidung einer Natriumverbindung statt; bei Zimmertemperatur erfolgt jedoch nach wenigen Minuten eine Trübung und die Lösung erstarrt im Laufe einer Stunde zum Krystallbrei — sofort, wenn man die ursprüngliche klare Lösung zum Kochen erhitzt; die Ausscheidung besteht aus Natriumacetat.

Dagegen gelingt die Darstellung der Natriumverbindung durch 10—12 stündiges Erwärmen der berechneten Menge Natrium, in Form feinen Drahtes, mit einer trockenen ätherischen Lösung von Diacetamid, am Rückflusskühler. Das zu verwendende Diacetamid muss rein sein, da eine Beimengung von Essigsäure das Natrium mit einem die weitere Einwirkung hemmenden Häutchen zu überziehen scheint. Statt des Aethers wurde auch Benzol benutzt, in welchem Diacetamid äusserst löslich ist. Das weisse Pulver, welches an die Stelle des Natriumdrahts getreten war und mit Aether ausgewaschen wurde, ist die an feuchter Luft leicht zerfliessliche Natriumverbindung des Diacet-

amids, die auf dem Platinblech ohne zu schmelzen unter Aufschwellung verkohlt.

0.7053 g des weissen Pulvers, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, hinterliessen einen Glührückstand von 0.2895 g Natriumcarbonat = 17.81 pCt. Natrium. Ber. für $C_4H_6NO_2Na$ = 18.70 pCt. Natrium. Das Deficit dürfte der Hygroscopicität der Substanz während des Wiegens zuzuschreiben sein.

Methyldiacetamid. Bildet sich zwar nicht beim blossen Kochen von überschüssigem Jodmethyl mit Diacetamidnatrium, wohl aber beim zweistündigen Erwärmen derselben im Einschmolzrohr auf 120°. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Jodnatrium ab und rectificirt; der Siedepunkt liegt entsprechend den Angaben von A. W. v. Hofmann[1]) bei 192—193°. Das Methyldiacetamid mischt sich nicht mit Aether, wohl aber mit Wasser.

0.3176 g gaben 37.8 ccm Stickstoff bei 19° und 753.8 mm = 13.56 pCt. Stickstoff. Ber. für $(CH_3)(C_2H_3O)_2N$ = 12.17 pCt. Stickstoff.

Triacetamid. Das Diacetamidnatrium gab beim längeren Erwärmen unter Rückfluss mit einer ätherischen oder benzolischen Lösung von Acetylchlorid oder Acetanhydrid Gemenge von Diacet- und Triacetamid, die sich durch Fractioniren im luftverdünnten Raume annähernd trennen liessen. Zuerst geht Triacetamid über, da es unter 14 mm bei 93—94° zu sieden scheint; dasselbe erstarrte zwar in der Kälte, schmolz aber schon rasch wieder bei Zimmertemperatur und unterscheidet sich somit, vorbehaltlich näherer Untersuchung, sehr wesentlich von einem bisher als Triacetamid (Schmp. 77—78°) beschriebenen Präparat. Eine Stickstoffbestimmung gab 10.3 pCt. Stickstoff, in dem im Rückstand bleibenden festen Diacetamid waren 14.06 pCt. Stickstoff enthalten, während sich für Triacetamid $(C_2H_3O)_3N$ = 9.7 pCt. Stickstoff, für Diacetamid 13.82 pCt. Stickstoff berechnen.

Das Studium des Diacetamids ist durch die mitgetheilten Beobachtungen keineswegs erschöpft; dasselbe wird von anderer Seite fortgesetzt werden.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

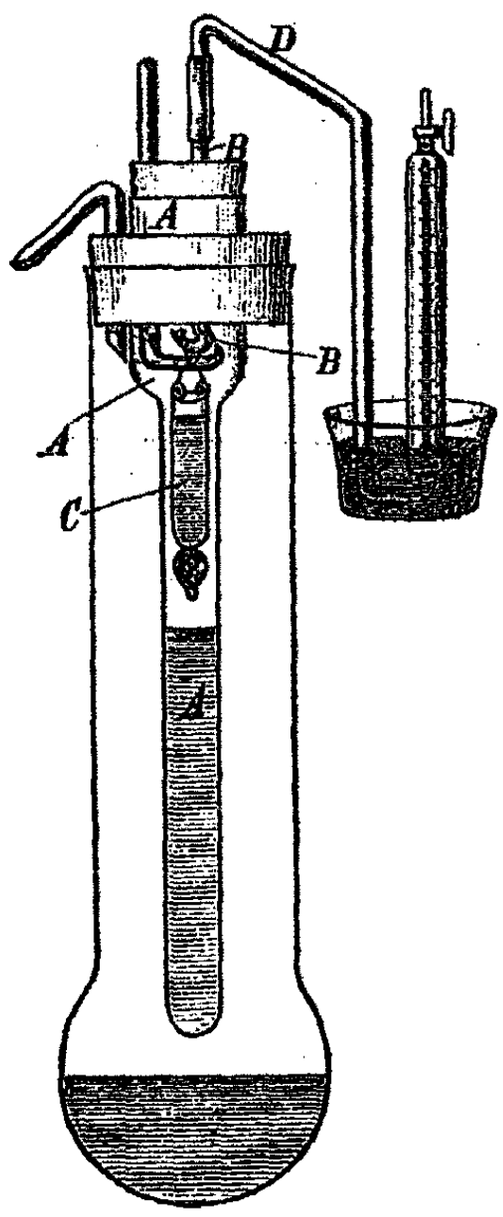
---

[1]) Diese Berichte XIV, 2731.

379. W. Hentschel: Azotometer — zur Bestimmung von Stickstoff in Ammoniaksalzen.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Der Apparat ähnelt dem V. Meyer'schen Dampfdichteapparat.



Der wesentlichste Theil ist das von einem heizbaren Mantelrohr umgebene, oben erweiterte und mit doppelt durchbohrtem Gummipfropfen abgeschlossene cylindrische Reactionsgefäss, das die entsprechende Menge unterbromigsaures Natrium enthält. In die eine Durchbohrung ist das Ableitungsrohr *B* eingesetzt, das nach unten zu einem Haken umgebogen ist, an den das Fallcylinderchen *C* mit Hülfe einer Platin-Oese aufgehängt ist. Zur Befestigung dieser Oese trägt das letztere oben an zwei Seiten je ein Ohr, unten endet es in eine mit Quecksilber gefüllte und zugeschmolzene Kammer. Das Ableitungsrohr setzt sich nach oben in eine Capillare fort, die zwei Mal umbiegt und unter ein Messrohr führt.

Die zweite Durchbohrung des Gummipfropfens trägt einen unten etwas verjüngten und rechtwinkelig umgebogenen Glasstab, durch dessen Drehung die Platin-Oese des Fallcylinders von dem Haken abgestreift wird, wodurch der Fallcylinder, seines Haltes beraubt, nach unten gleitet und seinen Inhalt — die Ammonsalzlösung — mit der Bromlauge vermischt.

Ich habe das äussere Heizrohr bei meinen Versuchen mit Methylalkohol gefüllt. War dieser etwa $^1/_4$ Stunde lang in gleichmässigem Sieden begriffen, so stellte sich Temperaturausgleich ein, was daran zu erkennen war, dass durch die Capillare *D* kein Nachschub von Luft mehr eintrat.

Liess man jetzt das Eimerchen mit der ammoniakalischen Flüssigkeit niedergleiten, so trat bei raschem Vermischen der beiden Flüssigkeiten in wenigen Minuten aller Stickstoff in Gestalt feiner Bläschen zu Tage: dementsprechend hatte sich ein gleiches Volumen Luft + Stickstoff in der Messröhre angesammelt.

Ich überzeugte mich durch einige Controlversuche, dass es nicht nöthig war, Correcturen anzubringen, so lange es sich nicht um weitgehende Genauigkeit der Bestimmungen handelte — vermuthlich wegen der geringeren Absorptionsfähigkeit der erwärmten, gegenüber der in anderen Azotometern zur Verwendung gelangenden abgekühlten Bromlauge.

---

380. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber die isomeren Oxime unsymmetrischer Ketone und die Configuration des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Vor Kurzem [1]) theilten wir mit, dass das Oxim des Monobrom- und Monochlorbenzophenons in zwei isomeren Modificationen bestehe, welche auch in ihren Derivaten ganz verschieden sind und sich in jeder Beziehung den isomeren Benzilmonoximen analog verhalten. Von diesem Ergebniss, welches durch unsere Hypothese über die Ursache dieser Isomerien nicht —, wohl aber durch die Theorie von Hantzsch und Werner erklärt wird, gaben wir vor dem Erscheinen unserer bezüglichen Publication Hrn. Prof. Hantzsch Kenntniss, welcher so freundlich war, uns eingehende Mittheilungen über Versuche von ihm und von Hrn. Werner zu machen, die durchaus ähnliche Resultate ergeben haben. An einer ganzen Reihe von Oximen unsymmetrischer Ketone haben die beiden Forscher ebenfalls stereochemische Isomerien beobachtet und eingehend untersucht.

Da die HH. Hantzsch und Werner in ihren Untersuchungen augenscheinlich schon weit fortgeschritten sind, da zudem unsere neuen Versuche ursprünglich unternommen waren, um die von uns bekämpfte Theorie von Hantzsch und Werner zu prüfen, also indirect auf die Anregung dieser Forscher zurückzuführen sind — so versteht es sich von selbst, dass wir das weitere Studium der neuen Erscheinungen durchaus den HHrn. Hantzsch und Werner überlassen. Ihren

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2063. — In dieser Notiz ist der Sinn eines Satzes durch eine Verschiebung beim Druck unverständlich geworden, ein Versehen, welches wir bei dieser Gelegenheit corrigiren wollen. Seite 2063, Z. 11—14 v. o. muss heissen: »Wir fanden ...., noch ein isomeres Oxim, welches bei 96°—97° schmilzt, und welches bei längerem Erwärmen im kochenden Wasserbade flüssig wird, dann wieder erstarrt und ....«. — Z. 12 v. u. lies »155°« statt »115°«.

freundlichen Vorschlag, sich mit uns in das Gebiet zu theilen, möchten wir nur in so weit annehmen, als wir das Studium der halogenirten Benzophenonoxime im hiesigen Laboratorium zu Ende führen wollen. Ueber diese Oxime, sowie über die in Frage stehenden Isomerien überhaupt möchten wir zunächst Einiges mittheilen.

Die gebromten und gechlorten Benzophenone sind von uns selbstredend nur wegen des unsymmetrischen Baues ihrer Moleküle als Versuchsobjecte gewählt worden. Es erschien aber von vornherein nicht ausgeschlossen, dass die beobachteten Isomerien nicht allein durch die Unsymmetrie, sondern durch das Eintreten von Halogen bedingt seien. Die Versuche von Hantzsch und Werner beweisen nun das Vorkommen der gleichen Erscheinung bei halogenfreien Ketonen. Auch wir sind, und zwar auf anderem Wege, zu dem gleichen Schluss gekommen, dass nur die Unsymmetrie des Moleküls die Voraussetzung dieser Isomerieerscheinung ist. Hr. Dr. Dittrich untersuchte nämlich auf unsere Veranlassung ein durch directe Bromirung erhaltenes Dibrombenzophenon, welches wahrscheinlich die symmetrische Di-Meta-Verbindung ist[1]). Dieses Keton, welches bei 141°—142° schmilzt, lieferte nur ein Oxim, das sogleich rein und von constantem Schmelzpunkt 181°—182° erhalten wurde und keine Andeutung der Existenz eines Isomeren erkennen liess. — Nach all' dem geben wir den HHrn. Hantzsch und Werner gern zu, dass unsere frühere Hypothese über die Ursache der räumlichen Isomerie bei den Oximen aufzugeben ist. Wie der jener Hypothese zu Grunde liegende Gedanke bei der räumlichen Betrachtung stickstofffreier Verbindungen verwerthbar ist, haben wir jüngst (diese Berichte XXIII, 2079) in der Mittheilung »Zur Stereochemie der Methanderivate« dargelegt. Auf welche Ursachen wir, nach den neuen Erfahrungen, die räumlichen Isomerien der Oxime zurückführen, ist weiter unten erörtert.

Hrn. Hantzsch ist es gelungen, auch das Oxim des *p*-Tolylphenylketons in zwei isomere Oxime zu zerlegen, während der Eine von uns (K. A.) bei diesem Keton seinerzeit vergeblich nach einem zweiten Oxim gesucht hatte[2]). Auch uns hat, wie in der bezüglichen Publication hervorgehoben, der auffallend unregelmässige Schmelzpunkt des rohen Oxims zu dem Verdacht geführt, es möchten hier zwei Isomere vorliegen. Es liess sich aber trotz sehr häufigen Umkystallisirens doch schliesslich nur ein Oxim von constant bleibendem Schmelzpunkt gewinnen, während bei den niedriger schmelzenden Fractionen

[1]) Bei der Bromirung entstehen mehrere Producte, von denen jedoch das genannte Keton, das in Alkohol schwer löslich ist, leicht völlig rein erhalten werden kann.

[2]) Diese Berichte XXIII, 399.

eine Constanz des Schmelzpunktes nicht zu erreichen war. Zudem zeigten diese niedrig schmelzenden Antheile unter dem Mikroskop genau das gleiche Aussehen wie das reine Oxim (was auch Hr. Hantzsch beobachtet hat), und sie gaben mit Essigsäureanhydrid sogleich einen, nach einmaligem Umkrystallisiren reinen Essigester, der mit dem Ester des hochschmelzenden Oxims identisch war. Da uns bisher ein Fall, dass bei der Acetylirung von Oximen Umlagerung einträte, niemals, selbst nicht bei dem so sehr labilen γ-Benzildioxim, vorgekommen ist, so schlossen wir aus der Einheitlichkeit des Essigesters auf diejenige des Oxims — ein irriger Schluss, welcher jetzt dadurch berichtigt ist, dass Hr. Hantzsch in dem fractionirten Fällen der essigsauren Lösung mit Wasser ein Mittel entdeckte, die Oxime selbst zu trennen, während auch er das von uns benutzte Mittel der Krystallisation aus Lösungsmitteln hierfür unzulänglich fand.

Sehr auffallend sind einige Verschiedenheiten im Verhalten unserer gechlorten Oxime und der Oxime des Tolylphenylketons. Von den gechlorten Körpern geht der niedrig schmelzende schon beim Erwärmen im Wasserbade mit Leichtigkeit in den hochschmelzenden über, aber bei der Acetylirung liefert jedes der Oxime einen besonderen, charakteristisch schmelzenden Essigester, und zwar sofort in reinem Zustande — Erscheinungen, welche nach der freundlichen Mittheilung des Hrn. Hantzsch bei den Oximen des Tolylphenylketons wesentlich andere sind.

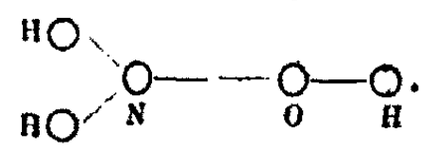
Dass trotzdem die Isomerie unserer halogenirten Oxime auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist wie diejenige der Isomeren von Hantzsch, ist nach dem gesammten Verhalten dieser Körper nicht zu bezweifeln.

Welches ist nun die Ursache der Isomerieerscheinungen bei den Oximen der Ketone? So lange wir solche nur bei Derivaten des Benzils, nicht aber bei denen einfacher Ketone angetroffen hatten, waren wir berechtigt, den Grund der Erscheinung in dem Vorkommen der Gruppe C—C zu suchen. Nach den neuen Beobachtungen fällt diese Annahme fort und muss nach einer anderen Erklärung der Thatsachen gesucht werden. Ausser unserer früheren Hypothese sind solche von verschiedenen Seiten aufgestellt worden. Diejenigen, welche die Erscheinungen auf Structurverschiedenheit zurückführen wollten, sind durch unsere früheren Untersuchungen erledigt, deren Hauptzweck ja darin bestand, die von uns angenommene Structuridentität nachzuweisen und gegen die verschiedenen dagegen erhobenen Angriffe zu vertheidigen. Es bleiben die Hypothesen von Hantzsch und Werner und von Behrend, welche beide gleiche Structur der isomeren Oxime zu Grunde legen. Allein diese

beiden Hypothesen führen die Erscheinung, welche nur bei Hydroxylaminderivaten beobachtet ist, in ganz allgemeiner Weise auf eine Eigenschaft des Stickstoffatoms zurück und lassen es daher nicht verstehen, warum bei Derivaten des Ammoniaks, ferner bei Azo- und Azoxykörpern u. s. w. ähnliche Isomerien nicht beobachtet worden sind. So lange solche fehlen, scheint es uns angemessen, die Ursache in einer Eigenthümlichkeit nicht des Stickstoffs, sondern des Hydroxylamins zu suchen.

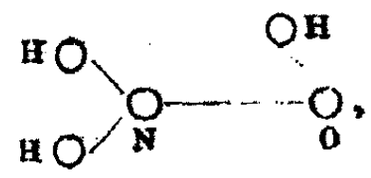
Niemandem ist es entgangen, dass das Hydroxylamin unter den Stickstoffverbindungen eine Sonderstellung einnimmt, die zahlreiche, unerwartete Isomeriefälle veranlasst, welche bei anderen Stickstoffverbindungen fehlen. Es erscheint daher berechtigt, ihm eine besondere, von der der übrigen Stickstoffverbindungen verschiedene Configuration beizulegen.

In der That, betrachtet man dasselbe an Hand der Kekulé-schen Modelle, so liegt eine andere Erklärung der Erscheinung nahe. Obwohl wir uns die Atome als Kugeln oder jedenfalls als einfache räumliche Gebilde vorstellen, an deren Oberfläche die Valenzen sich befinden, so lassen sich doch alle unter dieser Voraussetzung möglichen Erscheinungen in besonders übersichtlicher Weise durch die Kekulé'schen Modelle ausdrücken, welche die Structur des Hydroxylamins folgendermaassen wiedergeben:



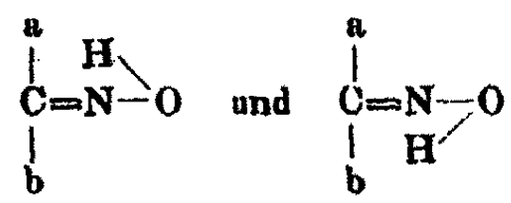
Nach den Anschauungen von van't Hoff und Wislicenus weicht nun die Gestalt des Tetraëders bei Grubengasderivaten mit verschiedenen Substituenten von der des regulären ab in Folge der Anziehung, welche die Substituenten auf einander ausüben. Hiernach ist es sehr unwahrscheinlich, dass das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe im Hydroxylamin, welches der Anziehung sowohl des Stickstoffs wie des Sauerstoffs unterliegt, in einer Lage verharrt, welche es nur dem Sauerstoffatom nahe, dagegen dem Stickstoffatom möglichst fern hält. Da ohne Zweifel die Valenzen des Sauerstoffatoms, ebenso wie diejenigen anderer Elemente, aus ihrer normalen Lage ablenkbar sind, so wird das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe denjenigen Platz aufsuchen, welcher ihm durch die Anziehung des Sauerstoffs und des Stickstoffs angewiesen wird, d. h. eine Lage zwischen diesen beiden Atomen. Sich dem Stichkstoffatom geradlinig zu nähern wird es durch das zwischenliegende Sauerstoffatom verhindert. Es wird also den Platz, welcher im obigen Schema in der Ebene des Papiers angenommen ist, nicht beibehalten, sich vielmehr aus dieser Ebene entfernen und eine Stellung

einnehmen, die nur durch ein räumliches Modell richtig wiedergegeben werden kann, in genügend verständlicher Weise aber wohl auch in der folgenden Formel Ausdruck findet:



bei welcher *angenommen* ist, dass das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe nicht in der Ebene des Papiers liegt. Hierdurch wird das Hydroxylaminmolekül — im Gegensatz zum Ammoniak, dessen Molekül auch Hantzsch und Werner als plan betrachten — zu einem räumlichen Gebilde, welches ähnlich dem Kohlenstoff stereochemische Isomerien veranlassen kann. Auch die beiden anderen Wasserstoffatome des Hydroxylamins werden wahrscheinlich, obwohl nicht aus der Ebene abgelenkt, so doch in eine dem Sauerstoffatom nähere Lage gebracht werden.

Durch diese Annahme erklären sich die bis jetzt beobachteten Erscheinungen in befriedigender Weise. Es leuchtet ein, dass alle unsymmetrischen Oxime in zwei Formen von dem Typus:



auftreten können, ebenso dass es 3 Benzildioxime giebt, und man versteht zudem, warum grade das Hydroxylamin die neuen Erscheinungen zu veranlassen befähigt ist. Der Unterschied unserer Auffassung von derjenigen von Hantzsch und Werner lässt sich am einfachsten durch folgende Formeln ausdrücken:

Wenn derselbe auch bei dieser Darstellungsweise geringfügig erscheint, so halten wir ihn doch für wesentlich, denn er lässt es verstehen, wieso Isomerien, welche denen der Oxime ähnlich sind, bisher bei anderen Stickstoffverbindungen nicht beobachtet sind, und man ist nicht zu der Annahme genöthigt, dass die Valenzen des Stickstoffs bei gewissen Reactionen ohne zwingenden Grund aus der ebenen Lage:

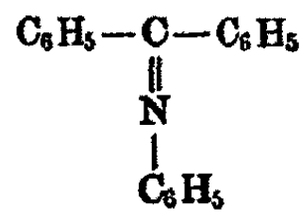
in diejenige gebracht werden, welche das Schema

verdeutlicht. Dass die letztere in geschlossenen Ringen, in denen der Stickstoff eine CH-Gruppe vertritt, anzunehmen ist, wie es Hantzsch und Werner zuerst entwickelt haben, hat der Eine[1]) von uns ebenfalls als sehr wahrscheinlich bezeichnet. — Die salpetrige Säure, O=N—OH, welche ja ein substituirtes Hydroxylamin und zur Erzeugung von Oximen befähigt ist, kann in ähnlicher Weise betrachtet werden.

Gegen diese Hypothese kann ein Einwand erhoben werden, welchen wir um so weniger unterschätzen, als der Eine von uns demselben schon früher Ausdruck verliehen hat[2]): es wäre nämlich möglich, dass ein so constituirtes Hydroxylamin optisch active Derivate lieferte, was bis jetzt nicht beobachtet ist. Dieser Einwand gilt indessen in gleichem Maasse für die Hypothese von Hantzsch und Werner, und er fordert zu einer Untersuchung der Hydroxylaminderivate in Rücksicht auf die Fähigkeit der Spaltung in optisch active Modificationen auf.

Selbstverständlich soll durch diese Hypothese in keiner Weise die Möglichkeit der späteren Entdeckung ähnlicher Isomerien bei anderen Klassen von Stickstoffverbindungen bestritten werden. Sollten dieselben aufgefunden werden, dann würden sie den thatsächlichen Anhalt bieten für Speculationen über die räumliche Natur des Stickstoffatoms, wie sie Hantzsch und Werner, sowie Behrend schon jetzt für nöthig halten. Vor der Hand aber scheinen uns die Thatsachen hierzu keinen zwingenden Anlass zu geben; denn die von Gattermann[3]) und anderen Chemikern in der letzten Zeit bei Stickstoffverbindungen beobachteten auffallenden Erscheinungen bieten zur Zeit noch keinen Anhaltspunkt für eine stereochemische Erklärung.

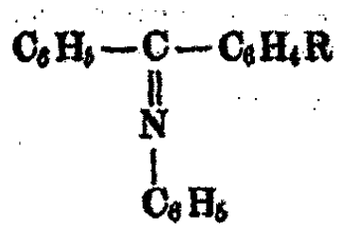
In jedem Falle ist es von Interesse zu prüfen, ob andere Stickstoffverbindungen, welche den Oximen ähnlich constituirt sind, der räumlichen Isomerie fähig sind oder nicht. Das von Pauly[4]) dargestellte Anil



— eine leicht zugängliche, wohl charakterisirte Verbindung — er-

[1]) Diese Berichte XXIII, 612.
[2]) Diese Berichte XXIII, 611.
[3]) Diese Berichte XXIII, 1733.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 187, 199.

innert in seiner Structur an das Benzophenonoxim; unsymmetrische Analoga desselben von der Formel



lassen sich leicht darstellen und sind theilweise gut krystallisirt.

Falls bei diesen Körpern Isomerien nicht angetroffen werden sollten, wäre ein solcher negativer Fund natürlich kein bestimmendes Argument. Allein im Zusammenhang mit der Thatsache, dass bei den zahlreichen, wohl untersuchten Azo-, Azoxy-, Imido- u. s. w. Verbindungen stereochemische Isomerien, wie sie die Oxime zeigen, bisher nicht beobachtet worden sind, gewinnt die Untersuchung an Interesse, und die Ausdehnung derselben auf analoge Verbindungen erscheint erwünscht. Durch das Studium derartiger Fragen dürfte sich am besten entscheiden lassen, ob unsere Ansicht richtig ist, nach welcher nicht der Stickstoff als solcher, sondern die eigenthümliche Natur des Hydroxylamins die Ursache derjenigen Erscheinungen ist, welche bisher eben nur bei Hydroxylaminderivaten beobachtet worden sind.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

381. Albert Krause: Notiz über den Diamant.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Die folgenden Versuche wurden unternommen, um den noch nicht in aller Strenge erbrachten Nachweis zu führen, dass der Diamant mit Kohlenstoff identisch ist. Bisher war nur erwiesen, dass der Diamant dasselbe Atomgewicht hat, wie Kohlenstoff, und dass er bei der Verbrennung ein Gas liefert, welches mit Kohlensäure die Eigenschaft theilt, Baryt- und Kalkwasser zu fällen. Hierdurch war aber nicht ausgeschlossen, dass Diamant und Kohle sich etwa ähnlich wie Nickel und Cobalt zu einander verhalten. Nur eine genaue Untersuchung der aus beiden erhaltenen Kohlensäure auf ihre Eigenschaften konnte eine definitive Entscheidung bringen.

Es handelte sich also darum, die aus Diamant erhaltene Kohlensäure in ein Derivat überzuführen, welches durch Untersuchung seines

Schmelzpunktes, seiner Löslichkeit und ähnlicher leicht festzustellender Constanten sicher identificirbar erscheint.

Diese Versuche habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Victor Meyer unternommen.

Die zunächst in Betracht gezogenen Kohlendioxydabkömmlinge: Harnstoffurethan, Alkylcarbonat, erwiesen sich für die genannte Entscheidung weniger geeignet, da ihre Bildungsweise aus Kohlendioxyd keineswegs so glatt verläuft, wie es rücksichtlich des kostbaren Ausgangsmaterials nothwendig wäre. Weit vortheilhafter erschien es, das eventuell aus Kohlensäureanhydrid bestehende Verbrennungsproduct in Soda überzuführen, da diese Verbindung eine Reihe messbarer Eigenschaften: Krystallform, Wassergehalt, Löslichkeit, Schmelzpunkt und elektrisches Leitvermögen, zeigen musste.

Um Kohlendioxyd ohne Verlust in reine, von Aetznatron freie Soda zu verwandeln, blieb ich, nach zahlreichen Versuchen, bei folgendem Verfahren stehen: ich liess das Gas einen mit wässerigem Ammoniak gefüllten Mitscherlich'schen Kaliapparat passiren, in welchem dasselbe unter Bildung von Ammoncarbonat absorbirt wurde; um mich zu überzeugen, dass hier eine quantitative Absorption stattfindet, liess ich das Gas aus dem Ammoniakgefäss einen zweiten mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten und gewogenen Geissler'schen Kaliapparat passiren, der mitgerissene Ammoniakdämpfe zurückhielt. Um aus der Ammoniaklösung reine Soda zu gewinnen, wurde dieselbe in ein Kölbchen gefüllt mit etwas weniger als der berechneten Menge reinsten Aetznatrons versetzt und am Steigrohre so lange gekocht, bis alles Ammoniak verjagt war. Alsdann wurde mit salpetersaurem Silber auf Aetznatron geprüft. Der entstehende Niederschlag erwies sich durch seine Farbe frei von Silberoxyd. Um die Exactheit der Methode zu erproben, verbrannte ich wiederholt Zucker und erhielt jedesmal reines, völlig von Aetznatron freies kohlensaures Natron, während die Gewichtszunahme der Absorptionsapparate die richtigen Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff anzeigten.

Die zu dem Versuche angewandten Diamanten verdankte Hr. Prof. V. Meyer der Güte des Hrn. Dr. Otto Büry in Hanau, welchem hier bester Dank ausgesprochen sein möge. 0.26 g Diamantsplitter wurden in ein Platinschiffchen gefüllt und im Sauerstoffstrom in einer mit Kupferoxyd beschickten Porzellanröhre auf dem Verbrennungsofen erhitzt. Bei der von letzterem erzeugten Temperatur verbrannten sie indessen nicht, und erst durch stärkeres Erhitzen mittelst einer Gebläselampe konnte eine vollständige Verbrennung herbeigeführt werden. Das in dem mit Ammoniakwasser gefüllten Mitscherlich'schen Apparate an den Wänden sich aus-

scheidende kohlensaure Ammoniak zeigte ganz das gleiche Aussehen wie dasjenige, welches ich bei Vorversuchen mit Zucker erhalten hatte. Das Ammoniakwasser wurde nach der Verbrennung mit etwas weniger als der berechneten Menge reinsten Aetznatrons versetzt und am Steigrohr gekocht, bis alles Ammoniak entwichen war. (Als ich eine kleine Probe dieser Flüssigkeit mit salpetersaurem Silber auf Aetznatron prüfte, erhielt ich einen weissen Niederschlag von Silbercarbonat.) Die Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, und diese concentrirte Lösung auf einem grossen, flachen Uhrglase krystallisiren gelassen. Auf einem zweiten Uhrglase liess ich eine Auflösung der gleichen Quantität chemisch-reinen kohlensauren Natrons unter denselben Bedingungen vergleichsweise ebenfalls an der Luft bei Zimmertemperatur verdunsten.

Die in beiden Fällen entstandenen grossen Krystalle wurden von Hrn. Geh. Bergrath Rosenbuch auf unsere Bitte untersucht. Die Krystalle, obwohl gross und wohlausgebildet, erlauben dennoch keine scharfen Winkelmessungen, aber nicht nur das Aussehen, sondern vor allem das optische Verhalten war bei beiden durchaus das gleiche. Auch die an dem gleichen Thermometer unter denselben Bedingungen vorgenommenen Schmelzpunktsbestimmungen führten zu gleichem Resultat, indem gewöhnliche Soda in ihrem Krystallwasser bei 34.5—35.5°, die aus den Diamanten gewonnene Soda bei 35—35.5° (uncorr.) schmolz.

Als weitere Belege für die Identität beider Verbindungen seien noch die Ermittelung des Krystallwassers und die Bestimmung der Löslichkeit erwähnt.

Krystallwasserbestimmung:

0.3172 g der aus Diamant erhaltenen Sodakrystalle verloren beim Erhitzen 0.2007 g an Gewicht.

	Gefunden	Ber. für $Na_2CO_3 + 10H_2O$.
H_2O	63.27	62.94 pCt.

Bestimmung der Löslichkeit in Wasser bei 19.5°.

a) 1.7314 g Wasser lösten 0.3554 g gewöhnliche Soda.
b) 1.0635 g Wasser lösten 0.2245 g der Soda aus Diamant.

Daraus berechnet sich:

100 Theile Wasser lösen bei 19.5° 20.53 Theile gewöhnliche und 22.11 Theile der aus Diamanten erhaltenen Soda.

Hr. Prof. Ostwald hatte endlich die Freundlichkeit, das elektrische Leitungsvermögen der Soda aus Diamant, sowie der gewöhnlichen Soda durch Hrn. P. Henry untersuchen zu lassen. Die erhaltenen Resultate beweisen ebenfalls die Identität beider Substanzen. Die betreffenden Zahlen sind molecular, also auf Na_2CO_3 bezogene Leitfähigkeiten bei 25°. Die Werthe lauten:

	Soda aus Diamant.	Gewöhnl. Soda.
v	μ_1	μ_2
32	158.1	158.3
64	170.1	171.2
128	184.0	185.1
256	196.3	196.3
512	207.6	208.0

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, ist die aus Diamant erhaltene Soda mit der gewöhnlichen in jeder Hinsicht identisch befunden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

382. Michael Senkowski: Ueber Trimethylphenylmethan und dessen Derivate.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 18. Juli.)

Von den vier theoretisch möglichen Butylbenzolen ist das tertiäre Butylbenzol zweifelsohne das interessanteste, da es der erste in der Reihe der gesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffe ist, welche ein quaternäres, unmittelbar an die Phenylgruppe angelagertes Kohlenstoffatom haben. Diesen Kohlenwasserstoff wollte zum ersten Male M. E. Gossin durch Einwirkung von Isobutylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid darstellen[1]), aber die Resultate des Versuches entsprachen nicht seiner Erwartung. Er erhielt zwar einen bei 166—167° siedenden Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$, hielt ihn aber für identisch mit dem nach der Fittig'schen Methode durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Isobutyljodid und Brombenzol dargestellten Isobutylbenzol. Nur die geringe Menge eines bei 152—155° siedenden Kohlenwasserstoffes, welchen Gossin bei der erwähnten Synthese als Nebenproduct erhalten haben will, hielt er für das tertiäre Butylbenzol. Bei der Wiederholung der Arbeit von Gossin hatte jedoch Schramm die Bildung dieses Kohlenwasserstoffes nicht bestätigt[2]), auch ich habe denselben nicht zu isoliren vermocht, wiewohl ich die Synthese in ziemlich grossem Maasstabe ausgeführt habe. Es war unzweifelhaft das

[1]) Bull. soc. chim. 41, 446.

[2]) Monatshefte IX, 614.

Isopropylbenzol, welches aus dem das Isobutylalkohol verunreinigenden normalen Propylalkohol erhalten worden ist. Diese von Gossin ausgeführte Synthese des Isobutylbenzols wäre widersprechend mit den Arbeiten von Gustavson[1]), M. Silva[2]), Kekulé und Schrötter[3]) über die moleculare Umlagerung bei der Einwirkung des Aluminiumchlorids auf eine Mischung von normalem Propylchlorid oder Bromid mit Benzol. Erst nähere Untersuchungen von Schramm über die Eigenschaften des Gossin'schen Butylbenzols bewiesen, dass es ganz verschieden ist sowohl von dem nach der Fittig'schen Methode dargestellten, als auch von den zwei anderen bisher bekannten Butylbenzolen, dem normalen und secundären[2]).

Zur Ermittelung der Structur dieses Butylbenzols hatte Schramm durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol mit dem tertiären Butylchlorid das tertiäre Butylbenzol dargestellt. Gemäss seiner Anschauung über die Einwirkungsweise von Aluminiumchlorid auf die Alkylchloride sollte nämlich das tertiäre Butylchlorid keine moleculare Umlagerung erleiden, so dass sich unter diesen Bedingungen das tertiäre Butylbenzol bilden müsste. Das erhaltene Product war in der That vollkommen identisch mit dem Gossin'schen Butylbenzol, was entschieden dafür spricht, dass dieser Kohlenwasserstoff das Trimethylphenylmethan ist.

Darstellungsweise des Trimethylphenylmethans.

Die Synthese wurde in einem mit Eis sorgfältig gekühlten Kolben ausgeführt unter jedesmaliger Anwendung von 200 g Aluminiumchlorid, 200 g Isobutylchlorid und 600 g Benzol. Das zur Synthese angewandte Isobutylchlorid wurde durch Erhitzen des mit Chlorwasserstoff gesättigten und mit höchst concentrirter Salzsäure versetzten Isobutylalkohols in verschlossenen Gefässen auf 100° dargestellt. Nach den Arbeiten von Freund erhält man dabei ein Gemisch von Isobutylchlorid mit dem tertiären Butylchlorid, was aber keinen Einfluss auf den weiteren Gang der Synthese hat, da die beiden Chloride mit Aluminiumchlorid und Benzol ein und dasselbe Product geben. Im Verlaufe der Synthese wurde darauf geachtet, dass die Temperatur nicht über 4° C. steigt, die Reaction dauerte zwar längere Zeit (gegen 2 Tage), aber die Ausbeute betrug 70 pCt. der theoretischen Menge. In höheren Temperaturen nimmt nämlich, wie Schramm bewiesen hatte, die Ausbeute sehr rasch ab, so dass man schon bei 25—30° kein Butylbenzol mehr bekommt, nur bedeutende Mengen von Butylen neben einer gelben, klebrigen Flüssigkeit. Nach beendigter Einwirkung

---

[1]) Diese Berichte XI, 1251.
[2]) Bull. soc. chim. 43, 317.
[3]) Diese Berichte XII, 2280.

wurde der Inhalt des Kolbens in mit Eisstückchen versetztes Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf überdestillirt, mit Wasser gewaschen und fractionirt. Ausser dem bei 167—168° siedenden Trimethylphenylmethan wurden aus den höher siedenden Antheilen noch drei neue Kohlenwasserstoffe ausgesondert, welche unten beschrieben werden werden. Um das Trimethylphenylmethan chemisch rein zu erhalten, habe ich seine totale Unempfindlichkeit gegen das Sonnenlicht ausgenutzt, indem ich das rohe Product im Sonnenlichte so lange mit Brom tropfenweise versetzte, bis sich die Flüssigkeit dauernd roth färbte. Das tertiäre Butylbenzol wurde unter diesen Bedingungen kaum durch Brom verändert, während alle etwaigen Verunreinigungen, wie Aethyl-, Propyl-, Amylbenzol u. a., die aus den entsprechenden Verunreinigungen des Isobutylalkohols entstehen könnten, durch Brom in der Seitenkette substituirt und leicht weggeschafft werden konnten. Das Product wurde nämlich alsdann mit Kalilauge und Wasser gewaschen, getrocknet und schliesslich über metallischem Natrium destillirt.

Merkwürdig ist die Menge des dazu verbrauchten Broms. 700 g des Kohlenwasserstoffes haben gegen 100 g Brom entfärbt, ungeachtet, dass die Materialien (Benzol und Butylalkohol) in sehr reinem Zustande angewandt wurden. Es ist möglich, obwohl nicht bewiesen, dass das Trimethylphenylmethan etwas secundäres Butylbenzol enthielt, welches bei der Einwirkung von Brom im Licht empfindlich ist. Es konnte sich aus dem vielleicht im Isobutylalkohol enthaltenen normalen Butylalkohol gebildet haben.

Auf solche Weise habe ich über 700 g eines chemisch reinen Productes erhalten, welches bei 167—167.5° siedete. Um die chemischen Eigenschaften desselben näher zu untersuchen, habe ich es der Einwirkung der Salpeter- und Schwefelsäure unterworfen und zugleich auch die aus den Nitroverbindungen und der Sulfonsäure entstandenen Amine, das Phenol und dessen Alkylester untersucht.

I. Einwirkung der Salpetersäure auf das Trimethylphenylmethan.

Zu 400 g des mit Wasser gekühlten Kohlenwasserstoffes wurde rauchende Salpetersäure so lange zugesetzt, bis die Anfangs gebildeten zwei Schichten zusammenflossen. In viel Wasser gegossen schied sich aus der homogenen Flüssigkeit ein gelber, öliger, nach Cymol riechender Körper aus, welcher durch sorgfältiges Fractioniren sich in zwei verschiedene Producte theilen liess, nämlich in ein niedriger siedendes flüssiges und ein höher siedendes festes. Aller Wahrscheinlichkeit nach wurden zwei isomere Verbindungen gebildet, von denen die flüssige der Ortho- und die starre der Parareihe angehört. Einen entscheidenden Beweis kann ich nicht vorführen, da die einzige Be-

stimmungsweise der relativen Lage der Seitenketten, nämlich die Oxydation der kohlenstoffhaltenden Seitenkette und die Vergleichung der somit entstandenen substituirten Benzoësäuren sich für alle bisher bekannten Verbindungen des Trimethylphenylmethans völlig unbrauchbar zeigte, da sie sich entweder gar nicht oxydiren oder völlig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden. Nur nach der Analogie der entsprechenden Toluolverbindungen kann die relative Lage der Seitenketten vorausgesetzt werden; wenn ich daher in vorliegender Abhandlung diese und andere Verbindungen entsprechend bezeichne, so soll es nur einen Werth der Wahrscheinlichkeit besitzen.

a) Orthonitrophenyltrimethylmethan, $C_6H_4<^{NO_2}_{C(CH_3)_3}$ (1 : 2), ist eine gelbe, ölartige Flüssigkeit, die bei 15° das spec. Gew. 1.074 besitzt und bei 247.4—248.4 (B = 737.8 mm) siedet. Es löst sich nicht in Wasser, leicht aber in Aether, Alkohol und Benzol. Sein Geruch ist eigenthümlich an Cymol erinnernd.

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgende Resultate:

0.2651 g Substanz lieferten 18.9 ccm Stickstoff bei t = 16.2°, B = 740.6 mm; entsprechend 8.1 pCt. Stickstoff statt 7.82 pCt.

Orthoamidophenyltrimethylmethan, $C_6H_4<^{NH_2}_{C(CH_3)_3}$ (1:2). 60 g Zinn wurden mit Salzsäure übergossen und zu der erwärmten Mischung nach und nach 30 g der Nitroverbindung zugesetzt. Als die stürmische Reaction zu Ende war, wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgeschieden, worauf nach dem Abdampfen zur Krystallisation die Base mit Kalilauge als ein braunes Oel abgeschieden und durch Destillation gereinigt wurde.

Orthophenylamidotrimethylmethan ist eine ölige, wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft bald einen rothen Stich bekommt. Sein spec. Gewicht bei 15° ist 0.9769, der Siedepunkt liegt bei 233—235°.

Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0.1903 g Substanz 16.3 ccm Stickstoff bei t = 20.6°, B = 732.2 mm; entsprechend 9.42 pCt. Stickstoff statt 9.39 pCt.

Seine Salze sind im Allgemeinen schwer löslich in kaltem Wasser, krystallisiren sehr leicht und schön aus der wässrigen Lösung und verändern sich nicht an der Luft.

Das Sulfat löst sich in Wasser am schwersten, krystallisirt daraus in Platten.

0.1991 g Substanz lieferten 0.1169 g Baryumsulfat entsprechend 24.59 pCt. Schwefelsäure. $(C_{10}H_{15}N)_2H_2SO_4$ verlangt 24.75 pCt.

Das Chlorhydrat krystallisirt in kleinen Nädelchen.

0.1982 g desselben lieferten 0.1584 g Chlorsilber entsprechend 19.76 pCt. Salzsäure. $C_{10}H_{15}N.HCl$ verlangt 19.76 pCt.

Das Nitrat löst sich in Wasser am leichtesten, krystallisirt daraus ähnlich dem Chlorhydrate.

0.1513 g Substanz lieferten 18.3 ccm Stickstoff bei t = 19.7°, B = 722.9 mm; entsprechend 13.48 pCt. Stickstoff statt 13.21 pCt.

Das Platinchloriddoppelsalz fällt nach Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates. Es ist ein gelber, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

0.1153 g Substanz lieferten nach dem Ausglühen 0.0316 g Platin entsprechend 27.40 pCt.

Die Formel $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$ verlangt 27.44 pCt. Platin.

Ausserdem habe ich noch das Acetylderivat, $C_6H_4<^{NHOC_2H_3}_{C(CH_3)_3}$, (1 : 2) durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Nach dem Abdestilliren des Ueberschusses des letzteren wurde die krystallinisch erstarrte Masse mit Benzol ausgezogen. Das Acetylderivat ist leicht löslich in Benzol, woraus es in langen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 159°.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0.2080 g Substanz gaben 14.2 ccm Stickstoff bei t = 18.5°, B = 736.5 mm; entsprechend 7.77 pCt. Stickstoff statt 7.33 pCt.

b) Paranitrophenyltrimethylmethan, $C_6H_4<^{NO_2}_{C(CH_3)_3}$ (1 : 4).

Scheidet sich aus den letzten Fractionen schon bei der ersten Destillation des Rohproductes als ein fester Körper aus und kann durch Absaugen auf Thonplatten leicht gereinigt werden. Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 30° schmelzen und bei 274.6—275° (B = 737.8 mm) sieden.

Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0.3920 g Substanz 28.5 ccm Stickstoff bei t = 19.2°, B = 740.4 mm; entsprechend 8.14 pCt. Stickstoff statt 7.82 pCt.

Paraamidophenyltrimethylmethan, $C_6H_4<^{NH_2}_{C(CH_3)_3}$ (1 : 4).

70 g der Nitroverbindung wurden mit Zinn und Salzsäure in analoger Weise wie das Orthoderivat reducirt. Das erhaltene Amin ist dem vorherbeschriebenen sehr ähnlich. Es besitzt bei 15° ein spec. Gewicht 0.9525 und siedet bei 239.4—240.4° (B = 739.2 mm).

Die Analyse gab folgende Resultate:

0.2674 g Substanz lieferten 23.3 ccm Stickstoff bei t = 20.2°, B = 732.2 mm; entsprechend 9.44 pCt. Stickstoff statt 9.39 pCt.

Seine Salze sind den vorhergehenden sehr ähnlich, nur etwas schwerer in Wasser löslich.

Das Sulfat krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln.

0.2408 g desselben lieferten 0.1418 g Baryumsulfat, entsprechend 24.81 pCt. Schwefelsäure statt 24.75 pCt., berechnet für $(C_{10}H_{15}N)_2H_2SO_4$.

Das Chlorhydrat krystallisirt in Nädelchen.

0.2251 g Substanz gaben 0.1717 g Chlorsilber entsprechend 19.67 pCt. Salzsäure, was der Formel $C_{10}H_{15}N.HCl$ genau entspricht.

Das Nitrat ist in Wasser am leichtesten löslich.

0.1890 g Substanz gaben 23.4 ccm Stickstoff bei t = 20.8°, B = 732.3 mm; entsprechend 13.63 pCt. Stickstoff statt 13.21 pCt., berechnet für $C_{10}H_{15}N.HNO_3$.

Das Platinchloriddoppelsalz ist in Wasser löslich und krystallisirt daraus in Nädelchen.

0.1890 g Substanz lieferten 0.0380 g Platin; entsprechend 27.49 pCt. Platin statt 27.44 pCt., berechnet für $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$.

Ausser den Salzen erhielt ich auch aus dem Paraamin das Acetylderivat. Dasselbe krystallisirt aus Benzol in langen platten Nadeln, welche bei 172° schmelzen.

Die Analyse desselben lieferte folgende Resultate:

0.3167 g Substanz gaben 21.4 ccm Stickstoff bei t = 16.5; B = 739.2 mm entspr. 7.65 pCt. Stickstoff statt 7.33 pCt. Berechnet für $C_6H_4 < \begin{matrix} NHOC_2H_3 \\ C(CH_3)_3 \end{matrix}$.

Die Farbenreactionen der beiden Amine sind wenig charakteristisch. Eine Spur des Amins in Schwefelsäure gelöst färbt sich mit einem Tropfen Kaliumbichromatlösung grün. Die durch die Orthoverbindung hervorgebrachte Färbung hat einen Stich ins Blaue. Mit Eisenchlorid färben sich die beiden Amine pomeranzengelb.

Mit Chlorkalklösung färben sie sich gar nicht, und in concentrirter Lösung geben sie blutrothe Niederschläge.

II. Einwirkung der Schwefelsäure auf Trimethylphenylmethan.

Parasulfosäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} SO_3H \\ C(CH_3)_3 \end{matrix}$ (1:4). Der Kohlenwasserstoff wurde in einem Kolben mit rauchender Schwefelsäure von 77° B. unter Abkühlen so lange versetzt, bis er sich vollkommen gelöst hatte. Der Inhalt des Kolbens wurde alsdann mit Wasser verdünnt, mit Calciumhydroxyd versetzt, von Gyps abfiltrirt und die Calciumsalzlösung der Krystallisation überlassen. Um die freie Sulfonsäure zu erhalten, wurde das Calciumsalz mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, vom Calciumsulfat abfiltrirt und zur Syrupconsistenz abgedampft, hierauf die Säure mit Aether extrahirt. Nach dem Abdampfen der ätherischen Lösung wurde eine syrupartige, farblose Flüssigkeit erhalten, die über Schwefelsäure gelassen zu einem weissen krystallinischen Körper erstarrte, welcher bei 62—63° schmolz.

Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser, zieht begierig atmosphärische Feuchtigkeit an und giebt mit Metallen Salze, von denen ich folgende dargestellt habe:

Sulfosaures Kalium, $C_6H_4 < {SO_3K \atop C(CH_3)_3} + H_2O$. Es löst sich schwer im kalten Wasser und Alkohol, dagegen leicht beim Erwärmen und krystallisirt aus Wasser in Blättern, die ein Molekül Krystallwasser enthalten.

0.6360 g Substanz verloren bei 200° 0.0435 g an Gewicht und lieferten nach dem Ausglühen, Benetzen mit Schwefelsäure und nochmaligem Ausglühen 0.2035 g Kaliumsulfat.

Diese Zahlen entsprechen:

H_2O 6.85 statt 6.66 pCt.
K_2O 17.29 statt 17.46 »

Sulfosaures Calcium, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ca + 4H_2O$, noch schwerer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, krystallisirt aus Wasser in Blättern, welche 4 Molekeln Krystallwasser enthalten.

Die Analyse lieferte:

H_2O 13.01 anstatt 13.39 pCt.
CaO 10.19 anstatt 10.41 »

p-Phenol, $C_6H_4 < {OH \atop C(CH_3)_3}$ (1 : 4).

Sulfosaures Kalium wurde mit einem Ueberschuss von Aetzkali in einer Nickelschale geschmolzen, das Product in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt. Das Phenol schied sich als Oel aus, das aber bald erstarrte. Durch Destillation gereinigt bildet es einen weissen krystallinischen Körper, welcher einen charakteristischen, an Juchtenleder erinnernden Geruch besitzt. Es schmilzt bei 98.5° und siedet bei 238—239° (B = 737 mm). Gegen 100° sublimirt es in schönen langen Nadeln.

Die Elementaranalyse lieferte:

0.1290 g Substanz gaben 0.3768 g Kohlensäure und 0.1103 g Wasser entsprechend:

Kohlenstoff 79.68 anstatt 80 pCt.
Wasserstoff 9.50 anstatt 9.33 »

Dieses Phenol löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem und sehr leicht in Alkohol, Aether und den Alkalien. Es ist eine schwache Säure, bildet mit den Alkalien Salze, die sich aber schon unter Einwirkung der Kohlensäure zersetzen. Mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumnitrit färbt es sich braun und nach einiger Zeit schmutzig grün. Dasselbe Phenol wurde auch auf einem anderen Wege erhalten, nämlich aus dem Paraamin vermittels der Gries'schen Reaction. Zu diesem Zwecke wurde das

Amin in der doppelten Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Wasser stark verdünnt und mit der berechneten Menge der Kaliumnitritlösung versetzt. Die in dieser Weise erhaltene Lösung des schwefelsauren Diazophenyltrimethylmethans wurde durch Kochen zersetzt und das erhaltene Phenol als völlig identisch mit dem aus der Sulfonsäure erhaltenen erkannt. Somit gehören das Phenol und die Sulfonsäure der Parareihe an, denn sie entsprechen der festen Nitroverbindung.

Es ist eine charakteristische Thatsache, dass durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Trimethylphenylmethan sich nur eine Sulfonsäure bildet, eine andere wurde nicht gefunden. In dieser Hinsicht unterscheidet es sich von allen anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die der Toluolreihe angehören.

Die Phenolester des *p*-Oxyphenyltrimethylmethans.

Das Phenolkalium wurde mit einem Ueberschusse von Alkyljodid in alkoholischer Lösung mehrere Stunden lang erhitzt, vom ausgeschiedenen Jodkalium abfiltrirt und nach Verdampfen des Alkohols der Ester mit Wasser gewaschen und destillirt.

Der Methylester, $C_6H_4<^{OCH_3}_{C(CH_3)_3}$ (1 : 4), ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 15° das specifische Gewicht 0.9439 besitzt und bei 221.4—222.4° (B = 730.5 mm) siedet.

Die Elementaranalyse lieferte:

0.1222 g Substanz gaben 0.3604 g Kohlensäure und 0.1065 g Wasser, entsprechend:

Kohlenstoff	80.40	statt	80.49 pCt.
Wasserstoff	9.68	statt	9.76 »

Der Aethylester ist dem vorherigen sehr ähnlich, besitzt ein specifisches Gewicht 0.9331 bei 15° und siedet bei 233—233.6° (B = 730.5 mm).

0.1329 g desselben lieferten 0.3604 g Kohlensäure und 0.1065 g Wasser, entsprechend:

Kohlenstoff	80.58	statt	80.89 pCt.
Wasserstoff	10.34	statt	10.11 »

Aus den höher siedenden Antheilen, die bei der Synthese des Trimethylphenylmethans geblieben sind, wurden noch drei neue Kohlenwasserstoffe isolirt, von denen zwei krystallinische Körper, der dritte dagegen flüssig ist. Einen von den festen Kohlenwasserstoffen erwähnt bereits Schramm in seiner Mittheilung »Ueber die molecularen Umlagerungen bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid« [1]), beschrieb aber dort nicht näher dessen Eigenschaften.

[1]) Monatsh. für Chem. 9, 614.

Tertiäres Dibutylbenzol, $C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)_3\\C(CH_3)_3\end{matrix}$. Es scheidet sich aus dem zwischen 227—240° siedenden Antheile in Gestalt schöner monokliner Säulen aus. Es schmilzt bei 70° und siedet bei 235—235.5° (Barom. = 736.5 mm). In Alkohol ist es leicht löslich.

Die Elementaranalyse lieferte:

Kohlenstoff 88.17 anstatt 88.42 pCt.
Wasserstoff 11.87 anstatt 11.50 »

Die Dampfdichtebestimmung wurde im V. Meyer'schen Apparate bei etwa 300° ausgeführt und gab nachstehende Resultate:

S = 0.1083 g; V = 14.5 ccm; t = 21°; B = 732.5 mm.
Daraus D gefunden = 6.62; D berechnet = 6.58.

Tertiäres Tributylbenzol, $C_6H_3\begin{matrix}C(CH_3)_3\\C(CH_3)_3\\C(CH_3)_3\end{matrix}$. Es scheidet sich aus dem im Destillationskolben gebliebenen Antheile aus, der über 260° siedet. Es ist sehr schwer in kaltem Alkohol löslich, leicht dagegen in heissem und krystallisirt daraus in Schuppen die bei 128° schmelzen und bei 291—292° (B = 736.6 mm) sieden.

Die Elementaranalyse lieferte:

Kohlenstoff 87.62 anstatt 87.80 pCt.
Wasserstoff 12.43 anstatt 12.20 »

Die Dampfdichte wurde bei ca. 350° bestimmt. s = 0.1130 g; V = 11.6 cm; t = 21°; B = 732.5 mm.

Daraus D gefunden = 8.63; D berechnet = 8.51.

Der flüssige Kohlenwasserstoff siedet gegen 227—230°, konnte also von dem oben beschriebenen festen Dibutylbenzol durch fractionirte Destillation nicht befreit werden.

Schliesslich sei es mir hier erlaubt, meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Br. Radziszewski, der während der Arbeit mir seinen werthvollen Rath zu Theil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Chemisches Universitätslaboratorium zu Lemberg.

388. H. v. Pechmann und F. Dahl: Ueber die Reductionsproducte der 1. 2.-Diketone.

[Aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 16. Juli).

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns mitgetheilt [1]), dass Diacetyl durch Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub in der Kälte in sein Pinakon $\begin{array}{l} CH_3-C(OH).CO.CH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ CH_3-C(OH).CO.CH_3 \end{array}$ [2]) übergeht, während es beim Kochen mit Zink und Schwefelsäure einfach zwei Wasserstoffatome aufnimmt und Dimethylketol [3]), $CH_3.CO.CHOH.CH_3$, das erste langgesuchte »Benzoïn der Fettreihe« liefert. In den folgenden Zeilen ergänzen wir die bisherigen, lückenhaften Mittheilungen über die Ketole, indem wir Näheres über Darstellung und Eigenschaften des Dimethylketols und seines Homologen, des Methyläthylketols, $CH_3.CO.CHOH.C_2H_5$, bringen.

Zur allgemeinen Beschreibung der Ketole sei vorausgeschickt, dass dieselben farblose, süsslich riechende, so weit sie bekannt, mit Wasser mischbare Flüssigkeiten (ein besonderes Verhalten wurde beim Dimethylketol beobachtet, s. d.) sind, welche bei Luftabschluss unverändert destilliren. Ihr specifisches Gewicht ist höher als das der Diketone, aus welchen sie entstehen; es nimmt wie bei den letzteren mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab. In ihrem chemischen Verhalten erscheinen sie, ebenso wie nach Entstehung und Zusammensetzung, die Analoga des Benzoïns. Wie letzteres gehen sie durch Oxydation wieder in Diketone, durch Reduction in secundäre Glykole über, wobei hier wie dort einfache Ketone als Nebenproducte auftreten können. Diese Glykole können nach einer bei dem s-Methyläthylglykol, welches aus Methyläthyldiketon dargestellt war, gemachten Beobachtung [4]) durch gewisse Oxydationsmittel wieder in die entsprechenden Diketone verwandelt werden wie Hydrobenzoïn in Benzil.

Dimethylketol, $CH_3.CO.CHOH.CH_3$.

Zur Reduction des Diacetyls erhitzt man in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade ein Gemisch von 30 g granulirtem Zink und 280 g verdünnter Schwefelsäure 1 : 5 und lässt durch das Kühlrohr 20 g einmal rectificirtes Diacetyl allmählich

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2214.
[2]) Diese Berichte XXI, 1421.
[3]) Ueber die Nomenclatur vergl. diese Berichte XXII, 2214.
[4]) Siehe die nächste Mittheilung.

zufliessen. Es ist nicht zweckmässig, mehr als die angegebene Menge Diketon auf einmal zu verarbeiten. Sobald nach etwa $^3/_4$ Stunden die Atmosphäre im Kolben und Kühlrohr nicht mehr gelb erscheint, wird abgekühlt. Erhitzt man zu lange, so wird in Folge weiter gehender Reduction zu Methyläthylketon die Ausbeute an Ketol schlecht. Die erkaltete Flüssigkeit wird durch zwanzigmaliges Ausschütteln mit gutem Aether erschöpft. Da das Ketol mit Aetherdämpfen flüchtig ist, verwendet man am besten immer wieder den abdestillirten Aether zu dieser Operation. Nachdem die Auszüge schliesslich auf $^1/_2$ Liter eingeengt sind, lässt man sie über Nacht mit entwässertem Glaubersalz stehen und fractionirt schliesslich im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom. Der Vorlauf enthält immer etwas Diacetyl, das bei 130—138° Uebergehende ist noch schwach gefärbt, die bei 138—143° siedende Hauptmenge ist farblos. Durch Rectification gewinnt man ein wasserhelles, bei 141—142° destillirendes Material. Die Gesammtausbeute ist quantitativ. Die analytische Untersuchung hatte folgende Resultate:

	Ber. für $C_4H_8O_2$	Gefunden	
C	54.54	54.23	54.45 pCt.
H	9.09	9.07	9.2 »

Die Dampfdichte beträgt in der Stickstoffatmosphäre im Anilindampf:

	Berechnet	Gefunden
H = 1	44	41

Reines Dimethylketol ist ein farbloses Liquidum von süsslichem Geruch. Specifisches Gewicht $\frac{d\ 15^0}{d\ 4^0} = 1{,}0021$. Mit Wasser und den meisten Lösungsmitteln mischbar, nicht mit Ligroïn. Beim Aufbewahren färbt es sich gelb und riecht nach Diacetyl; ebenso beim Destilliren unter Luftzutritt. Beim Erwärmen mit Eisenchlorid, Quecksilberchlorid u. dergl. wird es rasch oxydirt. Aus Fehling'scher Lösung wird in der Kälte rasch Kupferoxydul abgeschieden.

Verhalten gegen Phenylhydrazin.

Hydrazon des Dimethylketols, $\begin{array}{l} CH_3-C-CHOH-CH_3 \\ \quad\quad\ \ \| \\ \quad\quad\ N-NHC_6H_5 \end{array}$.

Bringt man moleculare Mengen Ketol und salzsaures Phenylhydrazin bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat in kalter wässeriger Lösung zusammen, so scheiden sich an der Gefässwand wasserhelle Tropfen des Hydrazons ab, welche nach halbstündigem Stehen in Eiswasser zu farblosen Krystalldrusen erstarren. Werden sie gut ausgewaschen, im Vacuum unter Lichtabschluss getrocknet und in Benzollösung mit viel Ligroïn versetzt, so erhält man beim Abkühlen

in Eiswasser weisse, sternförmig gruppirte Prismen, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 83—84° schmelzen.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O$		Gefunden
C	67.42	67.77 pCt.
H	7.86	8.02 »

Das Hydrazon ist unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser, ferner in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und verdünnten Säuren; Alkalien nehmen es nicht auf. Beim Aufbewahren wird es braun und schmierig. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erhitzen röthlich; Eisenchlorid und Kaliumdichromat rufen darin keine Farbenänderung hervor.

Osazon des Diacetyls. Durch Erwärmen des Ketols mit überschüssigem Phenylhydrazin, sei es für sich oder in essigsaurer oder alkoholischer Lösung, entsteht unter Oxydation obiges Osazon, Schmelzpunkt 242°.

Hydrazon des Diacetyls. Lässt man auf 1 Molekül Ketol in der Kälte ungefähr 2 Moleküle Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung einwirken, so entsteht zuerst das farblose Ketolhydrazon. Im Laufe eines oder zweier Tage verwandelt sich dasselbe in ein gelbes Krystallpulver, welches aus einem Gemenge von Osazon und Hydrazon des Diacetyls besteht. Letzteres kann nur dadurch entstanden sein, dass die Alkoholgruppe des Ketolhydrazons durch Phenylhydrazin zu Carbonyl oxydirt worden ist nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3.C.CHOH.CH_3 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N{-}NHC_6H_5 \end{array} + C_6H_5.N_2H_3 = \begin{array}{l} CH_3.C.CO.CH_3 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N{-}NHC_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5NH_2 \\ NH_3 \end{array}.$$

Zur Trennung kocht man mit wenig Alkohol aus, lässt das Osazon auskrystallisiren und fällt das Filtrat mit Wasser. Der Niederschlag wird mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und bildet dann gelbliche Nadeln, welche die Osazonreaction nicht zeigen, bei 132—133° schmelzen und sich auch sonst als identisch mit Diacetylhydrazon erweisen.

Modificationen des Dimethylketols.

Reines Dimethylketol ist durch Abkühlen in einer Kältemischung nicht fest geworden. Trotzdem verwandelte es sich beim Aufbewahren, manchmal nach mehreren Tagen, in der Regel erst nach Wochen und Monaten, in einen festen Körper, welcher farblose, gypsglänzende, weiche Krystalle bildet und bei 126—128° schmilzt. Ein einacher Uebergang von einem Aggregatzustand zum anderen scheint die Ursache dieser Veränderung nicht zu sein, denn es gelang nicht, das Festwerden durch Einwerfen eines Krystalles in flüssiges Ketol zu beschleunigen. Wohl aber glückte dies durch die Einwirkung

gewisser indifferenter Substanzen, am besten eines Stückchens granulirten Zinks. Das flüssige Ketol erstarrt in Berührung damit mehr oder weniger vollständig meist nach einigen Stunden zu farblosen, dünnen Blättchen, welche aber merkwürdigerweise verschieden von den spontan entstehenden Krystallen sind, keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen, in der Regel aber zwischen 94 und 98° schmelzen. Beide Verbindungen sublimiren, wenn man sie sehr vorsichtig erhitzt, in glänzenden Blättchen. In Lösungsmitteln sind sie langsam, aber reichlich löslich. Die Analyse, zu welcher die Krystalle zerrieben, mit Aether abgespült und im Vacuum getrocknet wurden, ergab, dass beide Verbindungen die procentische Zusammensetzung des flüssigen Ketols besitzen und daher wohl als Polymere desselben aufzufassen sind. Die Zahlen unter I beziehen sich auf eine bei 127—128°, die unter II auf bei 96—98° schmelzende Substanz:

	Ber. für $C_4H_8O_2$	Gefunden I.		II.
C	54.54	53.90	54.16	54.40 pCt.
H	9.09	9.00	9.03	9.13 »

Noch leichter als die Bildung der Krystalle aus dem flüssigen Ketol findet der umgekehrte Vorgang, die Verwandlung der festen Polymeren in die einfache Form, statt. Der Process erfolgt nicht nur beim Schmelzen und Destilliren, sondern auch schon beim Auflösen, wie aus folgenden, an bei 127—128° schmelzenden Krystallen gemachten Beobachtungen hervorgeht. Unterwirft man diese der Destillation, so gehen sie bei 140—142°, dem Siedepunkt der flüssigen Verbindung, über, und das Destillat verhält sich genau wie die letztere. Erhitzt man das polymere Ketol vorsichtig zum Schmelzen und wirft einen Krystall in den Schmelzfluss, so erstarrt er ebenso langsam wie die monomoleculare Verbindung. Aus einer Lösung der Krystalle in Aether, Alkohol, Wasser, Eisessig konnten dieselben nicht wieder gewonnen werden, eine solche Lösung verhält sich chemisch und physikalisch wie eine Lösung der flüssigen Verbindung. — Die bei 98° schmelzenden Krystalle verhalten sich, so weit es beobachtet wurde, ganz analog. Sie bilden die labilste Form des Dimethylketols. Beim Aufbewahren werden sie allmählich flüssig und gehen schliesslich in die hochschmelzende Form über.

Nach den geschilderten Beobachtungen müssen Versuche zur Bestimmung des Moleculargewichtes der polymeren Ketole resultatlos verlaufen, so lange man kein Mittel hat, diese Grösse an festen Körpern zu bestimmen. Thatsächlich wurden sowohl nach der Gefriermethode als durch Ermittlung der Dampfdichte nach dem Luftverdrängungsverfahren Zahlen gefunden, welche der monomolecularen Form entsprechen.

Die Dampfdichte der bei 127—128° schmelzenden Krystalle wurde in der Stickstoffatmosphäre bei der Temperatur des siedenden Anilins bestimmt. Die theoretische Dichte des Ketols, auf Wasserstoff bezogen, beträgt 44, gefunden wurde 44.

Als Molekulargrösse (berechnet 88) wurden nach der Gefriermethode folgende Zahlen gefunden:

Ketol Schmp. 127—128°. Lösungsmittel: Eisessig. Beckmann'scher Apparat. Mol. 93. — Lösungsmittel: Phenol. Eyckman'scher Apparat. Mol. 99.

Ketol Schmp. 96—98°. Lösungsmittel: Eisessig. Beckmann'scher Apparat. Mol. 88.

Alle diese Thatsachen, namentlich die Leichtigkeit, mit welcher die drei verschiedenen Formen des Dimethylketols in einander übergehen, und ihr analoges chemisches Verhalten drängen zu der Annahme, dass hier keine chemische Isomerie vorliegt, sondern dass die verschiedenen Modificationen als physikalisch-isomere Formen desselben Körpers aufgefasst werden müssen. Das Ketol besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, und es wird daher von Interesse sein, zu untersuchen, ob die daraus durch Spaltung entstehenden optisch-activen Ketole ähnliche Erscheinungen zeigen. Die beschriebenen Substanzen sind optisch inactiv.

Methylätbylketol, $CH_3.CO.CHOH.C_2H_5$.

Dieser Ketonalkohol wird nach dem oben beschriebenen Verfahren aus Acetylpropionyl dargestellt. Das Reactionsproduct, in welchem ein Theil der in Salzlösungen schwer löslichen Verbindung obenauf schwimmt, lässt sich leicht mit Aether erschöpfen. Die Auszüge werden wie oben behandelt, das Rohketol wurde im Vacuum fractionirt. Der Vorlauf enthielt ein einfaches Keton, vermuthlich Methylpropylketon, die Hauptmenge ging unter einem Druck von 35 mm zwischen 70 und 85° über, nach dreimaliger Rectification war ein constant bei 77° siedendes Product für die Analyse gewonnen worden.

Ber. für $C_5H_{10}O_2$		Gefunden
C	58.8	58.7 pCt.
H	9.8	9.7 »

Unter gewöhnlichem Luftdruck siedet das Methylätbylketol unter partieller Oxydation bei 152—153°. In reinem Zustande bildet es eine farblose, süsslich riechende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht $\frac{d\,17.5^0}{d\,4} = 0.9722$ beträgt. Es ist demnach specifisch leichter als Dimethylketol. Mit den meisten Lösungsmitteln mischbar; aus Wasser wird es durch Natronlauge, Kochsalzlösung u. dergl. abgeschieden. Oxydationsmittel führen es leicht in Diketon über.

Verhalten gegen Phenylhydrazin. Durch eine molekulare Menge Phenylhydrazin wird das Ketol in ein flüssiges Hydrazon verwandelt, welches nicht untersucht wurde. Ueberschüssiges Phenylhydrazin führt zum Osazon des Acetylpropionyls, Schmp. 166—167°. Lässt man das flüssige Hydrazon in verdünnter essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin einen oder zwei Tage stehen, so verwandelt es sich in ein gelbes Krystallpulver, welches sich durch Alkohol in zwei Körper trennen lässt, das schwer lösliche, oben genannte Osazon und eine Verbindung, welche aus verdünntem Alkohol in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 102—103° krystallisirt. Dieselbe zeigte sich als identisch mit dem α-Hydrazon des Acetylpropionyls,

$$\begin{array}{c} CH_3 . C . CO . C_2H_5 \\ \| \\ N . NHC_6H_5 \end{array}$$

Constitution. Die Bildung des Hydrazons entscheidet über die Constitution des Methyläthylketols. Während Diacetyl durch Addition von zwei Wasserstoffen nur ein Ketol zu liefern im Stande ist, kann Acetylpropionyl zu zwei verschiedenen Producten führen, je nachdem das der Methyl- oder das der Aethylgruppe benachbarte Carbonyl reducirt wird; im ersteren Falle wird ein Ketonalkohol, $CH_3.CHOH.CO.C_2H_5$, im letzteren ein solcher von der Formel $CH_3.CO.CHOH.C_2H_5$ entstehen. Durch Einführung von Phenylhydrazin und Oxydation der secundären Alkoholgruppe zu Carbonyl kann aber nur ein nach der zweiten Formel zusammengesetztes Ketol das α-Hydrazon des Acetylpropionyls liefern, woraus folgt, dass dem beschriebenen Methyläthylketol die ihm oben zugeschriebene Formel zukommt. Da neben dem angeführten α-Hydrazon keine β-Verbindung entdeckt werden konnte, so ergiebt sich, dass bei der Reduction des Acetylpropionyls unter den angegebenen Bedingungen ausschliesslich die dem Aethyl benachbarte Ketongruppe angegriffen wird.

s-Methyläthyläthylenglykol, $CH_3.CHOH.CHOH.C_2H_5$.

Die weitere Reduction der Ketole, welche am Methyläthylketol studirt wurde, wird mit Natriumamalgam bewerkstelligt. In eine kühlgehaltene Auflösung des Ketols in der 10—15fachen Menge Wasser wurde so lange 3procentiges Natriumamalgam unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes eingetragen, bis eine herausgenommene Probe Fehling'sche Lösung nicht mehr oder nur noch schwach reducirte; dieser Punkt wurde nach 5—6stündiger Einwirkung erreicht. Durch Sättigen der stark ketonartig riechenden Flüssigkeit mit Potasche wird ein farbloses Oel abgeschieden, worauf man das Ganze mehrmals mit Aether extrahirt. Die durch mehrtägiges Stehen über frisch geglühter Potasche getrockneten Auszüge enthalten das erwartete

Glycol, welches nach zweimaliger Destillation bei 186—187° überging. Ausbeute 50 pCt. der Theorie. Es erscheint identisch mit dem durch Wagner und Saytzeff[1]) aus *s*-Methyläthyläthylenbromid dargestellten Glykol.

	Ber. für $C_5H_{12}O_2$	Gefunden
C	57.7	57.4 pCt.
H	11.5	11.5 »

Seiner Bildungsweise aus Methyläthylketol nach entspricht das angeführte Glycol dem Hydrobenzoïn; die Bildung einer dem Isohydrobenzoïn entsprechenden isomeren Verbindung konnte nicht beobachtet werden.

---

384. H. v. Pechmann: Oxydation des *s*-Methyläthyläthylenglykols.

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

(Eingegangen am 16. Juli.)

Während Hydrobenzoïn durch Oxydation mit Salpetersäure ziemlich glatt in Benzil verwandelt werden kann, liefern die Analoga dieses Körpers in der Fettreihe nach den Untersuchungen von Wagner und Saytzeff[2]) und Anderen statt der entsprechenden Diketone Verbindungen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt als das Ausgangsmaterial. Die Leichtigkeit, mit welcher Acetylpropionyl durch successive Reduction in saurer und alkalischer Lösung in ein Glycol überging, veranlasste mich, Versuche zur Umkehrung der Reaction anzustellen. In der That hängt es nur von der Wahl des Oxydationsmittels ab, dass der Process im gewünschten Sinne verläuft.

Reines Methyläthylglykol wurde mit der vier Atomen Brom entsprechenden Menge Bromwasser in einer Stöpselflasche ins Sonnenlicht gestellt. Als am nächsten Tag die Farbe des Broms fast verschwunden war, wurde die gelbe Flüssigkeit, welche den charakteristischen Geruch der Diketone angenommen hatte, mit einigen Tropfen schwefliger Säure vollends entbromt und nach Zusatz von Kochsalz destillirt. Die übergehenden Dämpfe enthielten reichliche Mengen Acetylpropionyl, das Destillat lieferte mit Phenylhydrazin dessen Osazon, Schmp. 166—167°. 0.25 g Glykol lieferten auf diese Weise etwa

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 179, 308.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 179, 310.

5 Tropfen Diketon. Die Oxydation war demnach gemäss der Gleichung:

$$CH_3 . CHOH . CHOH . C_2H_5 + 4Br = CH_3 . CO . CO . C_2H_5 + 4HBr$$

verlaufen.

Nach Versuchen, welche Hr. K. Jenisch ausgeführt hat, kann nach dieser Methode die secundäre Glykolgruppe auch in einigen anderen Verbindungen zur Diketogruppe oxydirt werden, so z. B. im Hydrobenzoïn (aber schwierig) und in der Weinsäure. Dagegen gelang es merkwürdiger Weise nicht, den *s*-Diisopropylglykol von Fosek[1]) in Diisopropyldiketon zu verwandeln.

---

385. A. Fock und K. Klüss: Tetra- und pentathionsaures Kalium.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Obwohl durch die schöne Arbeit von Debus[2]) die letzten Zweifel an der Existenz der Pentathionsäure beseitigt worden sind, schien eine erneute Untersuchung des Kaliumsalzes derselben wünschenswerth, um über einige frühere Angaben volle Klarheit zu erlangen. Vor allen Dingen interessirte uns die Frage, ob das Salz, welches Rammelsberg[3]) krystallographisch untersuchte, wirklich pentathionsaures Kalium war. Es ist dies wiederholt in Zweifel gezogen worden, und im Graham-Otto[4]) ist direct die Vermuthung ausgesprochen, dass Rammelsberg entweder thioschwefelsaures oder tetrathionsaures Kalium in Händen gehabt habe. Die letztere Ansicht ergab sich in der That als richtig und konnte direct dadurch erwiesen werden, dass uns zur Untersuchung auch das Originalpräparat zur Verfügung stand. Die Krystalle desselben waren zwar im Laufe der 33 Jahre etwas trübe geworden, zeigten aber durchweg glänzende und gut spiegelnde Flächen, deren Uebereinstimmung mit den von Rammelsberg angegebenen eine vollkommene war. Mit ihnen identisch waren sowohl die aus thioschwefelsaurem Kalium und Jod dargestellten, als auch die aus Wackenroder'scher Flüssigkeit und essigsaurem Kalium erhaltenen Krystalle von reinem tetrathionsaurem Kalium. Da aber Rammels-

---

[1]) Wiener Monatshefte, IV. S. 663.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 244, 76 ff.
[3]) Kryst. Phys. Chem. I, 495.
[4]) 5. Aufl. III, 128.

berg ausdrücklich[1]) angiebt, dass seine Analyse die Formel $K_2S_5O_6$ bestätigt habe, so stehen wir vor einem Räthsel, dessen Lösung nur durch die Annahme gegeben wird, dass er ein Gemenge vor sich gehabt hat, dessen grössere Krystalle (tetrathionsaures Kalium) er krystallographisch untersuchte, während er kleinere, unansehnlichere, die wesentlich Kaliumpentathionat waren, analysirte. Ganz rein waren sie wohl nicht, da sie nicht umkrystallisirt wurden, und auf diesen Umstand lässt sich zwanglos die Abweichung der von Debus durch zahlreiche Analysen bewiesenen und auch von uns bestätigten Zusammensetzung $2K_2S_5O_6 + 3aq$ zurückführen. Aus demselben Grunde möchten auch Lewes[2]) und Shaw[3]), von denen dieser dem Salze die Formel $K_2S_5O_6 + aq$ giebt, kein ganz reines Pentathionat in Händen gehabt haben. Dass Shaw's Präparat aber mit dem unsrigen identisch ist, geht aus der kurzen krystallographischen Beschreibung desselben durch Baker[4]) hervor. Demnach giebt es nur ein Kaliumpentathionat und diesem kommt die oben angegebene Formel zu.

Tetrathionsaures Kalium.

Präparat I wurde durch allmähliches Eintragen von Jod in eine concentrirte Lösung von thioschwefelsaurem Kalium erhalten. Das abgeschiedene Salz wurde durch absoluten Alkohol vom Jodkalium befreit, in warmem Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit Alkohol versetzt. Es bestand aus grossen, glänzenden, tafelförmigen Krystallen.

Präparat II war aus Wackenroder'scher Flüssigkeit und essigsaurem Kalium in der von Debus angegebenen Weise dargestellt. Die beiden ersten Anschüsse bestanden fast nur aus Tetrathionat, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde. Die Krystalle hatten dasselbe äussere Ansehen wie Präparat I.

I. 0.6318 g mit Bromwasser oxydirt lieferten 1.935 g Baryumsulfat und 0.364 g Kaliumsulfat.
1.119 g geglüht hinterliessen 0.645 g Kaliumsulfat.

II. 1.5234 g mit Bromwasser oxydirt gaben 4.679 g Baryumsulfat und 0.8733 g Kaliumsulfat.
0.927 g geglüht hinterliessen 0.5325 g Kaliumsulfat.

	Berechnet für $K_2S_4O_6$		Gefunden I.		II.		
K_2O	94	31.13	31.11	31.13	30.96	31.02	pCt.
S_4	128	42.38	42.05	—	42.17	—	»
O_5	80	26.49	—	—	—	—	»
	302	100.00.					

[1]) Anmerk. auf S. 495.
[2]) Chem. Soc. Journ. 39, 68; 41, 300.
[3]) Chem. Soc. Journ. 43, 351.
[4]) Chem. Soc. Journ. 43, 354.

Die Identität der Präparate mit dem von Rammelsberg als pentathionsaures Kalium beschriebenen Körper geht aus den nachstehend angeführten Messungsresultaten hervor:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a:b:c = 0.9285:1:1.264$ (Rammelsberg).

$\beta = 78^0\ 45'$.

Beobachtete Formen:

$a = \{100\}\ \infty P\infty,\ s = \{103\} - \frac{1}{3}P\infty,\ m = \{110\}\ \infty P,$

$x = \{133\} - \breve{P}3,\ p = \{111\} - P,\ o = \{\bar{1}11\} + P.$

	Beobachtet	Berechnet	Rammelsberg
$m:m = (110):(1\bar{1}0) =$	$84^0\ 3'$	$84^0\ 36'$	$84^0\ 18'$
$o:o = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) =$	$78^0\ 31'$	—	$78^0\ 21'$
$o:a = (\bar{1}11):(\bar{1}00) =$	$53^0\ 36'$	—	$53^0\ 40'$
$x:a = (133):(100) =$	$81^0\ 7'$	$80^0\ 54'$	$80^0\ 48'$
$s:a = (103):(100) =$	$75^0\ 55'$	$75^0\ 31'$	$75^0\ 25'$
$p:p = (111):(\bar{1}11) =$	—	—	$77^0\ 48'$

Auch das Originalpräparat von Rammelsberg zeigte nicht allein übereinstimmende Winkel und gleichen Habitus (tafelförmig nach dem Orthopinakoïd), sondern auch die gleichen physikalischen Eigenschaften. Es wurde vollkommene Spaltbarkeit nach dem Orthopinakoïd a beobachtet. Durch die letztere Fläche gesehen tritt ferner eine Axe in der Symmetrieebene scheinbar ca. 48^0 gegen die zugehörige Normale geneigt aus, und zwar im spitzen Winkel β. Ausserdem besitzen die Krystalle (auch das Originalpräparat), eine eigenthümliche hemimorphe resp. hemiëdrische Ausbildung, welche zu einer eingehenderen krystallographischen Untersuchung dieses Körpers Veranlassung gegeben hat, über die in der Zeitschrift für Krystallographie berichtet werden wird.

Baker beschreibt die Krystalle auf Grund einer mikroskopischen Untersuchung als rhombisch; seine näheren Angaben lassen aber keinen Zweifel darüber aufkommen, dass er dieselbe Verbindung unter Händen gehabt hat. Er beobachtete nicht allein den seitlichen Axenaustritt durch das Orthopinakoïd, sondern auch den hemimorphen Charakter, und nur der Umstand, dass eine derartige Hemiëdrie bezw. Hemimorphie, wie sie hier vorliegt, im monosymmetrischen System bisher nicht bekannt war, dürfte ihn veranlasst haben, die Krystalle schlechthin für rhombisch zu erklären.

Pentathionsaures Kalium.

In ein Liter einer fast gesättigten Lösung von schwefliger Säure in Wasser wurde täglich während 2 Stunden ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff geleitet. Nach 10 Tagen war die Reaction vollendet, der Geruch der schwefligen Säure verschwunden. Die so dargestellte Wackenroder'sche Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade bei 35° concentrirt und dann vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt. Es wurden 85 ccm vom specifischen Gewichte 1.241 gewonnen, die unter Zugrundelegung der Kessler'schen Tabelle etwa 33 pCt. S_5O_5 enthielten. Die berechnete Menge essigsaures Kalium wurde dann zugesetzt, die gesammte Flüssigkeit auf ein grosses, flaches Uhrglas gegossen und in das Fenster eines gut ziehenden Digestoriums gesetzt. Nach 24 Stunden waren Wasser und Essigsäure verdunstet. Die zurückgebliebene Salzmasse, deren Menge nach dem Abpressen etwa 25 g betrug, wurde in 30 ccm einprocentiger Schwefelsäure bei etwa 45° gelöst, die Lösung von wenig Schwefel abfiltrirt und über Schwefelsäure gestellt. Die beiden ersten Anschüsse bestanden fast nur aus Tetrathionat; die dann folgenden enthielten viel Pentathionat. Durch Umkrystallisiren und Auslesen wurden so etwa 10 g reines tetrathionsaures und 6 g reines pentathionsaures Kalium erhalten.

0.7805 g der letzteren mit Bromwasser oxydirt gaben 2.5312 g Baryumsulfat und 0.373 g Kaliumsulfat.

1.293 g mit Schwefelsäure zur Trockene gedampft und geglüht hinterliessen 0.628 g Kaliumsulfat.

	Ber. für $2K_2S_5O_6 + 3aq$		Gefunden		
$2K_2O$	188	26.04	25.81	26.23	pCt.
$2S_5$	320	44.32	44.53	—	«
$2O_5$	160	22.16	—	—	«
3 aq	54	7.48	—	—	«
	722	100.00.			

Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0.4564 : 1 : 0.3051.$

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\} \infty \breve{P} \infty,\ c = \{001\} 0P,\ m = \{110\} \infty P,$$
$$n = \{130\} \infty \breve{P} 3,\ q = \{011\} \breve{P} \infty,\ p = \{221\} 2P,$$
$$o = \{241\} 4 \breve{P} 2.$$

Die farblosen Krystalle sind meist prismatisch nach der Verticalaxe und bis $2^1/_2$ mm lang und 1 mm dick. Von den Flächen der Prismenzone herrschen diejenigen des primären Prismas stets vor. Das

Brachypinakoïd erscheint regelmässig mehr untergeordnet, während das Prisma mit 3facher Brachyaxe nur ganz vereinzelt in minimaler Ausdehnung beobachtet wurde. Von den Endflächen sind meist diejenigen des Domas am grössten ausgebildet; nicht selten sind aber auch die Flächen der Hemipyramiden von entsprechender Grösse. Die Basis c wurde nur an zwei Individuen beobachtet.

		Beobachtet	Berechnet
b : m	= (010) : (110) =	65° 28′	—
b : q	= (010) : (011) =	73° 2′	—
b : n	= (010) : (130) =	36° 9′	36° 8′
q : m	= (011) : (110) =	82° 57′	83° 2′
q : n	= (011) : (130) =	76° 15′	76° 22′
p : m	= (221) : (110) =	34° 20′	34° 14′
p : b	= (221) : (010) =	69° 49′	69° 55′
p : p	= (221) : ($\bar{2}\bar{2}1$) =	—	97° 32′
p : m	= (221) : (1$\bar{1}$0) =	—	57° 13′
o : o	= (241) : ($\bar{2}\bar{4}1$) =	122° 6′	122° 3′
o : b	= (241) : (010) =	53° 51′	53° 50′
o : o	= (241) : ($\bar{2}$41) =	—	80° 33′
o : m	= (241) : (110) =	33° 27′	33° 35′
o : m	= (241) : ($\bar{1}$10) =	—	69° 56′
p : q	= (221) : (011) =	50° 57′	51° 8′
p : q	= (221) : (0$\bar{1}$1) =	73° 45′	73° 33′
o : q	= (241) : (011) =	50° 36′	50° 57′
o : q	= (241) : (0$\bar{1}$1) =	64° 27′	64° 34′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Für eine nähere optische Untersuchung waren die Krystalle zu trübe. Später erhaltene Präparate zeigten zum grösseren Theil Krystalle, welche dick tafelförmig nach dem Brachypinakoïd waren. Als Randflächen wurden daran vielfach einzig die Flächen der Pyramide p $\left\{221\right\}$ beobachtet, nicht selten wurden auch noch weitere Formen aufgefunden, doch traten dieselben mehr zurück. Neue Flächen konnten an diesen Präparaten nicht entdeckt werden.

Baker charakterisirt die Krystalle auf Grund einer mikroskopischen Untersuchung als dicke Prismen. Er scheint demnach Individuen von der zuerst beschriebenen Ausbildungsweise vor sich gehabt zu haben.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

386. Eug. Bamberger und C. Burgdorf: Zur Kenntniss des Chrysens.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

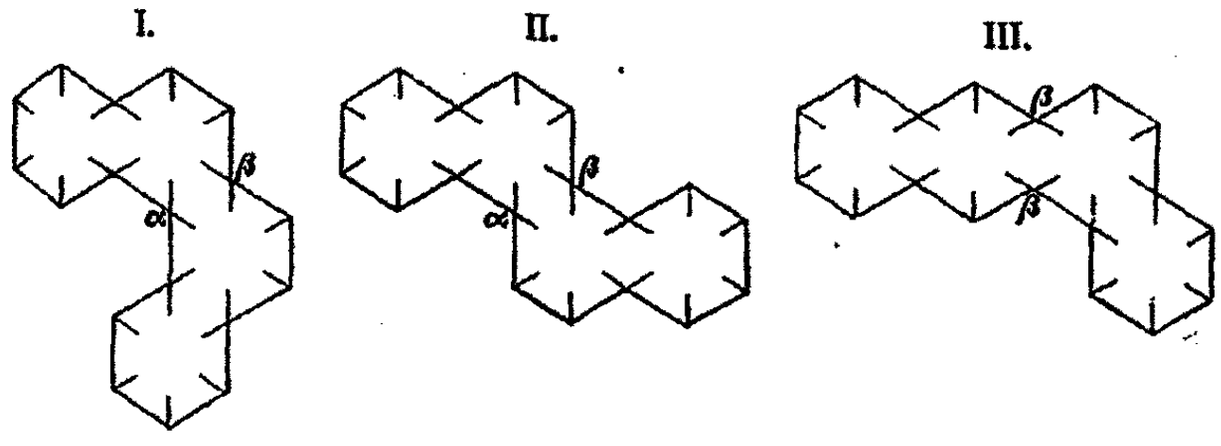
(Eingegangen am 18. Juli.)

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche gehören einer noch unabgeschlossenen Arbeit an, deren Ziel die Erforschung der Constitution des Chrysens ist. Wenn wir dieselbe — entgegen unserer ursprünglichen Absicht — in unfertiger Form zur Veröffentlichung bringen, so ist daran lediglich der Uebertritt des Einen von uns in die industrielle Praxis und die dadurch entstehende Unterbrechung der nahezu abgeschlossenen Untersuchung Schuld.

Der Andere von uns hat bereits vor mehreren Jahren in Gemeinschaft mit J. Kranzfeld[1]) auf analytischem Wege festgestellt, dass der Bauplan, welcher dem Chrysen zu Grunde liegt, derselbe sein müsse wie derjenige des Phenanthrens. Beide Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich offenbar nur durch das Material, aus welchem ihr Moleculargebäude aufgeführt ist.

Dass dieses Material aus Benzol- und Naphtalinringen besteht, geht mit grosser Wahrscheinlichkeit aus den pyrogenen Synthesen hervor, welche Graebe und Bungener[2]) und neuerdings auch Krämer[3]) zur Darstellung des Chrysens geführt haben. Man kann heut zu Tage kaum darüber im Zweifel sein, dass das Chrysen sich nur dadurch vom Phenanthren unterscheidet, dass es an Stelle des einen Benzolkerns einen Naphtalincomplex enthält. Wo indess die Bindestellen dieser beiden Systeme zu suchen sind, mit anderen Worten, in welches von den drei Schemen die zusammengezogene Formel des Chrysens, $\begin{array}{c} C_6H_4 - C_{10}H_6 \\ | \qquad\quad | \\ CH = CH \end{array}$, aufzulösen ist,

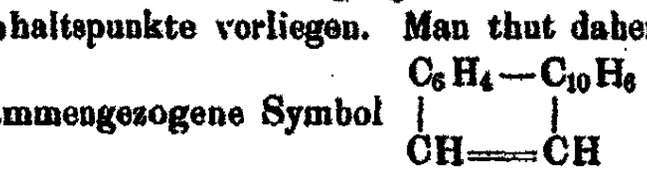
I. II. III.



[1]) Diese Berichte XVIII, 1931.
[2]) Diese Berichte XII, 1078.
[3]) Diese Berichte XXIII, 84.

darüber lässt sich vor der Hand nichts Bestimmtes sagen — ausser etwa, dass nach allen unseren Erfahrungen über die Chemie des Naphtalins, welches der Bildung von $\beta_1\beta_2$-Derivaten besonders abgeneigt zu sein scheint, die dritte Formel geringere Wahrscheinlichkeit für sich hat als die anderen.

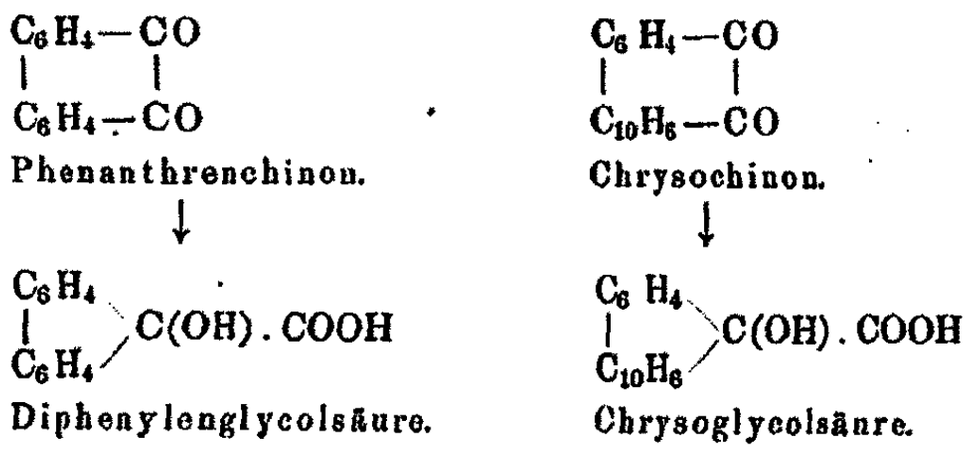
Wenn Liebermann[1]) die zweite bevorzugt, so ist das der Ausdruck persönlicher Ueberzeugung, für welchen indess keine experimentellen Anhaltspunkte vorliegen. Man thut daher gut, bis auf Weiteres das zusammengezogene Symbol



zu benutzen.

Die im Folgenden skizzirten Versuche haben bestätigt, was bereits diejenigen von Bamberger und Kranzfeld ergeben hatten: dass die schrittweise Niederlegung des Moleküls beim Chrysen in gleicher Weise möglich ist wie beim Phenanthren. Indess müssen wir doch darauf hinweisen, dass das Chrysen dem Analytiker seine destructive Thätigkeit erheblich mehr erschwert als das Phenanthren. Man wird aus den verhältnissmässig geringen Resultaten, welche wir zu verzeichnen haben, gewiss nicht die viele Mühe und Zeit erkennen, welche aufgewendet werden mussten, um in den Besitz derselben zu gelangen. Methoden, welche beim Phenanthren bequem und schnell zum Ziele führen, versagten hier entweder gänzlich oder eigneten sich doch nicht zur praktischen Benutzung und die meisten Abbaureactionen verliefen bei so hohen Temperaturen und unter so reichlicher Harzbildung, dass die Ausbeuten recht unbefriedigende waren.

Die Versuche von Bamberger und Kranzfeld hatten zu einer Reihe von Derivaten des Chrysochinons geführt, deren Parallelismus mit denen des Phenanthrenchinons auf Grund ihrer Bildungsweise und ihres Verhaltens nicht zweifelhaft sein konnte:



[1]) Liebermann und Spiegel, diese Berichte XXII, 136; Liebermann und Witt, diese Berichte XX, 2444. Die Frage nach der Natur der Valenzen kommt dabei natürlich nicht in Betracht.

$C_6H_4 \diagup\!\diagdown CO$ C_6H_4 Diphenylenketon.	$C_6H_4 \diagup\!\diagdown CO$ $C_{10}H_6$ Chrysoketon.
$C_6H_4 \diagup\!\diagdown CH(OH)$ C_6H_4 Fluorenalkohol.	$C_6H_4 \diagup\!\diagdown CH(OH)$ $C_{10}H_6$ Chrysofluorenalkohol.
$C_6H_4 \diagup\!\diagdown CH_2$ C_6H_4 Fluoren.	$C_6H_4 \diagup\!\diagdown CH_2$ $C_{10}H_4$ Chrysofluoren.
$C_6H_4—COOH$ $C_6H_4—COOH$ Diphensäure.	?
C_6H_5 $C_6H_4—COOH$ Phenylbenzoësäure.	?

In dieser Tabelle vermisst man auf der rechten Seite zwei Glieder: die der Diphensäure und der Phenylbenzoësäure entsprechenden Säuren des Chrysens. Die erstere hat sich trotz zahlreicher Bemühungen aus dem Grunde nicht erhalten lassen, weil die in Anwendung gebrachten Oxydationsmittel bei ihrem Angriff auf die Carbonyle des Chrysochinons auch das Naphtalinsystem in Mitleidenschaft ziehen.

Dagegen ist es gelungen, durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Chrysoketon (oder auch auf Chrysochinon) das Analogon der Phenylbenzoësäure zu erhalten:

$$C_6H_4 \diagup\!\diagdown CO + H_2O = \begin{matrix} C_6H_4—COOH \\ | \\ C_{10}H_7 \end{matrix} \quad \text{resp.} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_{10}H_6—COOH \end{matrix}$$

Welche dieser beiden Formeln — ob die einer Naphtylbenzoësäure oder die einer Phenylnaphtoësäure — unserer vorläufig als »Chrysensäure« zu bezeichnenden Säure zukommt, müssen wir dahingestellt sein lassen. Unsere Versuche deuten übrigens darauf hin, dass die Carbonylbrücke, welche Phenyl und Naphtyl im Chrysoketon verbindet, je nach der Wahl des Sprengmaterials auf der einen oder auch auf der anderen Seite abgebrochen werden kann, so dass der Experimentirende nach Belieben Naphtylbenzoësäure oder Phenylnaphtoësäure wird erhalten können.

Man brauchte nur einer dieser beiden Säuren die Elemente der Kohlensäure zu entziehen — und man wäre zum Mutterkohlenwasserstoff des Chrysens und damit zur gesuchten Constitutionsformel gelangt. Diese Versuche sind indess bisher ohne Erfolg geblieben. Die durch Kalischmelze aus dem Chrysoketon hervorgehende Chrysensäure entlässt ihr Carboxyl erst bei so hoher Temperatur, dass der entstehende Kohlenwasserstoff sogleich weiterer Zersetzung zum Opfer fällt und Veranlassung zur Bildung eines unentwirrbaren Gemischs verschiedenartiger Körper wird, unter welchen die Muttersubstanz des Chrysens — wenn überhaupt noch darunter vorhanden — nur unter Aufwendung sehr beträchtlicher Quantitäten der schwer zugänglichen Chrysensäure isolirt werden könnte.

Die zweite Säure, welche durch Einwirkung von alkoholischem Kali bei etwa 180° aus Chrysoketon erhalten worden ist, kann dagegen in ziemlich glatter Weise in den zugehörigen Kohlenwasserstoff übergeführt werden. Wir haben dieselbe indess bisher nur in sehr kleinen Quantitäten und daher nicht in genügend reinem Zustande unter Händen gehabt. Sollte sich unsere Vermuthung, dass hier die isomere Chrysensäure vorliegt, bestätigen, so wäre die Chrysenfrage voraussichtlich in kurzer Zeit gelöst. Es handelte sich nur darum, den daraus durch Kalkdestillation zu erhaltenden Kohlenwasserstoff in grösserer Menge zu bereiten und seine chemische Natur festzustellen — ein, wie wir vermuthen, unschwer zu lösendes Problem, das so bald als möglich in Angriff genommen werden soll.

Nach den älteren Untersuchungen von Graebe[1]) und E. Schmidt[2]) scheint es allerdings, als könne die Constitutionsfrage des Chrysens in sehr viel einfacherer Weise erledigt werden. Beide Forscher haben durch Destillation von Chrysochinon über Natronkalk einen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{16}H_{12}$ vom Schmelzpunkt 104 bis 105° erhalten, von dessen Bildung sie vermuthen, dass sie analog derjenigen des Diphenyls aus Phenanthrenchinon erfolgt:

$$\begin{array}{c} C_6H_4-CO \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4-CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Phenanthrenchinon. Diphenyl.

$$\begin{array}{c} C_6H_4-CO \\ | \qquad\quad | \\ C_{10}H_6-CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_{10}H_7 \end{array}$$

Chrysochinon. Phenylnaphtalin.

[1]) Diese Berichte VI, 66; VII, 782.
[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 9, 285.

Mit der Natur dieses Kohlenwasserstoffes wäre auch die des Chrysens erkannt. Es handelte sich nur um die Frage: ist derselbe α- oder β-Phenylnaphtalin?

Bevor wir uns entschlossen, den mühsamen Umweg über das Chrysoketon und die daraus zu gewinnenden Säuren einzuschlagen, haben wir natürlich die Versuche von Graebe und von Schmidt wiederholt. Dabei kamen wir aber zu der Ueberzeugung, dass der experimentelle Theil der Frage doch nicht so einfach liegt, als nach den Arbeiten dieser Forscher vermuthet werden könnte. Obwohl unsere Versuche in ziemlich grossem Maassstab angestellt wurden, gelang es nicht, aus dem Product der Destillation von Chrysochinon über Natronkalk einen einheitlichen Körper von den angegebenen Eigenschaften zu isoliren. Wir haben die Kohlenwasserstoffe, welche bei der offenbar sehr complicirt verlaufenden Reaction entstehen, durch Dutzende von Krystallisations- und Sublimationsversuchen in zahlreiche Fractionen zerlegt, ohne dass es gelingen wollte, auch nur an einem einzigen Körper — ausser etwas Chrysen — die Kriterien eines chemischen Individuums mit voller Sicherheit festzustellen. Anscheinend constante Schmelzpunkte haben auch wir beobachtet; indess zeigte sich auf Grund fortgesetzter Krystallisationsversuche, dass dieselben nur zeitweise stehen geblieben waren, um bei weiterer Reinigung regelmässig wieder anzusteigen.

Wir können daher die Angaben von Graebe und von Schmidt, dass bei der Destillation von Chrysochinon über Natronkalk ein Kohlenwasserstoff von der Formel des Phenylnaphtalins und dem Schmelzpunkt 104—105° entsteht, nicht bestätigen.

Das Folgende enthält eine Uebersicht über die von uns gewonnenen Resultate; ein abgerundetes Bild der analytischen Untersuchungen des Chrysens soll später in den Annalen der Chemie gegeben werden, wenn das letzte Ziel dieser Untersuchungen erreicht sein wird.

Chrysochinon, $\begin{array}{c} C_6H_4-CO \\ | \qquad\quad | \\ C_{10}H_6-CO \end{array}$.

Zur Darstellung dieses Körpers sind verschiedene Vorschriften gegeben worden; wir können folgende als zweckmässigste empfehlen:

50 g Chrysen werden fein gepulvert und mit einem Kilo Eisessig zu einem dünnflüssigen Brei verrieben. Derselbe wird in einem Rundkolben zum Sieden erhitzt und allmählich — so, dass 8—10 Stunden dazu gebraucht werden — mit einer Lösung von 100 g Chromsäure in 1000 g Eisessig versetzt. Die Reaction verläuft ruhig und glatt, wenn man jedesmal mit dem Zusatz neuer Chromsäure wartet, bis die

früher eingetragene vollständig reducirt ist. Die Menge des Chinons erreicht unter diesen Umständen 96—97 pCt. der Theorie. Einhalb bis Dreiviertel scheiden sich beim Erkalten der Lösung in prachtvollen, orangerothen Prismen ab, der Rest wird theils durch Abdestilliren der Mutterlauge, theils durch Ausfällen mit Wasser und Auswaschen mit verdünnter Sodalösung erhalten. Diese gefällten Partieen sind wesentlich heller gefärbt[1]).

Die Menge des Oxydationsmittels ist übrigens nicht von erheblicher Bedeutung, da Chrysochinon von Chromsäure nur langsam — unter Phtalsäurebildung — angegriffen wird.

Leichter unterliegt es dem Angriff von übermangansaurem Kalium, wenn man es in amorpher Form zur Anwendung bringt. 5 g Chinon wurden in 75 g conc. Schwefelsäure gelöst, durch Wasser in amorphen, eigelben Flocken ausgefällt, mit Soda ausgewaschen, mit einer Lösung von 10 g Aetzkali in 100 g Wasser zum Sieden erhitzt und unter fleissigem Schütteln mit 6 g feingepulvertem Kaliumpermanganat portionenweise versetzt. Neben unverändertem Chinon war nichts als Phtalsäure nachzuweisen, welche in Form ihres bei 128° schmelzenden Anhydrids isolirt wurde.

Ein zweiter Versuch, bei welchem die Lauge sehr viel concentrirter angewendet wurde, liess nach Verbrauch von 3.5 g Permanganat neben Phtalsäure eine zweite, gelbgefärbte Säure erkennen, deren Alkalisalze in Alkalien ziemlich schwer löslich sind. Sie entstand aber in zu geringer Menge, als dass eine gründliche Untersuchung möglich gewesen wäre.

---

[1]) Dass das Chrysochinon ein Orthodiketon ist, habe ich schon früher gezeigt (diese Berichte XVIII, 865, 1932). Unter anderem hatte ich auch mit Kranzfeld das Chrysotoluazin, $\begin{matrix} C_6H_4-C-N \\ | \quad\quad \| \quad | \\ C_{10}H_6-C-N \end{matrix} \Big\rangle C_6H_3(CH_3)$, dargestellt, in Folge eines Versehens aber in unserer Publication nicht erwähnt. Derselbe Körper ist dann zwei Jahre später von Liebermann und Witt (diese Berichte XX, 2444) beschrieben worden. Kranzfeld's und meinen Notizen entnehme ich nachträglich Folgendes: 2 g Chrysochinon werden in Eisessig gelöst und mit 1 g Tolylendiamin (in Alkohol gelöst) versetzt. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird das Azin in gelben Flocken durch Wasser ausgefällt. Durch Auflösen in Chloroform und Zusatz von Alkohol nimmt es die Form gelber, glänzender Nadeln vom F. P. 176° an.

0.0717 g gaben 5.5 ccm Stickstoff. b = 720 mm. t = 21°.

	Ber. für $C_{25}H_{16}N_2$	Gefunden
N	8.14	8.26 pCt.

Bamberger.

Chrysoketon, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \!\!>\!\!CO.$

Dieser, dem Diphenylenketon entsprechende, Körper ist schon von Bamberger und Kranzfeld sowohl aus Chrysoglycolsäure als aus Chrysochinon erhalten, aber nicht genauer untersucht worden. Da derselbe nähere Aufschlüsse über die Natur des Chrysens zu geben versprach, haben wir ihn in grösserer Menge bereitet, indem wir uns des folgenden, sehr empfehlenswerthen Verfahrens bedienten:

1 Theil fein gepulvertes Chrysochinon wird mit 7.5 Theilen Bleiglätte innig gemischt, scharf getrocknet und auf dem Verbrennungsofen möglichst rasch destillirt. Im Interesse der Reinheit des Reactionsproducts, sowie der Ausbeute ist es vortheilhaft, die Operation unter einem Druck von etwa 50 mm Quecksilber und unter gleichzeitigem Durchleiten eines durch eine Capillare eintretenden Luftstroms auszuführen. Das Gemenge wurde in das beiderseits offene Verbrennungsrohr in einem zu diesem Zwecke angefertigten Kupferschiffchen von 40 cm Länge eingeführt, welches etwa 70 g Substanz aufzunehmen im Stande war. Auf diese Weise lassen sich leicht 20 Destillationen an einem Tage unter Benutzung desselben Glasrohres ausführen. Die Ausbeute erreicht 70—75 pCt. der Theorie.

Das Keton sublimirt zum Theil in Gestalt eines feinen, hellgelben Krystallpulvers, zum Theil erstarrt es aus dem Schmelzfluss in prachtvollen, langen Nadeln von rubinrother Farbe. Durch Sublimation (mit dem sehr empfehlenswerthen Brühl'schen Apparat[1])) oder durch Krystallisation aus Alkohol ist es leicht zu reinigen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 132.5°; also 2.5° höher als Bamberger und Kranzfeld, denen nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung standen, angegeben haben.

Wir erhielten das Keton bisweilen in dünnen, seideglänzenden Nadeln von goldgelber Farbe, bisweilen jedoch in dickeren, orangerothen Prismen; beide Modificationen zeigten sich chemisch identisch und schmolzen genau gleich. Hr. Prof. Groth, welcher die mikroskopische Untersuchung dieser Krystalle mit gewohnter Liebenswürdigkeit übernahm, stellte fest, dass beide Formen auch krystallographisch identisch sind, und dass der Unterschied in der Farbe auf den Pleochroismus der Substanz zurückzuführen ist. Er theilte uns mit:

> »Je nach den Krystallisationsbedingungen erhält man feinere goldgelbe oder dickere, orangerothe Krystalle. Beide sind Nadeln des rhombischen Systems mit lebhaftem Pleochroismus, der bei beiden Formen derselbe ist; nur bei den

[1]) Diese Berichte XXII, 238.

dickeren sind die Farben (für Schwingungen parallel der Längsaxe grünlich gelb, quer orangeroth) intensiver. Auch mikroskopisch lässt sich das absolut gleiche Schmelzen beider constatiren, so dass an ihrer Identität kein Zweifel ist«.

Aus dem Schmelzfluss erstarrt das Chrysoketon stets zu den compacten, orangerothen Nadeln, während es durch Wasserzusatz zur alkoholischen Lösung in dünneren, goldgelben Krystallen erhalten wird.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe auf; durch Wasser wird es unverändert gefällt. Gegen Kaliumpermanganat und gegen Salpetersäure zeigte es sich sehr widerstandsfähig.

Sein Verhalten gegen schmelzendes und alkoholisches Kali wird unten erwähnt werden.

Chrysensäure

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C_{10}H_7-COOH \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_6H_4-COOH \\ | \\ C_{10}H_7 \end{array}.$$

Mit diesem Namen bezeichnen wir das Product der Einwirkung von schmelzendem Kali auf Chrysochinon. Da die Darstellung desselben eine etwas subtile Operation ist, so geben wir die ausführliche Vorschrift:

50 g Aetzkali werden mit 5 g Wasser im Oelbade zusammengeschmolzen und portionenweise unter fleissigem Umrühren 5 g feingepulvertes Chrysochinon eingetragen, indem man Sorge trägt, dass die Temperatur innerhalb 225 bis 230° bleibt [1]). Die Operation nimmt etwa eine Stunde in Anspruch. Nach Zusatz der letzten Chinontheile erhält man die Schmelze noch eine halbe Stunde auf der bezeichneten Temperatur. Die erkaltete, grobkörnige, schwarzgrüne Masse wird mit Wasser aufgenommen, mit etwa 45 g engl. Schwefelsäure annähernd neutralisirt (man verhindere dabei durch fleissiges Rühren die Abscheidung harziger Säurepartikeln) und siedend heiss filtrirt. Der Rückstand wird noch mit einem halben Liter Wasser aufgekocht und das Filtrat mit dem ersten vereinigt. (Auf dem Filter hinterbleibt eine grünliche Masse — vielleicht ein Salz des Chrysohydrochinons resp. Chinhydrons — welche sich an der Luft bräunt und allmählich die Eigenschaften des (amorphen) Chrysochinons annimmt; denn sie löst sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe und liefert, mit Bleioxyd destillirt, Chrysoketon.) Die schwach alkalischen Filtrate werden durch Einengen von der Hauptmasse des Kaliumsulfats befreit und dann unter Kühlung mit Schwefelsäure versetzt. Die Chrysensäure scheidet sich nun in harzigen, gelblichen Flocken

[1]) Das Chinon wird zwar schon bei 180° angegriffen, doch nur langsam.

ab. Zur Reinigung wird sie wiederholt aus Benzol krystallisirt oder besser in das gut krystallisirende Baryumsalz verwandelt.

Chrysensäure schmilzt bei 186.5° und stellt atlasglänzende, silberweisse Blättchen dar, welche sich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Chloroform und Aceton leicht, etwas schwieriger in Ligroïn und nur wenig in Wasser lösen. Beim Erhitzen auf 200° wird sie von verdünnter Schwefelsäure reichlich aufgenommen und beim Erkalten in Naphtalin-ähnlichen Blättchen unverändert wieder abgeschieden.

0.1299 g gaben 0.3878 g Kohlensäure und 0.0653 g Wasser.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2$		Gefunden
C	82.2	81.45 pCt.
R	4.85	5.60 »

Die Säure bildet sich vermuthlich aus Chrysoketon, welches das erste Product der Einwirkung sein dürfte. Für diese Auffassung spricht die Thatsache, dass Chrysensäure nahezu quantitativ aus Chrysoketon und schmelzendem Kali entsteht (s. unten).

Chrysensaures Baryum, $C_{34}H_{22}O_4Ba + H_2O$, entlässt sein Krystallwasser selbst bei 130° nur langsam und krystallisirt in sternförmigen Aggregaten silberglänzender Nadeln, welche sich leicht in Wasser auflösen. Beim Erhitzen färbt es sich grünlich, um beim Anfeuchten wieder seine weisse Farbe anzunehmen.

0.1565 g verloren bei 130° 0.0040 g Wasser, 0.2384 g gaben 0.0844 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{34}H_{22}O_4Ba + H_2O$		Gefunden
H_2O	2.77	2.56 pCt.
Ba	21.11	20.82 »

Dass die Chrysensäure als Phenylnaphtoësäure oder als Naphtylbenzoësäure anzusprechen ist, geht aus ihren nahen Beziehungen zum Chrysoketon hervor, welche sich experimentell auf zweierlei Art nachweisen lassen. Zunächst daran, dass letzteres fast glatt im Sinne der Gleichung:

$$C_{16}H_{11}{>}CO + H_2O = C_{16}H_{12}{-}COOH$$

in Chrysensäure übergeht, wenn es in schmelzendes Kali eingetragen wird. Auf 2.5 g Keton wurden 25 g Aetzkali und 5 g Wasser verwendet und im Uebrigen verfahren, wie es oben beim Chinon auseinandergesetzt ist. Die gebildete Chrysensäure wurde sowohl als solche als auch in Form ihres Baryumsalzes identificirt.

Umgekehrt lässt sich die Säure wieder glatt in das Keton zurückverwandeln; man braucht sie zu dem Zweck nur in (der 30fachen Menge) kalter englischer Schwefelsäure auflösen. Trägt man die tiefbraune Flüssigkeit dann in eiskaltes Wasser ein, so scheiden sich die gelben Flocken des Chrysoketons aus, welches nach ein bis zwei-

maliger Krystallisation aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt von 132.5° zeigte und folgende analytischen Zahlen lieferte:

0.1121 g gaben 0.3624 g Kohlensäure und 0.0491 g Wasser.

	Berechnet für $C_{17}H_{10}O$	Gefunden
C	88.68	88.17 pCt.
H	4.35	4.86 »

Das Keton ist ausserordentlich schwer verbrennlich; man muss die Substanz, mit Bleichromat gemischt, längere Zeit der stärksten Hitze des Verbrennungsofens aussetzen und thut gut, nicht viel mehr als 0.1 g Substanz anzuwenden.

Diese Reaction, welche durch die Gleichung

$$\begin{array}{l} C_6H_4-COOH \\ | \\ C_{10}H_7 \end{array} \quad \text{resp.} \quad \begin{array}{l} C_{10}H_6-COOH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \quad -H_2O = \begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{array}\!\!>CO$$

auszudrücken ist, vollzieht sich in analoger Weise bei der gleichartig construirten Phenylbenzoësäure; auch diese verliert nach Graebe's Beobachtungen[1]) unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure die Elemente des Wassers und geht in Diphenylenketon über. Der Umstand, dass in unserem Falle die Schwefelsäure bereits in der Kälte leistet, was sie gegenüber der Phenylbenzoësäure erst bei höherer Temperatur vermag, deutet vielleicht darauf hin, dass die Chrysensäure keine carboxylirte Benzoësäure, sondern eine substituirte Naphtoësäure,

$$\begin{array}{l} C_{10}H_6-COOH \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

ist, welche voraussichtlich leichter als jene zur Ketonbildung befähigt sein dürfte. Zur Entscheidung dieser Frage sind weitere Versuche erforderlich.

Unsere Bemühungen, die Chrysensäure in den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Kohlenwasserstoff überzuführen und damit einen Einblick in die Construction des Chrysenmoleküls zu gewinnen, sind leider erfolglos geblieben.

Als wir ein Gemenge von einem Theil des Calciumsalzes mit sechs Theilen Aetzkali bei möglichst niedriger Temperatur auf dem Verbrennungsofen destillirten, ging ein krystallinisch erstarrendes Gemenge verschiedener Körper über, welches neben Chrysoketon eine Reihe von Kohlenwasserstoffen von ähnlichem Verhalten enthielt, wie die aus Chrysochinon und Natronkalk entstehenden. Bei den geringen Mengen, mit welchen wir operirten, war es nicht möglich, auch nur einen einzigen in reinem Zustand herauszuarbeiten. Offenbar vollzieht sich die Decarboxylirung erst oberhalb des Zersetzungspunktes des zu erwartenden Phenylnaphtalins.

[1]) Diese Berichte XX, 847.

Destillation des Baryumsalzes oder der freien Säure mit trocknem Barythydrat führte ebenso wenig zum Ziel wie die Anwendung von Natriumalkoholat[1]); letzteres auch dann nicht, als wir — um ein inniges Gemenge zu erhalten — die Chrysensäure in alkoholischem Natriumäthylat auflösten und durch Destillation vom Lösungsmittel befreiten.

Verdünnte Schwefelsäure liess die Säure selbst bei 200° unverändert.

Isochrysensäure (?).

Mit diesem Namen bezeichnen wir vorläufig eine Säure, welche ebenfalls aus Chrysoketon und Aetzkali erhalten wird, wie die Chrysensäure — nur mit dem Unterschiede, dass letzteres in alkoholischer Lösung und bei 170° zur Einwirkung gelangt.

1 g Chrysoketon, 0.25 g Kali und 10 g Alkohol werden 8 bis 10 Stunden auf 170° und zum Schluss noch kurze Zeit auf 190—195° erhitzt. Der Röhreninhalt stellt nach dem Erkalten eine nahezu klare, schwach gelbliche Lösung dar, welche neben geringen Mengen unveränderten Ketons das Kalisalz einer organischen Säure enthält. Zur Isolirung derselben wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit kochendem Wasser extrahirt; beim Ansäuern des Filtrats fällt die Säure in gelblichen, krystallinischen Flocken aus, welche durch Ueberführung in das leicht lösliche Baryum- oder in das schwerer lösliche Calciumsalz gereinigt werden.

Die Säure löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Solventien und ist nur schwer in krystallisirtem Zustand daraus abzuscheiden; auch von Wasser wird sie merklich aufgenommen. Die Neigung zum Verharzen erschwert ihre Reindarstellung.

Da wir dieselbe bisher nicht in völlig reinem Zustande unter Händen gehabt haben, verzichten wir auf weitere Angaben.

Erwähnenswerth ist, dass sie — im Gegensatz zur Chrysensäure — in ziemlich glatter Weise einen Kohlenwasserstoff beim Erhitzen mit trocknem Kalkhydrat liefert, welcher bereits nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 181.5° zeigte. Er löst sich in kaltem Alkohol schwer, leicht in heissem und stellt silberweisse, atlasglänzende Blättchen dar. Seine Lösungen zeigen keine Fluorescenz.

Die weitere Untersuchung wird an diesem Punkte einzusetzen haben.

Da wir auch Versuche angestellt haben, durch Oxydation eines hydroxylirten Chrysens unser Ziel zu erreichen, so seien folgende Substanzen erwähnt, welche uns zur Bereitung desselben dienten.

---

[1]) May, diese Berichte XXII, 2133.

Mononitrochrysen, $C_{18}H_{11} . NO_2$

ist zwar schon von Liebermann und E. Schmidt[1]) dargestellt worden, jedoch nach unzweckmässigen Methoden. Ersterer, welcher mit Salpetersäure und Alkohol nitrirte, konnte nur gelbes, also unreines Chrysen und auch dies nur zum kleinen Theil in Nitrochrysen überführen. Schmidt erhielt zwar durch Erwärmen mit Salpetersäure (V.-G. 1.25) reichlich Nitrochrysen, dasselbe zeigte jedoch geringe Krystallisationsfähigkeit, so dass es nöthig war, es zunächst zwischen Uhrgläsern zu sublimiren und die so erhaltenen Nadeln dann aus Benzol umzukrystallisiren.

Leicht und schnell kann Mononitrochrysen nach folgendem Verfahren bereitet werden: 10 g Chrysen werden mit 100 g Eisessig fein verrieben und mit 4.5 g Salpetersäure (V.-G. 1.415) einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Je feiner vertheilt der Kohlenwasserstoff, um so glatter die Reaction. Schliesslich ist die Masse rein gelb geworden. Durch Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig ist sie leicht zu reinigen.

Die Eigenschaften des Nitrochrysens, welches als einziges Reactionsproduct erhalten wurde, stimmen mit den Angaben Schmidt's überein. Nur den Schmelzpunkt fanden wir statt bei 209° bei 205.5°; vielleicht ist die Schmidt'sche Zahl corrigirt.

0.1388 g lieferten 6.90 ccm Stickstoff, b = 710.4, t = 23°.

	Ber. für $C_{18}H_{11}(NO_2)$	Gefunden
N	5.13	5.15 pCt.

Um einen Anhaltspunkt in Bezug auf die Stellung der Nitrogruppe zu gewinnen, unterwarfen wir das Nitrochrysen der Behandlung mit Chromsäure und Eisessig und erhielten daraus, indem wir eine Lösung von 1 Theil Chromsäure in 10 Theilen Eisessig allmählich in eine kochende Mischung von 1 Theil Nitrochrysen in 20 Theilen Eisessig eintrugen und im Uebrigen wie bei der Darstellung des Chrysochinons verfuhren, ein in orangerothen glänzenden Nadeln krystallisirendes Nitrochrysochinon, welches mit o-Toluylendiamin ein Azin, mit Triamidobenzol ein Eurhodin, mit Alkohol und etwas Kali die Bamberger'sche Reaction gab, sich in concentrirter Schwefelsäure kornblumenblau löste, kurz die grösste Aehnlichkeit mit dem Chrysochinon erkennen liess. Die Schlüsse, welche sich daraus in Bezug auf die Stellung der Nitrogruppe im Nitrochrysen ergeben, liegen bei Bevorzugung der Chrysenformel I[2]) auf der Hand.

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 9, 281; Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 158, 306.

[2]) Siehe den Anfang dieser Mittheilung.

Amidochrysen, $C_{18}H_{11}.NH_2$

ist vor uns noch nicht erhalten worden[1]. Zur Darstellung desselben wurden 10 g Nitrochrysen in siedendem Eisessig gelöst, auf einmal 7 g Zinngranalien und dann tropfenweis concentrirte Salzsäure hinzugegeben, bis die über dem krystallisirten Niederschlage des bald sich ausscheidenden Zinndoppelsalzes stehende Flüssigkeit farblos ist. Durch Kochen des Doppelsalzes mit verdünnter Natronlauge erhält man die freie Base, welche zur Reinigung in alkoholischer Lösung mit Salzsäure versetzt wird; es scheidet sich dann das Chlorhydrat als krystallinische Fällung ab, aus welcher durch Alkalien das Amidochrysen leicht regenerirt werden kann.

Zink und Salzsäure als Reductionsmittel zu verwenden, ist nicht empfehlenswerth, da dadurch Veranlassung zur Bildung harziger Nebenproducte gegeben wird, welche die Reinigung der Base erschweren.

Das Amin wird aus seinen Salzen in Gestalt eines weissen, krystallinischen Pulvers abgeschieden, welches sich leicht in Alkohol, Benzol, Aceton, noch leichter in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwieriger in Ligroïn und gar nicht in Wasser mit prächtig blauvioletter Fluorescenz löst. Die Lösungen nehmen beim Stehen und schneller noch beim Erwärmen braune Farbe an; daher ist umkrystallisirtes Amin stets schwach chokoladefarben. Weiss erhält man es nur durch Zerlegen seiner Salze mit Alkalien. Es schmilzt bei 199°.

0.2061 g gaben 11.0 ccm Stickstoff, b = 712, t = 18°.

I. 0.1686 g gaben 0.5492 g CO_2 und 0.0863 g N_2O,

II. 0.1080 g » 0.3514 g CO_2 und 0.0557 g H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{11}.NH_2$	Gefunden			
N	5.78	5.77	—	—	pCt.
C	88.88	—	88.83	88.74	»
H	5.35	—	5.70	5.74	»

Mit Diazobenzolsulfosäure combinirt sich Amidochrysen zu einem himbeerrothen, in wässrig-alkoholischer Lösung schön blau fluorescirenden Farbstoff.

Das Chloroplatinat, $(C_{18}H_{11}NH_2)_2PtCl_4$ scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur alkoholischen Aminlösung in gelben, krystallinischen Flocken aus.

0.0565 g gaben 0.0123 g Platin.

	Ber. für $C_{18}H_{28}N_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	21.75	21.77 pCt.

Das Chlorhydrat und Sulfat des Amidochrysens sind sowohl in Wasser wie in Alkohol und den organischen Solventien nahezu unlöslich, so dass man anfangs im Zweifel ist, ob man eine Base unter Händen hat. Das Sulfat löst sich in concentrirter Schwefelsäure leicht auf.

[1] Diese Berichte XXIII, 1006.

Das Verhalten des Amidochrysens gegen salpetrige Säure, welches nicht normal zu sein scheint, bedarf eingehenderen Studiums. Durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssiger, concentrirter Salzsäure auf 170° wird ein Oxychrysen erhalten, das bisher nicht eingehender studirt werden konnte.

---

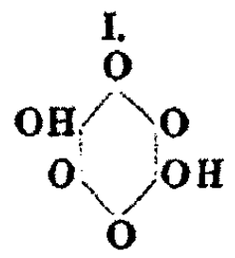
387. F. Kehrmann: Zur Constitution der Eurhodine, Induline und verwandter Farbstoffe.

(Eingegangen am 25. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

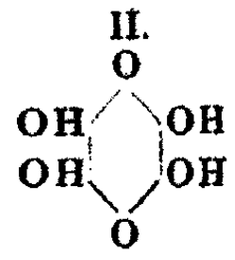
II. Mittheilung über Chinonimide und Amidochinone.

Vor längerer Zeit[1]) haben Nietzki und Kehrmann die Einwirkung von Ortho-toluylen-diamin auf Rhodizonsäure I. und Tetroxychinon II. studirt

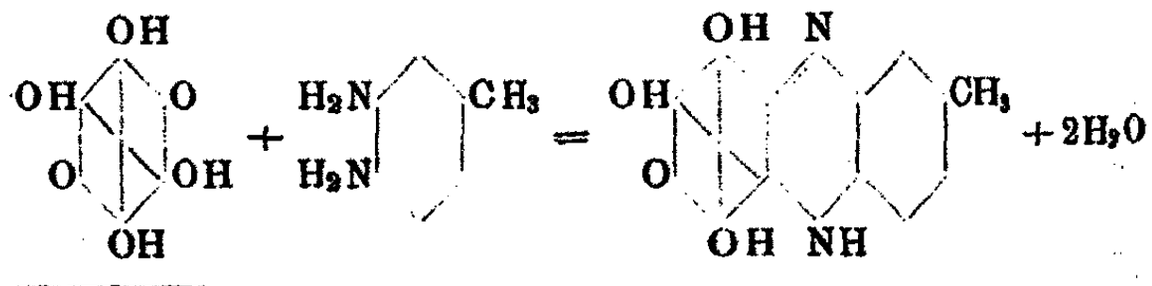
I.



II.



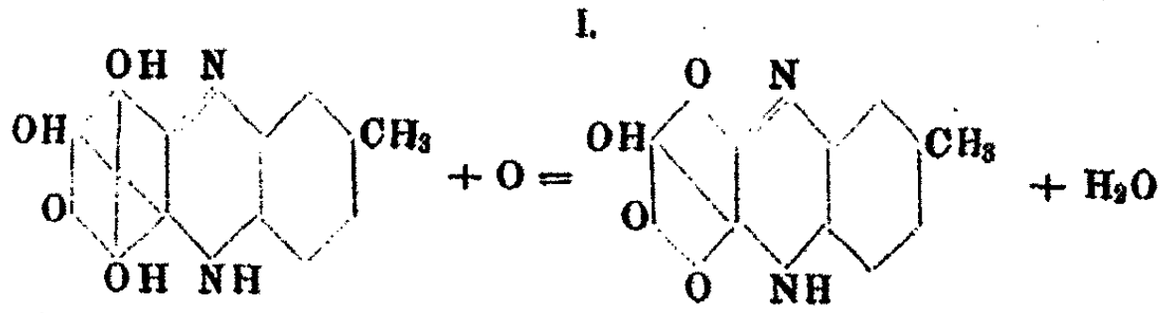
und gefunden, dass sich beide Oxy-chinone leicht mit 1 Molekel des Diamins zu Azin-Derivaten condensiren. Von der Rhodizonsäure war ein solches Verhalten zu erwarten, da sie zu den Orthochinonen gehört. Etwas räthselhaft blieb jedoch die Thatsache, dass auch das Tetroxy-chinon, welches wohl ohne Zweifel ein Para-chinon ist, sich genau ebenso leicht mit *o*-Diaminen condensirt wie die Rhodizonsäure, und dass ferner das Condensationsproduct aus Tetroxy-chinon durch Oxydation unter Verlust zweier Wasserstoffatome in das Derivat der Rhodizonsäure verwandelt wird. Zur Erklärung dieser Verhältnisse wurde die Annahme gemacht, dass bei der Einwirkung des Diamins auf Tetroxy-chinon zugleich mit einem Chinon-Sauerstoff ein benachbartes Hydroxyl substituirt werde, dass also die Condensation nach folgendem Schema stattfände:



[1]) Diese Berichte XX, 322 und 3150.

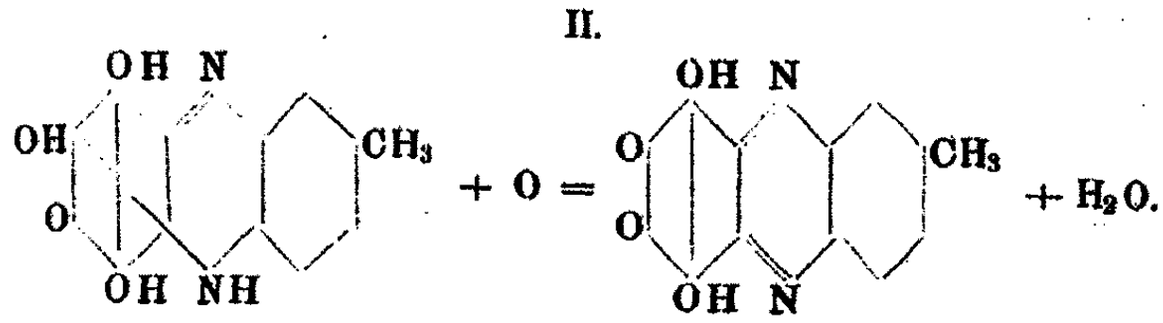
Der so gebildete Körper würde dann eine Chinonimid-Gruppe enthalten und seine Oxydation zum Derivat der Rhodizonsäure nach einem der beiden folgenden Schemata verlaufen.

I.



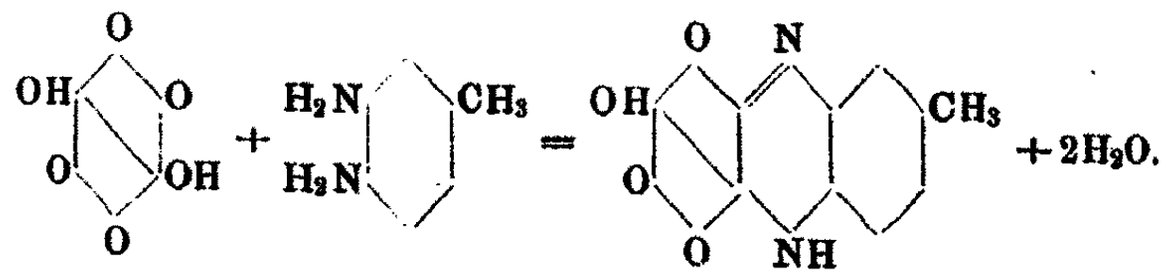
oder

II.



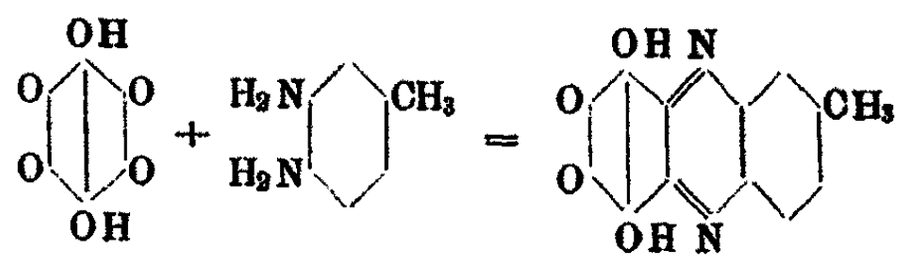
Die beiden solchergestalt für das Condensations-Product aus Rhodizonsäure und Ortho-diamin abgeleiteten Formeln können diesem einstweilen mit gleichem Recht ertheilt werden.

Formel I besitzt es, wenn die Condensation zwischen Rhodizonsäure und Diamin wie folgt verläuft:



Das Rhodizonsäure-Derivat enthält dann eine Chinongruppe und eine Chinon-imid-Gruppe.

Formel II dagegen kommt ihm zu, wenn die Rhodizonsäure als Ortho-diketon reagirt



und es enthält alsdann zwei Chinonimid-Gruppen.

Beide Formeln sind tautomer und es ist vorläufig unmöglich zu entscheiden, welche von beiden der Substanz zukommt. Es giebt übrigens noch mehr Formeln, welche dem Verhalten des Rhodizon-

säure-Azins Rechnung tragen, dieselben sind aber für die hier behandelte Frage ohne Belang.

War die Erklärung der Wirkung des Tetroxy-chinons auf Orthodiamine richtig, so musste man erwarten, dass auch andere Oxy-Para-chinone zur Bildung von Azinkörpern befähigt sein würden. Das ist nun thatsächlich der Fall, und die Verfolgung dieser Reaction hat neues Licht auf die von Witt entdeckten Eurhodine geworfen, welche in unmittelbare Beziehung zu den Farbstoffen der Indulin-Reihe zu stehen kommen, deren Natur vor Kurzem durch die Untersuchungen von O. Fischer und E. Hepp[1]) unzweifelhaft richtig erkannt worden ist.

Bei Beginn meiner Versuche stiess ich zuerst auf Schwierigkeiten, welche dadurch hervorgerufen waren, dass sich nicht alle Oxy-chinone mit *o*-Diaminen zur Kondensation bringen lassen.

Es bestehen hier ähnliche Verhältnisse, wie ich sie zuerst gelegentlich der Oximirung der *p*-Chinone[2]) beobachtet und ausführlich untersucht habe. Ist nämlich der Kernwasserstoff der Oxy-chinone vollständig durch grössere Radicale substituirt, so verschwindet in vielen Fällen ihre Reactionsfähigkeit gegen *o*-Diamine ebenso wie gegen Hydroxylamin. So gelingt es mit den in der Folge aufgeführten Chinonen nicht, Azin-Derivate zu erhalten. Chloranilsäure und ihre Analogen, ferner Nitranilsäure, Tolunitranilsäure, Nitro-chloranilsäure und noch einige nahe verwandte Oxy-chinone erzeugen in wässriger Lösung ihrer Alkali-Salze mit *o*-Toluylendiamin, *o*-Phenylendiamin-, *o*-Naphtylendiamin-Salzlösungen fast momentan schwer lösliche krystallinische Niederschläge, welche nichts anders als Diaminsalze der Oxy-chinone sind. Dieselben lassen sich aus viel siedendem Wasser unverändert umkrystallisiren und werden durch starke Säuren sofort unter Abscheidung des betreffenden Oxy-chinons, durch verdünnte Alkalien unter Freimachung des betreffenden Diamins zersetzt. Als chloranilsaures *o*-Phenylendiamin mit Alkohol unter Druck mehrere Stunden auf 200° erhitzt wurde, blieb dasselbe ganz unverändert.

Da bisher nur das Toluylenazin aus Tetroxy-chinon dargestellt war, so habe ich schon vor längerer Zeit Herrn Dr. Brasch veranlasst, das entsprechende Derivat des Phenylendiamins darzustellen und zu analysiren. Dasselbe scheidet sich schnell in Gestalt grünlich brauner Nädelchen aus, wenn eine verdünnte Lösung von einem Molekül Tetroxy-chinonnatrium mit einem Molekül eines Phenylendiamin-Salzes versetzt und mit Essigsäure deutlich sauer gemacht wird. Die Verbindung oxydirt sich besonders in Lösung und auch in festem Zustande, wenn feucht, ziemlich schnell zu dem Dioxy-

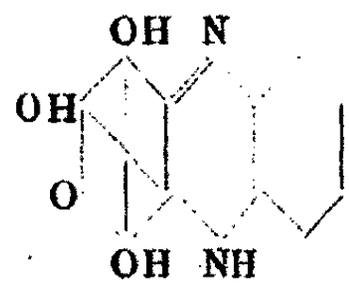
[1]) Diese Berichte XXIII, 838.

[2]) Tagblatt No. 8 der 62. Naturforscher-Versammlung. Heidelberg.

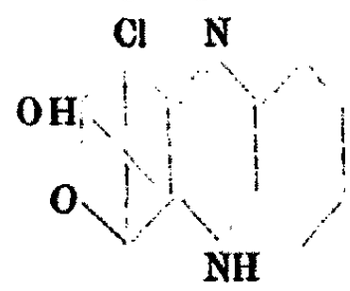
chinonphenazin, welches von Nietzki und Schmidt[1]) bereits beschrieben wurde. Um die Substanz zur Analyse vorzubereiten, löst man den abgesaugten und mit verdünnter Essigsäure ausgewaschenen Niederschlag in wenig Salzsäure, fällt mit Ammoniumacetat, wäscht mit verdünnter Essigsäure aus, und trocknet bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur in einem Strome von reinem, trockenem Wasserstoffgas bis zur Gewichtsconstanz.

	Ber. für $C_{12}H_8N_2O_4$	Gefunden
C	59.01	59.46 pCt.
H	3.28	3.72 »
N	11.47	12.00 »

Der Körper ähnelt in seinen Eigenschaften durchaus dem früher von Nietzki und Kehrmann[2]) beschriebenen Azin aus Tetroxychinon und Toluylendiamin. Er unterscheidet sich von diesem durch weit grössere Krystallisirbarkeit und noch geringere Löslichkeit in org. Lösungsmitteln. Er löst sich mit dunkelolivengrüner Farbe in verdünnten Mineralsäuren, nicht in verdünnter Essigsäure, wenig in siedendem Eisessig, ferner unter sofortiger Oxydation zum entsprechenden Rhodizonsäure-Derivat mit veilchenblauer Farbe in ätzenden Alkalien, nicht in Ammoniak. Er besitzt demnach die Eigenschaften einer Base und eines Phenols. Nach Analogie des entsprechenden Toluylen-azins muss ihm folgende Formel zukommen.



Während es, wie weiter oben erwähnt, nicht gelungen ist, die Chloranilsäure, also das Dichlor-*p*-dioxychinon mit Phenylendiamin zu condensiren, reagirt das kürzlich von Tiesler und mir[3]) beschriebene Mono-chlor-*p*-dioxychinon mit einem Molekül Diamin ziemlich glatt unter Bildung eines Azin-Derivates, dem man mit Rücksicht auf seine Entstehung folgende Formel zuschreiben darf.



[1]) Diese Berichte XXI, 1227.
[2]) Diese Berichte XX, 3150.
[3]) Journ. für prakt. Chem. 40, 480.

Zu seiner Darstellung wurde wie folgt operirt.

Ein Molekül Kaliumsalz des Chlor-dioxy-chinons wurde in der eben hinreichenden Menge kalten Wassers gelöst, mit soviel Salzsäure versetzt, dass das Chinon eben vollständig in Freiheit gesetzt war, was man an dem Farbenumschlag der Lösung aus rothviolett in gelbroth erkennen kann, und mit der wässrigen Lösung von einem Molekül Phenylendiaminsulfat vermischt. Nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird das ausgeschiedene, aus kleinen braunrothen Nädelchen bestehende Reactionsproduct abgesaugt, in verdünntem, heissem Ammoniumcarbonat gelöst und einige Zeit mit wenig sehr feingepulverter Thierkohle geschüttelt, sodann das gelbrothe Filtrat mit Essigsäure angesäuert, wonach der Körper schon ziemlich rein in ziegelrothen Nädelchen ausfällt. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man die Substanz aus viel siedendem Eisessig um, aus welchem sie nach dem Erkalten in Gestalt concentrisch gruppirter granatrother Nadeln grösstentheils auskrystallisirt. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen.

Ber. für $C_{12}H_7ClN_2O_2$		Gefunden	
C	58.42	58.38	58.90 pCt.
H	2.84	3.04	2.89 »
N	11.36	11.23	— »
Cl	14.40	14.90	— »

Die Substanz zeigt Basen gegenüber die Eigenschaften einer schwachen Säure. Sie löst sich in Alkalien, Ammoniak und auch in den Carbonaten mit rothgelber Farbe unter Salzbildung leicht auf. Diese Lösungen besitzen ungefähr dieselbe Farbe, welche das kürzlich von O. Fischer und E. Hepp [1]) genauer untersuchte Diamidophenazin in freiem Zustande in alkoholischer Lösung zeigt. Die Salze mit Säuren sind sehr unbeständig und werden durch wenig Wasser vollkommen dissociirt. Das salzsaure Salz erhält man leicht in langen, braunrothen Nadeln, wenn eine alkalische Lösung der Base in stark überschüssige verdünnte heisse Salzsäure gegossen wird, worauf es sich nach dem Erkalten abscheidet. Durch Waschen mit Wasser wird es vollkommen zerlegt. In englischer Schwefelsäure und rauchender Salzsäure löst sich das Azin mit schmutzig grüner Farbe, welche beim Verdünnen in rothbraun übergeht. Es mag hier darauf hingewiesen werden, dass das hier beschriebene Azin aus Chlordioxychinon und Phenylendiamin in allen Eigenschaften und Reactionen so grosse Aehnlichkeit mit dem kürzlich von O. Fischer und E. Hepp [1]) beschriebenen aus Diamidophenazin erhaltenen sogen. Dioxyphenazin zeigt, dass an der Analogie beider Körper nicht gezweifelt werden kann. Weiter unten werde ich darauf zurückkommen.

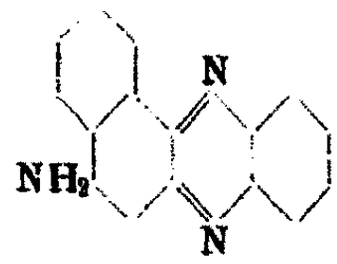
[1]) Diese Berichte XXIII, 841.

Oxynaphtochinon und Phenylendiamin.

Neue Bildungsweisen von Eurhodin-Farbstoffen.

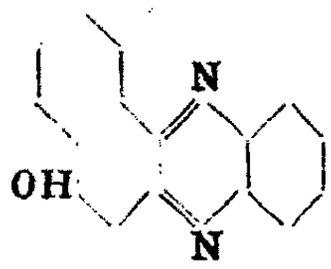
Fischer und Hepp[1]) erhielten kürzlich aus einem Eurhodin nämlich dem α-Amido-αβ-naphtophenazin der Formel I:

I.

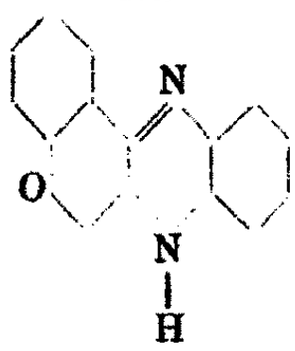


durch Einwirkung rauchender Salzsäure unter Druck im Rohr bei 180—200° eine Substanz der Bruttoformel $C_{16}H_{10}N_2O$, die von ihnen als das dem Amidoderivat entsprechende Phenol, also als α-Naphteurhodol aufgefasst wird und dementsprechend wie folgt zu formuliren ist (Formel II):

II.



III.



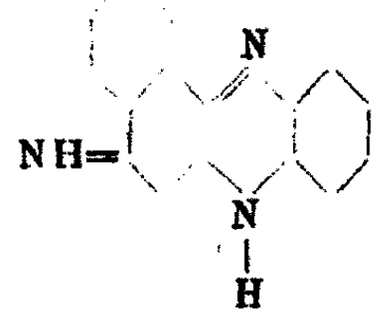
Ist diese Formel II richtig, so sollte das Condensationsproduct aus dem gewöhnlichen β-Oxy-α-naphtochinon und Phenylendiamin von dem α-Naphteurhodol verschieden sein, da es die Formel III besitzen sollte. Ich habe nun dieses Condensationsproduct dargestellt und mit dem α-Naphteurhodol von Fischer und Hepp vollkommen identisch befunden.

Hrn. Prof. Otto Fischer, welcher die Freundlichkeit hatte, mir auf meine Bitte die Vergleichung beider Substanzen durch Ueberlassung einer Probe des Amidonaphtophenazins zu erleichtern, an dieser Stelle hierfür meinen besten Dank! Nimmt man nun weiter, einstweilen ohne Rücksicht auf eine Reihe entgegenstehender Thatsachen[2]), die zweite Formel des α-Naphteurhodols als richtig an, so würde daraus für das entsprechende Eurhodin die folgende Formel abzuleiten sein, wonach dasselbe gar keine Amidogruppe enthielte,

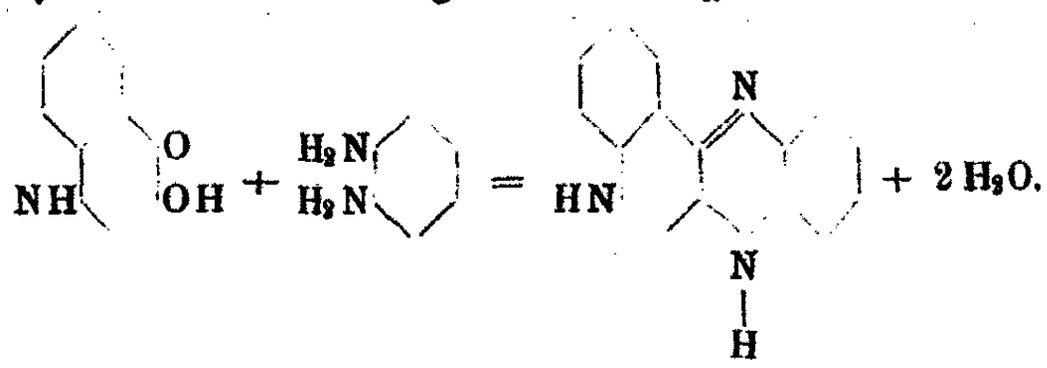
[1]) Diese Berichte XXIII, 846.

[2]) Welchen gebührende Berücksichtigung später zu Theil werden mag.

sondern eine Chinondiimidgruppe, was sich ebenfalls mit manchen Thatsachen im Widerspruch befände.



Es ist mir nun gelungen auch für diese Formel einen Beweis zu finden [1]). Das α-Amidonaphtophenazin von Fischer und Hepp bildet sich mit nahezu quantitativer Ausbeute durch Einwirkung von gewöhnlichem sogen. Oximidonaphtol, richtiger Oxynaphtochinonimid auf Phenylendiamin im Sinne folgender Gleichung:



Eine weitere Erörterung der Constitution der Eurhodine und Eurhodole einstweilen bis zum Schlusse der erst kürzlich neu aufgenommenen Arbeit verschiebend, ist mir nach den gemachten Erfahrungen mehr wie wahrscheinlich, dass das Condensationsproduct des Dioxychinons mit Phenylendiamin mit dem von Fischer und Hepp kürzlich beschriebenen Dioxyphenazin identisch sein wird. Die Entscheidung dieser Frage liegt nicht in meiner Hand, da mir Hr. Prof. Nietzki auf eine diesbezügliche Anfrage mittheilte, dass er bereits mit dem Studium der Einwirkung der *o*-Diamine auf das Dioxychinon beschäftigt sei. Ich zweifle nicht daran, dass das Resultat eine Bestätigung meiner Ansicht sein wird.

Da das Amidonaphtophenazin von Fischer und Hepp ein vollkommenes Analogon des von Witt aus *o*-Amidoazotoluol und α-Naphtylamin erhaltenen Eurhodins ist, so sollte das Letztere sich nach Analogie der hier beschriebenen Bildungsweise des Amidonaphtophenazins leicht aus Oxynaphtochinonimid und *o*-Tolaylendiamin erhalten lassen, was sich denn auch bestätigt hat.

---

[1]) Um möglichen Missverständnissen vorzubeugen, bemerke ich ausdrücklich, dass ich die Chinonimidformel der Eurhodine keineswegs für bewiesen ansehe.

α-Naphtoeurhodol aus Oxy-α-naphtochinon und o-Phenylendiamin.

Ein Molekül Oxynaphtochinonnatrium wird in siedendem Wasser gelöst, mit Essigsäure deutlich sauer gemacht und mit einer Auflösung von ein Molekül eines Phenylendiaminsalzes vermischt. Die Bildung des Eurhodols beginnt sofort und ist nach 15 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Die aus gelben Nädelchen bestehende Krystallmasse wird abgesaugt, in der eben hinreichenden Menge heisser stark verdünnter Natronlauge gelöst, filtrirt und das blutrothe Filtrat mit 1 Viertel seines Volumens concentrirter Natronlauge vermischt. Sofort beginnt eine Krystallisation goldfarbiger, metallglänzender grosser Krystallblätter eines Natriumsalzes des Eurhodols, während sich die Lösung fast vollkommen entfärbt. Nach beendeter Ausscheidung wird abgesaugt, das Natriumsalz in wenig siedendem Wasser gelöst und mit Essigsäure das in rothen flockigen Massen ausfallende Eurhodol abgeschieden, ausgewaschen und noch feucht in viel siedendem Eisessig aufgelöst, aus welchem es nach hinreichender Concentration durch Eindampfen während des Erkaltens fast vollständig in deutlichen Nadeln auskrystallisirt, welche nunmehr auch in siedendem Eisessig ausserordentlich schwerlöslich sind. Besonders charakteristisch für dieses Eurhodol ist das oben erwähnte Natriumsalz, welches sich auf Zusatz von starker Natronlauge zu der gelblichblutrothen Lösung in verdünnter Lauge fast quantitativ abscheidet, und mit gutem Erfolg zur Reinigung auch sehr unreinen Materials dienen kann. Eine Vergleichung dieses Eurhodols mit einem Product, welches nach der von Fischer und Hepp benutzten Methode aus dem mir von Hrn. Prof. Otto Fischer zur Verfügung gestellten Amidonaphtophenazin dargestellt und auf die oben beschriebene Art und Weise vermittelst des Natriumsalzes gereinigt worden war, hat wie bereits erwähnt, die Identität zweifellos ergeben. Beide Präparate sublimiren unter theilweiser Zersetzung in gelbrothen wolligen aus mikroskopischen Nädelchen bestehenden Massen, lösen sich in verdünnten Alkalien mit der gleichen blutrothen Farbe, bilden mit starken Säuren gelblichrothe Salze, die durch Wasser vollkommen dissociirt werden und zeigen in ätherischer Lösung keine Fluorescenz.

α-Amidonaphtophenazin aus Oxynaphtochinonimid und o-Phenylendiamin.

Gleiche Moleküle Oxynaphtochinonimid und Salzsäure-Phenylendiamin wurden in concentrirt-alkoholischer Lösung 15 Minuten zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung schön roth färbt und plötzlich zu einer aus feinen rothen Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrte, welche das Salzsäuresalz des Eurhodins darstellt.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die aus dem Salz mit Ammoniak in Freiheit gesetzte Base erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem von Fischer und Hepp aus Benzolazo-α-naphtylamin und *o*-Phenylendiamin erhaltene α-Amidonaphtophenazin [1]) und besass die von diesen Forschern angegebenen Eigenschaften [2]).

Wendet man bei Ausführung der vorstehend beschriebenen Reactionen das 1, 2, 4-*o*-Diamidotoluol an, so erhält man die schon vor längerer Zeit von O. N. Witt aus *o*-Amidoazotoluol und α-Naphtylamin dargestellte Eurhodinbase $C_{17}H_{13}N_3$ resp. das entsprechende Eurhodol [3]). Den Angaben von Witt über dieses Eurhodol kann ich ergänzend hinzufügen, dass es ebenfalls aus alkalischer Lösung durch starke Natronlauge in Gestalt eines messingfarbige verfilzte Nädelchen bildenden Natriumsalzes gefällt wird.

Ich habe ferner noch constatirt, dass auch aus Chlor-, Brom- und Jodoxynaphtochinon in glatter Reaction mit *o*-Diaminen Eurhodole von zum Theil sehr zur näheren Untersuchung einladenden Eigenschaften erhalten werden und gedenke auch noch andere Oxychinone in dieser Richtung zu untersuchen.

Aachen, im Juni 1890.

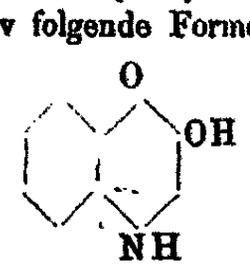
Anorgan. Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 845.

[2]) Diese Berichte XXI, 441.

[3]) Die Bildung des α-Amidonaphtophenazins aus Oxynaphtochinonimid beweist für Letzteres definitiv folgende Formel:



d. h. ganz sicher die α-Stellung des Imidrestes, abgesehen von möglicherweise vorhandener Tautomerie.

Berichtigungen:

Jahrg. XXIII,	No. 9,	S. 1353,	Z. 2 v. o.	lies:	»2000« ccm	statt »1000« ccm.
»	»	» 9 »	» » 26 v. o.	lies:	»2000« ccm	statt »1000« ccm.
»	»	» 11 »	1791, » 3 v. u.	lies:	»durch 24 Stunden stehen gelassen«	statt »24 Stunden durch stehen gelassen«.
»	»	» 11 »	1792, » 13 v. o.	lies:	$\alpha\beta'$-Dimethylpyrroldicarbon-«	statt »n-Dimethylen«.
»	»	» 11 »	1793, » 11 v. o.	lies:	»erweitern«	statt »erreichen«.

Nächste Sitzung: Montag, 28. Juli 1890, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 28. Juli 1890.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Eliasberg, Dr. P., Karlsruhe;
Frankfurt, S., } Zürich;
Poltzer, A., }
Haase, Emil, } Darmstadt;
Diery, Herm., }
Schönbrodt, Dr. R., } Halle a./S.;
Tambach, Rudolf, }
Rheindorf, Th., Göttingen;
Schmidt, Carl, }
Wolff, Paul, }
Ohlendorff, Walter von, } Berlin.
Büttgenbach, Franz, }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Sack, Erwin, Assist., Stiftstr. 32, Frankfurt a./M. (durch B. Lepsius und Ferd. Tiemann);
Neuhaus, Carl, Alizarin- und Chromfabrik, Elberfeld (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);
Aschan, C. W., Georgenstrasse 35, Berlin N.W., (durch S. Gabriel und J. Ephraim);
Reinbrecht, Otto, Karmelitergasse 9, Würzburg (durch W. Wislicenus und J. Tafel);
Burgdorf, Dr. C., Breitestr. 14a II, Elberfeld (durch H. Rose und R. E. Schmidt);
Brandt, Dr. Jules, Cosmanos-Josefsthal [Böhmen] (durch E. Nölting und Eug. Wild);
Reitzenstein, Fritz, Maxstr. 4, Würzburg (durch W. Wislicenus und W. Lang);

Weiss, Dr. Ludwig, Königinhof (durch J. Ginsberg und M. Freund);
Ohnmais, Dr. Carl, Palm'scher Bau, Esslingen a./N., } (durch G. Krüss und F. W. Schmidt);
Müller, Jens, Arcisstr. 1, München, }
Neger, Franz, Arcisstr. 1, München (durch H. v. Pechmann und A. Jonas);
Aronson, Dr. med., Hans, Reinickendorferstr. 32, Berlin N. (durch P. Ehrlich und S. Gabriel).

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

Mittheilungen.

388. Otto Kym: Ueber Thioderivate einiger aromatischer Amine.

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

Wie ich vor einiger Zeit [1]) mitgetheilt habe, entsteht bei der Einwirkung von zweifach Chlorschwefel auf β-Dinaphtylamin ganz überwiegend das Thiodinaphtylamin von Chr. Ris [2]) (dargestellt aus Dinaphtylamin und Schwefel) und in sehr geringer Menge eine isomere Thioverbindung.

Bei der Anwendung von einfach Chlorschwefel tritt das Ris'sche Thioamin völlig untergeordnet auf und es bilden sich in der Hauptsache zwei isomere Dithio-β-dinaphtylamine.

Nun war von Interesse, das Verhalten auch des Methyl- und Aethyl-β-dinaphtylamins dem Schwefel, sowie dem einfach und zweifach Chlorschwefel gegenüber kennen zu lernen — und zwar noch besonders deshalb, weil das Thioproduct aus Methyldiphenylamin mit zweifach Chlorschwefel und das Methylirungsproduct des Thiodiphenylamins, nach E. Holzmann [3]), nicht identische sondern isomere Körper sind, während doch bei der Reaction des zweifach Chlorschwefels und des Schwefels mit dem Diphenylamin selbst nur ein und dasselbe Thiodiphenylamin gebildet wird.

[1]) Diese Berichte XXI, 2807.
[2]) Diese Berichte XIX, 2241.
[3]) Diese Berichte XX, 2064.

Nach den bezüglichen Versuchen bespreche ich einige Thioderivate des Phenyl-α- und Phenyl-β-naphtylamins.

Ich habe übrigens schon früher (l. c.) des Acetylthio-β-dinaphtylamins gedacht, welches aus dem Thio-β-dinaphtylamin und Dithio-β-dinaphtylamin (blätterige Modification) mit Essigsäureanhydrid dargestellt wurde.

Hier nun zunächst erwähne ich auch, weil doch kein besserer Anlass sein wird, das

Benzoylthio-β-dinaphtylamin, $S<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>NC_7H_5O$.

Benzoësäureanhydrid und Thio-β-dinaphtylamin wirken bei 135 bis 130° nur wenig auf einander ein; weshalb höher, schliesslich zwei Stunden auf 210° erhitzt wurde. Reactionsproduct braun, dünnflüssig und nach dem Erkalten dunkelgrünlich-braun, fest und krystallinisch. Dasselbe ist mit warmer Sodalösung und mit Wasser extrahirt (Wegschaffung von Benzoësäure und Benzoësäureanhydrid), dann gepulvert, getrocknet und von färbender Substanz durch etwas kaltes Benzol befreit worden. Rückstand gelbes, krystallinisches Pulver. Durch kochendes Benzol ging es leicht in Lösung. Diese schied mit Petroläther einige dunkle Flocken aus und aus dem heissen Filtrat davon krystallisirten, nach Zugabe von mehr Petroläther, in reichlicher Menge dunkelgelbe, ziemlich dicke, zu Warzen vereinigte Nadeln. Die Krystalle wurden aus etwas heissem Benzol, unter reichlichem Alkoholzusatz, schliesslich auch unter Hinzunahme von Thierkohle, wiederholt umkrystallisirt und so von ganz heller Farbe erhalten. Schmelzpunkt constant 196—197°.

Die Analyse stimmte auf das Benzoylthiodinaphtylamin, $C_{27}H_{17}NOS$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.40	80.28 pCt.
Wasserstoff	4.22	4.49 »

Das Benzoylthio-β-dinaphtylamin bildet blassgelbe, fast weisse, ziemlich derbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Löst sich: spurenweise in kaltem, wenig in kochendem Alkohol oder Aether, reichlich in kaltem und sehr leicht in heissem Benzol, so gut wie nicht in Petroläther.

Noch unbekannt war das

Methylthio-β-dinaphtylamin, $S<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>NCH_3$.

10 g Thio-β-dinaphtylamin vom Schmelzpunkt 236° wurden mit 5 g Jodmethyl (gleichmolekulare Menge 4.74 g) und 12 ccm Methylalkohol 5 Stunden auf 150° erhitzt.

Versuchsrohr enthielt starken Druck. Reactionsproduct eine graugelbe, blättrig-krystallinische, lockere, gelbe Mutterlauge ein-

schliessende Masse. Dieselbe ist unter Nachwaschen mit Alkohol abgesogen, dann durch anhaltendes Kochen mit viel Benzol gelöst worden. Beim Erkalten krystallisirten reichlich kleine, citronengelbe Blättchen aus, vom Schmelzpunkt 274—276° (Substanz der Schmelzprobe hier und später in das auf 260° erhitzte Paraffinbad eingetaucht), welche, nach wiederholter Krystallisation aus heissem Benzol und Kochen mit Thierkohle, schliesslich um circa 10° höher und völlig constant schmolzen.

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Schwefelbefund stimmten auf die erwartete Methylverbindung: $C_{21}H_{15}NS$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.51	80.79 pCt.
Wasserstoff	4.79	5.05 »
Schwefel	10.23	10.46 »

Das Methylthiodi-β-naphtylamin bildet meistens feine, citronengelbe Blättchen, mitunter jedoch krystallisirt es aus sehr langsam erkaltenden Lösungen in feinen Nädelchen gleicher Farbe. Schmelzpunkt 284—285°. (Versuchsausführung s. o.) Gerade vor dem Schmelzen tritt starke Bräunung ein.

Löst sich: fast nicht in kaltem, sehr wenig in kochendem Alkohol; desgleichen sehr wenig in kaltem Benzol und Toluol; in ersterem bei Siedhitze nicht reichlich, in zweitem reichlich.

Methylthiodi-β-naphtylamin verhält sich zur concentrirten Schwefelsäure dem Thiodinaphtylamin ähnlich. Die Säure wird anfangs nur schwach violett gefärbt, nach und nach stärker. Auf Zusatz von etwas Salpetersäure weicht das Violett sofort intensivem Tiefblau.

Methyl-β-dinaphtylamin und Schwefel.

3 g Methyl-β-dinaphtylamin [1]) vom Schmelzpunkt 123—124° und 0.68 g Schwefel (molekulare Menge; Molekül des Schwefels gleich S_8

[1]) Nach Ris (diese Berichte XX, 2619) soll diese Methylverbindung nahezu farblose Nadeln bilden und bei 139—140° schmelzen. Ich habe rein weisse glänzende Nädelchen erhalten, aber ihren Schmelzpunkt nie höher als 123—124° gefunden.

Zuerst bereitete ich das methylirte Amin aus β-Dinaphtylamin mit Jodmethyl unter Hinzunahme von Holzgeist (Versuchstemperatur 150°), später, nach Ris, ohne diesen.

Ersteres Verfahren liefert bessere Ausbeuten, doch sind die Präparate völlig identisch.

Eine Analyse ergab auf die Methylverbindung $(C_{10}H_7)_2NCH_3$ stimmende Werthe:

Kohlenstoff und Wasserstoff: berechnet 89.04 und 6.01,
gefunden 89.42 und 6.24 pCt.

gesetzt) wurden im Oelbad langsam erhitzt. Bei etwa 130° klare, dunkelgelbe Schmelze. Schwefelwasserstoff begann erst bei 230° sich lebhaft zu entwickeln. 240° sind nicht überschritten worden. Nach circa 5 Stunden bei dieser Temperatur nahm die Schwefelwasserstoffentwicklung stark ab, ohne völlig aufzuhören. Ich liess nun erkalten. Die dunkelbraun gewordene Schmelze erstarrte zu harter, amorpher, grünlichbrauner Masse. Diese löste sich leicht in kochendem Cumol und krystallisirte daraus in noch stark gefärbten, büschlig gruppirten, mangelhaft ausgebildeten Blättchen. Durch Auskochen mit etwas Weingeist, wiederholte Krystallisation aus heissem Cumol, unter Mitanwendung von Kohle, und zuletzt aus Benzol erhielt ich kleine, glänzende, citronenfarbige Blättchen mit dem festen Schmelzpunkt 284—285° und überhaupt sämmtlichen Eigenschaften, welche dem vorhin beschriebenen Methylthio-β-dinaphtylamin zukommen. Auch das Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure und zu Salpetersäure stimmte völlig überein.

Hiernach entsteht aus Methyl-β-dinaphtylamin und Schwefel derselbe Körper wie beim Methyliren des Thio-β-dinaphtylamins.

Noch sei erwähnt, dass in den verschiedenen Mutterlaugen (s. o.) keine andere gut charakterisirte Substanz zu entdecken war.

Methyl-β-dinaphtylamin und a) zweifach Chlorschwefel, b) einfach Chlorschwefel.

a) Durch eine benzolische Lösung des zweifach Chlorschwefels entsteht in einer kalt gehaltenen gleichen Lösung von Methyl-β-dinaphtylamin sofort ein grauschwarzer, nach Zusatz allen Chlorschwefels (gleichmolekulare Menge) recht beträchtlich gewordener Niederschlag.

Derselbe löste sich nicht in kochendem Benzol; färbte sich auf Zusatz von etwas Ammoniak gelb und wurde nun durch kochendes Benzol und relativ leicht durch kochendes Cumol aufgenommen. Hellgelb gefärbte Lösungen. Beim Erkalten schossen kleine lichtgelbliche Blättchen an, welche, nach dem Auswaschen mit Weingeist und Trocknen, bei 284.5° schmolzen. Nochmalige Krystallisation änderte den Schmelzpunkt nicht.

Hiernach und gemäss der übrigen Eigenschaften (einschliesslich bekannte Farbenreactionen) hatte sich das schon mehrfach erwähnte Methylthio-β-dinaphtylamin gebildet. Ausbeute sehr gut.

Eine andere wohl charakterisirte Substanz war nicht aufzufinden.

b) Benzolische Lösung des einfach Chlorschwefels wurde bei gewöhnlicher Temperatur langsam zu gleichnamiger Lösung des Methyldi-β-naphtylamins (gleichmolekulare Mengen) gesetzt. Gelb- dann Grünlichgelbfärbung, worauf sich schliesslich — rasch zunehmend —

dunkelgrünliche Flocken ausschieden. Auch dieser Niederschlag löste sich erst nach der Behandlung mit Ammoniak in heissem Benzol. Die Lösung krystallisirte in hellgelblichen bis gelblichgrünlichen Blättchen oder bei sehr langsamem Erkalten event. in büschlig vereinigten Nädelchen, denen nach mehrfach wiederholter Krystallisation der feste Schmelzpunkt 284—285° zukam. Ganzer Habitus des Präparats derjenige des Methylthio-β-dinaphtylamins.

In der That bestätigte eine Schwefelbestimmung das Vorhandensein dieses Thiokörpers $S(C_{10}H_6)_2NCH_3$.

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	10.23	10.49 pCt.

Ein Dithioderivat liess sich nicht nachweisen, obschon bei der Reaction des β-Dinaphtylamins mit einfach Chlorschwefel sogar zwei somere Dithio-β-dinaphtylamine, neben nur wenig Monothioverbindung, gebildet worden waren.

Aethylthio-β-dinaphtylamin, $S<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>NC_2H_5$.

10 g Thio-β-dinaphtylamin, 5.3 g Aethyljodid (berechnete molekulare Menge 5.21 g) mit 12 ccm Alkohol wurden 5 Stunden auf 160° erhitzt.

Das Versuchsrohr enthielt eine von gelber Flüssigkeit durchsetzte harte, gelbgraue, krystallinische Masse. Ist mit etwas Alkohol gewaschen, dann mit Benzol erhitzt worden. Blos spurenweise schwarzer Rückstand. Lösung gelbgrün und nach dem Kochen mit Thierkohle gelb. Sie schied sehr reichlich krystallinische Flocken aus. Wurden mehrmals aus heissem Cumol, schliesslich aus Benzol krystallisirt und zeigten nun den festen Schmelzpunkt 212—213°.

Im Filtrat von den krystallinischen Flocken fand sich noch etwas unverändertes Thio-β-dinaphtylamin.

Die Analyse der Verbindung vom Schmelzpunkt 212—213° stimmte auf ein Aethylthiodinaphtylamin.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.73	81.01 pCt.
Wasserstoff	5.20	5.34 »

Das Aethylthio-β-dinaphtylamin bildet kleine büschlige, hellgelbliche Nädelchen. Löst sich: fast nicht in kaltem, nur sehr wenig in kochendem Weingeist, in Benzol und Cumol in der Kälte ziemlich reichlich, beim Erhitzen leicht bezw. sehr leicht.

Concentrirte Schwefelsäure färbt sich durch die äthylirte Thioverbindung violett und auf Zusatz von ein paar Tropfen Salpetersäure tiefblau.

Aethyl-β-dinaphtylamin[1]) und a) zweifach Chlorschwefel b) einfach Chlorschwefel.

Moleculare Mengen und im Ganzen auch Versuchseinzelnheiten wie bei der Reaction obiger Sulfochloride mit dem Methyl-β-dinaphtylamin.

a) Die benzolische Lösung von zweifach Chlorschwefel bewirkte in einer gleichnamigen verdünnten kalten Lösung des Aethyl-β-dinaphtylamins Braunfärbung, dann Ausscheidung einiger dunkler Flocken. Menge zu weiterer Untersuchung unzureichend. — Das stark concentrirte Filtrat schied sehr reichlich aus: wenig deutliche, dunkelbraune und mit harziger Substanz vermischte Krystalle. Mehrfache Krystallisation aus heissem Cumol lieferte schliesslich hellgelbliche, glänzende, büschlige Nädelchen des Aethylthiodi-β-naphtylamins vom festen Schmelzpunkt 212—213°. Auch die Löslichkeitsverhältnisse und Farbenreactionen des Präparats entsprachen völlig denjenigen eben genannter Substanz, so dass an dessen Identität mit dieser kein Zweifel sein kann.

b) Auf Zusatz von einfach Chlorschwefel in Benzol zu einer benzolischen Lösung des äthylirten β-Dinaphtylamins traten Gelbfärbung und die Fällung gelber, dann brauner Flocken ein. Ihre Menge gering. Sie lösten sich erst nach Ammoniakbehandlung in warmem Benzol. Lösung und das Filtrat von den Flocken wurden zusammen stark eingeengt. Nun bildeten sich gelbe, undeutliche Krystalle. Wiederholtes Umlösen dieser aus kochendem Benzol brachte auch hier hellgelbliche, büschlig gestellte Nädelchen vom festen Schmelzpunkt 212—213°.

Das übrige Verhalten sowie die Schwefelbestimmung bestätigten, dass keine Dithioverbindung, sondern das schon mehrfach erwähnte Aethylthio-β-dinaphtylamin, $C_{22}H_{17}NS$, entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	9.79	9.92 pCt.

Die Mutterlaugen der Monothioverbindung enthielten, soweit zu erkennen, nur dunkle, unerquickliche, nicht krystallisirende Substanz.

Thioderivate des Phenyl- α- und Phenyl-β-naphtylamins.

Während Schwefel auf Diphenylamin und auch auf das β-Dinaphtylamin relativ glatt einwirkt, bereitet die Schweflung oben genannter secundärer Amine viel grössere Schwierigkeiten. Namentlich dürfen

[1]) Nach vorliegenden Angaben (l. c.) bildet das Aethyl-β-dinaphtylamin eine krystallinische, hochschmelzende Substanz.

Ich habe es bei der Einwirkung von Aethyljodür für sich allein, dann mitsammt Weingeist, ferner unter Zusatz auch von Soda auf β-Dinaphtylamin nur als einen zähen, klebrigen Körper erhalten, welcher nicht erstarren wollte.

Die Ursache der abweichenden Resultate ist unersichtlich geblieben.

diese Körper mit dem Schwefel nicht zu lange, bis zum Aufhören aller Schwefelwasserstoffentwicklung erhitzt werden, weil sonst Verschmierung eines grossen Theils der schon gebildeten Thioproducte eintritt; aber auch unter anderen Umständen war das Reinigungsverfahren ein mühsames und die Ausbeuten liessen zu wünschen übrig.

Thiophenyl-α-Naphtylamin, $S<^{C_{10}H_6}_{C_6H_4}>NH$.

Phenyl-α-Naphtylamin und Schwefel, nahezu gleiche Molekule (15 g secundäres Amin und 4 g Schwefel, ber. 4.38 g) in einem Glaskolben wurden im Oelbad langsam erhitzt. Der Schwefel löste sich im geschmolzenen Amin unter braungelber Farbe vollständig auf. Gegen 210° entwickelte sich merklich und bei 225° lebhaft Schwefelwasserstoff. Nach sechsstündigem Erhitzen — schliesslich auf 240° — wurde, trotz fortdauernder Schwefelwasserstoffbildung, erkalten gelassen. Schmelze erstarrte zu einer braunen, glasartigen, klebrigen Masse. Sie löste sich unter dunkelbrauner Farbe in kochendem Benzol. Die stark eingeengte Flüssigkeit schied nach längerem Stehen dunkle, mit gleichfarbiger harziger Substanz untermischte Krystalle aus. Ich habe sie mit etwas Benzol gewaschen, dann mit Alkohol gekocht. Dunkelgelbe Lösung und reichlicher, dunkelbrauner, klebriger Rückstand. Das heisse Filtrat setzte zuerst etwas dunkle Substanz ab und aus dem neuen Filtrat schossen reichlich Krystalle an. Sie liessen sich durch mehrmalige Krystallisation aus heissem Alkohol, unter Zugabe von Thierkohle, von noch eingemischten dunklen Theilen befreien — und erhielt ich so schliesslich kleine, gelbe, glänzende Blättchen, vom festen Schmelzpunkt 137—138°.

Aus der benzolischen Mutterlauge der ersten Krystallisation (s. o.) war ein verwerthbarer Körper nicht zu erhalten, sondern nur allein dunkles, unerquickliches Harz.

Der Schwefelgehalt der Krystallblättchen stimmte auf das erwartete Monothiophenyl-α-naphtylamin, $C_{16}H_{11}NS$.

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	12.85	13.03 pCt.

Das Thiophenylnaphtylamin löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol, reichlich in kaltem und sehr leicht in heissem Benzol.

Concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit der Thioverbindung tiefblau und nach Zusatz von etwas Salpetersäure lebhaft weinroth.

Zweifelsohne entsteht das Thiophenyl-α-naphtylamin in reichlicher Menge, aber die Ausbeute an reiner Verbindung war doch, wegen des schleppenden Darstellungsverfahrens, nur gering.

Phenyl-α-naphtylcarbazol, $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>NH.$

Nach den Angaben von Goske[1]) und von Ris[2]) werden das Thiodiphenylamin und Thio-β-dinaphtylamin beim Erhitzen mit Kupfer in das Carbazol bezw. β-Dinaphtylcarbazol übergeführt.

Dieselbe Metamorphose war unter gleichen Umständen auch für das Thiophenyl-α-naphtylamin vorauszusetzen, gemäss Gleichung:

$$S\!<\!\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>NH + Cu_2 = \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>NH + Cu_2S.$$

Ich habe übrigens nicht das so mühsam erhältliche reine Thiophenylnaphtylamin angewandt, sondern ohne Weiteres die bei fünfstündigem Erhitzen von Phenyl-β-naphtylamin mit Schwefel bis auf 240° gebildete rohe Verbindung (siehe vorhergegangene Mittheilung). Sie wurde mit überschüssigem, frisch reducirtem Kupferpulver unter Verschluss drei Stunden auf 280° erhitzt. Rohrinhalt, abgesehen von Schwefelkupfer, eine braune, fadenziehende Masse mit stellenweise eingemischten gelben Krystallen.

Durch kochendes Benzol wurde alle organische Substanz leicht gelöst. Ich habe das Filtrat vom Schwefelkupfer verdampft und den Rückstand (in einer Kohlendioxydatmosphäre) destillirt. Bei hoher Temperatur ging reichlich hellrothgelbes, krystallinisch erstarrendes Oel über. Beträchtlicher kohliger Rückstand.

Das Destillat wurde durch zweimalige Krystallisation aus heissem Eisessig, jeweilen unter Zusatz von viel Wasser, in Krystallblättchen erhalten, welche bei 220—222° und nach weiterer mehrmaliger Krystallisation aus verdünntem heissem Weingeist schliesslich nicht mehr veränderlich bei 225° schmolzen.

Das Präparat war schwefelfrei. Seine Analyse stimmte auf das erwartete Carbazol, $C_{16}H_{11}N$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	88.48	88.12 pCt.
Wasserstoff	5.07	5.26 »

Das Phenyl-α-naphtylcarbazol bildet kleine lichtgelblichgrünliche, glänzende Blättchen. Sie blassen, in der Krystallisationsflüssigkeit dem Tageslicht überlassen, mehr ab und besitzen schliesslich nur noch ganz schwachen, gelblichen Stich. Schmelzpunkt unverändert 225°.

Das neue Carbazol löst sich: wenig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol, auch wenig in kaltem Eisessig, in heissem leicht und noch leichter in heissem Benzol. In Petroläther ist es fast unlöslich.

---

[1]) Diese Berichte XX, 232.

[2]) Diese Berichte XIX, 2242.

Kalte concentrirte Schwefelsäure löst das Carbazol mit lebhaft grüner Farbe, welche durch etwas Salpetersäure schmutzigbraun wird.

Ausbeute an rohem Phenyl-α-naphtylcarbazol beträchtlich, dagegen an reinem Präparat, wegen mühsamer Reinigung, nur gering.

Thiophenyl-β-naphtylamin, $S<^{C_{10}H_6}_{C_6H_4}>NH$.

Angewandt 9 g reines Phenyl-β-naphtylamin und 2 g Schwefel. Theorie verlangt 2.62 g.

Beim Erhitzen der Mischung ähnliche Reactionsverhältnisse wie bei der Darstellung der isomeren α-Thioverbindung. Beginn der Schwefelwasserstoffentwicklung gegen 200°. Bei 225° war sie recht lebhaft. 240° wurden nicht überschritten. Reaction nicht vollständig durchgeführt. Operationsdauer 5 Stunden.

Die erkaltete Schmelze bildete eine braune, zähflüssige Masse mit eingemischten krystallinischen Theilen. Sie löste sich vollständig in warmem Benzol. Die stark eingeengte braune Lösung schied ziemlich reichlich dunkelgelbe, kleine, büschlige Nädelchen aus. Bei weiterer Concentration lieferte die Mutterlauge nur klebrige, unerquickliche Substanz. Ich habe die Kryställchen durch anhaltendes Erhitzen in Weingeist gelöst. Die gelbgrüne Lösung setzte zuerst etwas dunkles Harz ab und aus dem Filtrat krystallisirten wieder Nädelchen, welche durch wiederholte Krystallisation aus heissem Weingeist, unter Zugabe von Thierkohle, schliesslich rein und vom festen Schmelzpunkt 178° erhalten wurden.

Schwefelgehalt entsprechend demjenigen eines Thiophenylnaphtylamins, $C_{16}H_{11}NS$.

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	12.85	12.86 pCt.

Das Thiophenyl-β-naphtylamin bildet hellgelbe, büschlige, ziemlich derbe, glänzende Nadeln. Löst sich: in kochendem Alkohol, Eisessig und Benzol ziemlich leicht, leicht und sehr leicht, in den kalten beiden ersten Flüssigkeiten wenig, in der letzten ziemlich leicht.

Concentrirte Schwefelsäure färbt sich mit dem Thiophenyl-β-naphtylamin dunkelblau und auf Zusatz von etwas Salpetersäure tiefviolett (also Farbenerscheinungen in umgekehrter Aufeinanderfolge wie beim Thio-β-dinaphtylamin).

Methylthiophenyl-β-naphtylamin, $S<^{C_{10}H_6}_{C_6H_4}>NCH_3$.

Thiophenyl-β-naphtylamin und Jodmethyl in molecularer Menge und Holzgeist wurden 5 Stunden auf 150° erhitzt.

Rohrinhalt krystallinische, lockere, grüne Masse. Sie ist abgesogen, mit Alkohol gewaschen und durch Krystallisation aus heissem

Benzol (Thierkohle mit angewandt), dann Eisessig und endlich Benzol-Alkohol gereinigt worden. Schmelzpunkt zuletzt constant 132 bis 133°.

Ausbeute, wegen erforderlicher mehrfacher Krystallisationen, wenig befriedigend.

Die Verbrennung bewies, dass Methylthiophenyl-β-naphtylamin, $C_{17}H_{13}NS$, entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.57	77.39 pCt.
Wasserstoff	4.94	5.22 »

Das Methylthiophenyl-β-naphtylamin bildet lichtgelbgrünliche, feine, büschlige Nadeln. Löst sich in Weingeist, Eisessig und Benzol bei Siedehitze sehr wenig, leicht und sehr leicht, in der Kälte sehr wenig, wenig und reichlich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist tiefblau und ändert auf Zusatz von etwas Salpetersäure die Farbe nicht.

Versuche zur Darstellung von Phenyl-β-naphtylcarbazol aus dem Thiophenyl-β-naphtylamin mit Kupfer führten nicht zum Ziele. Beim Erhitzen des Gemisches selbst auf hohe Temperatur, schliesslich unter Abdestillation der organischen Substanz, trat eine irgendwie erhebliche Entschweflung nicht ein.

Schliesslich sei einiger Versuche gedacht, das gewöhnliche Carbazol (Diphenylimid) zu schwefeln.

Da dieser Körper an jedem seiner Benzolkerne noch ein Atom Wasserstoff enthält, welches zum Stickstoff des Moleküls die Ortholage inne hat, so erschien die Darstellung eines dem Thiodiphenylamin correspondirenden Thiocarbazols als möglich.

In der That entwickelt Carbazol mit Schwefel zwischen 230 und 270° reichlich Schwefelwasserstoff, aber die erwartete Thioverbindung entstand nicht, sondern kohlige Substanz und ein Theil des Carbazols blieb unverändert.

Zusammenfassung.

Mittheilung betrifft: Thioderivate aromatischer Amine.

Zuerst im Nachtrag zu früherer Abhandlung erwähnt:

Benzoylthio-β-dinaphtylamin, $S(C_{10}H_6)_2NC_7H_5O$. — Dargestellt aus Benzoësäureanhydrid und Thio-β-dinaphtylamin. Blassgelbe, fast weisse, büschlige Nadeln. Schmelzpunkt 196—197°. Leicht löslich in Benzol, wenig in Alkohol.

Methylthio-β-dinaphtylamin, $S(C_{10}H_6)_2NCH_3$. — Bereitet aus Thio-β-dinaphtylamin mit Jodmethyl. Citronengelbe Blättchen oder mitunter feine, gleichfarbige Nädelchen. Schmelzpunkt 284—285°. Noch am besten löslich in kochendem Toluol.

Derselbe Thiokörper wurde erhalten aus dem Methyl-β-dinaphtylamin durch Erhitzen mit Schwefel, ferner in benzolischer Lösung mit zweifach und einfach Chlorschwefel. Bildung einer Dithioverbindung bei letzter Reaction nicht nachzuweisen.

Aethylthio-β-dinaphtylamin, $S(C_{10}H_6)_2NC_2H_5$. — Dargestellt nach gleichen Methoden wie correspondirende Methylverbindung. Kleine, büschlige, hellgelbliche Nadeln. Schmelzpunkt 212—213°. Leicht löslich in kochendem Benzol und Toluol.

Thiophenyl-α-naphtylamin, $S<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_6H_4\end{matrix}>NH$. — Bereitet durch Schweflung des Phenyl-α-naphtylamins oberhalb 200°. Dunkle, harzige Nebenproducte; Ausbeute spärlich. Kleine gelbe, glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 137—138°. Reichlich löslich in Alkohol und besonders Benzol. Lösung in concentrirter Schwefelsäure tiefblau.

Durch Erhitzen der Thioverbindung mit Kupfer dargestellt:

Phenyl-α-naphtylcarbazol, $\begin{matrix}C_{10}H_6\\|\\C_6H_4\end{matrix}>NH$. — Kleine, glänzende, lichtgelblich-grünliche, im Licht schwach hellgelblich werdende Blättchen. Schmelzpunkt 225°. In heissem Eisessig und besonders Benzol leicht löslich. Schwefelsäurelösung lebhaft grün.

Thiophenyl-β-naphtylamin. — Dargestellt analog vorerwähnter α-Thioverbindung. — Hellgelbe, glänzende, ziemlich derbe Nadeln. Schmelzpunkt 178°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denen des isomeren Thio-α-amins. Concentrirte Schwefelsäure wird dunkelblau und bei Salpetersäurezugabe tiefviolett gefärbt.

Kupfer wirkt auf Thiophenyl-β-naphtylamin nur schwer ein. Daher correspondirendes Carbazol nicht rein zu erhalten war.

Carbazol und Schwefel entwickeln beim Erhitzen Schwefelwasserstoff. Doch entstand kein Thiocarbazol. Nur kohlige Substanz und noch unverändertes Carbazol waren nachzuweisen.

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

389. Max Heim: Berichtigung.

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

In der Abhandlung der Hrn. Martin Freund und Albert Rosenberg: Zur Kenntniss der Hydrastins VIII, diese Berichte XXIII, 404, findet sich die Angabe, dass der aus dem Methylhydrastinmethyljodid mittelst Alkali erhaltene Körper die Formel $C_{20}H_{20}O_8$ habe. Diese Angabe beruht auf einem Irrthum. Die beiden von mir mit der im Exsiccator getrockneten Substanz (Schmp. 166—169°) ausgeführten Analysen ergaben Folgendes:

I. 0.1940 g Substanz gaben 0.4160 g Kohlensäure und 0.0920 g Wasser.
II. 0.2035 g Substanz gaben 0.4388 g Kohlensäure und 0.0965 g Wasser.

	Ber. für $C_{20}H_{22}O_9$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	59.11	58.48	58.80	pCt.
H	5.42	5.27	5.27	»

Der auf demselben Wege von Hrn. F. Schmidt, Arch. d. Pharm. 228 [5], 240, 241, hergestellte Körper hat, bei 100° getrocknet, nach den Analysen desselben die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_7$. Die Differenz in den Angaben erklärt sich vermuthlich durch die verschiedene Art des Trocknens.

Pharmakolog. Institut, Berlin.

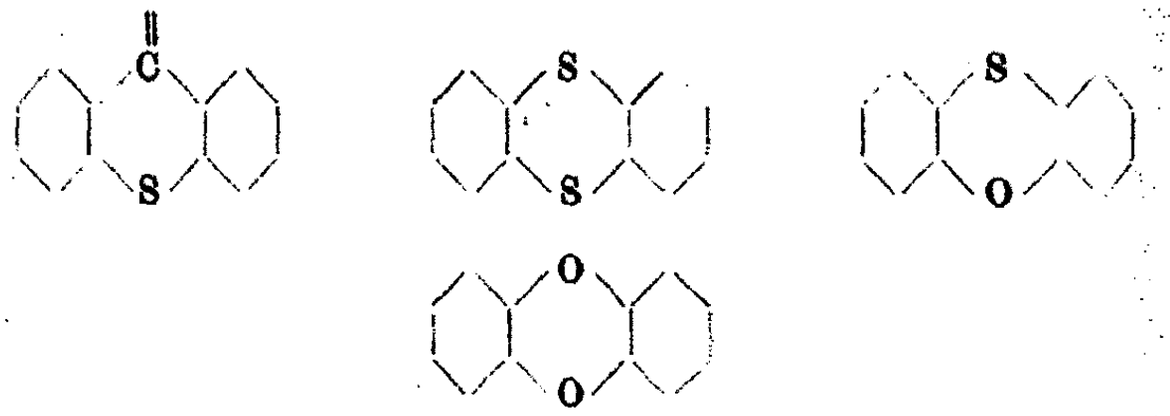
---

390. J. H. Ziegler: Ueber eine Methode zur Darstellung aromatischer Sulfide von bestimmter Constitution und das Thioxanthon.

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

Die wissenschaftliche Erforschung der organischen Farbstoffe hat die Thatsache zu Tage gefördert, dass sich die meisten derselben von zwei oder mehreren durch ein oder zwei Atome respective Atomgruppen verbundenen ringförmigen Systemen ableiten. Besonderes Interesse haben diejenigen Grundsubstanzen erlangt, in welchen zwei Benzolringe durch zwei derartige Kuppelungen fest gegen einander orientirt sind. Das Anthrachinon, Xanthon, Acridin, Phenazin, Phenoxazin und Thiodiphenylamin bilden die Grundsysteme der Mehrzahl der sich zugleich durch Schönheit und Beständigkeit auszeichnenden Farbstoffe.

Diese Erkenntniss musste die Aufsuchung der von der Theorie vorausgesehenen, noch unbekannten Substanzen ähnlicher Configuration nahe legen und zum eingehenden Studium der noch wenig bekannten auffordern. Dahin gehören in erster Linie die Systeme:



Ich habe mich vor 2 Jahren[1]) an die Lösung der obigen Aufgabe gemacht, deren Erledigung jedoch selbst äusserer Verhältnisse halber nicht mehr herbeiführen können. Herr Prof. Graebe in Genf hat auf meine Bitte die Freundlichkeit gehabt, die Untersuchung in seinem Laboratorium weiter führen zu lassen, wofür ich ihm zu grossem Dank verpflichtet bin. Da in Kurzem a. a. O. die erste Mittheilung von dieser Seite vorliegen wird, so erlaube ich mir, die früher erhaltenen Resultate hier kurz zusammenzufassen.

Von dem ersten der oben aufgeführten vier Schemata lag schon seit Langem ein Derivat vor. Dasselbe ist von Beckmann[2]) durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzophenon erhalten worden. Das ihm ähnliche einfachere, dem Xanthon entsprechende System lässt sich aus ihm nicht erhalten, da es nicht gelingt, das Sulfon zum Sulfid zu reduciren; ebensowenig gelingt seine Synthese oder diejenige der Diphenylenmethylensulfide durch die Action von Schwefel auf Benzophenon resp. auf Diphenylmethan, wie aus einer früheren und der folgenden Mittheilung ersichtlich ist.

Durch frühere Arbeiten von Graebe und Mann[3]), sowie von Stadler[4]) war indessen ein Weg angedeutet, auf dem das Ziel erreicht werden könnte und erreicht worden ist. Der Versuch hat gezeigt, dass die aromatischen Thiophenole nicht den Phenolen analog unter Bildung von Azokörpern auf Diazoverbindungen einwirken, sondern, dass hierbei durch Zersetzung der erst gebildeten Diazothiophenoläther quantitativ Sulfide entstehen. Da zur Zeit die Zahl der bekannten aromatischen Thiophenole eine sehr grosse ist und ihre ein-

[1]) Die Arbeit wurde im Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums in Zürich ausgeführt.

[2]) Diese Berichte VI, 1112.

[3]) Diese Berichte XV, 1683.

[4]) Diese Berichte XVII, 2075.

fachsten Repräsentanten in der Benzolreihe nach der Leuckart[1]) patentirten und fast gleichzeitig von Sandmeyer entdeckten Methode leicht zugänglich geworden sind, so ist die Möglichkeit zur Synthese einer grossen Menge substituirter Sulfide von bestimmter Constitution gegeben.

Ich habe mit ausgezeichneter Ausbeute Phenylsulfid durch Einwirkung molecularer Mengen von Thiophenolnatrium und Diazobenzolchlorid erhalten. Da der in der Kälte entstehende Diazoäther sehr heftige Explosionen herbeiführen kann, wird in der Weise operirt, dass man die Diazolösung in eine auf 60—70° erwärmte Thiophenollösung einfliessen lässt, wobei die Bildung und Zersetzung der gefährlichen Substanz unmittelbar und ungefährlich erfolgt. In dieser Weise können im Laboratorium in kurzer Zeit grosse Quantitäten völlig reinen, innerhalb weniger Grade destillirenden Sulfides dargestellt werden.

Die Sulfide aus Diazo-*o*-toluol, -*p*-toluol, -*β*-naphtalin und Thiophenol stellen von 290—310° destillirende Oele, das Phenyl-*α*-naphtylsulfid schöne bei 49° schmelzende Blättchen dar. Die entsprechenden Diazoäther sind zum Theil beständiger wie der Diazobenzoläther.

Durch Einführung von *p*-Diazoacetanilid in die Reaction wurde mit befriedigender Ausbeute das *p*-Acetamidodiphenylsulfid erhalten. Dieser Körper ist in Alkohol sehr leicht löslich und lässt sich daraus, oder aus viel heissem Wasser in schneeweissen Krystallen vom Schmelzpunkt 144° gewinnen. Durch Verseifung entsteht die bei 97° schmelzende, aus Alkohol in schwach bräunlichen Nadeln krystallisirende Base. Ihre Salze sind in reinem Wasser leicht, in überschüssigen Säuren schwer löslich. Das schwefelsaure Salz fällt ölig aus.

Die Darstellung des Thioxanthons vollzieht sich in drei Phasen. Wird ein Molekül des Thiophenolats in die Lösung der molecularen Menge diazotirter Anthranilsäure gegossen, so fällt sofort in der Kälte in neutraler oder schwach saurer Lösung der ziemlich beständige Diazothiophenoläther aus. Gegen Alkalien ist derselbe sehr empfindlich und liefert unter starkem Schäumen beim Erwärmen sofort das Natronsalz der Diphenylsulfidorthocarbonsäure. Dieselbe kann leicht von etwas nebenbei gebildetem Diphenyldisulfid getrennt werden. Die freie Säure ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Benzol sowie in Eisessig, aus welchem sie in schönen concentrisch gruppirten Krystallen anschiesst. Aus Benzol bildet sie schneeweisse Blättchen vom Schmelzpunkt 165.5°. Die Orthodiphenylsulfidcarbonsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll hellgrüner Fluorescenz, dabei in das Keton übergehend. Die Condensation voll-

[1]) D. R.-P. 45120 vom 25. März 1887.

zieht sich beim Erwärmen in wenig Minuten. Eingiessen in viel kaltes Wasser scheidet das in Alkalien völlig unlösliche Thioxanthon ab. Dasselbe löst sich leicht in heissem Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol und krystallisirt besonders aus letzteren Solventien in schönen intensiv gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 203—205°. Die sehr hartnäckig anhaftende gelbe Farbe ist jedoch der Verbindung nicht eigen. Durch Sublimation oder Destillation und Krystallisiren aus Benzol erhält man sie fast farblos und vom Schmelzpunkt 207°. Sie siedet unzersetzt bei 715 mm bei 371—373°.

Die Verbindung ist vor Allem durch die intensive Fluorescenz ihrer im durchfallenden Lichte gelben schwefelsauren Lösung ausgezeichnet. Sie zeigt in ihrem Verhalten mit dem von Graebe beschriebenen Xanthon grosse Uebereinstimmung, indem sie sich ebenso wenig wie jenes mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin combiniren lässt. Ihre Zusammensetzung wurde durch eine Verbrennung controllirt.

Da alle Umsetzungen bei der Synthese des Thioxanthons sehr glatte sind, so darf dieselbe ein höheres Interesse beanspruchen. Es wird auf dem betretenen Wege möglich sein, direct zu substituirten Thioxanthonen zu gelangen; sodann stellt die Substitution des Thioxanthons und seine Umwandlungen in das entsprechende Methan, Sulfoxyd und Sulfon eine grosse Anzahl neuer bemerkenswerther Substanzen in Aussicht, und schliesslich werden durch Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff neue Synthesen von Derivaten der Xanthongruppe ermöglicht.

Paris, St. Denis usine Poirrier, im Juli 1890.

---

391. J. H. Ziegler: Zur Kenntniss der Einwirkung des Schwefels auf organische Verbindungen. Synthese des Tetraphenylthiophens.

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

In einer früheren Mittheilung [1]) habe ich eine Synthese des Tetraphenyläthylens durch Einwirkung von Schwefel auf Diphenylmethan mitgetheilt und zugleich einige neue Beobachtungen in Aussicht gestellt. Ihre Publicationen sind aus verschiedenen Gründen bis jetzt verzögert worden. Es sei mir gestattet, heute noch eine kurze Uebersicht derselben zu geben.

[1]) Diese Berichte XXI, 779.

Das Verhalten des Diphenylmethans gegen Schwefel veranlasste mich, besonders die, eine Methyl- oder Methylengruppe enthaltenden Benzolderivate zu untersuchen. Es hatte sich nämlich sowohl dort als auch in früheren Fällen [1]) gezeigt, dass der Benzolkern nur schwierig und unter besonderen Verhältnissen in Reaction tritt.

In erster Linie kam somit hier das Toluol in Betracht, bei dessen Anwendung die Bildung von Stilben erwartet werden durfte, indessen wurde diejenige eines einfachen Derivates desselben, der Phenylessigsäure vorgezogen, weil diese Substanz das Arbeiten im offenen Gefäss gestattet.

Erhitzt man im Oelbad 2 Moleküle davon mit einem Molekül Schwefel, so fängt bei 220° eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung an, welche bei Anwendung von 25 g Phenylessigsäure und allmählicher Steigerung der Temperatur auf 260° nach circa 6 Stunden aufhört. Das Reactionsproduct ist eine dickflüssige schmierige Masse, leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Alkohol. Ihre Reinigung wurde durch wiederholte Fällung der Benzollösung mit Alkohol bewirkt. Auf diese Weise gewinnt man leicht ein weisses krystallinisches Product, welches aus mikrokrystallinischen Nadeln besteht. Dasselbe schmilzt unzersetzt bei 181—182°. Die Analyse lässt es als Tetraphenylthiophen erkennen.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{28}H_{20}S$
C	86.25	86.54	—	86.59 pCt.
H	5.46	5.31	—	5.12 »
S	—	—	8.20	8.24 »

Seine Bildung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$4\,C_8H_8O_2 + 7\,S = C_{28}H_{20}S + 4\,CO_2 + 6\,H_2S.$$

Schmilzt man unter denselben Verhältnissen Desoxybenzoïn und Schwefel zusammen, so resultirt eine Schmiere, aus der jedoch durch ziemlich mühevolle Krystallisation aus Benzol und Ligroïn ein reines Product erhalten werden konnte. Dasselbe zeigt den Schmp. 181—182° und erwies sich mit dem obigen als identisch.

	Gefunden I.	II.	III.	
C	85.4	86.4	—	pCt.
H	5.3	5.3	—	»
S	—	—	8.10	»

Die Reaction dürfte in diesem Falle durch die Gleichung:

$$2\,C_{14}H_{12}O + S = C_{28}H_{20}S + 2\,H_2O,$$

ihren richtigen Ausdruck erhalten. Die Bildung des Wassers erklärt

[1]) Diese Berichte IV, 33 und diese Berichte IV. 384.

genügend die gering ausfallende Ausbeute an reiner Substanz, denn jene kann nur störend auf den ruhigen Verlauf der Reaction einwirken.

Das Tetraphenylthiophen zeigt sich gegen chemische Agentien sehr beständig, mit concentrirter Salpetersäure bildet es ein Tetranitroderivat.

Eingehender theoretischer Erörterungen über die beiden Synthesen enthalte ich mich hier im Interesse möglichster Kürze und möchte nur betonen, dass man dabei wie bei der Synthese des Tetraphenyläthylens stets zuerst eine Substitution des Wasserstoffes annehmen muss, so dass die eigentliche Condensation dann erst durch Einwirkung des gebildeten Thioalkohols auf ein noch nicht von Schwefel angegriffenes Molekül vor sich geht. Beim Desoxybenzoïn wird mit Hülfe der Theorie der Tautomerie, d. h. durch Heranziehen seiner desmotropen Form: $C_6H_5 . C . OH : CH . C_6H_5$ das Verständniss der Reaction erleichtert. Im Uebrigen verweise ich auf die angeführte Literatur [1].

Doch möchte ich mir erlauben, noch kurz die Synthese des Tetraphenylthiophens mit derjenigen des Dimethylthiophens Zelinsky's [2]) zu vergleichen, da hierbei gerade die grosse Beständigkeit des Benzolkernes gegen Schwefel im Gegensatz zu fetten Kohlenwasserstoffresten in die Augen springt.

Denn während das Tetraphenylthiophen das Endproduct der Reaction ist, so wird das in jenem Fall offenbar zuerst entstandene Tetramethylthiophen unter Abspaltung von Schwefelkohlenstoff in das Dimethylderivat verwandelt und dürfte auch dieses letztere wohl kaum das eigentliche Endproduct der Reaction sein.

Ich habe die Trägheit der Wasserstoffatome des Benzolkerns noch bei anderen Substanzen beobachtet, besonders beim Benzophenon und Azobenzol, indem Mischungen dieser Körper mit Schwefel selbst bei längerem Sieden nicht reagiren. Gleiches Verhalten zeigt das Triphenylmethan, das mit der Absicht in Hexaphenyläthan übergeführt werden zu können, der Reaction unterworfen wurde. Selbst bei stundenlangem Erhitzen im Metallbad auf 300° wird kein Schwefelwasserstoff entwickelt.

Diese Erfahrung ist insofern recht interessant, als sie zeigt, dass durch den Eintritt der negativen Phenylgruppe in das Diphenylmethan der in die negativere Methingruppe übergegangene Methanrest für Schwefel unangreifbar geworden ist. Es scheint mir, dass man diese Thatsache verwerthen kann, um aus ihr Schlüsse zu ziehen über das Verhalten von Schwefel gegenüber aromatischen Substanzen im All-

---

[1]) Reimer, Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid und Phenylessigsäure, diese Berichte XIII, 743 und diese Beriche XIV, 1798. — Volhard u. Erdmann, Bildg. von Thiophen aus Bernsteinsäure, diese Berichte XVIII, 454.

[2]) Diese Berchte XXI, 1836.

gemeinen, was nicht nur das Verständniss jener Reactionen, sondern indirect dasjenige mancher Oxydationsvorgänge fördern dürfte.

Die Beständigkeit des Triphenylmethans steht in eigenthümlichem Gegensatz zu der leichten Substitution von Benzolwasserstoff durch Schwefel in gewissen Fällen. Ich meine die Bildung der *o*-Oxythiophenole[1]) und des Thiodiphenylamins. Hierher gehören ferner die Arbeiten A. W. Hofmann's[2]) über das Oxalyl- und Benzenylamidophenylmercaptan, diejenige Möhlau & Krohn's[3]) über die Einwirkung von Schwefel auf Mono- und Dimethylanilin und die Synthese des Thioanilins und Thiotoluidins durch Merz und Weith[4]) und durch Truhlar[5]).

In diesen sämmtlichen Fällen zeigt sich der Benzolwasserstoff mobil. Dass aber diese Beweglichkeit gerade durch die Anwesenheit einer basischen Gruppe veranlasst wird, daraufhin deutet schon die Thatsache, dass die dort gebildeten Derivate fast durchweg der Ortho-Reihe angehören. Diese Begründung erhält aber auch besonders durch den Vergleich des Verhaltens von Di- und Triphenylmethan eine erhebliche Stütze.

Die Bildung des Oxalylamidophenylmercaptans aus Acetanilid und diejenige der Benzenylverbindung aus Phenylbenzamid liefern einen weiteren Beweis für die grosse Stabilität des Benzolkerns gegenüber derjenigen der aliphatischen Reste. In letzterem Fall bildet das primäre Reactionsproduct zugleich das Endproduct, während dort das unzweifelhaft zuerst entstehende Aethenylamidophenylmercaptan der weiteren Einwirkung des Schwefels anheimfällt.

Ein Fall von besonderem Interesse ist derjenige des Toluidins, da in ihm gleichzeitig die mobilen Wasserstoffatome der Methylgruppe und der durch die Gegenwart der positiven Amidogruppe angreifbar gewordene Benzolwasserstoff vertreten sind. In seinem Verhalten, das unwillkürlich an dasjenige des Chlors zum Toluol erinnert, zeigt hier der Schwefel die grösste Analogie mit den ihm übrigens auch sonst ähnlichen Halogenen, indem er bei verhältnissmässig niedriger Temperatur nur den Benzolkern angreift und das Truhlar'sche Thiotoluidin bildet, bei höherer dagegen zuerst auf die Methylgruppe einwirkt und das Dehydrothiotoluidin Dahl's sowie die Primulinbase erzeugt.

Bei der Bildung des Dahl'schen Thiotoluidins, d. h. des Amidophenyltoluthiazols ist als zweite Phase die Erzeugung von *p*-Amido-

---

[1]) Haitinger, W. M. IV. 170, Dahl & Co., D. R.-P. 35788; Ewer & Pick, D. R.-P. 41507; M. Lange, Diese Berichte XXI, 260.

[2]) Diese Berichte XII, 1126, 2359; XIII, 8, 1223; XX, 1788, 2251.

[3]) Diese Berichte XXI, 59a.

[4]) Diese Berichte IV, 384.

[5]) Diese Berichte XX, 664.

benzylparatoluidin aus dem erst gebildeten Thioalkohol anzunehmen. Dieser verhält sich der überschüssigen Base gegenüber genau wie ein Benzylchlorid. Ich habe diese Auffassung seinerzeit dadurch controllirt, dass ich durch Schmelzen von Schwefel mit Benzylanilin und Benzyl-*p*-toluidin sowohl das seiner Constitution nach bekannte bei 115—116° schmelzende Benzenylamidophenylmercaptan, als auch sein ihm in jeder Beziehung ähnliches Homologon vom Schmelzpunkt 121 bis 122° dargestellt habe. Da letzteres sich mit der aus dem Dahl-schen Körper durch Eliminirung der Amidogruppe entstehenden Substanz identsch erwies, so bin ich auf diesem einfachen Wege bereits vor Veröffentlichung [1]) der Arbeit Pfitzinger u. Gattermann's über denselben Gegenstand zur richtigen Auffassung der Constitution des Dehydrothiotoluidins und der auf ganz analoge Weise als secundäres Reactionsproduct aus ihm entstehenden Primulinbase gelangt.

Damit möchte ich die Betrachtungen über die Einwirkung des Schwefels auf organische Substanzen, welche, wie mir scheint, sie von einem gemeinsamen Standpunkt aus beleuchten, schliessen.

Paris, St. Denis usine Poirrier, im Juli 1890.

---

392. A. Michaelis: Zur Kenntniss des Thiophenylmethylpyrazolons.

[Mittheilung aus dem organ. Laborat. der königl. techn. Hochschule zu Aachen.]

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

Wie J. Philips und der Eine von uns früher [2]) zeigten, ist das erste Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin auf Thiacetessigester nicht das von Buchka und Sprague [3]) dargestellte Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon, sondern eine schwefelhaltige Substanz, für welche wir einer Analyse zufolge die empirische Formel $C_{20}H_{22}O_4N_4S$ aufstellten, ohne die Verbindung jedoch näher zu untersuchen, um nicht in das Arbeitsgebiet des Hrn. Buchka einzugreifen. Die HH. Buchka und Sprague [4]) beschrieben später eine ganz ähn-

---

[1]) Anmerkung. Die vorliegende Mittheilung ist die Kürzung einer im April vorigen Jahres geschriebenen und an die Berichte eingesandten Arbeit. Der experimentelle Theil wurde in Zürich im Sommer 1888 unter kurzer Mitwirkung von Hrn. F. Maass ausgeführt.

[2]) Diese Berichte XXIII, 559.

[3]) Diese Berichte XXII, 2541.

[4]) Diese Berichte XXIII, 847.

liche Substanz, die sie als Thiophenylmethylpyrazolon erkannten und die der Formel dieser Verbindung entsprechend 2 Mol. Wasser weniger enthielt als die von uns erhaltene Verbindung. Im Einverständniss mit Hrn. Buchka habe ich diese beiden Substanzen mit einander verglichen und erhielt dabei folgende Resultate.

Versetzt man eine Lösung von 1 Mol. Thiacetessigester in Eisessig mit einer ebensolchen abgekühlten Lösung von 2 Mol. Phenylhydrazin, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar. Nach kurzer Zeit scheiden sich aber gelb oder röthlich gefärbte Nadeln in reichlicher Menge aus, die nach dem Absaugen, Abwaschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus viel heissem Eisessig fast farblos erhalten werden. Der Analyse und dem Verhalten dieser Substanz nach ergab sich dieselbe als essigsaures Thiophenylmethylpyrazolon,

$$C_{20}H_{18}O_2N_4S, C_2H_4O_2.$$

0.2106 g Substanz lieferten 0.4640 g Kohlensäure und 0.1020 g Wasser.
0.2606 g Substanz lieferten 0.1433 g Baryumsulfat.
0.1966 g Substanz lieferten 21 ccm Stickstoff bei 21° und 751 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	60.25	60.09 pCt.
H	5.02	5.38 »
S	7.30	7.56 »
N	12.78	12.42 »

Die Verbindung erleidet beim Erhitzen auf 110—120° keinerlei Gewichtsabnahme und ist wohl unzweifelhaft als Salz und nicht als Addition des Thiopyrazolons mit Essigsäure zu betrachten. Das Salz schmilzt bei raschem Erhitzen bei 160—161° und ist auch in kaltem Alkohol leicht löslich. Aus einer solchen Lösung scheiden sich, wenn sie verdünnt allmählich, wenn sie in der Wärme gesättigt ist, schon nach ganz kurzer Zeit während des Erhitzens farblose glänzende Krystalle aus, die in Alkohol schwer löslich sind und die von Philips und mir früher beschriebene Verbindung darstellen. Dieselben zeigten bei wiederholten Analysen den früher von uns gefundenen Gehalt an Stickstoff, Schwefel und Wasserstoff, jedoch einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt, da sich die Verbindung als sehr schwer verbrennlich erwies. Ausserdem ergab sie beim Erhitzen auf 100—110° eine Gewichtsabnahme, die durch Austritt von Alkohol bewirkt wurde.

0.2219 g der lufttrockenen Substanz lieferten 0.5024 g Kohlensäure und 0.1207 g Wasser.

0.1985 g derselben Substanz lieferten 23 ccm Stickstoff unter 733 mm Druck bei 18°.

0.2491 g lieferten 0.1562 g Baryumsulfat.

0.6436 g zeigten beim Erhitzen auf 110° einen Gewichtsverlust von 0.0702 g.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_{20}H_{18}O_2N_4S + C_2H_5 . OH.$$

	Berechnet	Gefunden
C	61.68	61.75 pCt.
H	5.60	6.04 »
N	13.08	12.90 »
S	7.48	7.68 »
1 Mol. C_2H_5OH	10.85	10.90 »

Die Krystalle dieser Verbindung bleiben an der Luft ganz unverändert und glänzend, zeigen auch beim Erhitzen auf 80—90° nur geringe Gewichtsabnahme und verlieren das 1 Mol. Alkohol erst vollständig bei der angegebenen Temperatur. Durch Lösen in heissem Eisessig erhält man daraus wieder das oben beschriebene bei 160° schmelzende essigsaure Salz. Die sonstigen Eigenschaften stimmen ganz mit den früher von Philips und mir angegebenen überein.

Wie Hr. Buchka mir brieflich mittheilte, zeigt das von ihm erhaltene Thiophenylmethylpyrazolon ein ganz gleiches Verhalten, so dass an der Identität der beiderseits erhaltenen Substanzen nicht zu zweifeln ist.

Aachen, im Juli 1890.

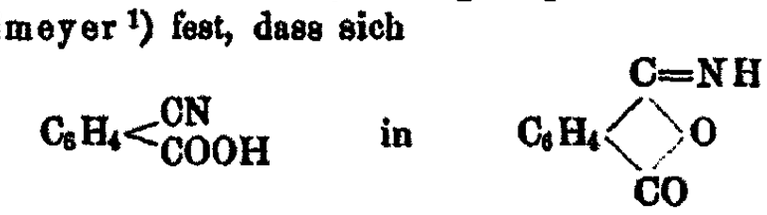
---

393. A. W. Day und S. Gabriel: Zur Kenntniss des *o*-Cyanbenzylchlorids.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium No. DCCLXXXXV.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Juli von Hrn. S. Gabriel.)

Wiederholt ist die Beobachtung gemacht worden, dass Derivate des Benzonitrils, welche ein Hydroxyl an einer in Orthostellung befindlichen Seitenkette enthalten, Umlagerungen erleiden. So stellte z. B. Sandmeyer[1]) fest, dass sich

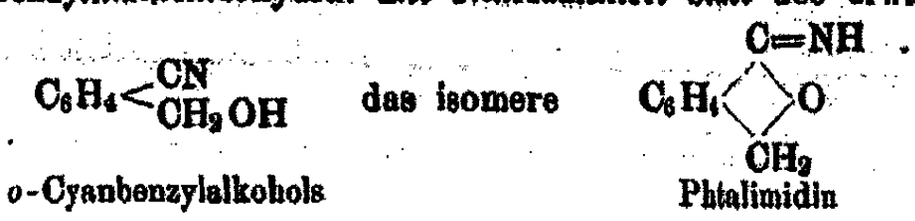


o-Cyanbenzoësäure in Phtalimid

verwandelt. Gabriel fand[2]), dass man bei der Behandlung von

[1]) Diese Berichte XVIII, 1499.
[2]) Diese Berichte XX, 2233.

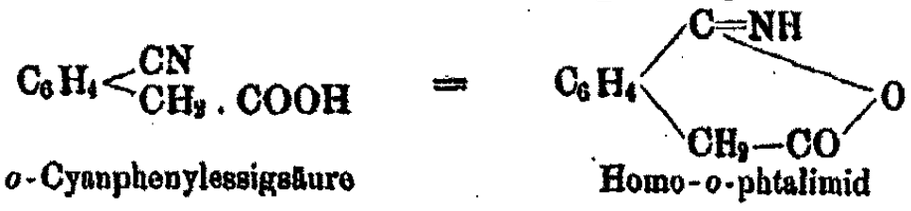
o-Cyanbenzylaminchlorhydrat mit Natriumnitrit statt des erwarteten



$C_6H_4 < {CN \atop CH_2OH}$ das isomere $C_6H_4 \langle {C{=}NH \atop CH_2} \rangle O$

o-Cyanbenzylalkohols Phtalimidin

erhält. Auch der Uebergang des *o*-Cyanbenzylcyanids in Homo-*o*-phtalimid[1]) unter dem Einfluss warmer Säuren ist gewiss darauf zurückzuführen, dass aus dem erstgenannten Cyanid zunächst *o*-Cyanphenylessigsäure entsteht und sich wie folgt umlagert:



$C_6H_4 < {CN \atop CH_2 . COOH}$ = $C_6H_4 \langle {C{=}NH \atop CH_2{-}CO} \rangle O$

o-Cyanphenylessigsäure Homo-*o*-phtalimid

Im Folgenden soll eine Reihe von Versuchen beschrieben werden, welche u. A. zu dem Ergebniss geführt haben, dass auch der mit Schwefel verbundene Wasserstoff eines dem *o*-Cyanbenzylalkohol analogen Mercaptans eine ähnliche Beweglichkeit zeigt, wie sie in den oben angeführten Fällen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe aufweist. Diese Beobachtungen wurden gemacht bei der Untersuchung des *o*-Cyanbenzylrhodanids.

Letzteres stellt man sich aus dem *o*-Cyanbenzylchlorid[2]) dar, welches für sämmtliche zu beschreibenden Versuche als Ausgangsmaterial diente.

I. Cyanbenzylchlorid und Rhodankalium.

10 g Rhodankalium werden in ca. 200 ccm 95procentigem heissem Alkohol gelöst, mit 15.5 *o*-Cyanbenzylchlorid versetzt und alsdann das Ganze $1^1/_2$—2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Den flüssigen Kolbeninhalt giesst man sammt den reichlichen Abscheidungen von Chlorkalium in Wasser, wobei eine weisse Emulsion entsteht, welche bald krystallinisch erstarrt und nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser und verdünntem Alkohol ca. 16—17 g beträgt.

Aus warmem verdünntem Alkohol schiesst die Substanz in farblosen Nadeln an, welche bei 86° schmelzen; ihr Staub reizt heftig zum Niesen. Den Analysen zufolge ist der Körper das erwartete

o-Cyanbenzylrhodanid, $CN . C_6H_4 . CH_2 . S . CN$.

	Ber. für $C_9H_6N_2S$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	62.07	62.97	61.94	—	—	pCt.
H	3.44	3.77	3.89	—	—	»
N	16.09	—	—	16.13	—	»
S	18.39	—	—	—	18.62	»

[1]) Gabriel, diese Berichte XX, 2502.

[2]) Gabriel und Otto, diese Berichte XX, 2222.

1. *Cyanbenzylrhodanid und Salzsäure.*

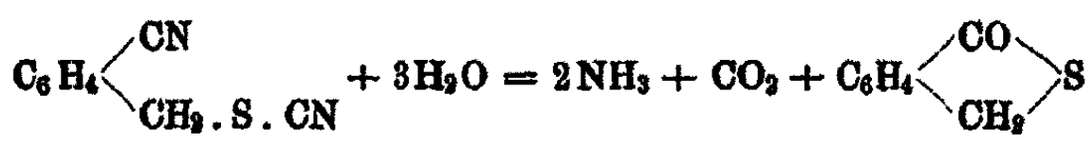
Hat man 2 g Rhodanid mit 10 ccm rauchender Salzsäure 5 Stunden lang auf ca. 180° erhitzt, so entweicht beim Oeffnen des Einschlussrohres reichlich Kohlensäure: in der Salzsäure befinden sich viel Salmiakkrystalle sowie ein Oel, welches bald krystallinisch erstarrt. Die erstarrte Masse wird mit Wasser destillirt; dabei geht ein Körper über, welcher sich theils im Kühler, theils in der Vorlage zu zarten Kryställchen verdichtet und nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol grauweisse, dünne, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 57° darstellt. Seinem Verhalten und den Analysen zufolge besteht er aus Graebe's[1])

Thiophtalid, C_8H_6SO.

	Ber. für C_8H_6SO	Gefunden I.	II.	III.[2])	IV.	
C	64.00	64.63	63.89	64.15	—	pCt.
H	4.00	4.61	4.65	4.23	—	»
S	21.33	—	—	—	20.56	»

Graebe, welcher das Thiophtalid (Schmelzpunkt 60°) aus Nitrosophtalimidin und Alkalisulfhydrat bereitet hat, lässt die Wahl zwischen den Formeln:

Nach der eben beschriebenen (und weiter unten mitgetheilten) Bildungsweise des Thiophtalids muss man sich für die Formel II entscheiden, da sich seine Entstehung aus dem *o*-Cyanbenzylrhodanid ungezwungen wie folgt ausdrücken lässt:



2. *o-Cyanbenzylrhodanid und Schwefelsäure.*

Man löst 15 g Cyanbenzylrhodanid in 75 ccm concentrirter Schwefelsäure auf; erwärmt man nun auf 30—50° und sorgt dafür, dass erst gegen Ende der Reaction die Temperatur auf 60—70° steigt, so bleibt die Flüssigkeit völlig hell und entweicht gleichmässig Kohlensäure ohne Beimengung von Schwefligsäure. Die Einwirkung ist beendet, wenn die Lösung beim Durchschütteln nicht mehr auf-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 247, 288 (diese Berichte XXI, Ref. 728).

[2]) Analyse No. III wurde mit einer Portion Thiophtalid angestellt, welche durch die Einwirkung von Salzsäure aus dem unten beschriebenen Di-*o*-cyanbenzyldisulfid gewonnen war.

schäumt. Man giesst sie alsdann unter Kühlung in ca. ½ L. Wasser, neutralisirt annähernd mit Ammoniak, filtrirt eventuell von geringen Verunreinigungen ab und übersättigt das wasserhelle Filtrat mit Ammoniak. Dadurch scheiden sich feine Oeltröpfchen aus, welche allmählich beim Reiben und Stehenlassen erstarren. Wenn die Flüssigkeit klar geworden ist, wird die krystallinische, hellbräunliche Masse (ca. 11 g) abfiltrirt. Dieselbe hat besonders in der Wärme einen eigenartigen Geruch, und löst sich sehr leicht in Alkohol, Holzgeist und Aether; aus siedendem Ligroïn scheidet sie sich beim Erkalten in nahezu schneeweissen Nädelchen ab, welche sich aber ebenso wie das Rohproduct, (welches für die meisten weiter unten beschriebenen Umsetzungen hinreichend rein ist) an der Luft allmählich bräunen und schliesslich dunkelbraun färben. Schmelzpunkt 62°.

Wie die Analysen

	Ber. für C_8H_7NS	Gefunden I.	II.	III.	
C	64.43	64.78	—	—	pCt.
H	4.69	5.19	—	—	»
N	9.39	—	8.97	—	»
S	21.48	—	—	21.47	»

ersehen lassen, und wie die gleichzeitige Bildung von Ammoniak und Kohlensäure lehrt, ist die neue Verbindung aus dem *o*-Cyanbenzylrhodanid nach folgender Reaction hervorgegangen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CN\\CH_2SCN\end{matrix} + 2H_2O = C_8H_7NS + NH_3 + CO_2$$

und besitzt mithin die Zusammensetzung des Cyanbenzylmercaptans.

Ist die vorliegende Verbindung nun in der That *o*-Cyanbenzylmercaptan oder hat sie ähnlich dem *o*-Cyanbenzylalkohol, welcher sich in Phtalimidin verwandelt, eine Umlagerung zu Thiophtalimidin erlitten?

Den nachstehenden Untersuchungen zufolge bietet der fragliche Körper C_8H_7NS ein neues, recht anschauliches Beispiel von Tautomerie, da man ihn seinem Verhalten nach sowohl als

o-Cyanbenzylmercaptan, $C_6H_4<\begin{matrix}CN\\CH_2SH\end{matrix}$

wie als

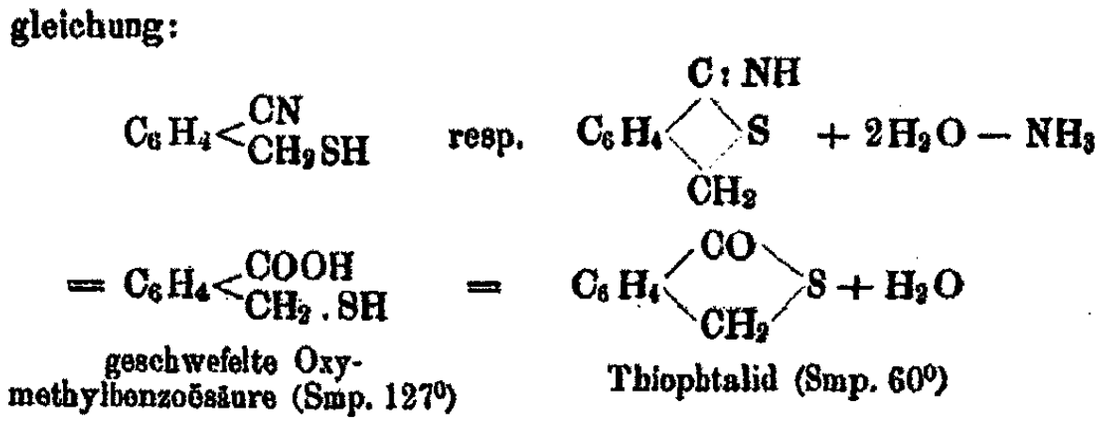
Thiophtalimidin, 

bezeichnen darf.

Er zeigt nämlich einerseits der ersteren Formel entsprechend die sauren Eigenschaften eines Mercaptans, andererseits besitzt er nach Art des Phtalimidins ausgeprägt basische Natur.

a) *Spaltung der Substanz* C_8H_7NS *durch Natronlauge.*

Kocht man 1 g Schwefelkörper mit 10 ccm Natronlauge, so entweicht allmählich Ammoniak; ist der Ammoniakgeruch verschwunden, so verdünnt man mit Wasser und übersättigt mit Salzsäure, worauf eine krystallinische, ammoniaklösliche Substanz ausfällt; letztere schmolz ohne weitere Reinigung gegen 120° und verwandelte sich beim Kochen mit Wasser in Thiophtalid, welches mit Wasserdampf abgeblasen werden konnte. Diese Zersetzung der Verbindung C_8H_7NS ist mit beiden Formeln vereinbar; man hat nämlich die Reactionsgleichung:



Die nunmehr zu erwähnenden Umsetzungen dagegen sind nur mit der einen oder mit der anderen Formel vereinbar.

Von einem Körper von der Constitution des *o*-Cyanbenzylmercaptans sind basische Eigenschaften nicht zu erwarten: da nun der Körper mit Säuren wohlcharakterisirte Verbindungen eingeht, so werden dieselben als

b) *Salze des Thiophtalimidins*

bezeichnet werden. Die Substanz löst sich mit Leichtigkeit in verdünnten Säuren auf. Eine salzsaure Lösung der Base giebt:

1. mit Platinchlorid das Chloroplatinat, $(C_8H_7NS)_2H_2PtCl_6$, welches orangegelbe Prismen bildet, sich schwer in Wasser löst und nach dem Trocknen bei 100° ergab:

Ber. für $(C_8H_7NS)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	27.71	27.79 pCt.

2. mit Pikrinsäurelösung ein schwerlösliches, in feinen Nadeln anschiessendes Pikrat, welches sich beim Erhitzen schwärzt.

3. Das Chlorhydrat, $C_8H_7NS.HCl$, bildet sehr leicht lösliche, weisse Nadeln, und zersetzt sich partiell beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung. Seine Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass man über eine gewogene Menge der Base trockne Salzsäure leitete und die Gewichtszunahme bestimmte:

Ber. für $C_8H_7NS.HCl$		Gefunden
HCl	19.68	18.90 pCt.

4. Das Jodhydrat, $C_8H_7NS.HJ$, tritt in farblosen Nadeln auf (s. weiter unten), welche sich bei 100° zersetzen.

Ber. für $C_8H_7NS.HJ$		Gefunden
J	45.84	45.15 pCt.

c) *Methylthiophtalimidin*, $C_6H_4\langle\begin{matrix}C:N.CH_3\\CH_2\end{matrix}\rangle S$.

Man löst Thiophtalimidin in überschüssigem Jodmethyl unter gelindem Erwärmen auf und lässt die Lösung, welche sich bald mit Krystallen erfüllt, 1—2 Stunden lang stehen; dann filtrirt man die Krystalle ab, wäscht sie mit Aether und trocknet sie über Schwefelsäure. Sie bestehen aus jodwasserstoffsaurem Thiophtalimidin (s. o.). Durch das von dem Jodhydrat abgesogene Oel und die ätherischen Filtrate wird Wasserdampf geleitet, wobei nach dem Aether eine milchig getrübte Flüssigkeit übergeht. Man sammelt das Uebergehende so lange auf, als noch eine Probe desselben mit Pikrinsäurelösung eine krystallinische Fällung giebt. Aus den gesammelten Destillaten kann man mit Aether ein goldgelbes, basisches Oel ausziehen, welches bei dem Versuch es für sich zu destilliren, zerfiel. Deshalb wurde von der Analyse der obigen Base Abstand genommen und statt ihrer eine Anzahl von Salzen analysirt. Hierbei ergab sich, dass das erwartete Methylthiophtalimidin, $C_8H_6(CH_3)NS$, vorlag, so dass die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen ist:

$$2C_6H_4\langle\begin{matrix}C:NH\\CH_2\end{matrix}\rangle S + CH_3J = \underset{\text{Thiophtalimidin-jodhydrat}}{C_6H_4\langle\begin{matrix}C:NH\\CH_2\end{matrix}\rangle S, HJ} + \underset{\text{Methyl-thiophtalimidin}}{C_6H_4\langle\begin{matrix}C:NCH_3\\CH_2\end{matrix}\rangle S}$$

Die Ausbeute an Jodhydrat ist fast theoretisch; die Ausbeute an Methylbase beträgt nur etwa $^1/_3$ der Theorie.

Das Chlorhydrat, $C_8H_6(CH_3)NS.HCl$, gewinnt man am bequemsten, wenn man das wässrige Destillat mit Salzsäure eindampft: es ist im Gegensatz zum Chlorhydrat des Thiophtalimidins bei 100° beständig.

Das Chloroplatinat, $(C_9H_9NS)_2H_2PtCl_6$, ist ein schwerlösliches, bräunlich gelbes Krystallpulver:

Ber. für $(C_9H_9NS)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	26.42	26.61 pCt.

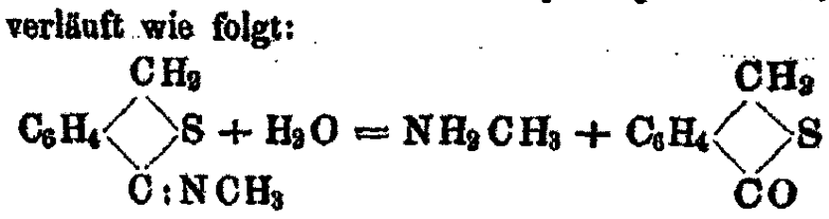
Das Pikrat, $C_9H_9NS.C_6H_3N_3O_7$, tritt in schwerlöslichen, gelben Nadeln auf.

Ber. für $C_{15}H_{12}N_4SO_7$		Gefunden
C	45.92	45.89 pCt.
H	3.06	3.56 »

Wenngleich es im Hinblick auf die basischen Eigenschaften des Methylkörpers kaum zweifelhaft erscheinen dürfte, dass ein methylirtes Thiophtalimidin und nicht etwa ein methylirtes Cyanbenzylmercaptan (s. weiter unten) vorlag, mit anderen Worten, dass das Methyl am Stickstoff und nicht am Schwefel hafte, so wurde zum directen Nachweise dieser Art der Bindung

d) *die Spaltung der Methylbase mit Salzsäure*

vorgenommen. Zu dem Ende erhitzte man 0.6 g des Chlorhydrates der Base mit 10 ccm rauchender Salzsäure etwa 5 Stunden auf 180° bis 190°. In der Salzsäure schwammen nunmehr Kryställchen mit allen Eigenschaften des Thiophtalids, und in dem eingedampften Filtrat konnte Methylamin durch Ueberführung in die charakteristischen sechsseitigen Tafeln seines Chloroplatinats nachgewiesen werden. Die vorliegende Base ist also in der That Methylthiophtalimidin, und seine Spaltung verläuft wie folgt:



Spricht die basische Natur der Verbindung C_8H_7NS und die Constitution sowie das Verhalten ihres eben beschriebenen Methylderivates dafür, dass Thiophtalimidin vorliegt, so kann man dagegen im Hinblick auf die folgenden Umsetzungen den Körper C_8H_7NS mit gleichem Rechte als *o*-Cyanbenzylmercaptan ansehen.

e) *Methylirung in alkalischer Lösung.*

Der Körper C_8H_7NS löst sich nach Art der Mercaptane mit Leichtigkeit in fixen Alkalien, nicht in Ammoniak auf. Dass in der entstandenen Lösung ein Salz von der Zusammensetzung $C_8H_6N.SNa(K)$ enthalten ist, erhellt aus folgender Beobachtung.

6 g C_8H_7NS werden in 40 ccm normal-alkoholischer Kalilauge gelöst und allmählich mit 9 g Methyljodid versetzt. Darnach bläst man Wasserdampf durch das Gemisch, wobei zunächst der Alkohol und alsdann ein Oel mit dem Wasser übergeht.

Die Destillate werden mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben verbleibt ein hellgelbes Oel (ca. 5.5 g); dasselbe siedet bei 278° (uncorr.) unter 757 mm Druck, hat einen schwachen, an Mohrrüben erinnernden Geruch und besitzt den Analysen zufolge die Formel $C_8H_6(CH_3)NS$:

	Ber. für C_9H_9NS	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	66.26	66.68	—	pCt.
H	5.52	5.87	—	»
N	8.58	—	8.41	»

Im Gegensatz zum Methylthiophtalimidin, mit welchem er isomer ist, zeigt der neue Körper keine basischen Eigenschaften. Von verdünnten Alkalien wird er nicht gelöst. Er stellt den

o-Cyanbenzylmercaptanmethyläther, $C_6H_4<^{CN}_{CH_2.S.CH_3}$,

dar, dessen Entstehung durch folgende Gleichung versinnlicht wird:

$$C_6H_4<^{CN}_{CH_2.SH} + KOH + CH_3J = H_2O + KJ + C_6H_4<^{CN}_{CH_2.S.CH_3}.$$

Für die angegebene Constitution spricht das Verhalten der Methylverbindung gegen heisse Salzsäure. Wenn man nämlich 2 g des Methylkörpers mit 12 ccm concentrirter Salzsäure etwa 3 Stunden lang im Digestionsrohr auf 100° erhitzt, so stellt der Rohrinhalt einen Krystallbrei dar. In der wässrigen Lösung ist Salmiak enthalten. Die Krystalle lösen sich schwer in Wasser mit saurer Reaction, schiessen aus verdünntem, heissem Alkohol in farblosen Nadeln an, schmelzen bei 138°, lösen sich in fixen Alkalien und Ammoniak und bestehen aus

Methylbenzylsulfid-*o*-carbonsäure, $C_6H_4<^{CH_2.S.CH_3}_{COOH}$.

	Ber. für $C_9H_{10}SO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	59.34	59.00	—	pCt.
H	5.49	5.73	—	»
S	17.58	—	17.99	»

f) *Oxydation in alkalischer Lösung.*

Mercaptane werden bekanntlich durch Oxydation sehr leicht in Disulfide übergeführt gemäss der Gleichung:

$$2RSH + O = H_2O + R_2S_2.$$

Um den Körper C_8H_7NS nach dieser Richtung auf seine Mercaptannatur zu prüfen, löste man 3 g desselben in überschüssiger, verdünnter Natronlauge auf und setzte eine Lösung von Kaliumferricyanid hinzu, bis die Flüssigkeit eine bleibende Gelbfärbung zeigte und ein Ueberschuss des Oxydationsmittels in der üblichen Weise zu erkennen war. In dem Gemisch war eine starke Trübung entstanden, welche sehr bald krystallisirte. Die Krystalle wogen nach dem Trocknen ca. 1.5 g, schossen aus heissem Alkohol in langen Prismen vom Schmelzpunkt 124° an und erwiesen sich bei der Analyse als das erwartete

Di-*o*-cyanbenzyldisulfid, $C_6H_4<^{CH_2.S.S.CH_2}_{CN\quad\quad CN}>C_6H_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2S_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	64.86	65.25	—	—	pCt.
H	4.05	4.41	—	—	»
N	9.46	—	9.58	—	»
S	21.62	—	—	21.99	»

Bei dem Versuch, das vorliegende Dicyanbenzyldisulfid durch Verseifen in die entsprechende Dicarbonsäure $CO_2H.C_6H_4.CH_2.S.S.CH_2.C_6H_4.COOH$ überzuführen, verlief die Reaction in anderer Weise. Als man nämlich 2 g Disulfid mit 20 ccm concentrirter Salzsäure 3 Stunden lang auf 160° erhitzt hatte, war in dem wasserlöslichen Antheil des Reactionsproductes allerdings reichlich Salmiak, aber merkwürdiger Weise auch Schwefelsäure (ca. 0.3 g) enthalten; das wasserunlösliche feste Product gab bei der Destillation mit Dampf Thiophtalid (ca. 0.4 g), und der nicht flüchtige Antheil bestand aus unverändertem Disulfid (ca. 0.7 g). Demnach scheint die in erster Linie entstehende Dicarbonsäure $CO_2H.C_6H_4.CH_2.S_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ in $2\,C_8H_6SO$ (Thiophtalid) $+ H_2O + O$ zu zerfallen, wobei der freiwerdende Sauerstoff einen Theil der Substanz unter Bildung von Schwefelsäure oxydirt.

II. Cyanbenzylchlorid und Kaliumsulfhydrat.

Das im Vorhergehenden beschriebene *o*-Cyanbenzylmercaptan bezw. Thiophtalimidin lässt sich auch nach folgender Reaction bereiten:

$$C_6H_4<^{CN}_{CH_2Cl} + KSH - KCl = C_6H_4<^{CN}_{CH_2SH} \quad \text{resp.} \quad C_6H_4<^{C:NH}_{CH_2}>S$$

Es wäre uns aber wahrscheinlich nicht gelungen, seiner auf diesem Wege habhaft zu werden, wenn wir nicht in Folge der oben erwähnten Beobachtungen mit seinen Eigenschaften vertraut gewesen wären.

Man löst 2 g *o*-Cyanbenzylchlorid in 2 ccm Alkohol auf und fügt allmählich unter Kühlung 4 ccm (statt der berechneten 3.4 cmm) 4fach normaler alkoholischer Kalilauge hinzu, welche zuvor mit Schwefelwasserstoff völlig abgesättigt worden ist. Dabei fällt sofort Chlorkalium aus, während die überstehende Flüssigkeit gelblich und höchstens schwach röthlich gefärbt erscheint. Nach einstündigem Stehen wird das Gemisch mit Salzsäure schwach übersättigt, der Alkohol verjagt, der Rückstand mit heissem Wasser behandelt und die erkaltete, von Harz (ca. 0.3 g) abfiltrirte Lösung mit Ammoniak übersättigt; es scheidet sich eine allmählich krystallinisch erstarrende Emulsion ab, welche nach dem Trocknen alle Eigenschaften und Umwandlungen des *o*-Cyanbenzylmercaptans bezw. Thiophtalimidins zeigt.

Wendet man dagegen bei dem vorangehenden Versuch statt der berechneten Menge alkoholischen Kaliumsulfhydrates einen grossen Ueberschuss, etwa den 3—4fachen Betrag, an und lässt das Gemisch stehen, so färbt es sich bald johannisbeerroth und schliesslich tief dunkelroth, und macht sich Ammoniakgeruch bemerkbar. Allmählich scheiden sich mikroskopische, gekrümmte oder flache Nädelchen ab,

welche im durchfallenden Lichte braun, im reflectirten Lichte metallisch dunkelgrün erscheinen. Am nächsten Tage werden sie durch Abfiltriren und Auswaschen mit Alkohol und dann mit heissem Wasser von anhaftendem Alkali etc. befreit. Sie lösen sich nicht oder spurenweise in den üblichen Lösungsmitteln, können aber aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt werden. Mit Vitriolöl geben sie eine prachtvoll magentafarbene Lösung, aus welcher sie durch Wasser anscheinend unverändert in metallisch grünschimmernden Häutchen wieder gefällt werden.

Die nämliche Verbindung lässt sich bereiten, wenn man Thiophtalimidin (2 g) mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat (z. B. 16 ccm von obiger Concentration) vermischt und stehen lässt: auch in diesem Falle scheidet sich die gefärbte Verbindung sehr bald unter vorangehender Röthung der Flüssigkeit ab; dieser Versuch zeigt, dass Thiophtalimidin als Uebergangsproduct bei der Darstellung der neuen Substanz aus dem *o*-Cyanbenzylchlorid entsteht.

Die Analyse der Substanz führte zu der Formel $C_{16}H_{10}S_3$.

	Ber. für $C_{16}H_{10}S_3$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	64.43	64.96	65.11	—	—	pCt.
H	3.34	3.91	3.59	—	—	»
S	32.21	—	—	32.00	32.37	»

Die Entstehung der Verbindung aus dem Thiophtalimidin (*o*-Cyanbenzylmercaptan) bezw. aus dem *o*-Cyanbenzylchlorid lässt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$$2\,C_8H_7NS + H_2S = 2\,NH_3 + C_{16}H_{10}S_3,$$
$$2\,C_8H_6ClN + 3\,H_2S = 2\,NH_3 + 2\,HCl + C_{16}H_{10}S_3.$$

Untersuchungen, die Constitution des Körpers aufzuklären, sind im Gange (vergl. die folgende Abhandlung).

III. *o*-Cyanbenzylchlorid und Ammoniak.

Aus dem *o*-Cyanbenzylchlorid hat man bis jetzt nur die primäre Base mittelst Phtalimidkalium [1]) bereitet; es wurde nunmehr die Einwirkung des Ammoniaks versucht, um ev. zur secundären resp. tertiären Base zu gelangen, da nach den vorliegenden Erfahrungen vorwiegend oder ausschliesslich gerade diese beiden Reihen von Basen aus Benzylchlorid sowie seinen Substitutionsproducten und Homologen mittelst Ammoniak erhalten werden. Der Versuch ergab, dass unter den unten beschriebenen Bedingungen hauptsächlich die secundäre und primäre Base entstehen [2]).

---

[1]) Gabriel, diese Berichte XX, 2231.

[2]) Hr. Robert Jansen hat ähnliche Beobachtungen, welche er demnächst mittheilen wird, am *o*-Nitrobenzylchlorid gemacht: auch dieses Chlorid,

Man bringt 12 g *o*-Cyanbenzylchlorid mit 110 ccm alkoholischem Ammoniak (10procentige Lösung) zusammen und lässt die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, indem man von Zeit zu Zeit durchschüttelt. Nach etwa 2 Tagen ist das Chlorid völlig gelöst und beginnt die Abscheidung von Krystallnadeln einer neuen Verbindung; dieselben werden, wenn die Mischung im Ganzen ca. 6 Tage gestanden hat, abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen. In den nächsten 5 Tagen scheiden sich noch geringe Mengen derselben Substanz (A) ab (zusammen ca. 2.5 g). Die Mutterlauge lässt man nunmehr an der Luft verdunsten, wobei eine von etwas röthlichem Harz durchsetzte Krystallmasse (7 g) verbleibt. Letztere wird auf Thon gestrichen, in Wasser gelöst, die Lösung vom Harz abfiltrirt, der verbliebene Salzrückstand in Holzgeist gelöst und die Lösung mit Aether vermischt, worauf sich bald Krystallnadeln (B) abscheiden.

Die Krystalle (A) sind der Analyse zufolge salzsaures Di-*o*-cyandibenzylamin, $(CN.C_6H_4.CH_2)_2NH.HCl$.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_3Cl$		Gefunden
Cl	12.52	12.73 pCt.

Aus der wässrigen Lösung des Salzes fällt Natronlauge die freie Base als bald erstarrendes Oel aus. Dies ist in Alkohol sehr löslich, krystallisirt aber aus heissem Wasser in feinen Nadeln aus; beim Kochen mit Wasser tritt allmählich Zersetzung ein, wie eine auftretende Bräunung erkennen lässt. Für die Analyse wurde die gefällte Base durch Stehenlassen über Schwefelsäure getrocknet. Schmelzpunkt 125°.

Di-*o*-cyandibenzylamin, $(CN.C_6H_4.CH_2)_2NH$.

Ber. für $C_{16}H_{13}N_3$		Gefunden I.	II.	
C	77.73	77.56	—	pCt.
H	5.26	5.65	—	»
N	17.00	—	17.09	»

Das schon beschriebene Chlorhydrat lässt sich aus wenig heissem Wasser umkrystallisiren und wird aus seiner wässrigen Lösung durch Salzsäure gefällt.

Das Chloroplatinat, $(C_{16}H_{13}N_2)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, ist ein schwer lösliches, schwach gelb-röthliches Krystallpulver.

Ber. für $(C_{16}H_{14}N_2)_2PtCl_6, 2H_2O$		Gefunden
Pt	20.68	20.50 pCt.
$2H_2O$	3.83	3.36 »

---

welches mit wässrigem Ammoniak fast ausschliesslich die tertiäre Base liefert, giebt mit alkoholischem Ammoniak hauptsächlich die secundäre Base neben der primären.

Gabriel.

Das Pikrat ist ein sehr schwerlösliches krystallinisches Salz, welches gegen 195° schmilzt.

Untersuchung der Krystalle B. Dieselben werden bei 100° undurchsichtig und verlieren an Gewicht. Eine Chlorbestimmung des getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8N_2 . HCl$
Cl	20.72	21.07 pCt.

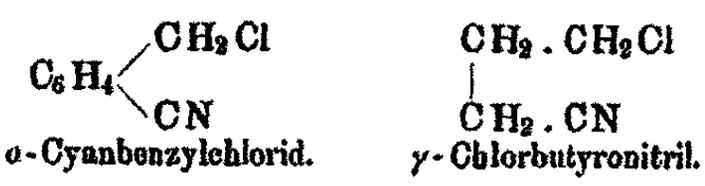
Dem Chlorgehalt zufolge ist die Substanz also salzsaures o-Cyanbenzylamin[1]; auch das Verhalten des Salzes zeigt, dass diese Base vorliegt: als nämlich eine Portion des Salzes mit etwas Salzsäure und Kaliumnitrit versetzt wurde, schieden sich gelbe Nadeln vom Schmp. 155° aus; Nitrosophtalimidin schmilzt bei 156° (vgl. diese Berichte XX, 2232).

---

394. S. Gabriel: Zur Kenntniss des γ-Chlorbutyronitrils.

(Aus dem I. Berl. Univers.-Laborat. No. DCCLXXXXVI); vorgetragen in der Sitzung vom 14. Juli; vom Verfasser.

Anknüpfend an die in der vorangehenden Mittheilung beschriebene Darstellung des o-Cyanbenzylmercaptans (bezw. Thiophtalimidins) aus dem o-Cyanbenzylchlorid und im Hinblick auf die eigenthümliche Umwandlung, welche dieses Chlorid sowie die genannte Schwefelbase unter dem Einflusse überschüssigen Kaliumsulfhydrates erleidet, habe ich ähnliche Versuche mit dem γ-Chlorbutyronitril angestellt, weil es der Formel nach in naher Beziehung zu dem aromatischen Chlorid steht:



o-Cyanbenzylchlorid. γ-Chlorbutyronitril.

Bei diesen Versuchen war einerseits die dem o-Cyanbenzylmercaptan (Thiophtalimidin) entsprechende Verbindung zu erwarten und war zu prüfen, ob auch sie die Erscheinung der Tautomerie zeigen würde. Andererseits durfte man hoffen, der dem Körper $C_{16}H_{10}S_3$ entsprechenden fetten Verbindung zu begegnen und an ihr als der einfacheren, erfolgreichere Versuche zur Aufklärung der Constitution anzustellen.

---

[1]) loc. cit.

Die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen; aus den bereits erhaltenen Resultaten, welche des Semesterschlusses halber schon jetzt mitgetheilt werden, sei nur hervorgehoben, dass die der aromatischen Verbindung $C_{16}H_{10}S_3$ entsprechende Substanz in der That erhalten worden ist.

I. γ-Chlorbutyronitril und Rhodankalium.

Um das dem *o*-Cyanbenzylrhodanid entsprechende Rhodanid zu erhalten, werden 40 g Rhodankalium in 240 ccm siedenden, 96 procentigen Alkohols gelöst, mit 40 g Chlorbutyronitril [1]) versetzt und 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht; dann verjagt man den Alkohol, setzt Wasser zu dem Rückstand, um das Kaliumchlorid zu lösen, und hebt die fast farblose Oelschicht ab. Sie siedet bei gewöhnlichem Druck unter theilweisem Zerfall, dagegen geht sie unter 30—40 mm Druck gegen 195° und unter 110—120 mm gegen 220° als hellgelbe, nahezu geruchlose Flüssigkeit über, welche nach den Analysen des Hrn. stud. Otto Seitz besteht aus

γ-Rhodanbutyronitril, $CN.CH_2.CH_2.CH_2.SCN$.

Ber. für $C_5H_6N_2S$		Gefunden I.	Gefunden II.	
S	25.40	25.21	—	pCt.
N	22.22	—	22.26	»

Da das *o*-Cyanbenzylrhodanid mit Vitriolöl ziemlich glatt in Kohlensäure, Ammoniak und *o*-Cyanbenzylmercaptan zerfällt (s. d. vorang. Abhdlg.) so wurde ein analoger Zerfall bei dem vorliegenden Rhodanid erwartet. Die Reaction verläuft jedoch in anderer Richtung.

Giesst man das Rhodanid in concentrirte Schwefelsäure, so löst es sich, die Mischung wird schnell heiss und kocht mit explosionsartiger Heftigkeit auf, wobei leicht der grösste Theil aus dem Gefäss geschleudert wird und eine dunkelgefärbte Lösung entsteht. Man verfährt desshalb zweckmässig wie folgt: 5 g Rhodanbutyronitril werden allmählich in 20 ccm Vitriolöl, welche sich in einem 200 ccm-Kolben befinden, allmählich eingetragen und zwar unter Kühlung, so dass die Temperatur nicht über 25—30° steigt. Die Flüssigkeit beginnt sehr bald Gas zu entwickeln, welches aus Kohlensäure und Schwefligsäure besteht. Man lässt den Kolben in einem mit kaltem Wasser gefüllten Gefässe über Nacht stehen, giesst dann die Lösung in kaltes Wasser, übersättigt schwach mit Ammoniak und dampft das Ganze bis zum Erscheinen einer Krystallhaut ein. Beim Erkalten scheidet sich ein Krystallbrei aus, den man nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt, mit Wasser von anhaftendem Ammoniaksalz befreit und aus siedendem

[1]) Henry, Bull. soc. chim. 45, 341; Gabriel, diese Berichte XXIII, 1771.

Wasser umkrystallisirt. Die auf diese Weise erhältlichen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 166—167° bestehen aus

γ-Dithiodibutyramid,

$NH_2CO.CH_2CH_2CH_2S.SCH_2CH_2CH_2.CONH_2$.

	Berechnet für $C_8H_{16}N_2S_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	40.68	40.87	—	—	pCt.
H	6.78	7.11	—	—	»
N	11.86	—	11.86	—	»
S	27.12	—	—	27.80	»

Die vorliegende Dithioverbindung ist offenbar aus einer intermediär entstandenen Mercaptoverbindung hervorgegangen im Sinne folgender Gleichungen:

$$CN.C_3H_6.SCN + 3H_2O = NH_3 + CO_2 + NH_2CO.C_3H_6.SH;$$

$$2NH_2CO.C_3H_6.SH + SO_3 = H_2O + SO_2 + (NH_2CO.C_3H_6.S)_2.$$

Kocht man eine Lösung des Amides (1 g) in 5 ccm concentrirter Salzsäure ¾ Stunden lang am Rückflusskühler, so senkt sich bald ein Oel zu Boden und erstarrt das Ganze beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Letzterer wird abfiltrirt, durch Auswaschen mit Wasser von Salmiak befreit und in siedendem Wasser gelöst, wonach beim Erkalten flache Blättchen anschiessen; diese schmelzen bei 108—109°, lösen sich leicht in Ammoniak und fixen Alkalien und sind

γ-Dithiodibuttersäure,

$CO_2H.CH_2CH_2CH_2.S_2.CH_2CH_2CH_2.CO_2H$.

	Ber. für $C_8H_{14}O_4S_2$	Gefunden
C	40.34	40.80 pCt.
H	5.88	6.08 »

II. γ-Chlorbutyronitril und Kaliumsulfhydrat.

Nachdem aus dem Rhodanid das gewünschte Mercaptan nicht erhalten worden war, versuchte ich, letzteres aus den in der Ueberschrift genannten Substanzen zu bereiten. Es gelang aber ebenfalls nicht, beim Zusammenbringen äquimolecularer Menge derselben einen definirten Körper zu gewinnen. Wohl aber entstand ein solcher, als man einen Ueberschuss von Kaliumsulfhydrat in Anwendung brachte.

Werden nämlich 2 g γ-Chlorbutyronitril mit 18 ccm 4 fach normaler alkoholischer Kaliumhydratlösung, welche mit Schwefelwasserstoff völlig abgesättigt ist, ½—1 Stunde am Rückflusskühler oder in einer Druckflasche erhitzt, so entsteht eine tiefrothe Lösung, welche beim Erkalten zu einem rothen Krystallbrei erstarrt; letzterer wird mit kaltem Alkohol ausgewaschen, bis das Filtrat nahezu farblos erscheint, und dann zur Entfernung des Chlorkaliums mit warmem

Wasser ausgewaschen. Hierbei bleiben prachtvoll zinnoberrothe Nadeln (circa 0.5 g) zurück, welche sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, besser in heissem Alkohol sowie in Benzol lösen und bei 113—114° zu einer granatrothen Flüssigkeit schmelzen.

Ihre Analysen führen zur Formel $C_8H_{10}S_3$.

	Ber. für $C_8H_{10}S_3$	Gefunden I.	II.	
C	47.52	47.60	—	pCt.
H	4.95	5.05	—	»
S	47.52	—	47.96	»

Der Körper ist mithin aus dem Chlorbutyronitril nach folgender Gleichung entstanden:

$$2\,C_4H_6NCl + 3\,H_2S = 2\,NH_3 + 2\,HCl + C_8H_{10}S_3,$$

welche ihr Analogon in der Bildungsgleichung des Körpers $C_{16}H_{10}S_3$ findet:

$$2\,C_8H_6NCl + 3\,H_2S = 2\,NH_3 + 2\,HCl + C_{16}H_{10}S_3,$$

o-Cyanbenzylchlorid.

Bei den Versuchen die Constitution der rothen Verbindung $C_8H_{10}S_3$ aufzuklären, ist bis jetzt nur ein Derivat erhalten worden. Löst man nämlich die Substanz in Jodmethyl auf, so färbt sich die Flüssigkeit bald dunkelroth und erstarrt zu einem bräunlichrothen Krystallkuchen; diese Krystalle lassen sich aus warmem Alkohol umkrystallisiren, schmelzen bei 103—104° zu einer schwarzrothen Flüssigkeit, erweichen aber bei längerem Erwärmen auch schon unter 100° und geben mit kaltem Wasser eine gelbe Lösung, welche sich beim Erwärmen trübt. Der Analyse zufolge ist der Körper ein

Jodmethylat, $C_8H_{10}S_3 . CH_3J$.

	Ber. für $C_9H_{13}S_3J$	Gefunden
J	36.92	37.33 pCt.

Durch die Fähigkeit Jodmethylate zu bilden, sind unter den Schwefelverbindungen die Sulfide R_2S charakterisirt; demnach könnte der rothe Körper ein Sulfid $S<\begin{matrix}C_4H_5S\\C_4H_5S\end{matrix}$ darstellen und event. aus dem *γ*-Chlorbutyronitril in der Weise entstanden sein, dass zunächst zwei Moleküle desselben unter Austritt von Chlor durch Schwefel miteinander verkettet worden sind, u. s. w.

Um ein derartiges Sulfid zu bereiten, wurden

III. γ-Chlorbutyronitril und Kaliumsulfid

zusammengebracht. Zu einer Mischung von je 7 ccm 3.8fach normalem alkoholischem Kaliumsulfhydrat und ebenso starkem alkoholischem Kaliumhydrat giebt man 5 g Chlorbutyronitril. Das Ganze wird ³/₄ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, dann

vom Alkohol befreit, mit Wasser vermischt und das ausfallende Oel (circa 3.8 g) nach dem Trocknen destillirt, wobei es oberhalb 300° als dicke, fast farblose Flüssigkeit übergeht; dieselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur nahezu geruchlos und besteht aus

γ-Thiodibutyronitril, $S(CH_2CH_2CH_2CN)_2$.

	Ber. für $C_8H_{12}N_2S$	Gefunden I.	Gefunden II.	
S	19.05	19.46	—	pCt.
N	16.66	—	17.30	»

Durch halbstündiges Erwärmen mit rauchender Salzsäure (16 ccm) auf dem Wasserbade liefert das Nitril (4 g) eine klare Lösung, welche beim Verdunsten auf dem Wasserbade eine Krystallmasse hinterlässt.

Diese giebt an kaltes Wasser Salmiak ab, während das Ungelöste aus wenig heissem Wasser in flachen, schiffförmigen Krystallen anschiesst, welche bei 99° schmelzen, sich leicht in Ammoniak und fixen Alkalien lösen und in wässriger Lösung deutlich sauer reagiren. Die Substanz ist zufolge einer Schwefelbestimmung, welche Hr. Seitz ausführte,

γ-Thiodibuttersäure, $S(CH_2CH_2CH_2CO_2H)_2$.

	Ber. für $C_8H_{14}SO_4$	Gefunden
S	15.53	15.60 pCt.

Die Versuche, aus dieser Säure oder ihrem Nitril die rothe Verbindung $C_8H_{10}S_3$ zu bereiten, sind bis jetzt nicht geglückt.

---

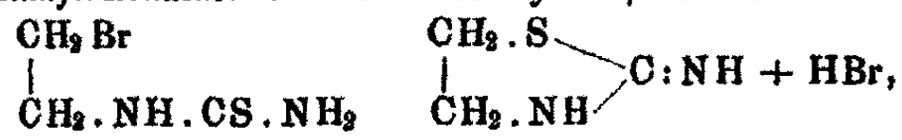
395. S. Gabriel und Th. Heymann: Ueber Darstellung und Eigenschaften einiger Oxazoline.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLXXXXVII.]

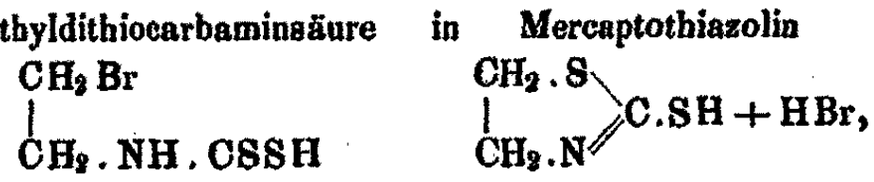
(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Juli von Hrn. S. Gabriel.)

Veranlasst durch die Beobachtungen, dass sich

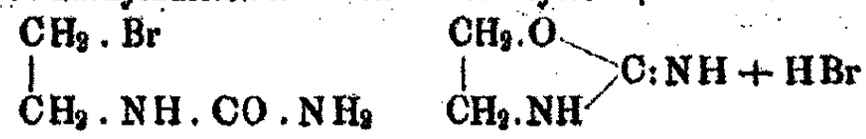
Bromäthylthioharnstoff in Aethylen-ψ-thioharnstoff



Bromäthyldithiocarbaminsäure in Mercaptothiazolin



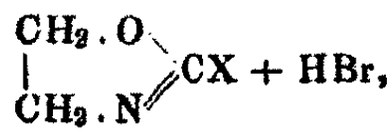
Bromäthylharnstoff in Aethylen-ψ-harnstoff



umlagern[1]), sind vor einem Jahre[2]) Versuche angestellt worden, um zu prüfen, ob

Säurederivate des Bromäthylamins, $\begin{array}{l} CH_2.Br \\ | \\ CH_2.NH.COX \end{array}$,

eine analoge Umlagerung in

Oxazoline, 

erleiden würden.

Das Ergebniss der damals mitgetheilten kurzen Untersuchung bestand darin, dass 1. aus dem (nicht isolirten) Bromäthylacetamid in der That Methyloxazolin, allerdings in sehr geringen Mengen, erhalten werden konnte, welches als Pikrat analysirt wurde, und dass 2. Bromäthylbenzamid sich zwar als leicht darstellbar, aber der erwarteten Umlagerung anscheinend nicht fähig erwies.

Wir sind nun bei der erneuten Untersuchung des letztgenannten Amides glücklicher gewesen; es zeigte sich nämlich, dass Bromäthylbenzamid unter geeigneten Bedingungen sehr leicht in das erwartete Phenyloxazolin übergeht, und dass man nicht blos Salze, sondern auch die freie Base bequem bereiten kann.

Mit noch besserer Ausbeute liess sich das kürzlich von Hirsch[3]) beschriebene β-Brompropylbenzamid in die entsprechende Oxazolinbase verwandeln.

Schliesslich sei noch im Voraus bemerkt, dass nach unseren Beobachtungen dem sog. Oxäthylbenzamid[4]) und voraussichtlich auch dem Oxäthylacetamid eine andere Constitutionsformel zuzuschreiben ist.

---

[1]) Gabriel, diese Berichte XXII, 1139.
Ueber ähnliche Umlagerungen von Brompropylverbindungen vgl.: Gabriel, diese Berichte XXII, 2984; Gabriel und Lauer, diese Berichte XXIII, 91; B. Prager, diese Berichte XXII, 2991; Ph. Hirsch, diese Berichte XXIII, 964.
Ueber das Verhalten der entsprechenden Selenharnstoffe vgl.: Baringer, diese Berichte XXIII, 1003.

[2]) Gabriel, diese Berichte XXII, 2220.

[3]) loc. cit.

[4]) Diese Berichte XXII, 2223.

I. *Bromäthylbenzamid*[1]).

1. Verhalten gegen Wasser.

a) **Beim Kochen resp. Eindampfen der Lösung.** Wie bereits in der früheren Abhandlung mitgetheilt worden ist, löst sich Bromäthylbenzamid in siedendem Wasser unter vorangegangenem Schmelzen klar auf, krystallisirt aber beim Erkalten nicht wieder aus; man erhält vielmehr, wenn man die Lösung eindampft, einen krystallinisch erstarrenden Syrup, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol Tafeln vom Schmp. 142—143° liefert. Letztere bestehen aus einem Bromhydrat, $C_9H_{11}NO_2 . HBr$, und sind, wie sich später zeigen wird, irrthümlich als Salz des Oxäthylbenzamids bezeichnet worden. Das Bromhydrat schien demnach einfach durch Anlagerung von Wasser direct aus dem Bromäthylbenzamid nach der Gleichung

$$C_6H_5 . CO . NHC_2H_4Br + H_2O = C_9H_{12}NO_2Br$$

hervorgegangen zu sein. Dies ist jedoch nicht richtig; es verdankt seine Entstehung vielmehr einer isomeren Verbindung, in welche sich das Bromäthylbenzamid beim Erwärmen mit Wasser zunächst umlagert.

b) **Beim schnellen Lösen in heissem Wasser.** Löst man nämlich (1 Mol.) Bromäthylbenzamid in heissem Wasser möglichst schnell unter Umschwenken auf und fügt unmittelbar nach erfolgter Lösung (1 Mol.) Natronlauge hinzu, so trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines Oeles, welches man zur Reinigung zweckmässig mit Dampf übertreibt, dem Destillat mit Aether entzieht und alsdann destillirt. Derselbe Körper wird auch erhalten, wenn man 1 Mol. Bromäthylbenzamid mit 1 Mol. Natron in verdünnter wässriger Lösung oder mit 1 Mol. Kali in alkoholischer Lösung kurze Zeit erhitzt und das Gemisch mit Dampf destillirt. Die neue Verbindung ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, siedet unzersetzt bei 242—243°, riecht eigenthümlich und ähnlich dem Phenylthiazolin[2]) (mit dem es in der Constitution durchaus übereinstimmt), besitzt brennenden Geschmack und ist eine ausgesprochene Base. Sie ist mischbar mit Alkohol und Aether und löst sich in geringem Grade in Wasser auf. Die Analyse ergab:

	Ber. für C_9H_9NO	Gefunden
C	73.47	73.21 pCt.
H	6.20	6.43 »

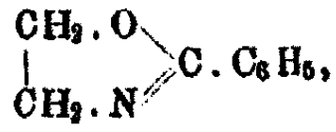
---

[1]) In der Vorschrift zur Darstellung dieses Amides ist in diesen Berichten XXII, 2222, Zeile 20 von unten 250 cc statt 150 cc zu lesen.

[2]) Gabriel und Heymann, diese Berichte XXIII, 159.

Die Base ist demnach durch Austritt eines Moleküls Bromwasserstoff aus dem Bromäthylbenzamid gemäss der Gleichung

hervorgegangen und stellt das erwartete



μ-Phenyloxazolin,

dar. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. der Theorie.

In der durch schnelles Auflösen des Bromäthylbenzamids erhältlichen wässrigen Lösung ist somit das Bromhydrat des Phenyloxazolins, $C_9H_9N_tO.HBr$, enthalten; daneben findet sich aber auch das vorhergenannte wasserreichere Salz, $C_9H_{11}NO_2HBr$, vom Schmelzpunkt 142—143°, dessen Menge mit der Dauer des Erhitzens zunimmt. Reine Lösungen des Phenyloxazolins gewinnt man dadurch, dass man die Base mit kalten verdünnten Mineralsäuren aufnimmt; isolirt wurden die folgenden Salze.

Das Pikrat, $C_9H_9NO.C_6H_3N_3O_7$, fällt in schwerlöslichen gelben Nadeln aus, wenn man Pikrinsäurelösung zu einer Lösung der Base in Wasser oder einer verdünnten Säure hinzusetzt. Schmp. 177° unter vorangehendem Erweichen.

Das Chloroplatinat, $(C_9H_9NO)_2H_2PtCl_6$, bildet schwerlösliche orangegelbe Nadeln; seine Analyse ergab:

Ber. für $(C_9H_9NO)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	27.65	27.55 pCt.

Das Chromat, $(C_9H_9NO_2)_2H_2Cr_2O_7$, scheidet sich als eine sehr bald zu gelbrothen Nadeln erstarrende Emulsion aus, wenn man eine Lösung der Base in Salzsäure mit Kaliumbichromatlösung vermischt:

Ber. für $(C_9H_9NO)_2H_2Cr_2O_7$		Gefunden
Cr_2O_3	29.69	29.76 pCt.

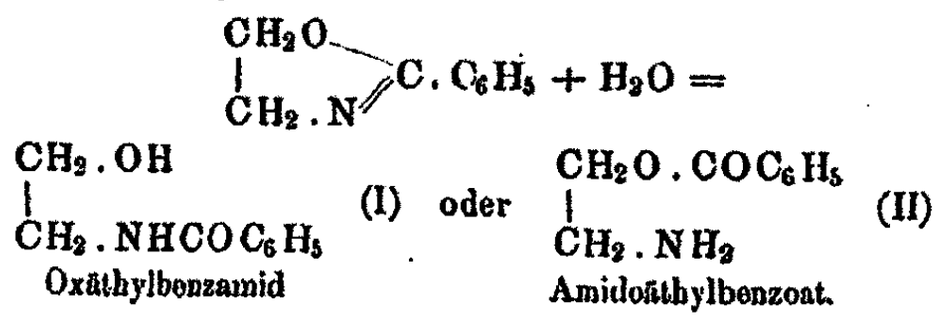
Das Ferrocyanat fällt als gelblichgrüner, feinpulvrig-krystallinischer Niederschlag beim Vermischen einer salzsauren Lösung der Base mit Kaliumferrocyanid aus.

2. Verhalten von Lösungen der Phenyloxazolinsalze.

Während die Lösung des chlor- oder bromwasserstoffsauren μ-Phenylthiazolins unzersetzt eingedampft werden kann, erleidet das Phenyloxazolin unter diesen Umständen eine Zersetzung, und zwar ist der Verlauf der letzteren verschieden, je nachdem ein neutrales Salz vorliegt, oder ob in der Lösung ein Ueberschuss von Halogenwasserstoff vorhanden ist. Die Versuche ergaben nämlich folgendes:

a) **Bromwasserstoffsäure.** Uebergiesst man Phenyloxazolin mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure (d = 1.49) und dampft auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwickelung ein, so bleibt ein Syrup; dieser löst sich nach dem Erkalten beim Verrühren mit kaltem Wasser nur theilweise auf; der ungelöste Antheil, eine körnig-krystallinische Masse, erweist sich nach dem Trocknen als Bromäthylbenzamid vom Schmp. 105—106°, welches demnach in folgender Weise aus dem Phenyloxazolin hervorgegangen sein muss:

Bereitet man sich dagegen eine von überschüssiger Säure freie Lösung des Bromhydrates, indem man entweder Phenyloxazolin mit einer zur Auflösung der Base nicht völlig ausreichenden Menge Bromwasserstoffsäure vermischt (oder indem man Bromäthylbenzamid schnell in heissem Wasser löst und dann kühlt), so verliert die Flüssigkeit beim Kochen allmählich die Eigenschaften der Oxazolinsalze: sie büsst nämlich die saure Reaction ein, giebt mit Kaliumbichromat nicht mehr ein schwerlösliches Chromat und zeigt statt des beissenden, an Petersilie erinnernden Geschmackes des Oxazolinsalzes einen rein salzigen Geschmack. Dampft man die Lösung nunmehr zur Trockniss, so verbleibt ein Syrup, welcher beim Erkalten krystallinisch erstarrt, sich (event. bis auf Spuren von Bromäthylbenzamid) in kaltem Wasser völlig löst und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol das eingangs erwähnte Bromhydrat, $C_9H_{11}NO_2HBr$, vom Schmp. 142—143° darstellt. Dies Salz ist demnach durch Wasseraufnahme aus dem bromwasserstoffsauren Phenyloxazolin (und nicht, wie früher angenommen worden ist, direct aus dem Bromäthylbenzamid) entstanden. Die Bildung der um H_2O reicheren Base aus dem Phenyloxazolin lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:



Oxäthylbenzamid — Amidoäthylbenzoat

In der früheren Abhandlung ist dem Körper die Formel I. zugeschrieben worden, weil diese die einfachste Beziehung zum Bromäthylbenzamid, aus dem er angeblich entstanden war, aufweist. Erwägt man aber, dass das Benzamid selber eine äusserst schwache Base ist, da ihr Chlorhydrat schon an der Luft die Säure verliert, bedenkt man ferner, dass die Alkylbenzamide mit Säuren keine Salze bilden,

so wird man bei dem Oxäthylbenzamid, einem Oxyalkylbenzamid, erst recht keine basischen Eigenschaften erwarten dürfen. Die in Rede stehende Substanz ist nun aber eine ausgesprochene Base, wie die Existenz des Bromhydrates, Chloroplatinates und Pikrates erkennen lässt, welche bereits früher beschrieben worden sind. Die freie Base wird durch starke Kalilauge aus dem Bromhydrat als farbloses Oel abgeschieden, löst sich in Chloroform und sehr leicht in Wasser, welches dabei alkalische Reaction annimmt. Der folgende Versuch hat nun erwiesen, dass eine Amidobase, also in der That

$$\beta\text{-Amidoäthylbenzoat, } \begin{array}{l} CH_2 . O . CO . C_6H_5 \\ | \\ CH_2 . NH_2 \end{array}$$

vorliegt.

Erhitzt man eine äquimoleculare Mischung des Bromhydrates $C_9H_{11}NO_2HBr$ und Kaliumnitrits auf dem Wasserbade, so entweicht aus der wässrigen Lösung reichlich Stickstoff, dessen Menge der nach folgender Gleichung berechneten entspricht:

$$\begin{array}{l} CH_2 . OCOC_6H_5 \\ | \\ CH_2 . NH_2, HBr \end{array} + KNO_2 = KBr + H_2O + N_2 + \begin{array}{l} CH_2 . OCOC_6H_5 \\ | \\ CH_2 . OH \end{array}$$

	Ber. auf das Bromhydrat	Gefunden
N_2	11.38	11.13 pCt.

Die während der Gasentwickelung allmählich trübe gewordene Flüssigkeit scheidet beim Einengen auf ein geringes Volumen ein farbloses Oel ab, welches offenbar Monobenzoylglycol, $CH_2OH . CH_2 . OCOC_6H_5$, darstellt. Bei dem Versuche, es durch Destillation zu reinigen, ging oberhalb 300° ein gelbliches Oel über, welches beim Erkalten theilweise krystallinisch erstarrte: die abgesogenen und aus Holzgeist gereinigten Krystalle schmolzen bei 73—74° und ihre Analyse stimmte annähernd auf Dibenzoylglycol, $CH_2(CO_2C_6H_5) . CH_2(CO_2C_6H_5)$, dessen Schmelzpunkt nach Würtz zwar bei 67° liegen soll. Wir haben deshalb die Dibenzoylverbindung bereitet, indem wir eine wässrige Lösung von 1 Mol. Glycol mit 2 Mol. Natron und 2 Mol. Benzoylchlorid durchschüttelten: das erhaltene Product schmolz aber ebenfalls genau bei 73—74°; demnach ist bei der Destillation des Monobenzoylglycols Dibenzoylglycol (wahrscheinlich neben Glycol) entstanden.

b) Chlorwasserstoffsäure übt, je nachdem man sie in äquimolecularer Menge oder im Ueberschusse mit Phenyloxazolin eindampft, die analoge Wirkung aus wie Bromwasserstoffsäure: im ersteren Fall erhält man einen krystallinischen, in kaltem Wasser leicht löslichen Rückstand, welcher aus salzsaurem β-Amidoäthylbenzoat,

besteht und in flachen Nadeln vom Schmp. 133—135° anschiesst, wenn man ihn in wenig Alkohol löst und die Lösung mit dem mehrfachen Volumen Essigester vermischt. Wird dagegen Phenyloxazolin (0.5 g) mit überschüssiger Salzsäure (z. B. 1.5 g von der Dichte 1.17) völlig eingedampft, so erstarrt der verbliebene Syrup allmählich krystallinisch und hinterlässt beim Verreiben mit kaltem Wasser eine weisse, krystallinische Masse (0.4 g) vom Schmp. 102°; sie besteht aus

β-Chloräthylbenzamid, $ClCH_2.CH_2.NH.COC_6H_5$:

Ber. für $C_9H_{10}NOCl$		Gefunden
Cl	19.35	19.50 pCt.

Die Chlorverbindung löst sich leicht in Aether, Holzgeist und Aether, lässt sich aus siedendem Ligroïn, in welchem sie schwerlöslich ist, in zarten Nadeln erhalten; auch aus ihrer Lösung in siedendem Wasser scheidet sie sich beim Erkalten theilweise wieder unverändert in schönen Nadeln ab und zwar um so reichlicher, je kürzere Zeit man die Lösung gekocht hatte: der Chlorkörper ist also erheblich beständiger als die entsprechende Bromverbindung, welche aus wässriger Lösung überhaupt nicht mehr auskrystallisirt.

II. β-Brompropylbenzamid

setzt sich leicht und zwar mit besserer Ausbeute als die Aethylverbindung nach der Gleichung:

$$CH_3.CHBr.CH_2.NHCOC_6H_5 = C_{10}H_{11}NO, HBr$$

in eine Oxazolinbase, nämlich:

(β,μ)-Methylphenyloxazolin, $\begin{array}{l} CH_3.CH.O \\ \quad\;\; | \qquad\quad \diagdown C.C_6H_5, \\ \quad CH_2.N \end{array}$

um, wenn man die Bromverbindung (1 Mol.) entweder schnell in heissem Wasser löst, dann mit 1 Molekül Alkali versetzt und mit Dampf destillirt, oder wenn man sie direct mit 1 Molekül Kali (in wässeriger verdünnter oder in alkoholischer Lösung) versetzt und mit Dampf abbläst. Die nämliche Wirkung wie das alkoholische Kali übt übrigens auch alkoholisches Kaliumsulfhydrat aus, während es doch nicht ausgeschlossen erschien, dass sich das inzwischen auf anderem Wege erhältliche Methylphenylthiazolin, $\begin{array}{l} CH_3.CH.S \\ \quad\;\; | \qquad\quad \diagdown C.C_6H_5, \\ \quad CH_2.N \end{array}$ bilden würde.

Bezüglich der Isolirung und Umwandlungen des Methylphenyloxazolins kann auf den vorhergehenden Abschnitt verwiesen werden, da zwischen dem Phenyloxazolin und dem Methylphenyloxazolin fast völlige Analogie herrscht.

Das Methylphenyloxazolin, $C_{10}H_{11}NO$,

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	74.53	74.20	—	pCt.
H	6.83	7.14	—	»
N	8.70	—	9.13	»

siedet nur wenig höher als die Phenylbase, nämlich bei 243—244° und 750 mm Druck, ist wasserhell, riecht und schmeckt ähnlich der Phenylbase und liefert folgende schwerlösliche und schön krystallisirende Salze:

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$, orangegelb;

	Ber. für $(C_{10}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	26.54	26.60 pCt.

Das Pikrat, $C_{10}H_{11}NO . C_6H_3N_3O_7$, welches unter vorangehendem Erweichen bei 167° schmilzt:

	Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_8$	Gefunden
N	14.32	14.54 pCt.

Das Chromat, ein bald krystallinisch erstarrendes Oel:

	Ber. für $(C_{10}H_{11}NO)_2H_2Cr_2O_7$	Gefunden
Cr_2O_3	28.15	28.14 pCt.

Das Ferrocyanat fällt als krystallinisches, sandiges Pulver von grünlichgelber Farbe.

Durch Eindampfen mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure geht die Oxazolinbase theilweise in β-Brompropylbenzamid, $CH_3 . CHBr . CH_2 . NH . CO . C_6H_5$, vom Schmelzpunkt 78° zurück, welches ungelöst bleibt, wenn man den syrupförmigen Verdunstungsrückstand mit kaltem Wasser verreibt. Ueberschüssige Chlorwasserstoffsäure übt eine analoge Wirkung aus: der nach völligem Eindampfen von 2 g Methylphenyloxazolin mit 6 g concentrirter Salzsäure verbleibende Syrup lässt nämlich beim Verrühren mit kaltem Wasser einen Rückstand (0.7 g), welcher aus heissem Ligroïn in Nädelchen vom Schmelzpunkt 72—73° anschiesst; sie bestehen aus

β-Chlorpropylbenzamid, $CH_3 . CHCl . CH_2 . NH . COC_6H_5$

	Ber. für $C_{10}H_{12}ClNO$	Gefunden
Cl	17.88	17.94 pCt.

Kocht man dagegen eine Lösung von 1 Molekül der Base mit nur 1 Molekül Bromwassersäure (oder eine wässerige Lösung des β-Brompropylbenzamids), so verliert sie bald die saure Reaction und den brennenden Geschmack des Methylphenyloxazolinsalzes, liefert mit Kaliumbichromat nicht mehr ein schwerlösliches Chromat und hinterlässt beim völligen Eindampfen einen Syrup, welcher beim Verweilen im Vacuum allmählich zu einer leichtlöslichen Krystallmasse

erstarrt. Letztere wird durch Umkrystallisiren aus heissem Essigester in lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 132—133° verwandelt, welche salzig und kühlend schmecken und in Wasser zerfliessen; sie besitzen die Formel $C_{10}H_{14}NO_2Br$:

Ber. für $C_{10}H_{14}NO_2Br$		Gefunden
Br	30.77	30.83 pCt.

Der Körper ist also um 1 Mol. Wasser reicher als das bromwasserstoffsaure Methylphenyloxazolin und stellt

bromwasserstoffsaures β-Amidopropylbenzoat,

$$\begin{matrix} CH_3 . CH . O . CO C_6H_5 \\ CH_2 . NH_2 \end{matrix} , HBr,$$

dar. Die wässrige Lösung liefert mit Pikrinsäurelösung das entsprechende Pikrat, $C_{10}H_{13}NO_2 . C_6H_3N_3O_7$, in flachen, spitzen Nadeln, welche unter vorangehender Sinterung bei 188—189° schmelzen:

Ber. für $C_{16}H_{16}N_4O_9$		Gefunden
N	13.72	13.90 pCt.

Das entsprechende Chloroplatinat, $(C_{10}H_{13}NO_2)_2H_2PtCl_6$, wird erhalten, wenn man eine Lösung von salzsaurem Methylphenyloxazolin zum Syrup eingedampft, letzteren mit Wasser aufnimmt und mit Platinchlorid versetzt; die körnig krystallinische Fällung schiesst aus heissem Wasser in flachen gelblichen Nadeln an:

Ber. für $(C_{10}H_{13}NO_2)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	25.29	25.44 pCt.

Das freie Amidopropylbenzoat scheidet sich aus dem Bromhydrat durch concentrirte Kalilauge als farbloses Oel ab, welches sich leicht in Wasser mit alkalischer Reaction löst.

Dass die neue Verbindung eine primäre Base ist, geht aus ihrem Verhalten gegen Salpetrigsäure hervor: beim Erwärmen einer Lösung äquimolecularer Mengen des Bromhydrates und Kaliumnitrits findet nämlich folgende Zersetzung statt.

$$\begin{matrix} CH_3 . CH . OCO C_6H_5 \\ CH_2 . NH_2, HBr \end{matrix} + KNO_2$$
$$= KBr + N_2 + H_2O + \begin{matrix} CH_3 . CH . OCO C_6H_5 \\ CH_2 . OH \end{matrix}$$

Ber. auf das Bromhydrat		Gefunden
N_2	10.77	11.75 pCt.

Beim Einengen der klaren Lösung scheidet sich ein farbloses Oel ab, welches offenbar Monobenzoylpropylenglycol darstellt; es wurde nicht weiter untersucht.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des bromwasserstoffsauren β-Amidopropylbenzoates beim Eindampfen mit starker Kalilauge: hierbei

lagert sich die anfangs ausgeschiedene ölförmige Base theilweise in das bereits von Hirsch[1]) beschriebene feste Isomere vom Schmelzpunkt 92—93° um, welches nicht mehr basischen Charakter zeigt und offenbar β-Oxypropylbenzamid, $CH_3.CH.(OH).CH_2.NHCOC_6H_5$, darstellt.

Bei dem Amidoäthylbenzoat konnte eine analoge Umlagerung nicht nachgewiesen werden.

III. μ-Methyloxazolin, $\begin{array}{l} CH_2.O \\ | \\ CH_2.N \end{array}\!\!>\!C.CH_3$.

Man erhält, wie vor Jahresfrist angegeben worden ist, eine recht geringe Ausbeute (0.25 g) an dem Pikrat der genannten Base, wenn man ein Gemisch von Bromäthylaminbromhydrat (5 g) Natriumacetat und Essigsäureanhydrid kocht, eindampft und mit Natriumpikrat vermischt. Die Ausbeute wird etwas besser nach folgendem Verfahren: 1 g Bromäthylaminbromhydrat wird mit 1 g Essigsäureanhydrid 15 Minuten lang gekocht, wobei reichlich Bromwasserstoff entweicht; nach dem Erkalten mischt man 15 ccm $^1/_{10}$ normale Natriumpikratlösung hinzu und reibt, worauf sich μ-Methyloxazolinpikrat (ca. 0.2 g) in Krystallen abscheidet, welche man nach $^1/_2$ stündigem Stehen abfiltrirt.

Wie in der citirten Abhandlung bereits erwähnt, nimmt dies Pikrat, $C_4H_7NO.C_6H_3N_3O_7$, beim Kochen mit Wasser die Elemente H_2O auf und liefert ein neues pikrinsaures Salz, $C_4H_9NO_2.C_6H_3N_3O_7$, welches als ein Salz des Oxäthylacetamids, $CH_2OH.CH_2.NH.COCH_3$, aufgefasst worden ist. Dies Salz ist jedoch zweifellos als pikrinsaures

Amidoäthylacetat, $NH_2.CH_2.CH_2.O.CO.CH_3$,

zu bezeichnen, nachdem sich durch die im Vorangehenden beschriebenen Versuche gezeigt hat, dass Phenyloxazolin- und Methylphenyloxazolinsalze unter Wasseraufnahme in Salze des Amidoäthyl- resp. Amidopropylbenzoats übergehen.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 970.

396. Alfonso Cossa: Ueber ein neues Isomere des grünen Magnus'schen Salzes.

[Auszug.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

1. Bisher kannte man vier Platinammoniumverbindungen, welche sämmtlich nach der Formel

$$Pt_n (NH_3)_{2n} Cl_{2n}$$

zusammengesetzt sind.

Bei der Untersuchung eines der Körper, welche durch Einwirkung einer starken Ammoniumnitratlösung auf das grüne Magnus'sche Salz entstehen, habe ich gefunden, dass ausser den genannten vier Isomeren noch ein fünftes existirt. Letzteres zeigt ein durchaus anderes chemisches Verhalten als die anderen vier, und kann aufgefasst werden als eine Verbindung von 1 Molekül Platosodiaminchlorid mit 2 Moleküle des Chlorids einer neuen Platinbase:

$$2\left(Pt{<}^{NH_3Cl}_{Cl}\right), Pt(NH_3)_4 Cl.$$

Ich schlage für das Chlorid der neuen Base den Namen Platososemiaminchlorid vor, weil in ihr nur halb soviel Ammoniak als in den Platosaminsalzen enthalten ist.

2. Gegen Ende 1844 zeigte Reiset [1]), dass das grüne Magnus-sche Salz sich in einer concentrirten Lösung von Ammoniumchlorid, -nitrat, und -sulfat durch längeres Kochen löst und in eine Substanz übergeht, welche in gelben Blättern krystallisirt und dieselbe Zusammensetzung wie das grüne Salz, aus dem sie entstanden ist, zeigt. Reiset gab irrthümlich an, dass diese Substanz stets dieselbe wäre, gleichgültig, welches Ammoniumsalz man benutzt hätte, und dass sie auf Grund ihres Verhaltens identisch wäre mit dem Platosaminchlorid.

Jörgensen [2]) bemerkt in dem Handbuch der anorganischen Chemie von Gmelin-Kraut bei der Erwähnung der Reiset'schen Angabe, dass es noch nicht festgestellt ist, ob Reiset's Isomeres das Chlorid des Platosamins oder des Platososemidiamins ist. Meine Untersuchungen, welche zur Aufklärung der Sachlage unternommen worden sind, führten mich zur Entdeckung einer neuen Substanz, in welcher die Verbindung einer neuen Platinbase enthalten ist.

3. Aus meinen Beobachtungen ergiebt sich, dass durch Einwirkung einer siedenden Ammoniumnitratlösung auf das grüne Magnus-sche Salz ein Gemisch verschiedener Körper entsteht, in welchem vorherrschen: ein neues Isomeres des grünen Magnus'schen Salzes, das

---

[1]) Mémoire sur les combinaisons de deux nouvelles bases alcalines contenant du platine. Ann. Chim. Phys. [3] 11, 417.

[2]) Handbuch der anorganischen Chemie; Heidelberg 1875, III, 1114.

Chlornitrat des Platinodiamins (Chloronitrat von Gros) und Platosamiuchlorid. Das Mengenverhältniss dieser Körper variirt einerseits mit dem Mengenverhältniss zwischen dem grünen Magnus'schen Salz und dem Ammoniumnitrat und andererseits mit der Dauer des Kochens. Die Versuche haben ergeben, dass man die beste Ausbeute an dem neuen Isomeren, welches den Gegenstand vorliegender Arbeit bildet, erhält, wenn man mehr als 10 g grünes Salz wiederholt mit concentrirter Ammoniumnitratlösung behandelt und mit dem Kochen aufhört, wenn die braune Farbe der Lösung in hellgelb umschlägt.

4. Das neue Isomere ist völlig unlöslich in Alkohol. 100 Theile Wasser von + 17° lösen kaum 0.34 Theile und beim Kochen 1.82 Theile. Aus der siedenden Lösung scheidet sich das Salz in glänzend gelben, dem Musivgold ähnlichen Blättchen ab. Die Dichte der Krystalle ist 3.61; sie erscheinen unter dem Mikroskop als quadratische Tafeln mit den optischen Eigenschaften dimetrischer Körper.

Durch seine Krystallform ist also das Isomere von dem Platosamin- und dem Platososemidiaminchlorid verschieden. Aus meinen Versuchen geht hervor, dass Platosaminchlorid in rhombischen Blättern auftritt, welche parallel den Diagonalen Auslöschung zeigen. Der spitze Winkel, welcher circa 70° beträgt, ist an vielen Krystallen symmetrisch abgestumpft, wodurch sie das Aussehen hexagonaler Platten annehmen. Dagegen krystallisirt das Platososemidiaminchlorid in kleinen schiefen Prismen; die besser entwickelte Kante des Prismas bildet mit der Hauptebene des Nicols einen Auslöschungswinkel von circa 25°.

Der krystallographische Unterschied allein genügt nicht für die Behauptung, dass das neue Isomere in chemischer Beziehung von Platosamin- und Platososemidiaminchlorid verschieden ist, da die beiden letzteren sehr wohl die Erscheinung der Dimorphie zeigen könnten.

Beim Kochen mit überschüssigem Ammoniak verwandelt sich das neue Isomere völlig in Platosodiaminchlorid. Allein die Bestimmung der Menge des letzteren Salzes, welche aus einem bestimmten Gewicht des neuen Isomeren entsteht, genügt nicht zu seiner Unterscheidung von den anderen Isomeren des grünen Magnus'schen Salzes, da begreiflicherweise gleiche Gewichte aller dieser Isomeren bei Behandlung mit überschüssigem Ammoniak das gleiche Gewicht an Chlorhydrat der ersten Reiset'schen Base ergeben.

Bekanntlich werden die Chloride des Platosamins und der Platososemidiamins durch Oxydationsmittel (Chlor, Kaliumpermanganat, Platinchlorid) verwandelt in Platinamin- bezw. Platinosemidiaminchlorid, welche durch ihre Krystallform leicht von einander zu unterscheiden sind: ersteres krystallisirt in dimetrischen Oktaëdern, letzteres in trimetrische Blättchen.

Nun entsteht aus dem neuen Isomeren bei ähnlicher Behandlung keines der beiden genannten Chloride, sondern es geht theilweise in Platinodiaminchlorid, $PtCl_2 . (NH_3)_4Cl_2$ über. Hieraus lässt sich also mit Sicherheit folgern, dass das neue Isomere von Platosamin- und vom Platososemidiaminchlorid durchaus verschieden ist und eine Verbindung des Platosodiamins darstellt.

Zur nachdrücklicheren Bekräftigung dieser Deduction habe ich mehrere quantitative Versuche über die Einwirkung oxydirender Stoffe auf das neue Isomere angestellt. Aus diesen Versuchen, welche in meiner Originalarbeit ausführlich mitgetheilt worden sind, ergiebt sich:

1) dass in dem neuen Isomeren alles Platin in Form einer Platinoverbindung enthalten ist;

2) dass im Molekül des neuen Isomeren $^1/_3$ des Platins als Platosodiaminchlorid enthalten ist;

3) dass im neuen Isomeren das Platosodiaminchlorid verbunden ist mit einer anderen Substanz, welcher $^2/_3$ des gesammten Platins und des gesammten Chlors und $^1/_3$ des gesammten Ammoniaks enthält;

4) dass diese mit dem Platosodiaminchlorid verbundene Substanz unter Aufnahme von Chlor eine wasserlösliche Platinverbindung zu bilden vermag.

Wenn man in der allgemeinen, für die Isomeren des grünen Magnus'schen Salzes gültigen Formel

$$Pt_n (NH_3)_{2n} Cl_{2n}$$

$n = 3$ setzt, das ist der kleinste nach vorliegender Untersuchung mögliche Faktor, so wird die Formel:

$$Pt(NH_3)_4Cl_2 . Pt_2(NH_3)_2Cl_4.$$

Nach dieser Formel sollte die neue Verbindung 37.12 pCt. Platosodiaminchlorid enthalten; mit diesem Werthe stimmt die gefundene Zahl (36.40) hinreichend genau überein.

Es verdient bemerkt zu werden, dass in obiger Formel nur das erste Glied $Pt(NH_3)_4Cl_2$ rationell auf Grund des chemischen Verhaltens geschrieben ist; das zweite Glied $Pt_2 . (NH_3)_2Cl_4$ giebt nur die Rohformel der Substanz an, welche in molecularer Verbindung mit dem Platosodiaminchlorid das neue Isomere bildet.

5. Zur Vervollständigung der Untersuchung des neuen Isomeren erübrigte es die Structur der Gruppe $Pt_2(NH_3)_2Cl_4$ aufzuklären. A priori ist die Annahme zu verwerfen, es läge ein Chloroplatinat des Platosamins oder des Platososemidiamins im Sinne folgender Formeln vor:

$$Pt_2(NH_3)_2Cl_4 = Pt<^{NH_3Cl}_{NH_3Cl}, PtCl_4$$

$$Pt_2(NH_3)_2Cl = Cl_4<^{NH_3-NH_3-Cl}_{Cl}, PtCl_4.$$

Das neue Isomere müsste nämlich, wenn es wirklich ein lösliches Chloroplatinit enthielte, wie alle löslichen Chloroplatinite mit Reiset's Chloride reagiren unter Bildung des grünen Salzes von Magnus, was aber nicht der Fall ist. Andererseits ist die Annahme unzulässig, dass ein complexes Molekül bei der molecularen Vereinigung zweier Körper entsteht, welche bei Anwesenheit von Wasser auf einander zu reagiren vermögen unter Bildung einer unlöslichen Substanz.

Ebensowenig ist es meines Erachtens annehmbar, dass die Gruppe $Pt_2(NH_3)_2Cl_4$ eine Diplatinosoverbindung darstellt, weil man sich nicht vorstellen kann, wie 2 Platinatome, welche beide nachweislich als bivalente Radicale fungiren, mit einander verkettet in demselben Molekül und 2 Molekülen Ammoniak und 4 Atomen Chlor vorhanden sein sollen.

Viel annehmbarer erscheint dagegen die Hypothese, dass die Gruppe $Pt_2(NH_3)_2Cl_4$ aus 2 Molekülen des Chlorids einer Platinobase, welche nur 1 Molekül Ammoniak enthält, besteht:

$$Pt<\begin{matrix}NH_3Cl\\Cl\end{matrix}.$$

6. Das Chlorid der neuen Base, für welche ich, wie angegeben, den Namen Platososemiamin vorschlage, habe ich bis jetzt noch nicht isoliren können; dagegen erhielt ich eine ihrer Verbindungen mit Chlorkalium, indem ich eine berechnete Menge Kaliumchloroplatinit auch das neue Isomere reagiren liess:

$$2Pt(NH_3)Cl_2, Pt(NH_3)_4Cl_2 + K_2PtCl_4$$
$$= 2(PtNH_3Cl_2 . KCl) + Pt(NH_3)_4Cl_2 . PtCl_2.$$

Das neue Salz lässt sich ziemlich leicht von dem unlöslichen grünen Magnus'schen Salze trennen und krystallisirt in trimetrischen orangegelben Prismen, welche im polarisirten Lichte stark pleochroïtisch sind; sie zeigen nämlich ganz hellgelbe Färbung, wenn die schärfere Kante der Hauptebene des Nicols parallel ist, und andererseits orangerothe Färbung in einer zur vorigen senkrechten Stellung. Das Salz enthält 1 Molekül Krystallwasser, und die Ergebnisse der Analysen führen zur Formel

$$Pt(NH_3)Cl_2 . KCl . H_2O.$$

	Versuch a.	Versuch b.	Theorie
H_2O	4.94	4.92	4.79
Pt	51.76	51.57	51.90
Cl	28.02	28.11	28.34
R	10.49	—	10.42
N	3.87	—	3.72

7. Wenn man das Doppelsalz mit einer berechneten Menge Platosodiaminchlorid behandelt, so entsteht das neue Isomere mit allen

Eigenschaften, wie sie das aus Ammoniumnitrat und dem grünen Magnus'schen Salz erhältliche aufweist. Die Reaction verläuft folgendermaassen:

$$2\,PtNH_3Cl_2\,.\,KCl + Pt(NH_3)_4Cl_2 = 2\,PtNH_3Cl,\,Pt(NH_3)_4Cl_2 + 2\,KCl.$$

Das Ergebniss dieses synthetischen Versuches ist nach meiner Meinung sehr wichtig, denn es beweist, dass das neue Isomere wirklich aus einer Verbindung von 1 Molekül Platosodiaminchlorid mit 2 Molekülen einer neuen Platinbase (Platososemiamin) besteht, welch' letztere 1 Molekül Ammoniak enthält.

8. Eigenschaften des Platososemiaminkaliumchlorids. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol; beim Kochen mit Alkohol scheidet sich daraus metallisches Platin ab.

Beim Erhitzen giebt es Platin, Chlorkalium, Salmiak und Salzsäure. Durch längeres Erwärmen mit Salzsäure verliert es alles Ammoniak, wobei Kaliumchlorplatinit und Salmiak entsteht: wird nämlich der Rückstand von der Einwirkung der Salzsäure mit Platosodiaminchlorid behandelt, so bildet sich das grüne Salz von Magnus; doch scheiden sich einige Krystalle von Kaliumplatinchlorid und Platinsalmiak ab, welche einer theilweisen Umwandlung des Platinchlorürs in Platinchlorid unter dem Einflusse der Salzsäure und der Luft ihren Ursprung verdanken.

Beim Kochen mit Natronlauge entweicht nicht merklich Ammoniak; doch bildet sich eine amorphe, schwarze Substanz, welche chlorfrei ist und bis jetzt noch nicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten war. Diese Substanz explodirt lebhaft beim Erhitzen und ist dem Körper ähnlich, welchen Cleve aus Alkali und Platosemidiaminchlorid erhalten hat.

Wird eine kalte Lösung des Salzes mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, so fällt $^2/_3$ des Chlors als Chlorsilber aus, also alles Chlor des Chlorkaliums und die Hälfte des im Platososemiaminchlorid enthaltenen. Hieraus lässt sich folgende Constitutionsformel ableiten:

$$Pt\begin{matrix}<NH_3\,.\,Cl\\<Cl\end{matrix}.$$

Durch längeres Kochen fällt alles Chlor an Silber gebunden aus.

Die Lösung des Platososemiaminkaliumchlorids giebt mit Quecksilber-, Stanno- und Zinkchlorid keine schwer oder nicht löslichen Doppelsalze.

In der Lösung des Doppelsalzes rufen Sulfocyanplatinkalium- und Sulfocyankalium braungelbe, amorphe Fällungen hervor, welche sich im Ueberschuss des Reagens wieder lösen. Die Zusammensetzung

dieser Niederschläge entspricht einem Platososemiaminsulfocyanat bezw. -sulfoplatincyanat.

9. Einige quantitative Versuche haben gezeigt, dass auf Zusatz wechselnder Mengen Ammoniak zu Kaliumplatosemiaminchlorid schrittweise 1, 2 und 3 Moleküle Ammoniak vom Chlorid der neuen Base absorbirt werden, indem die Chloride des Platososemidiamins, des Platosomonodiamins und des Platosodiamins entstehen.

Kocht man eine Lösung von Kaliumplatososemiaminchlorid mit Ammoniumchlorid oder -oxalat, so dissociiren sich letztere und geben Kaliumplatososemiaminoxalat und -chlorid, welche sich angesichts ihrer Schwerlöslichkeit leicht vom Chlorkalium und den überschüssigen Ammoniumsalzen trennen lassen.

10. Durch Chamaeleon oder Chlor wird das Kaliumplatososemiaminchlorid unter Aufnahme von zwei Chloratomen in Platinosemiaminkaliumchlorid $Pt.NH_3.Cl_4.KCl$ verwandelt, welches triklin mit 1 Molekül Wasser krystallisirt.

Diese neue Verbindung kann man bereiten, indem man Chlor auf das neue Isomere einwirken lässt; wenn man die Lösung, welche ziemlich leicht vom unlöslichen Platinodiaminchlorid getrennt werden kann, einengt und mit Chlorkalium versetzt. Auf diesem Wege hoffe ich den Körper $Pt(NH_3)Cl_4$ zu isoliren. Die Schwierigkeiten, welche sich bis jetzt gezeigt haben, beruhen darauf, dass durch die Wirkung des Chlors Nebenproducte entstehen, welche die Scheidung erschweren.

11. Aehnlich wie sich aus Platososemiaminkaliumchlorid und Platosodiaminchlorid synthetisch das neue Isomere des Magnus'schen Salzes darstellen lässt, erhält man aus Platosodiaminchlorid und Platinosemiaminkaliumchlorid ein neues Salz von der Formel

$$2Pt(NH_3)Cl_4 . Pt(NH_3)_4Cl_2.$$

Dieses Salz, welches in zinnoberrothen Nadeln ausfällt, ist unbeständig, denn es zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Platindiaminchlorid und Platososemiaminchlorid, welches sich wieder mit Chlorkalium zu dem bekannten Doppelsalz zu vereinigen vermag. Der Uebergang des Chlors von dem einen Theil der Verbindung in den anderen, welcher durch folgende Gleichung versinnlicht wird:

$$2PtNH_3Cl_4, Pt(NH_3)Cl_2 = 2PtNH_3Cl_2 + Pt(NH_3)_4Cl_4$$

ist nicht neu in der Geschichte der Platinbasen; eine ähnliche Wanderung habe ich schon beim Chloroplatinat des Platosodiamins beobachtet, welches freiwillig in Platinodiaminchlorid und Platinchlorür zerfällt [1]).

---

[1]) Ricerche sopra la proprietà di alcuni composti ammoniacali del platino. Atti d. l. R. Acc. delle Sci. di Torino 22 (1887); diese Berichte XX, Ref. 462.

12. Bei Versuchen über die Einwirkung begrenzter Ammoniakmengen auf Kaliumchlorplatinit habe ich beobachtet, dass neben den anderen Producten, welche in meiner Abhandlung erwähnt sind, Kaliumplatosemiaminchlorid auftritt, welches durch die Eigenschaft charakterisirt ist, in das neue Isomere des Magnus'schen Salzes überzugehen, wenn es mit Platosodiaminchlorid zusammenkommt.

Zu demselben Ergebniss bin ich auf entgegengesetztem Wege gelangt, indem ich durch andauernde Einwirkung von Salzsäure aus dem Platososemidiaminchlorid die Hälfte des Ammoniaks eliminirte.

13. Die Ergebnisse meiner Untersuchungen bestehen in Folgendem:

1) Das Isomere des grünen Magnus'schen Salzes, d. i. das Hauptproduct bei der Einwirkung vom Ammoniumnitrat auf das letztgenannte Salz, ist entgegen der bisherigen Annahme weder mit dem Platosaminchlorid noch mit dem Platososemidiaminchlorid identisch.

2) Das Isomere ist eine Molekularverbindung von 1 Molekül Platosodiaminchlorid mit 2 Moleküle des Chlorids einer neuen Platinbase (Platososemiamin), welche 1 Molekül Ammoniak enthält.

3) Das Chlorid der neuen Base vermag ähnlich den anderen Platinosobasen durch Chlor in das Chlorid der entsprechenden Platinbase (Platinosemiamin) überzugehen.

4) Das Chlorid der neuen Base kann sich unter allmählicher Aufnahme von Ammoniak in die Chloride höherer Platinbasen (Platososemidiamin, Platosomonodiamin, Platosodiamin) verwandeln.

5) Das Chlorid der neuen Base lässt sich nach zwei einander entgegengesetzten Verfahren herstellen, nämlich einerseits durch Zusatz einer begrenzten Menge Ammoniak zu Platinchlorür, andererseits durch Ammoniakentziehung aus Platososemiaminchlorid.

Turin, chemisches Laboratorium der Ingenieurschule; Juni 1890.

397. C. Liebermann: Ueber Iso- und Allozimmtsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei einer in grösserem Maassstabe unternommenen neuen und recht mühevollen Darstellung von Isozimmtsäure aus Cokanebenalkaloïden habe ich sowohl einige neue Beobachtungen über Isozimmtsäure gemacht, als auch eine mit der Letzteren gleichzusammengesetzte neue Säure aufgefunden, worüber im Folgenden berichtet werden soll.

Als Ausgangsmaterial diente diesmal ein in der Braunschweiger Chininfabrik für mich gesammeltes Rohproduct, welches hauptsächlich nur die in Wasser leichter löslichen Säuren der Nebenalkaloïde enthielt. Dasselbe war in der Weise gewonnen worden, dass die sauren wässerigen Lösungen, welche bei der Zersetzung der Nebenalkaloïde durch Salzsäure entstehen, nach dem Abfiltriren der unlöslich ausgeschiedenen Säuren, mit Aether ausgeschüttelt worden waren. Der ätherische Auszug hinterliess beim Abdestilliren des Aethers ein halböliges Säuregemisch, welches in meinem Laboratorium zunächst so weiter verarbeitet wurde, dass es behufs Zerstörung von Säureäthern einige Zeit mit verdünntem Alkali gekocht wurde. Nach dem Filtriren wurden dann die Säuren frei gemacht, mit Aether aufgenommen und weiter ganz in der früher [1]) angegebenen Weise behandelt. Die Trennung der neuen Säure von der Isozimmtsäure geschah, weil sie die meisten Eigenschaften mit der Isozimmtsäure theilt, ganz zuletzt durch Umkrystallisiren des Gemisches beider Säuren aus heissem Ligroïn [2]). Aus diesem scheidet sich bei richtiger Concentration die neue Säure als in kaltem Ligroïn viel schwerer als Isozimmtsäure löslich in schönen Blättern aus. Durch erneutes Umkrystallisiren aus warmem Ligroïn erhält man sie leicht rein; sie schmilzt dann bei 68°. Beim Vorhandensein grösserer Mengen dieser Säure, die nicht in allen Cokaprovenienzen gleichmässig vorzukommen scheint, gestaltet sich die völlige Reingewinnung der Isozimmtsäure noch schwieriger als gewöhnlich, indem deren Krystallisationen statt wasserklar trübe erscheinen, wohl in Folge eines nicht abtrennbaren Antheils an der neuen Säure.

Allozimmtsäure $C_9H_8O_2$. Für verschieden von der Isozimmtsäure muss ich diese Säure trotz ihrer gleichen Zusammensetzung:

	Gefunden [3]) I.	Gefunden [3]) II.	Berechnet für $C_9H_8O_2$
C	72.41	72.76	72.97 pCt.
H	5.69	5.66	5.41 »

[1]) Diese Berichte XXII, 141.

[2]) Auch hier ist als Ligroïn oder Petroläther immer der bei 60 bis 70° aus dem Wasserbade abdestillirte Theil des Handelligroïns zu verstehen.

[3]) Analyse I und II von verschiedenen Darstellungen herrührend.

und der grössetmöglichen Aehnlichkeit fast sämmtlicher Eigenschaften halten, sowohl wegen der oben erwähnten Abweichungen in der Löslichkeit und im Schmelzpunkt, bei welch letzterem die Abweichung allerdings nur 11° beträgt, als namentlich wegen der Verschiedenheit ihrer Krystallform. Letztere zu bestimmen, hat Hr. Dr. A. Fock die Güte gehabt; er theilt mir darüber Folgendes mit:

»Krystallform: monosymmetrisch

$$a:b:c = 1.5972:1:1.0300$$

$$\beta = 88^0\ 38^1/_2{}'$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\}\ \infty P\infty,\ m = \{110\}\ \infty P,\ r = \{\bar{1}01\}\ +P\infty$$

$$\text{und}\ s = \{011\}\ -P\infty.$$

Die farblosen Krystalle sind tafelförmig nach dem Orthopinakoïd und bis 2 mm dick und 4 mm breit und lang. Von den Hemidomen herrscht das hintere regelmässig vor, während das vordere mehr zurücktritt oder auch gänzlich fehlt.

		Beobachtet	Berechnet
m : m	= (110) : ($\bar{1}$10)	= 64° 6′	—
a : r	= ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$10)	= 58° 9′	—
a : s	= (100) : (101)	= 56° 14′	—
m : r	= ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$01)	= 73° 52′	73° 44′
m : s	= (110) : (101)	= 72° 35′	72° 51′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Durch das Orthopinakoïd a gesehen, werden optische Axen nicht bemerkt.«

Die Gewinnung messbarer Krystalle ist mir übrigens nicht immer gelungen, vielmehr blieben die sonst sehr schönen Krystallblätter meist sehr dünn und verästelt.

Allozimmtsäure — so will ich diese neue Modifikation der Isozimmtsäure nennen — gleicht in ihrem chemischen Verhalten fast ganz der Isozimmtsäure. Ihre Salze zeigen im Allgemeinen dieselben Eigenschaften; das Kalksalz ist etwas schwerer löslich als das der Isozimmtsäure und besitzt einen anderen Wassergehalt.

Allozimmtsaurer Kalk $(C_9H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$. Durch Absättigen mit Marmorpulver und Eindampfen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade wird er in farblosen Nadeln erhalten, welche lufttrocken geworden, ihr Krystallwasser bei 90° verlieren und dabei zu einer glasig erstarrenden Masse schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$
H_2O	9.17	9.73 pCt.

Im entwässerten Salz:

	Gefunden		Ber. für $(C_9H_7O_2)_2Ca$
Ca	11.56	11.62	11.97 pCt.

Allozimmtsaures Silber, $C_9H_7O_2 . Ag$. Aus der Lösung des Kalksalzes durch Silbernitrat gefällt bildet einen schweren, schneeweissen, lichtbeständigen Niederschlag, welcher von isozimmtsaurem Silber nicht zu unterscheiden ist. Nach dem Trocknen bei 70° ergab die Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7O_2 . Ag$
Ag	42.42	42.35 pCt.

Die aus dem Silbersalz regenerirte Säure erwies sich noch als unveränderte Allozimmtsäure.

Kaliumpermanganat oxydirt die wässerige Lösung des allozimmtsauren Natrons, wie die des isozimmtsauren, in der Kälte sofort zu Bittermandelöl. Desgleichen giebt Allozimmtsäure für sich destillirt, sofort Zimmtsäure; der Vorgang erfolgte etwas langsamer und daher unter etwas stärkerer Zersetzung zu Styrol und Kohlensäure als bei Isozimmtsäure. Jod in Schwefelkohlenstoff führt Allozimmtsäure in Zimmtsäure, Brom in Schwefelkohlenstoff in Zimmtsäuredibromid über; die Addition von Wasserstoff verlief etwas langsamer als bei Isozimmtsäure, erforderte mehr Natriumamalgam und schliessliches Erwärmen im Wasserbade, lieferte aber dasselbe Product, reine Hydrozimmtsäure, wie Schmelzpunkt, Eigenschaften und Analyse der Substanz zeigten:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}O_2$
C	71.29	72.00 pCt.
H	6.87	6.67 »

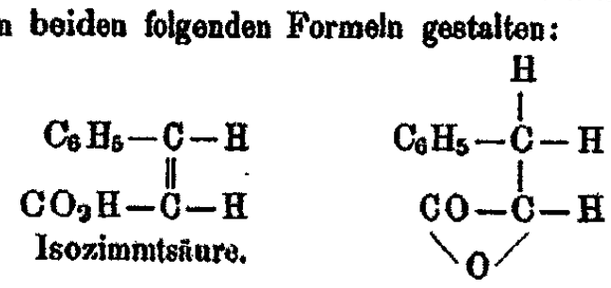
Dagegen wollte mir die Ueberführung mit concentrirter Schwefelsäure in Zimmtsäure, die bei der Isozimmtsäure so glatt verläuft, bei der Allozimmtsäure nicht recht gelingen. Aus dem durch Wasser gefällten Product liessen sich nur etwa 20 pCt. der angewandten Substanz an Zimmtsäure isoliren, der Rest war harzig und liess, zumal ich dem Versuch nicht allzuviel Substanz opfern konnte, keine weitere Identificirung zu.

Auch gegen das Sonnenlicht verhalten sich Iso- und Allozimmtsäure ganz ähnlich; die letztere nur, wie durchgehends, etwas träger. Diese Veränderung bemerkte ich an der Isozimmtsäuse erst im vergangenen Frühjahr, als auserlesen wasserhelle Krystalle von Isozimmtsäure, welche im verschlossenen Präparatenfläschchen einige Monate auf einem Fensterplatz gestanden hatten, trübe und zuletzt porzellanartig wurden. Als darauf Isozimmtsäure in dünner Schicht, wie man sie

durch Verdunsten ihrer Ligroïnlösung in Uhrschalen erhält, dem Sonnenlicht, im Mai, während 14 Tage ausgesetzt wurde, liess sich durch Umkrystallisiren des Products aus verdünntem Alkohol leicht konstatiren, dass gegen 50 pCt. derselben in Zimmtsäure (Schmelzpunkt 133°) übergegangen waren. Neben unveränderter Isozimmtsäure schien der Rest auch Allozimmtsäure zu enthalten.

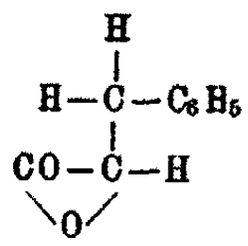
Allozimmtsäure, ebenso behandelt, ergab nach 14tägiger Belichtung im Juli, etwa 30 pCt. durch Umlagerung entstandener Zimmtsäure [1]). Beim Arbeiten mit Isozimmtsäure ist also die Lichtempfind-

[1]) Bei der Umwandlung stereochemisch-isomerer ungesättigter Säuren für sich durch Wärme (oder Licht) nimmt Wislicenus (Abhdlg. d. Kgl. sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften 1887, Sep.-Abdr. S. 56) an, dass durch die zugeführte Energie eine solche Lockerung der doppelten Bindungen eintrete, dass die vorher doppelt gebundenen Kohlenstoffatome vorübergehend dreiwerthig werden, in Folge dessen erst eine Wanderung von Atomgruppen, dann die Drehung, und hierauf ein erneuter Zusammenschluss der Kohlenstoffatome stattfinde. Die Annahme eines so complicirten Vorgangs scheint mir für die Einbürgerung der schönen Theorie von Wislicenus ebenso unerwünscht als unnöthig zu sein. Der Vorgang lässt sich viel einfacher so erklären, dass die durch die gesteigerte Energie (Wärme, Licht) veranlasste Lockerung der doppelten Bindung dazu führt, dass sie mit Hilfe des Carboxyls thatsächlich gelöst wird, indem dessen Wasserstoff an das eine, dessen frei gewordene Sauerstoffaffinität aber an das andere der vorher doppelt gebundenen Kohlenstoffatome tritt. Für Isozimmtsäure z. B. würde sich der Vorgang entsprechend den beiden folgenden Formeln gestalten:

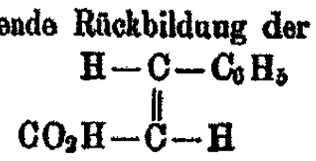


Isozimmtsäure. Anhydrid der α-Phenylmilchsäure.

wobei das innere Anhydrid einer Phenylmilchsäure entstehen würde. Hierdurch ist dann Gelegenheit für die Drehung des Kohlenstoffatoms in die bevorzugtere Lage:



und für die darauf erfolgende Rückbildung der Zimmtsäure



gegeben, indem die wegen der bevorzugteren Lage jetzt festere Doppelbindung zur Wiederherstellung der Carboxylgruppe führt. Diese Betrachtung scheint

lichkeit wohl zu berücksichtigen. Dieselbe ist übrigens für die trockene Säure grösser als für ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff.

Diese Lichtempfindlichkeit war mir auch noch deshalb von Interesse, weil dieselbe in einer mit der Isozimmtsäure zunächst verwandten Gruppe stereochemischer Isomeren, den Aetherorthocumarsäuren (*o*-Aetheroxyzimmtsäuren) durch Perkin's[1]) Arbeiten bereits länger bekannt ist. Hier entsprechen die *α*-*o*-Verbindungen durchaus der Iso-, die *β*-*o*-Verbindungen der Zimmtsäure. Die *α*-*o*-Reihe, z. B. die *α*-*o*-Methylcumarsäure verwandelt sich, wenn ihre alkoholische Lösung dem Licht ausgesetzt wird, in die viel höher schmelzende *β*-*o*-Methylcumarsäure. Um zwischen dieser Gruppe und der der Isozimmtsäure die Analogien noch zu vermehren, veranlasste ich Hrn. Dr. O. Kühling die für Isozimmtsäure so characteristische Umlagerung durch Jod in Schwefelkohlenstoff auch bei der *α*-*o*-Methylcumarsäure zu versuchen. Die ersten Versuche gaben deshalb schlechte Resultate, weil die Substanz durch das Jod verschmierte; als die Menge des Letzteren aber soweit vermindert wurde, dass sie nur noch $^1/_{10}$ vom Gewicht der angewandten *α*-*o*-Methylcumarsäure betrug, waren nach 5stündigem Erhitzen in Schwefelkohlenstofflösung auf dem Wasserbade über 90 pCt. der bei 88° schmelzenden *α*- in die bei 182° schmelzende *β*-Säure übergegangen. Ein Gegenversuch lehrte, dass die Umlagerung durch das Jod, nicht etwa durch die Wasserbadtemperatur bewirkt war.

Einige weitere Beobachtungen über Isozimmtsäure, die ich im Laufe dieses Sommers gemacht habe, will ich hier noch nachtragen.

Isocinnamylchlorid. Das Säurechlorid der Isozimmtsäure lässt sich bei sehr vorsichtig geleiteter Reaction des Phosphorsuperchlorids gegen Isozimmtsäure darstellen. Hierzu giebt man in viel Ligroïn gelöste Isozimmtsäure (1 Mol.) allmählich zu Phosphorsuperchlorid (1 Mol.) hinzu, welches sich in einem Luftpumpenexsiccator befindet, und hält durch das Evacuiren und die hierdurch erzeugte Verdunstungskälte das Ganze auf niedriger Temperatur. Zuletzt lässt sich auch alles Ligroïn und Phosphoroxychlorid auf diesem Wege entfernen und man erhält das Chlorid als ein helles Oel. Dass es noch das Chlorid der Isozimmtsäure ist, ergab sein Rückgang in diese bei Wasserzusatz. Unverändert ist das Chlorid nicht lange haltbar, da es nach einiger Zeit in das Chlorid der Zimmtsäure übergeht; letzteres entsteht auch sogleich, wenn der Reaction des Phosphorsuperchlorids ein etwas energischerer Verlauf gestattet wird.

---

mir aus dem Grunde einer gewissen Beachtung werth, weil sie eine Schwierigkeit der Wislicenus'schen Theorie gerade für eine Reaction beseitigt, die für die stereochemisch-isomeren Säuren eine der häufigsten und charakteristischen ist.

[1]) Journ. chem. Soc. Bd. 39, 409.

Saures Isozimmtsaures Anilin, $C_6H_7N.(C_9H_8O_2)_2$. Das Verhalten der Isozimmtsäure gegen Anilin ist sehr charakteristirisch und von dem der Zimmtsäure verschieden. Es zeigt zudem, dass die Isozimmtsäure eine stärkere Säure als die Zimmtsäure ist.

Zimmtsäure und Anilin, zu gleichen Molekülen in benzolischer Lösung mit einander zusammengebracht, verbinden sich auch beim gelinden Erwärmen nicht, denn auf Ligroïnzusatz fällt die ganze Zimmtsäure unverändert und frei von Stickstoff aus. Führt man denselben Versuch mit Isozimmtsäure und Anilin durch, so fällt Ligroïn die grösste Menge der angewandten Substanzen in Form schöner, langer, farbloser Nadeln, welche Anilin und Isozimmtsäure enthalten, und wie die Analyse zeigt, das etwas complicirte Salz $C_6H_7N.(C_9H_8O_2)_2$ sind:

	Gefunden			Ber. für $C_{24}H_{23}NO_3$
C	74.38	—	—	74.04 pCt.
H	6.37	—	—	5.91 »
N	4.05	4.20	3.89	3.60 »

Dasselbe bildet schöne, bei 83° schmelzende Nadeln. In kaltem Wasser sind sie nur mässig löslich, aus kochendem lassen sie sich unverändert umkrystallisiren.

Prüfung der Zimmtsäuresynthese von Claisen auf Isozimmtsäure. Ferner möchte ich noch erwähnen, dass ich auch die neue elegante Zimmtsäuresynthese, welche wir Claisen[1]) verdanken, darauf hin geprüft habe, ob sie etwa neben Zimmtsäure Isozimmtsäure entstehen lässt. Ich hatte dies um so mehr erwartet, als sich die Reaction, welche bekanntlich mit Essigäther, Benzaldehyd und Natrium ausgeführt wird, durchweg bei niedrigster Temperatur hält. Die von Claisen schliesslich vorgenommene Destillation musste ich natürlich vermeiden, und mich mit dem Abdestilliren des Essigäthers im Wasserbade begnügen.

Die Reaction gab so nach dem Verseifen noch recht leidliche Ausbeute an Zimmtsäure; Isozimmtsäure konnte aber in derselben nicht aufgefunden werden.

Zum Schluss bemerke ich noch, dass mir die Unvereinbarkeit der Existenz einer Allozimmtsäure mit den herrschenden stereochemischen Anschauungen keineswegs entgangen ist. Ich kann aber hierin keinen genügenden Grund sehen, meine Beobachtungen, welche ich zudem wegen der schwierigen Materialbeschaffung nur sehr langsam erweitern kann, zurückzuhalten. Eine bessere Aufklärung wird sich ja in der einen oder anderen Weise mit der Zeit ergeben.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

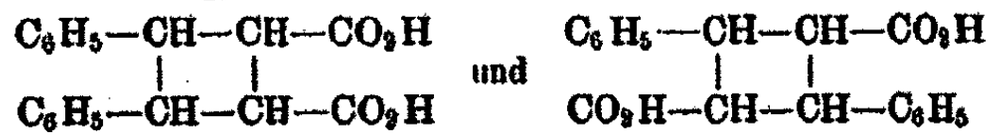
[1]) Diese Berichte XXIII, 976.

398. C. Liebermann: Zur Theorie der Truxillsäuren.

(Eingegangen am 4. August.)

Von den Truxillsäuren (Dizimmtsäuren) habe ich in Gemeinschaft mit mehreren meiner Schüler bereits 4 Isomere kennen gelehrt, eine fünfte konnte ich bisher noch nicht rein gewinnen. Bezüglich der theoretischen Erklärung dieser Isomerieen habe ich mich bereits früher[1]) dahin ausgesprochen, dass die Truxillsäuren als Tetramethylenderivate aufzufassen seien, woraus dann bereits zwei strukturisomere Formen:

I. II.



sich ergeben, von denen die Formel I. sicher der β-Truxillsäure wegen deren Oxydation zu Benzil zukommt. Gleichfalls hatte ich schon hervorgehoben, dass jeder dieser Structurformeln bei der sterischen Darstellung mittelst der Kekulé'schen Kohlenstoffmodelle mehrere Möglichkeiten entsprächen, von denen Drory[2]) bereits einige in seiner Dissertation graphisch dargestellt hat.

Die geistreiche Darstellung, welche A. v. Baeyer[3]) von der Constitution der Hexahydrobenzol- (Hexamethylen-) Derivate gegeben hat, veranlasst mich heute, nochmals kurz auf diesen Gegenstand zurückzukommen, da die Anwendung derselben Principien auf den Tetramethylenring die theoretisch möglichen Isomeren leicht zu übersehen gestattet.

Construirt man mittelst der Kekulé'schen Modelle das Tetramethylen, so liegen selbstverständlich auch in diesem, wie es Baeyer vom Hexamethylenring angiebt, die Wasserstoffe in zwei parallelen Ebenen, und zwar je 4 Wasserstoffe oberhalb (cis) und 4 unterhalb (trans) der Ebene der Kohlenstoffatome. Für die Truxillsäuren, d. h. solche dipolymere Säuren, in denen immer noch die Gruppenvertheilung dieselbe wie in der Zimmtsäure $C_6H_5-CH-CH-CO_2H$ bleibt, ergeben sich dann, je nach den Wasserstoffatomen, welche durch die beiden Phenyl- und Carboxylgruppen ersetzt werden, folgende Möglichkeiten:

I. Ersatz der 4 cis-Wasserstoffe durch $2C_6H_5$- und $2CO_2H$-Gruppen:

1. Die Phenyle in *o*-Stellung,
2. die Phenyle in *p*-Stellung.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2253.

[2]) W. J. Drory: Ueber Truxillsäuren. Inaug.-Diss. Berlin 1889.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 245, 103.

II. Ersatz zweier cis- und zweier trans-Wasserstoffe durch die genannten Gruppen:

a) Ersatz zweier cis-Wasserstoffe durch $2C_6H_5$.

3. Die Phenyle in *o*-Stellung,
4. die Phenyle in *p*-Stellung.

b) Ersatz zweier cis-Wasserstoffe durch $1C_6H_5$ und $1CO_2H$.

α) Die cis-Gruppen in *o*-Stellung.

5. Die Phenyle in o-Stellung,
6. die Phenyle in *p*-Stellung.

β) Die cis-Gruppen in *p*-Stellung.

7) Die Phenyle in *o*-Stellung.

III. Ersatz dreier cis-Wasserstoffe.

a) Durch $2C_6H_5$- und eine CO_2H-Gruppe.

8. Die Phenyle in *o*-Stellung,
9. die Phenyle in *p*-Stellung.

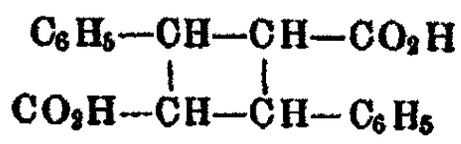
b) Durch $2CO_2H$- und $1C_6H_5$-Gruppe.

10. Die Carboxyle in *o*-Stellung,
11. die Carboxyle in *p*-Stellung.

Von 7., 8. und 10. sind ausserdem Spiegelbilder möglich.

Im Ganzen ergeben sich also, nach Ausschluss der Spiegelbilder, noch 11 Möglichkeiten. Betrachtet man dieselben nach den eingangs gegebenen Formelbildern, so sieht man, dass 6 derselben auf die Formel:

und 5 auf die Formel:



entfallen.

Von diesen Gesichtspunkten aus könnte man vielleicht bereits einige der Truxillsäuren näher zu klassificiren versuchen, doch scheint mir die Zeit hierfür noch nicht gekommen. Interessant ist es dagegen schon jetzt, die grosse Zahl der Isomeren zu überblicken, die sich hier ohne eine weitere neue Annahme als die präcisere der Vertheilung der Kohlenstoffvalenzen im Raume statt in der Ebene ergiebt.

Die Auffassung der Truxillsäuren als Tetramethylenderivate stimmt nicht allein mit ihrem Verhalten als gesättigte Verbindungen, sondern

auch mit ihrem Zerfall in Zimmtsäure bei der Destillation gut überein, da das Tetramethylen, der grösseren Spannung seines Ringes nach v. Baeyer wegen, leichter als das Hexamethylen zerfallen muss, bei dessen Derivaten ein solcher Vorgang der Entpolymerisirung nicht bekannt ist.

---

399. C. Liebermann: Ueber die Oxydation von Ecgonin.

(Eingegangen am 4. August.)

Vor Kurzem ist es Einhorn[1]) geglückt, einen nahen Zusammenhang zwischen Tropidin und Ecgonin aufzufinden. Es gelang ihm nämlich, Anhydroecgonin durch Erhitzen mit Salzsäure auf 280° in Tropidin und Salzsäure zu zerlegen; wonach Anhydroecgonin eine Tropidincarbonsäure ist, entsprechend folgenden Formeln:

$C_5H_7N(CH_3).CH{=}CH_2$ — Tropidin

$C_5H_7N(CH_3).CH{=}CH{-}CO_2H$ — Anhydroecgonin.

Dieser Befund liess es mir wünschenswerth erscheinen, von Neuem die Oxydation des Ecgonins zu untersuchen. Denn wenn Anhydroecgonin Tropidincarbonsäure ist, dann dürfte Ecgonin Tropincarbonsäure sein, deren Carboxylgruppe sich in der Seitenkette befindet. Dann sollte aber Ecgonin, wenn man es derselben Oxydation wie das Tropin unterwirft, auch dieselben Oxydationsproducte wie letzteres liefern.

Nun sind von beiden Verbindungen bereits Oxydationsproducte bekannt. Einhorn[2]) erhielt durch Oxydation von Ecgonin mit Kaliumpermanganat Cocayloxyessigsäure $C_9H_{13}NO_3$, während Merling[3]) aus dem Tropin durch Oxydation mit Permanganat, unter etwas anderen Verhältnissen wie Einhorn, eine Base Tropigenin $C_7H_{13}NO$, durch Oxydation mit Chromsäure aber eine sehr charakteristische Säure, die Tropinsäure $C_8H_{13}NO_4$, erhielt. Ich schloss daher, dass, wenn die von Einhorn angenommenen Beziehungen zwischen Tropidin und Anhydroecgonin wirklich beständen, dann Ecgonin bei der gleichen Oxydation mit Chromsäure auch Tropinsäure liefern sollte. Eintretenden Falles war dies Verhalten nicht allein für die genannten Beziehungen wichtig, sondern musste auch die sehr erwünschte Gelegenheit bieten, Tropinsäure aus einem leichter

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1338.
[2]) Diese Berichte XXI, 3033.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 216, 329.

zugänglichen Material als bisher herzustellen und dessen für die endgültige Kenntniss des Tropins sehr wichtige, aber bisher nicht genügend ermittelte Constitution, aufzuklären.

Die Oxydation des Ecgonins habe ich ganz nach der von Merling gegebenen Vorschrift (loc. cit. S. 348) mit Chromsäure und Schwefelsäure ausgeführt. Nachdem aus der Reactionsmasse das Chromoxyd und das schwefelsaure Ammoniak fortgeschafft waren [1]), was sich nach Merling's Vorschrift im Allgemeinen recht gut bewerkstelligen lässt, blieb ein brauner syrupartiger Rückstand einer organischen Säure übrig, der bald grossentheils krystallinisch erstarrte. Derselbe wurde zunächst mit starkem Alkohol ausgekocht, der eine beträchtliche Menge einer bereits farblosen krystallisirten Säure (A) hinterliess. Das alkoholische Filtrat gab abgedampft eine von braunem Syrup durchtränkte Krystallmasse, welche, auf Porzellanthon abgesaugt, bald farblos wurde. Sie ist eine zweite von der ersteren durch ihre leichte Löslichkeit in Alkohol scharf unterschiedene Säure (B). Die aus dem Porzellan wieder ausgezogenen syrupartigen Säuren, welche übrigens der Menge nach zurücktreten, liessen sich bisher noch nicht in eine reine Form überführen.

100 g Ecgonin ergaben bei der Oxydation so etwa 18 g von Säure A und 14 g von Säure B.

Säure A erwies sich bis auf einige kleine Unterschiede, die bei dem in Aussicht genommenen directen Vergleich wohl verschwinden werden, in der That als Tropinsäure. Nachdem sie durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol und Aether gereinigt war, ergab sie bei der Analyse:

	Gefunden		Ber. für $C_8H_{13}NO_4$
C	51.69	51.87	51.34 pCt.
H	7.17	7.21	6.95 »
N	7.87	—	7.49 »

Die Säure ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer, in Benzol und Aether unlöslich. Sie schmilzt unter heftiger Zersetzung bei 253° (Merling giebt 220—240° an). Sie reagirt sehr stark sauer, treibt Kohlensäure aus den Carbonaten aus und bildet in Wasser lösliche Salze. Das Baryum- und Calciumsalz gaben beim Eindampfen harte Firnisse, die so hygroskopisch sind, dass das Baryumsalz nach einiger Zeit zu einem zähen Syrup zerfliesst. Das Zinksalz krystallisirt beim Eindampfen in weissen Nädelchen. Auch das Bleisalz ist löslich. Sehr charakteristisch ist, wie auch bereits Merling anführt, das Silbersalz. Man erhält es durch Digestion

[1]) Bei dem Austreiben des Ammoniaks durch Kochen mit Baryt erwies sich der Zusatz von Thierkohle für die Reinheit des zu erzielenden Productes sehr vortheilhaft.

wässriger Lösungen der Säure mit Silberoxyd in der Kälte. Es ist in Wasser äusserst leicht löslich. Aus seiner wässrigen Lösung wird es durch Zusatz von Alkohol und dann Aether als weisse gelatinirende Masse gefällt, die allmählich körnig wird und nicht besonders lichtempfindlich ist. Seine wässrige Lösung reducirt sich in der Kälte nur langsam erst nach mehreren Stunden; momentan unter Bildung eines prächtigen Silberspiegels aber beim gelinden Erwärmen. Dass die Säure leicht oxydabel ist, zeigt sich auch darin, dass ihre wässrige Lösung Kaliumpermanganat bereits in der Kälte sofort reducirt. Mit Salzsäure bildet Tropinsäure ein Salz, das beim Abdampfen strahlig krystallinisch erstarrt und nicht besonders hygroskopisch ist. Das Golddoppelsalz ist löslich und krystallisirt erst allmählich in schönen goldgelben durchsichtigen Prismen. Das Platindoppelsalz ist äusserst leicht löslich und kann nur durch Abdampfen erhalten werden.

Um die Basicität der Säure kennen zu lernen, wurde das Baryum- und Calciumsalz durch Digestion mit den Carbonaten dargestellt.

Das Baryumsalz, das bei 120° getrocknet und seiner Hygroskopicität wegen unter geeigneten Cautelen gewogen wurde, ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{12}NO_4)_2Ba$
Ba	26.75	26.92 pCt.

Das Calciumsalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{12}NO_4)_2Ca$
Ca	9.68	9.71 pCt.

Danach erwies sich zu meinem Erstaunen die Säure als einbasisch, während sie Merling für zweibasisch erklärt. Dass hier aber keine sauren Salze vorlagen, zeigte die völlig neutrale Reaction ihrer Lösungen gegen Lakmus.

Merling stützt seine Annahme von der Bibasicität der Tropinsäure lediglich auf das Silbersalz, welches allein er analysirt hat. Ich habe daher dieses Salz gleichfalls der Analyse unterworfen.

Die gefundenen Zahlen für das im Luftpumpenexsiccator getrocknete Salz:

	Gefunden	
Ag	48.92,	48.95 pCt.

stimmen weder für das Salz mit einem, noch für dasjenige mit zwei Atomen Silber, welches letztere 53.86 pCt. Silber verlangt, überein. Auch Merling erhielt nicht diese Zahl, sondern gleichfalls viel zu wenig (50.83 pCt.) Silber und nimmt als Ursache des Verlustes einen Wassergehalt oder eine eingetretene Zersetzung des Salzes an. Obige Zahlen würden leidlich auf ein Salz $C_8H_{11}NO_4Ag_2 + 2H_2O$ stimmen, welches 49.43 pCt. Silber verlangt.

Jedenfalls ist aber die Bibasicität der Tropinsäure aus dem Silbersalz allein gegenüber den Befunden an dem Kalk- und Barytsalz

noch nicht als erwiesen anzusehen, und ich werde nicht verfehlen, im weiteren Verlauf der Arbeit diesen wichtigen Punkt aufzuklären.

Von der Tropinsäure habe ich ferner noch das salzsaure Salz $C_8H_{13}NO_4, HCl + H_2O$

	Gefunden	Berechnet
Cl	14.64	14.82 pCt.

und das Golddoppelsalz, $C_8H_{13}NO_4, HCl, AuCl_3$

	Gefunden	Berechnet
Au	36.94	37.33 pCt.

analysirt. Beide konnten nur im Exsiccator getrocknet werden, da sie Temperaturerhöhungen schlecht vertragen. Namentlich schmilzt das salzsaure Salz schon unter 100° und mit gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure.

Nachdem so durch die vorstehende Auffindung der Tropinsäure als hauptsächlichen Oxydationsproductes des Ecgonins der von Einhorn aufgefundene Zusammenhang dieser Base mit dem Tropin eine neue Bestätigung erfahren hat, wird es darauf ankommen, diese Thatsache durch genauere Ermittlung der Constitution der Tropinsäure für die Erkenntniss der Constitution beider Alkaloïde zu verwerthen. Dies hoffe ich im nächsten Semester thun zu können. Vorläufig veranlasste mich der Besitz einer etwas grösseren Menge Tropinsäure zu dem Versuch, den bisher nicht besonders schlagend geführten Nachweis des Zusammenhanges zwischen Tropin und Ecgonin einer- und Pyridin andererseits etwas zu vervollständigen. 5 g Tropinsäure wurden zu diesem Zweck über Kalk destillirt und die flüchtigen Basen in Salzsäure aufgefangen. Beim Abdampfen färbte sich die salzsaure Lösung tiefroth und hinterliess eine dunkle theilweise krystallisirte Masse. Dieselbe für sich mit wenigen Tropfen Wasser und etwas Stangenkali destillirt, gab 0.5—1 g einer leichtflüchtigen, wasserklaren, in Wasser löslichen, alkalisch reagirenden Base, welche den Geruch des Pyridins vollkommen rein zeigte. Da aber weiterhin auch noch höher siedende Basen auftraten, so werde ich den Versuch demnächst eingehender und in grösserem Maassstabe wiederholen.

Oben ist einer zweiten Säure (B), welche aus der Oxydation des Ecgonins mit Chromsäure hervorgeht, sowie ihrer Trennung von der Tropinsäure bereits Erwähnung geschehen. Ich will dieser Säure heute noch keinen Namen geben, da ich sie bisher hauptsächlich nur auf ihre empirische Zusammensetzung untersucht habe, aber bald näher zu erforschen hoffe. Diese Säure krystallisirt aus Wasser oder Alkohol, in welchem letzteren sie gleichfalls leicht löslich ist, in schönen wasserklaren, harten Krystallen. Sie schmilzt ohne Gasentwicklung scharf bei 117—118°. Sie reagirt stark sauer und zersetzt die Carbonate. Sie bildet gleichfalls lösliche Salze; ihr Silber-

salz ist dem vorigen sehr ähnlich und kann in derselben Weise isolirt werden, unterscheidet sich aber sofort dadurch von jenem, dass seine wässrige Lösung auch beim Erwärmen keinen Silberspiegel giebt. Daher reducirt auch die Säure in der Kälte Permanganatlösung nicht. Ihr Calcium- und Baryumsalz krystallisiren beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösungen oder beim Fällen derselben mit Alkohol in hübschen Nädelchen. Das salzsaure Salz bildet zerfliessliche Krystalle.

Die Zusammensetzung dieser Säure entspricht der Formel $C_7H_{11}NO_3$.

	Gefunden		Ber. für $C_7H_{11}NO_3$
C	53.69	53.94	53.50 pCt.
H	7.44	7.31	7.01 »
N	8.91	8.98	8.92 »

Das Calciumsalz bei 110° getrocknet ergab:

	Gefunden		Ber. für $(C_7H_{10}NO_3)_2Ca$
Ca	10.95	10.86	11.34 pCt.

Das bei 120° getrocknete Baryumsalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{10}NO_3)_2Ba$
Ba	29.84	30.50 pCt.

Das Silbersalz enthielt:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{10}NO_3Ag$
Ag	40.88	40.90 pCt.

Vielleicht ist diese Säure ein Derivat des Tropigenins, das selbst ein entmethylirtes Tropin ist.

Bei den vorstehenden Arbeiten bin ich durch die Herren Dr. H. Sachse und A. Hartmann aufs Beste unterstützt worden, wofür ich denselben auch an dieser Stelle meinen Dank sage.

---

400. Fr. Goldmann: Ueber Mesoanthramin.

(Eingegangen am 4. August.)

Von den Monohydroxylderivaten des Anthracens sind bisher zwei bekannt, von denen das eine, das Anthrol, $C_6H_4\langle{}^{CH}_{CH}\rangle C_6H_3(OH)$, das Hydroxyl im Benzolkern, das andere, das Anthranol, $C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{CH}\rangle C_6H_4$, dieselbe Gruppe im Mittelkohlenstoffkern enthält. Von den entsprechenden Monoamidoverbindungen ist bisher nur

die eine, das gleichzeitig von Liebermann[1]) und Römer[2]) entdeckte Anthramin, $C_6H_4\langle{}^{CH}_{CH}\rangle C_6H_3.NH_2$, dargestellt worden, das in der Stellung der Amidogruppe dem Anthrol entspricht. Das zweite, dem Anthranol entsprechende Amidoproduct, $C_6H_4\langle{}^{C(NH_2)}_{CH}\rangle C_6H_4$, dessen Amidgruppe sich an einem der Mittelkohlenstoffatome befindet und das man daher als Mesoanthramin bezeichnen kann, war bisher nicht bekannt. Da zu hoffen stand, dass die prägnanten Unterschiede, welche die beiden isomeren Hydroxylderivate zeigen, sich auch bei den entsprechenden Amidoverbindungen geltend machen würden, so war es mir von Interesse, das Mesoanthramin darzustellen. Um dies Ziel zu erreichen, ging ich vom Anthranol aus.

Mesoanthramin, $C_6H_4\langle{}^{C(NH_2)}_{CH}\rangle C_6H_4$.

Fein gepulvertes Anthranol wird im Einschmelzrohr mit der zwanzigfachen Gewichtsmenge concentrirten, wässrigen Ammoniaks (25 proc.) etwa 12 Stunden auf 200° erhitzt. Der Rohrinhalt besteht nach dem Erkalten aus goldgelben, in einer gelben Lösung suspendirten Blättchen. Letztere werden schnell abfiltrirt und auf Porzellan getrocknet. Zur Reinigung wird das Product mit kaltem absoluten Alkohol aufgenommen, die Lösung mit alkoholischer Salzsäure versetzt und der reichlich entstandene Niederschlag des in Alkohol schwer löslichen salzsauren Salzes von den gefärbten Mutterlaugen abfiltrirt. Das trockene salzsaure Salz wird mit wässrigem Ammoniak übergossen, wodurch die Base schon in der Kälte in Freiheit gesetzt wird. Durch Aufnehmen mit kaltem Alkohol und vorsichtiges Ausfällen mit Wasser wird dieselbe in schönen, goldglänzenden Blättchen erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 40 pCt. der theoretischen.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_9.NH_2$
C	87.15	—	87.05 pCt.
H	5.81	—	5.70 »
N	—	7.58	7.25 »

Die Verbindung ist nicht sehr luftbeständig; nach kurzer Zeit verlieren die Blättchen selbst beim Stehen im Exsiccator ihren Glanz und färben sich dunkel, wodurch sich die Verbindung auch von dem viel beständigeren Anthramin unterscheidet. Einen scharfen Schmelz-

[1]) Diese Berichte XV, 226.
[2]) Diese Berichte XV, 223.

punkt zeigt die Base nicht, da sie sich schon unterhalb desselben gegen 115° theilweise zersetzt.

In kochendem Wasser ist die Base nur spurenweise, dagegen sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich.

Von Wichtigkeit schien es, das Verhalten der neuen Verbindung bei der Oxydation festzustellen.

Anthramin (in Form seiner Acetylverbindung) wird dabei ganz wie die entsprechende Hydroxylverbindung, das Anthrol, in das zugehörige Anthrachinonderivat — Amido- resp. Oxyanthrachinon — übergeführt. Das neue Mesoanthramin dagegen muss seiner Constitution nach offenbar Anthrachinon liefern. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung.

Die Oxydation der neuen Base mit Chromsäure in Eisessiglösung führte glatt zu Anthrachinon.

Salzsaures Mesoanthramin, $C_{14}H_9NH_2.HCl$.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung der Base alkoholische Salzsäure, so verschwindet die Fluorescenz der Lösung und es scheidet sich das Salz in feinen, farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_9NH_2HCl$
Cl	15.9	15.47 pCt.

Auch diese Verbindung ist nicht besonders luftbeständig. Durch kaltes Wasser wird sie sogleich in Salzsäure und die freie Base zerlegt. In kochender Salzsäure (25proc.) ist das Salz nur sehr wenig löslich. Aus absolutem Alkohol, in dem es schwer löslich, lässt es sich unverändert umkrystallisiren.

Die alkoholische Lösung des salzsauren Mesoanthramins zeigt mit Diazobenzolsulfosäure zusammengebracht eine schöne Farbenreaction, die auch zur Erkennung des Salzes dienen kann. Die alkoholische Lösung färbt sich sofort in der Kälte prachtvoll fuchsinroth und scheidet alsbald einen rothen Niederschlag ab, der wahrscheinlich ein Azofarbstoff ist. In trockenem Zustande stellt derselbe ein rothes Pulver mit grünem Glanz dar.

In Wasser und Alkohol ist der Farbstoff unlöslich, dagegen löst er sich mit grüngelber Farbe in der Kälte in verdünntem Ammoniak.

Acetylmesoanthramin, $C_{14}H_9NHC_2H_3O$.

In wenig kaltem Essigsäureanhydrid löst sich Mesoanthramin vollkommen auf. Nach kurzer Zeit erstarrt unter Wärmeentwicklung die Lösung zu einem dicken Krystallbrei. Nach Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit Wasser wurde das Reactionsproduct aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet farblose,

bei 273—274° schmelzende Nadeln. In Alkohol und Benzol ist die Verbindung ziemlich schwer löslich. Ihre verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt blau.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_9NH.C_2H_3O$
N	5.82	5.96 pCt.

Das Acetylmesoanthramin ist sehr beständig. Kocht man es mit alkoholischem Kali, so entsteht eine tief gelbe Lösung, die sich beim Abkühlen aufhellt und bei genügender Concentration einen Brei von gelben Nadeln, offenbar das Kalisalz der Verbindung, abscheidet. Wasser zersetzt das Letztere sogleich wieder in Acetylanthramin zurück.

Erst beim Erhitzen mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr auf 150° wird aus der Acetylverbindung Mesoanthramin zurückgebildet.

Diacetylmesoanthramin, $C_{14}H_9N.(C_2H_3O)_2$.

Führt man die Acetylirung des Mesoanthramins in der Hitze aus oder kocht man die Lösung des Acetylmesoanthramins in Essigsäureanhydrid etwa 2 Stunden am Rückflusskühler, so entsteht die Diacetylverbindung. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser Wasser, ist die Verbindung leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol wird sie in farblosen, bei 159° schmelzenden Täfelchen erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_9N(C_2H_3O)_2$
C	78.31	77.98 pCt.
H	5.72	5.42 »

Kochendes alkoholisches Kali führt das Diacetylmesoanthramin in die Monoacetylverbindung zurück.

Mesoanthraminhydrür, $C_{14}H_{11}NH_2$.

Die Reduction des Mesoanthramins vollzieht sich leicht beim Kochen einer alkoholischen Lösung desselben mit Natriumamalgam. Nach beendeter Reaction fällt Wasser das Reductionsproduct in feinen Nädelchen aus. Zur Reinigung wurde die Verbindung in kaltem Alkohol gelöst und mit alkoholischer Salzsäure als schwer lösliches salzsaures Salz gefällt. Dasselbe wurde in kaltem Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkali die Base als farbloser krystallinischer Niederschlag erhalten, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol feine, farblose, bei 92° schmelzende Nädelchen bildete.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}NH_2$
C	85.99	86.15 pCt.
H	6.98	6.67 »

Das Mesoanthraminhydrür ist spielend löslich in absolutem Alkohol, Aether und Benzol. Seine alkoholische Lösung fluorescirt nicht.

Salzsaures Mesoanthraminhydrür, $C_{14}H_{11}NH_2 . HCl$, scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zu der alkoholischen Lösung des Mesoanthraminhydrürs in weissen Nadeln ab.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}NH_2 . HCl$
Cl	15.27	15.34 pCt.

In kaltem Wasser ist das Salz ohne Zersetzung leicht löslich und unterscheidet sich auch hierdurch von dem Salz des weniger basischen Mesoanthramins.

Es war nun von Interesse, das Verhalten des Mesoanthraminhydrürs mit demjenigen des Hydroanthranols, $C_6H_4 \begin{cases} CH(OH) \\ CH_2 \end{cases} C_6H_4$, von v. Perger[1]) zu vergleichen. Beim Kochen seiner Lösungen, besonders der alkoholischen, verhält es sich darin im höchsten Grade charakteristisch, dass es sich, wie bereits v. Perger gezeigt hat, glatt in Wasser und Anthracen zerlegt.

$$C_{14}H_{11}OH = C_{14}H_{10} + H_2O.$$

Diese Reaction thut auf's schlagendste den Charakter der Mittelkohlenstoffatome des Anthracens als Orthosubstituenten eines Benzolkernes dar.

Da dem Mesoanthraminhydrür die dem Dihydroanthranol ganz analoge Constitution, $C_6H_4 \begin{cases} CH . (NH_2) \\ CH_2 \end{cases} C_6H_4$, zukommt, so sollte es sich hiernach leicht in Ammoniak und Anthracen spalten lassen. Der Versuch bestätigte diese Schlussfolgerung. Bei anhaltendem Kochen zersetzt sich die wässrige Lösung des salzsauren Mesoanthraminhydrürs, namentlich leicht bei Zusatz überschüssiger Salzsäure, quantitativ nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{11}NH_2 = C_{14}H_{10} + NH_3.$$

Berlin. Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. N. F. 28, 137.

401. Carl Bach: Ueber Benzyloxanthranol.

(Eingegangen am 4. August.)

In Fortsetzung meiner Untersuchung über das Benzyloxanthranol [1]) habe ich noch eine Anzahl Derivate desselben erhalten, welche nun ein gutes Bild von den Umformungen dieser Verbindung geben und mit den von Liebermann und dessen Schülern an den Alkyloxanthranolen erhaltenen Resultaten in allen Punkten übereinstimmen. Namentlich ist es mir gelungen, die noch fehlenden Reductionsstufen des Benzyloxanthranols, sowie einige interessante Umsetzungen des Brombenzylenanthrons [2]) zu erhalten.

Als weiterer Beweis für die Anwesenheit der Hydroxylgruppe im Benzyloxanthranol wurde das Chlorid darzustellen versucht.

Benzyloxanthranolchlorid, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH_2.C_6H_5)(Cl)\\ CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$, wird erhalten, wenn man die berechnete Menge Phosphorpentachlorid [3]) auf trockenes, gepulvertes Benzyloxanthranol im Kölbchen einwirken lässt. Das gebildete braune Oel wird mit der 4—6fachen Menge Petroleumäther verdünnt und vom überschüssigen Phosphorpentachlorid abfiltrirt. Beim Verdunsten des Petroleumäthers bleiben gelbliche Krystalle zurück, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Petroleumäther farblose Blättchen bilden, deren Schmelzpunkt unscharf zwischen 95° und 102° liegt. Dieselben müssen vor Luftfeuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden, da sie sich mit Wasser unter Salzsäureabspaltung leicht zersetzen. Die Lösung in Benzol zeigt schöne blaue Fluorescenz; in concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit rother Farbe.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{15}OCl$
Cl	11.25	11.14 pCt.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1567.

[2]) So nenne ich jetzt der Kürze wegen die früher von mir als Monobromdehydrobenzyloxanthranol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_5)(Br)\\ CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ bezeichnete Verbindung, indem ich mich des von Liebermann und Lindemann (diese Berichte XIII, 1584) für die Gruppe $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\\ CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ vorgeschlagenen abgekürzten Ausdruckes »Anthron« bediene.

[3]) Diese Berichte XIV, 455; Ann. Chem. Pharm. 212, 85.

Benzyldihydroanthranol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\ CH\\ CH(OH)\end{matrix}>C_6H_4$. Das Dihydroanthranol ist bisher nur in wenigen Beispielen bekannt, dessen wichtigstes das von v. Perger[1]) vom Anthrachinon aus erhaltene Dihydroanthranol ist, welches aus Anthrachinon mittelst Zinkstaub und Ammoniak dargestellt wird. Das Benzyldihydroanthranol entsteht bei der Reduction des Benzyloxanthranols mit Zinkstaub und Ammoniak sowie beim Kochen der alkoholischen Lösung mit der berechneten Menge Natriumamalgam. Aus der letzteren dunkelorange gefärbten alkoholisch. alkalischen Lösung erhält man die neue Verbindung durch Wasserzusatz als gelbe, klebrige Masse, die nach dem Trocknen in Benzol gelöst durch Ligroïn in gelblichen Nädelchen gefällt wird. Dieselben oxydiren sich an der Luft leicht theilweise zu Anthrachinon, von dem man daher auch kleine Mengen in dem Reactionsproduct findet, aber durch Krystallisation leicht entfernen kann. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Benzyldihydroanthranol mit gelber Farbe, die bald ins Grüne umschlägt. Ein scharfer Schmelzpunkt konnte nicht erhalten werden, da die Zersetzung der Substanz zwischen 130—140° beginnt.

	Gefunden		Ber. für $C_{21}H_{18}O$
C	87.30	87.51	88.11 pCt.
H	5.68	6.31	6.29 »

Die interessanteste Eigenschaft das v. Perger'schen Dihydroanthranols ist seine leichte Zersetzung in Anthracen und Wasser durch Kochen z. B. der alkoholischen Lösung. In gleicher Weise zerlegt sich das Benzyldihydroanthranol beim Kochen mit verdünntem Eisessig fast quantitativ nach der Gleichung

$$C_{21}H_{18}O = C_{21}H_{16} + H_2O$$

in Benzylanthracen und Wasser. Da der Luftzutritt nicht ausgeschlossen war, so bildeten sich kleine Mengen von Anthrachinon.

Aus der Stellung, welche das Brom im Brombenzylenanthron $C_6H_4<\begin{matrix}CBr.C_6H_5\\ \|\\ C\\ CO\end{matrix}>C_6H_4$ einnimmt, muss man auf eine leichte Beweglichkeit desselben schliessen. Die Bestätigung hierfür und die grosse Reactionsfähigkeit der Verbindung zeigen die folgenden Versuche, bei denen das Brom durch Wasserstoff, Aethoxyl und Amid ersetzt worden ist.

[1]) Journ. für prakt. Chem. N. F. 23, 137

Benzylanthranol, $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(CH_2.C_6H_5)\\ |\\ C(OH)\end{matrix}\rangle C_6H_4$, wird erhalten, indem man die berechnete Menge von Natriumamalgam auf das in Alkohol gelöste Brombenzylenanthron in der Kälte einwirken lässt. Bei der Wasserstoffentwicklung färbt sich die gelbe Lösung orange, welche Farbenreaction den Anthranolen eigen ist. Aus der alkalischen Lösung erhält man durch Zusatz von Wasser und einigen Tropfen Salzsäure das Benzylanthranol in gelblichen Flocken, welche, nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt, gelbe Nadeln vom Schmp. 183° bis 184° bilden. In Alkohol, Aether, Eisessig sind dieselben leicht löslich, in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{16}O$
C	88.10	88.74 pCt.
H	5.61	5.63 »

Durch Stehen an der Luft geht das Benzylanthranol in Benzyloxanthranol über.

Aethoxybenzylenanthron, $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(C_6H_5).O.C_2H_5\\ \|\\ C\\ CO\end{matrix}\rangle C_6H_4$, erhält man, wenn man in Alkohol gelöstes Brombenzylenanthron mit der berechneten Menge von frisch bereitetem Natriumalkoholat im Kölbchen mit aufsteigendem Kühler erwärmt. Nach Abscheidung des Bromnatriums wird die rothe Lösung in kaltes Wasser gegossen, wobei sich die neue Verbindung am besten nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure als gelbes krystallinisches Pulver abscheidet. Dasselbe löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig und bildet aus absolutem Alkohol umkrystallisirt gelbe Blättchen, welche bei 171—173° unter Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{18}O_2$
C	83.97	84.66 pCt.
H	5.60	5.53 »

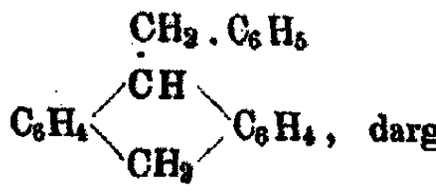
In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit der blutrothen Farbe der alkalischen Lösung des Oxanthranols.

Amidobenzylenanthron, $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(C_6H_5).NH_2\\ \|\\ C\\ CO\end{matrix}\rangle C_6H_4$, wird erhalten, wenn man in Benzol gelöstes Brombenzylenanthron mit trockenem

Ammoniakgas sättigt; hierbei scheidet sich ein orangebraunes Oel ab, welches unter Alkohol fest wird. Von dem bei der Reaction gebildeten Bromammonium wird die Masse durch Behandeln mit Wasser getrennt. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroleumäther erhält man das Amin als orangefarbene amorphe Flocken, die bei 150—152° schmelzen und in concentrirter Schwefelsäure sich mit hellviolettrother Farbe lösen.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{21}H_{15}ON$
C	84.47	—	—	84.85 pCt.
H	5.31	—	—	5.05 »
N	—	4.10	4.75	4.71 »

Als weitest gehende Reductionsstufe des Benzyloxanthranols wurde schliesslich noch das Benzylanthracendihydrür,



$C_6H_4 \langle CH(CH_2 . C_6H_5) \rangle C_6H_4$, dargestellt. Man erhält dasselbe, wenn man Benzylanthracen in Alkohol gelöst mit der berechneten Menge Natriumamalgam im Kölbchen mit Kühler längere Zeit erhitzt. Auch bei weiter gehender Reduction des Benzyloxanthranols mit starker Jodwasserstoffsäure und Phosphor im zugeschmolzenen Rohr wird das Dihydrür erhalten. Aus absolutem Alkohol krystallisirt der Körper in hübschen, prismatischen Nadeln, die sich in concentrirter Schwefelsäure erst beim Erwärmen mit dunkelgrüner Farbe lösen. Schmelzpunkt 110—111°.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{18}$
C	93.20	93.33 pCt.
H	6.91	6.66 »

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

402. S. Piotrowski: Ueber die Addition von Chlor und von Halogenwasserstoffsäuren an Oel- und Elaïdinsäure.

(Eingegangen am 4. August.)

Von den Halogenadditionsproducten der Oel- und Elaïdinsäure sind bisher nur diejenigen, welche bei der Einwirkung von Brom entstehen, dargestellt worden. Ich habe daher, da die Oelsäure durch die stereochemischen Theorien gegenwärtig wieder an Interesse gewonnen hat, auf Anregung des Hrn. Prof. Liebermann die Chlor-, Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoff-Additionsproducte zu untersuchen begonnen. Hierbei war es namentlich von Wichtigkeit zu entscheiden, ob die gleich zusammengesetzten Additionsproducte der Oel- und der Elaïdinsäure mit einander identisch oder isomer sind.

Dichlorstearinsäure, $C_{17}H_{33}Cl_2CO_2H$. In eine Lösung der Elaïdinsäure in Chloroform wurde soviel trockenes Chlor eingeleitet, als zwei Atomen Chlor entsprach. Dabei schied sich alsbald am Boden des Gefässes eine ölige Flüssigkeit aus, welche in einer Kältemischung erstarrte. Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Product ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{34}O_2Cl_2$
C	59.92	60.23 pCt.
H	10.06	9.94 »
Cl	19.07	19.88 »

Die Dichlorstearinsäure ist in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser sehr leicht löslich; aus Alkohol krystallisirt sie in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 32°. Von ihren Salzen wurden das Calcium- und Baryumsalz dargestellt.

Dichlorstearinsaurer Kalk, $(C_{17}H_{33}Cl_2CO_2)Ca$, wurde aus der Lösung der Dichlorstearinsäure in verdünntem Ammoniak durch Chlorcalcium als körniger Niederschlag gefällt. Seine hervorragendste Eigenschaft ist, dass er in kaltem Alkohol unlöslich, dagegen in kaltem Aether löslich ist und daher durch Zusatz von Alkohol aus der ätherischen Lösung gefällt werden kann.

Aus heissem absoluten Alkohol krystallisirt das Calciumsalz in Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{36}H_{66}O_4Cl_4Ca$
Ca	5.36	5.39 pCt.

Das Baryumsalz wurde in gleicher Weise erhalten und zeigte ähnliche Eigenschaften wie das Calciumsalz.

Dichlorstearinsäuremethylester, $C_{17}H_{33}Cl_2CO_2 . CH_3$, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure erhalten, scheidet sich anfangs ölig aus, wurde aber in einer Kältemischung fest und krystallisirt in Nädelchen.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{36}O_2Cl_2$
C	62.12	62.13 pCt.
H	10.00	9.81 »
Cl	18.9	19.34 »

In analoger Weise wie aus der Elaïdinsäure wurde auch aus der Oelsäure ein Chloradditionsproduct erhalten. Dasselbe ist indessen, da es nicht zum Erstarren zu bringen war, bisher nicht analysirt worden.

Monochlorstearinsäure, $C_{17}H_{34}ClCO_2H$, lässt sich sowohl aus der Elaïdinsäure, als auch aus der Oelsäure darstellen. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung der betreffenden Säure in der vierfachen Gewichtsmenge Eisessig bei 0° mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und 3 bis 4 Tage sich selbst überlassen. Bei Zusatz von viel Wasser fiel dann ein Oel aus, das in einer Kältemischung erstarrte. Aus heissem Alkohol krystallisirte nur ein Theil des Productes in feinen Nadeln; die Hauptmenge schied sich ölig aus und erstarrte bald zu einer festen Masse. Die so aus Oelsäure erhaltene Monochlorstearinsäure glich der aus der Elaïdinsäure dargestellten vollständig. Beide Producte schmelzen bei 38°, sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser in Wasser leicht löslich.

	Gefunden bei der Monochlorstearinsäure		Berechnet
	I. Aus der Oelsäure	II. Aus der Elaïdinsäure	für $C_{18}H_{35}.ClO_2$
C	67.59	67.56	67.82 pCt.
H	11.00	11.03	10.99 »
Cl	10.75	10.68	11.15 »

Auch an den Salzen der nach den beiden Verfahren dargestellten Säuren konnten Verschiedenheiten nicht nachgewiesen werden.

Das Baryumsalz, durch Zusatz von Baryumchlorid zu der ammoniakalischen Lösung der Säure erhalten, ist in Aether löslich und wird aus dieser Lösung durch kalten absoluten Alkohol ausgefällt. Das Calciumsalz verhält sich ebenso.

Um zu prüfen, ob die Oelsäure bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure etwa zunächst in Elaïdinsäure übergehe, ähnlich wie bei der Einwirkung von salpetriger Säure, wurde sowohl direct in Oelsäure als auch in dessen eisessigsaure Lösung Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Es entstand jedoch keine Elaïdinsäure, die Oelsäure blieb unverändert.

Monobromstearinsäure, $C_{17}H_{34}BrCO_2H$, wurde analog der Monochlorstearinsäure sowohl aus Oel- wie aus Elaïdinsäure dargestellt. Auch hier erscheinen die Additionsproducte beider Säuren identisch. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 41°. Ihre Löslichkeit gleicht sehr der des Monochlorderivates.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{35}BrO_2$
C	59.16	59.50 pCt.
H	10.02	9.64 »
Br	22.53	22.99 »

Die Untersuchung wird fortgesetzt [1]).

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

403. E. Mellin: Zur Kenntniss des Triphenylbenzols.

(Eingegangen am 4. August.)

Vom Triphenylbenzol sind bisher nur äusserst wenige Verbindungen, nämlich ein Monobrom-, ein Trinitro- und ein Perchlorsubstitutionsproduct bekannt. Ich habe mich daher mit der weiteren Untersuchung des Triphenylbenzols beschäftigt, das ich mir in grösseren Mengen nach dem Verfahren von C. Engler und E. Berthold [2]) darstellte.

Oxydation des Triphenylbenzols. Dieselbe kann zur Entscheidung der Frage benutzt werden, ob zuerst der die 3 Phenyle tragende Benzolkern oder diese letzteren angegriffen werden. Im ersteren Falle musste man die Entstehung von Benzoësäure, im letzteren von Trimesinsäure erwarten..

Verschiedene Oxydationsmittel wurden erfolglos zur Anwendung gebracht.

Concentrirte Salpetersäure ergab nur Nitroverbindungen, verdünnte liess den Kohlenwasserstoff unverändert. Gleich erfolglos war mehrtägiges Kochen mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure, die das Triphenylbenzol unangegriffen lassen.

---

[1]) Eine analoge Versuchsreihe habe ich von Hrn. stud. Elfeldt mit den Isomeren: Eruka- und Brassidinsäure in Angriff nehmen lassen. Auch hier waren, wie zu erwarten, die beiden Dichloride — Brassidinsäuredichlorid und Erukasäuredichlorid, $C_{22}H_{42}Cl_2O_2$ — verschieden, dagegen die beiden Salzsäureadditionsproducte — Monochlorbehensäuren, $C_{22}H_{43}ClO_2$ — welche sich übrigens erst beim Erwärmen der bei 0° mit Salzsäuregas gesättigten Lösungen der Eruka- bezw. Brassidinsäure in Eisessig auf 150° bilden, identisch. Diese Monochlorbehensäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 38°. Hr. Elfeldt wird seine Resultate später ausführlicher mittheilen. Liebermann.

[2]) Diese Berichte VII, 1123.

Chromsäure in Eisessig führte endlich zum Ziel. Nach etwa halbstündigem Erwärmen auf 70° war der Kohlenwasserstoff vollständig zerstört. Die gebildete Säure ist Benzoësäure, die in guter Ausbeute — aus 1 g Triphenylbenzol wurden etwa 0.6 g Benzoësäure erhalten — entsteht.

Es wird also bei der Oxydation der mittlere Benzolkern zerstört.

Auch die Reduction des Triphenylbenzols ist von Interesse. Dasselbe nimmt eine grosse Anzahl Wasserstoffmoleküle auf.

Dodekahydrotriphenylbenzol, $C_{24}H_{30}$, entstand bei 16 stündigem Erhitzen von Triphenylbenzol mit rothem Phosphor und Jodwasserstoff auf 270—280°. Es ist ein zähes, schwach aromatisch riechendes Oel, welches nach langer Zeit zu einem bei Sommertemperatur wieder schmelzenden Krystallbrei erstarrt. Durch den Eintritt der Wasserstoffmoleküle nimmt das Triphenylbenzol einen sehr indifferenten Charakter an.

Concentrirte Salpetersäure greift das Dodekahydrotriphenylbenzol in der Kälte nicht an, erst beim Erwärmen bilden sich Nitroverbindungen. Rauchende Schwefelsäure ist in der Kälte ebenfalls unwirksam, in der Wärme entstehen Sulfosäuren unter Entwicklung schwefliger Säure. Chromsäure in Eisessig oxydirt erst beim Kochen unter Bildung von Benzoësäure.

Die Analysen zweier verschiedener Darstellungen gaben übereinstimmende Resultate:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{24}H_{30}$
C	90.53	90.60	90.57 pCt.
H	9.46	10.02	9.43 »

Eikosihydrotriphenylbenzol, $C_{24}H_{38}$. Dasselbe wurde erhalten, als die Reduction unter denselben Bedingungen, aber 32 statt 16 Stunden in Gang gehalten wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{38}$
C	87.60	88.34 pCt.
H	11.78	11.65 »

Es bildet ein etwas dünnflüssigeres Oel als das vorhergehende.

Ueber die Vertheilung der Wasserstoffe konnte nichts Näheres bestimmt werden.

Bei der Nitrirung des Triphenylbenzols in Eisessiglösung wurden zwei isomere Nitroverbindungen erhalten, von denen die eine (a) in Eisessig unlöslich ist und sogleich beim Abkühlen der Reactionsmasse auskrystallisirt, während die andere in Eisessig löslich ist (b).

Beim Nitriren von Triphenylbenzol in Salpetersäure ohne Eisessig, wie es von C. Engler und E. Berthold[1]) angegeben wird,

[1]) Diese Berichte VII, 1123.

konnte ich nur Gemische und kein reines Trinitrotriphenylbenzol erhalten.

a-Tetranitrotriphenylbenzol, $C_{24}H_{14}(NO_2)_4$. Dieses Nitroproduct schied sich beim Erkalten der Nitrirungsflüssigkeit in Nädelchen aus, die in allen gebräuchlicheren Lösungsmitteln nur spurenweise löslich sind. In kochendem Eisessig und Amylalkohol lösen sie sich in geringer Menge. Aus Nitrobenzol, Anilin und Benzoësäureäthylester krystallisirt das a-Tetranitrotriphenylbenzol in hellgelben Nadeln, die über 370° schmelzen.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{24}H_{14}(NO_2)_4$
C	59.40	—	—	59.25 pCt.
H	3.30	—	—	2.88 »
N	—	11.62	11.51	11.52 »

a-Tetramidotriphenylbenzol, $C_{24}H_{14}(NH_2)_4$. Durch Reduction des vorigen Körpers mit Zinn und Salzsäure unter Eisessigzusatz entsteht das Zinndoppelsalz, aus dem durch Natronlauge die Base abgeschieden wurde. Diese lässt sich mit Aether aus der alkalischen Reactionsmasse ausschütteln. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet sie kleine weisse Nädelchen, die bei 137—138° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{14}(NH_2)_4$
C	78.44	78.67 pCt.
H	6.30	6.01 »
N	14.96	15.32 »

a-Octacetyltetramidotriphenylbenzol, $C_{24}H_{14}[N(C_2H_3O)_2]_4$, erhielt ich durch 6 stündiges Kochen von a-Tetramidotriphenylbenzol mit Natriumacetat und Eisessig. Es krystallisirt in mikroskopischen weissen Nädelchen, die bei 156—158° schmelzen.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{40}H_{38}N_4O_8$
C	68.56	—	68.37 pCt.
H	6.01	—	5.41 »
N	—	8.26	7.97 »

b-Tetranitrotriphenylbenzol, $C_{24}H_{14}(NO_2)_4$, fand sich in der von a-Tetranitrotriphenylbenzol abfiltrirten Nitrirungsflüssigkeit vor, aus der es durch Zusatz von Wasser in hellgelben Flocken ausfällt. Aus Alkohol umkrystallisirt wurde es in kleinen hübschen Nädelchen erhalten, die unter Zersetzung bei 108° schmelzen. Es ist löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{24}H_{14}(NO_2)_4$
C	59.29	—	59.25 pCt.
H	3.25	—	2.88 »
N	—	11.49	11.52 »

Durch Reduction des b-Nitroproductes in derselben Weise wie oben, entstand das b-Tetramidotriphenylbenzol, $C_{24}H_{14}(NH_2)_4$, welches im Wesentlichen dieselben Eigenschaften besitzt wie das a-Tetramidotriphenylbenzol. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in gelblichen Nadeln, die an der Luft rasch dunkler werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 96—98° unter Zersetzung.

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Ber. für $C_{24}H_{14}(NH_2)_4$
C	77.45	—	78.30	—	78.67 pCt.
H	6.17	—	6.36	—	6.01 »
N	—	14.82	—	15.52	15.32 »

b-Octacetyltetramidotriphenylbenzol, $C_{24}H_{14}[N(C_2H_3O)_2]_4$, kann in gleicher Weise wie das beschriebene a-Octacetylderivat durch 6 stündiges Kochen der Base mit Natriumacetat und Eisessig erhalten werden. Aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt, bildet es körnige Kryställchen, die bei 142—143° schmelzen. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{14}(NC_4H_6O_2)_4$
N	8.51	7.97 pCt.

Ferner wurde die Sulfosäure des Triphenylbenzols dargestellt. Diese entsteht durch Eintragen von Triphenylbenzol in rauchende Schwefelsäure bei 100°. Ihr Baryumsalz krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in kleinen weissen Täfelchen. Bei 130° getrocknet ergab es:

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{16}(SO_3)_2Ba$
Ba	22.76	22.79 pCt.

Berlin. Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

---

404. Richard Herz: Ueber Triphenylaminderivate.

(Eingegangen am 4. August.)

Die seinerzeit von Heydrich[1]) im diesseitigen Laboratorium begonnene Untersuchung über das bisher noch wenig bekannte Triphenylamin habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann etwas weiter fortgesetzt. Wegen des eigenthümlichen Zusammenhangs, welcher nach der Arbeit von Heydrich[2]) zwischen den Amidoderivaten des Triphenylamins und den Saffraninen zu bestehen schien,

[1]) Diese Berichte XVIII, 2156; XIX, 758.
[2]) Diese Berichte XIX, 760.

habe ich mir zunächst die Untersuchung der Nitroderivate zur Aufgabe gemacht. Neben dem bereits von Heydrich beschriebenen Trinitrotriphenylamin habe ich durch Modificirung der Nitrirung noch zwei weitere Nitrirungsstufen erhalten. Da es nicht ganz leicht ist, bei der Darstellung dieselben einzeln zu erhalten, so will ich die Einzelheiten etwas eingehender beschreiben.

Mononitrotriphenylamin, $N(C_6H_5)_2 . C_6H_4NO_2$.

Je 2 g fein gepulvertes Triphenylamin werden in einem Kölbchen mit etwa 24 g Eisessig übergossen und hierzu unter fortwährendem Umschütteln ganz allmählich 4 g eines Gemisches, bestehend aus 6 Gewichtstheilen abgerauchter Salpetersäure (spec. Gew. 1.49) und 10 Gewichtstheilen Eisessig zufliessen gelassen. Hierauf wird im Wasserbade bei 45—50° das noch ungelöste Triphenylamin in Lösung gebracht, wobei die anfänglich grün gefärbte Flüssigkeit bald intensiv dunkelbraun wird. Nach einstündigem ruhigen Stehen fällt auf Zusatz von wenig Wasser ein orangegelb gefärbter Körper aus, aus dem nach einmaligem Umkrystallisiren aus 50—60 procentiger Essigsäure die Verbindung in Form hübscher, gelber, goldglänzender Blättchen erhalten wird. Die zur Analyse nochmals umkrystallisirte Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 139—140°.

Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	74.48	74.55	—	pCt.
H	4.83	5.57	—	»
N	9.67	—	9.99	»

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Eisessig, Aether und in der Wärme in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in kaltem verdünnten Alkohol, unlöslich in Wasser. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit prächtig tief dunkelblauer Farbe.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, die schnell und glatt verläuft, scheidet sich ein in grauweissen zusammengeballten Nadeln krystallisirendes Zinndoppelsalz ab. Aus ihm gewinnt man in gewöhnlicher Weise

salzsaures Monoamidotriphenylamin, $N(C_6H_5)_2 . C_6H_4NH_2 HCl$, als schöne, farblose, silberglänzende, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln.

Ber. für $C_{18}H_{17}N_2Cl$		Gefunden
Cl	12.00	12.42 pCt.

Die freie Base wird aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Alkali als krystallinische, weisse Flocken gefällt, die sich schnell mit rothvioletter Farbe oxydiren.

Acetylmonoamidotriphenylamin, $N(C_6H_5)_2 . C_6H_4NHCOCH_3$.

Aus dem salzsauren Salz durch wenige Minuten langes Kochen mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten; krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in langen, flachen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 197°.

Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O$		Gefunden
C	79.46	79.00 pCt.
H	5.96	6.09 »

Dinitrotriphenylamin, $N . C_6H_5 . (C_6H_4NO_2)_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man ähnlich, wie bei der Mononitroverbindung angegeben. Zur Lösung von je 2 g Triphenylamin verwendet man hier etwa 35 g Eisessig und zum Nitriren 4 g eines aus gleichen Theilen abgerauchter Salpetersäure (spec. Gew. 1.49) und Eisessig bestehenden Gemisches. Die Temperatur des Wasserbades steigert man auf 55—60° und lässt, nachdem alles Triphenylamin gelöst, zwei Stunden im Wasserbade bei 27—28° ruhig stehen. Auf Zusatz von wenig Wasser fällt ein braungelbes, krystallinisches Pulver, aus welchem durch zweimaliges Umkrystallisiren aus etwa 80 procentiger Essigsäure die Verbindung als feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 206—207° erhalten wird.

Dieselben sind leicht löslich in Benzol, siedendem Eisessig, schwer in Aether und heissem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit schöner blauvioletter Farbe.

Ber. für $C_{18}H_{14}N_3O_4$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	64.48	64.88	—	pCt.
H	3.88	4.64	—	»
N	12.53	—	12.52	»

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, die schwierig und unter Anwendung eines grossen Ueberschusses von Zinn verläuft, scheidet sich das Zinndoppelsalz in grauweissen, zusammenklebenden Flocken ab. Dasselbe liefert nach Entfernen des Zinns in Wasser leicht lösliche, farblose, silberglänzende, an der Luft schwach röthlich werdende Blättchen von

salzsaurem Diamidotriphenylamin, $NC_6H_5(C_6H_4NH_2HCl)_2$.

Ber. für $C_{18}H_{19}N_3Cl_2$		Gefunden
C	20.40	20.27 pCt.

Das freie Diamidotriphenylamin, $N(C_6H_5)(C_6H_4NH_2)_2$, wird aus der Lösung des salzsauren Salzes durch kohlensaures Alkali in

Form spitzer, farbloser Nadeln gefällt, die aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt, unter Zersetzung bei 187° schmelzen.

Diacetyldiamidotriphenylamin, $NC_6H_5(C_6H_4NHCOCH_3)_2$, analog der Monoacetylverbindung erhalten, krystallisirt aus ca. 80 procentiger Essigsäure in farblosen Täfelchen, die unter Zersetzung bei 268—269° schmelzen.

	Ber. für $C_{22}H_{21}N_3O_2$	Gefunden
C	73.26	72.95 pCt.
H	5.86	6.21 »

Das von Heydrich[1]) bereits dargestellte

Trinitrotriphenylamin, $N(C_6H_4NO_2)_3$,

erhält man am besten und sofort schön krystallisirt, wenn man abgerauchte Salpetersäure (spec. Gew. 1.49) verwendet, im übrigen die bei der Dinitroverbindung angegebenen Reactionsbedingungen einhält, nur beim Lösen des Triphenylamins die Temperatur allmählich von 50° bis zum Siedepunkte des Wasserbades steigert. Die Verbindung fällt dann in schön ausgebildeten, broncegelben Nadeln vom metallischem Glanze fast quantitativ aus. Nach einmaligem Auskochen mit Eisessig, in dem sie fast unlöslich sind, zeigen sie den von Heydrich angegebenen Schmelzpunkt 280°.

Die von Heydrich[2]) angegebene Saffraninreaction, erhalten durch Oxydation des in siedendem Eisessig gelösten salzsauren Triamidotriphenylamins mittelst Chloranil, konnte ich trotz mehrfacher Modificirung nicht wieder finden, dieselbe hängt vielleicht von einem, mir unbekannt gebliebenen Kunstgriff ab oder rührt vielleicht von kleinen Mengen von Nebenproducten her. Ich erhielt sowohl aus dem Tri-, als auch aus dem Mono- und Diamidotriphenylamin, wie auch die Oxydation geleitet wurde, stets nur schöne, tiefblaue, bis violette indulinartige Farbenreactionen. Dagegen gelang es mir, eine schöne saffraninartige Farbenreaction zu erhalten, wenn ich wie folgt verfuhr.

Circa 0.0005 g salzsaures Triamidotriphenylamin werden in 5 ccm concentrirter Schwefelsäure, die mit einer Spur rauchender Salpetersäure versetzt ist, gelöst. Die anfänglich schöne, tiefdunkelgrüne Lösung wird beim Erwärmen schön dunkelblau. Durch tropfenweisen Wasserzusatz zu der erkalteten Lösung und fortwährendes Abkühlen geht dieses Blau, unter prächtiger rother Fluorescenz, allmählich über violett in ein schönes Fuchsinroth über. Die angegebenen Bedingungen müssen genau eingehalten werden, um diese Farbenreaction zu erhalten.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2158.
[2]) Diese Berichte XIX, 760.

Diphenylaminbipikrylchlorid, $NH(C_6H_5)_2 + 2\,C_6H_2(NO_2)_3Cl$.

Da bekanntlich Pikrylchlorid leicht sein Chloratom austauscht, wurden, in der Hoffnung aus demselben und Diphenylamin ein isomeres Trinitrotriphenylamin zu erhalten, moleculare Mengen dieser Verbindungen aufeinander einwirken gelassen. Ich erhielt einen in schönen rubinrothen Nadeln krystallisirenden Körper, der sich aber nicht als die gesuchte Verbindung, sondern durch Analyse, Synthese und Spaltung als eine lose additionelle Verbindung eines Moleküls Diphenylamin mit zwei Molekülen Pikrylchlorid erwies.

Ber. für $C_{24}H_{15}N_7O_{12}Cl_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	43.35	42.97	—	pCt.
H	2.27	2.83	—	»
Cl	10.69	—	10.95	»

Zur Darstellung dieser Verbindung werden Diphenylamin (1 Mol.) und Pikrylchlorid (2 Mol.), in Toluol gelöst, kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, das Lösungsmittel etwas eingeengt und die alsbald anschiessenden tiefrothen Nadeln aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Dieselben schmelzen unter theilweiser Zersetzung bei 65—66°, sind ausser in Wasser, in dem sie vollständig unlöslich, sehr leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Kochen mit verdünnter Kalilauge zersetzt sie in pikrinsaures Kali und Diphenylamin.

Um den Imidwasserstoff des Diphenylamins reactionsfähiger zu machen, wurde nun die Reaction so modificirt, dass auf Diphenylaminkalium $(C_6H_5)_2NK$ Pikrylchlorid einwirken gelassen wurde. Doch ging eine Reaction erst bei so hoher Temperatur vor sich, dass gleichzeitig Zerstörung des Pikrylchlorids eintrat und der Versuch nicht zu dem gewünschten Ziele führte.

Ein Versuch, aus Bromdinitrobenzol und Diphenylamin ein analoges Dinitrotriphenylamin zu erhalten, führte zu einer ähnlichen, aber viel leichter sich zersetzenden, losen additionellen Verbindung, die nicht näher untersucht wurde.

Ich versuchte nun ferner Triphenylamin zu sulfuriren, da dasselbe sich in reiner concentrirter Schwefelsäure wohl mit prächtig tiefdunkelblauer Farbe löst; es ist dies ein unterscheidendes Merkmal von Diphenylamin, dessen Lösung in salpetrigsäurefreier Schwefelsäure vollständig farblos ist. Da aber selbst Erwärmen bis zu 150° nicht zu einer Sulfosäure führt, so wurde zu diesem Zwecke rauchende Schwefelsäure verwandt. Bei dem Arbeiten mit kleinen Mengen erhielt ich nur ein Trisubstitutionsderivat, ganz analog wie beim Nitriren am leichtesten und quantitativ die Trinitroverbindung entsteht; es scheinen sich also bei allen Reactionen diejenigen Derivate vorzugsweise zu bilden, bei denen alle drei Kerne gleichmässig substituirt sind.

Triphenylamintrisulfosaures Natrium, $N(C_6H_4SO_3Na)_3$.

In einen Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure trägt man allmählich, unter Erwärmen bis auf 60° feingepulvertes Triphenylamin ein und hält, nachdem alles gelöst, noch kurze Zeit die Temperatur constant. Die tiefdunkelblaue Lösung wird in Wasser gegossen und aus ihr in bekannter Weise das Baryumsalz der Sulfosäure erhalten.

Das zur Analyse verwandte Natriumsalz, nach üblicher Methode aus dem Baryumsalz gewonnen, ist, aus siedendem ca. 95 procentigen Alkohol umkrystallisirt, ein in Wasser äusserst leicht, in heissem verdünnten Alkohol schwer, in absolutem Alkohol unlösliches, weisses krystallinisches Pulver.

Ber. für $C_{18}H_{12}NS_3O_9Na_3$		Gefunden
Na	12.52	12.41 pCt.

Diphenylnaphtylamin, $N(C_6H_5)_2C_{10}H_7$.

Um eine homologe tertiäre rein aromatische Base zu erhalten, liess ich zur Darstellung dieser Verbindung α-Bromnaphtalin auf Diphenylaminkalium einwirken.

20 g Diphenylamin werden in einem Kölbchen mit aufgesetztem Kühlrohr in circa 15 ccm Anilin gelöst und auf dem Sandbade zum Sieden gebracht. In die kochende Lösung werden sehr allmählich 3 bis 3.5 g Kalium eingetragen, die sich unter Wasserstoffentwicklung lösen, hierauf zu der braun-schwarz gewordenen Masse 20 g α-Bromnaphtalin allmählich zufliessen gelassen; dieselbe schäumt stark auf und reichliche Mengen Bromkalium scheiden sich ab. Zur Vollendung der Reaction kocht man noch ca. 1/4 Stunde, giesst dann die schwarze, bald erstarrende Masse in ein Destillirkölbchen, den Rest spült man mit Benzol nach und fractionirt, und zwar, nachdem alles Anilin übergegangen, unter einem verminderten Druck von 80—85 mm. Bei diesem geht bei 230—260° zuerst noch ziemlich viel unverändertes Diphenylamin über, wonach sich das Thermometer bei 335—340° constant einstellt. Der bei dieser Temperatur übergehende Antheil bildet ein grünbraunes fluorescirendes Harz, das auch in der Kältemischung nicht fest wird. Es wird mit siedendem Aceton, in dem es sich spielend löst, aufgenommen und mit verdünntem Alkohol versetzt. Beim längeren Stehen fallen grauweisse Krystalle aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus kochendem, verdünntem Alkohol die Verbindung als schöne, farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 142° liefern.

Dieselben sind sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und in der Wärme in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, so gut wie nicht löslich in kaltem verdünnten Alkohol, unlöslich in Wasser.

Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit hellgrüner Farbe, beim Erwärmen bildet sich sofort eine Sulfosäure, ein charakteristischer Unterschied von Triphenylamin.

	Ber. für $C_{22}H_{17}N$	Gefunden
C	89.49	89.28 pCt.
H	5.76	6.09 »

Ich habe vergeblich versucht, diese Reaction auf das analoge β-Dinaphtylamin zu übertragen, indem ich sowohl Brombenzol, als α-Bromnaphtalin auf dasselbe einwirken liess. Die Ursache der Misserfolge ist wahrscheinlich in der zu schwachen Einwirkung des Kaliums auf Dinaphtylamin und in der zu hohen Temperatur des Reactionsprocesses zu suchen.

Berlin. Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

---

405. E. Loewe: Zur Constitution des Dinitro-β-Naphtols.

(Eingegangen am 4. August.)

Bei der technischen Bedeutung, welche das Martiusgelb gefunden hat, schien es von Interesse, dessen einziges Isomeres, das von Wallach und Wichelhaus (diese Berichte III, 846) zuerst dargestellte Dinitro-β-naphtol näher zu untersuchen, namentlich auch in Bezug auf seine Constitution. Zwar haben bereits Graebe und Drews in ihrer Arbeit über Dinitro-β-naphtol (diese Berichte XVII, 1171) mitgetheilt, dass bei der Oxydation dieses Körpers die β-Nitrophtalsäure (1, 2, 4) entsteht, woraus hervorgeht, dass beim Nitriren des β-Naphtols in jeden der beiden Ringe des Naphtalins eine Nitrogruppe tritt und diejenige, welche sich nicht im hydroxylirten Ring befindet, die β-Stellung einnimmt. Dagegen bleibt noch die Frage offen, welche der beiden β-Stellungen dieses Kernes sie einnimmt, und ferner die nach der Stellung der Nitrogruppe im hydroxylirten Kerne. Vor der Entscheidung dieser Fragen schien es mir noch wichtig zur genaueren Charakterisirung des Dinitro-β-naphtols einige Derivate desselben darzustellen.

Als Ausgangsmaterial habe ich das Dinitro-β-naphtolkalium nach Graebe und Drews (diese Berichte XVII, 1171) in bedeutendem Maassstabe dargestellt.

Beiläufig erwähne ich das noch nicht beschriebene

Baryumsalz des Dinitro-β-naphtols, $[C_{10}H_5(NO_2)_2O]_2Ba + H_2O$, welches aus dem Kalisalz durch Fällung mit Chlorbaryum erhalten wird. Es krystallisirt in orangefarbenen Nadeln, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und dann eine ziegelrothe Farbe annehmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{10}N_4O_9Ba + H_2O$
Ba	21.85	22.06 pCt.
H_2O	2.65	2.89 »

Diamido-β-naphtolchlorhydrat, $C_{10}H_5(OH)(NH_2HCl)_2$.

Das Dinitro-β-naphtol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das gebildete Zinndoppelsalz gut abgesaugt, in der 6 bis 8fachen Menge Wasser gelöst und das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Wegen der leichten Oxydirbarkeit des Salzes wurde die Flüssigkeit im Schwefelwasserstoffstrom vom Schwefelzinn abfiltrirt und das Filtrat an der Wasserstrahlpumpe fast bis zur Trockene abdestillirt. Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure erhält man dann das salzsaure Diamido-β-naphtol in fast farblosen Nädelchen, die im trockenen Zustand ziemlich beständig sind.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5OH(NH_2HCl)_2$
Cl	28.13	28.34 pCt.
N	11.50	11.33 »

Die Base fällt auf Zusatz von Sodalösung zur concentrirten Lösung des Salzes in weissen Flocken aus, die sich an der Luft unter Dunkelfärbung sehr leicht oxydiren.

Triacetyldiamido-β-naphtol, $C_{10}H_5(NH.COCH_3)_2OCOCH_3$.

Gleiche Theile von Diamido-β-naphtol und entwässertem Natriumacetat wurden innig verrieben und mit 3 Theilen Essigsäureanhydrid zusammengebracht. Dabei findet starke Erwärmung statt und die ganze Masse wird fest. Zur Beendigung der Reaction erwärmt man auf dem Sandbade am Rückflusskühler, lässt erkalten, zersetzt das überschüssige Anhydrid mit Wasser und krystallisirt das Acetylproduct aus Eisessig um, woraus es auf Zusatz von etwas Wasser in schönen, silberglänzenden Nädelchen anschiesst.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(NHCOCH_3)_2OCOCH_3$
C	63.68	64.00 pCt.
H	5.76	5.33 »
N	9.60	9.33 »

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 203°.

Tribenzoyldiamido-β-naphtol, $C_{10}H_5(NH.C_6H_5CO)_2OC_6H_5CO$.

Eine verdünnte Lösung von Diamido-β-naphtolchlorhydrat wird nach den Angaben von Hinsberg und Udránsky mit einer Mischung von 1 Theil Benzoylchlorid und 10 Theilen 10procentiger Natronlauge allmählich versetzt, das Reactionsgemisch lebhaft geschüttelt und gleichzeitig durch einen Wasserstrahl kräftig abgekühlt. Die Reaction war nach 5 Minuten beendet und führte zu einer graubraunen Masse, die,

aus Eisessig umkrystallisirt, schöne, farblose Blättchen lieferte. Die Analyse ergab, dass eine vollständige Benzoylirung stattgefunden hatte, indem sowohl die Hydroxyl- wie die beiden Amidogruppen den Benzoylrest aufgenommen hatten.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(NH.C_6H_5CO)_2.O_1C_6H_5CO$
C	76.35	76.54 pCt.
H	5.94	5.76 »

Das Tribenzoyldiamido-β-naphtol ist schwer löslich in Alkohol und Wasser und schmilzt bei 265°.

Für die Ortsbestimmung der Nitrogruppe, welche sich in dem hydroxylirten Kern befindet, schien es zweckmässig, die Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe zu ersetzen, um zu dem Dinitro-β-naphtylamin zu gelangen. Da wiederholte Versuche, dasselbe durch directe Einwirkung von Ammoniak im Rohr auf Dinitro-β-naphtol zu erhalten, fehlschlugen, so musste zur Darstellung desselben der etwas umständliche von Graebe und Drews (diese Berichte XVII, 1171) angegebene Weg eingeschlagen werden. Das auf diese Weise dargestellte Dinitro-β-naphtylamin habe ich sehr schön rein durch Extraction mit Xylol erhalten. Wegen der ziemlich langwierigen Darstellung dieses Körpers ist wohl derselbe nicht ausführlicher untersucht worden; ich habe daher einige Derivate desselben dargestellt.

Diamido-β-naphtylaminchlorhydrat, $C_{10}H_5(NH_2)_3.2HCl$.

Die Darstellung dieser Verbindung wurde genau in derselben Weise ausgeführt, wie die des oben besprochenen Diamido-β-naphtolchlorhydrats. Ich erhielt, wenn die Lösung des Salzes möglichst rasch eingedampft wurde, ein vollkommen weiss aussehendes Salz, das aus Wasser in schönen, schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisirte. Die zur Analyse bestimmte Substanz wurde im Luftpumpenexsiccator über Natronkalk getrocknet, dabei nahm sie erst nach längerer Zeit ein constantes Gewicht an, indem sie offenbar allmählich 1 Molekül Salzsäure verlor. Die Analyse ergab dementsprechend Zahlen, die das Vorhandensein von nur 2 Molekülen Salzsäure darthun.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(NH_2)_3.2HCl$
Cl	28.31	28.45 pCt.

Die immerhin nicht häufig beobachtete Thatsache der Dissociirung veranlasste mich, auch das schwefelsaure Salz darzustellen. Dasselbe entsteht durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Diamido-β-naphtylaminchlorhydrat mit verdünnter Schwefelsäure. Das schwefelsaure Salz scheidet sich sofort als dicker, krystallinischer Brei aus und ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich.

	Gefunden	Ber. für $[C_{10}H_5(NH_2)_3]_2.(H_2SO_4)_3$
S	14.72	15.00 pCt.

Wie die Analyse ergiebt, hat sich hier das normale Salz gebildet.

Triacetyldiamido-β-naphtylamin, $C_{10}H_5(NH.COCH_3)_3$.

Da mir von einer früheren Untersuchung des *o*-Naphtylendiamins bekannt war, dass bei der Acetylirung von Orthodiaminen sehr leicht Anhydrobasen entstehen, wenn man sich eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und Eisessig bedient, so habe ich, um ein Triacetylproduct des vermutheten Amidoorthodiamins zu erhalten, nur Essigsäureanhydrid in Anwendung gebracht, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Bistrzycki und Ulffers (diese Berichte XXIII, 1876: Ueber die Darstellung von Diacylorthodiamin). 1 Theil salzsaures Diamido-β-Naphtylamin wurden mit 4 Theilen entwässertem Natriumacetat fein verrieben und zu dem Gemisch 6 Theile Essigsäureanhydrid gegeben. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat eine Reaction ein, die Masse erwärmte sich stark und wurde zur Vollendung der Reaction auf dem Sandbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct mit Wasser übergossen und die sich ausscheidende Acetylverbindung aus Eisessig umkrystallisirt. Sie krystallisirt in weissen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung nach vorhergehender Gelbfärbung scharf bei 280°.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(NH.COCH_3)_3$
C	63.96	64.21 pCt.
H	6.01	5.68 »

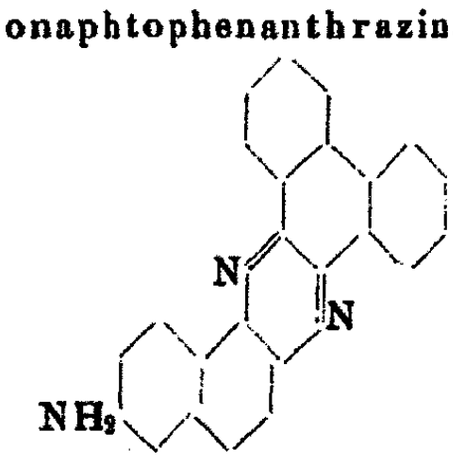
Tribenzoyldiamido-β-naphtylamin, $C_{10}H_5(NH.C_6H_5CO)_3$.

Diese Verbindung wurde in ganz analoger Weise gewonnen wie das Tribenzoyl-β-naphtol. Sie krystallisirt in schwach gelb gefärbten Nadeln, die aus Eisessig auf Zusatz von wenig Wasser anschiessen.

	Gefunden	Berechnet
C	76.00	76.48 pCt.
H	5.01	4.76 »

Schwer löslich in Alkohol und Wasser. Schmelzpunkt 277°.

β-Amidonaphtophenanthrazin, $C_{24}H_{15}N_3$



Die Thatsache der Condensirbarkeit der Orthodiamine mit Dicarbonylverbindungen veranlasste mich behufs Ortsbestimmung der im hydroxylirten Kern befindlichen Nitrogruppe des Dinitro-β-naphtols

das Reductionsproduct desselben, also das Diamido-β-naphtylamin mit Phenanthrenchinon zu condensiren. Zu diesem Zwecke wurden 2 g Diamido-β-naphtylaminchlorhydrat unter Zusatz der berechneten Menge Natriumacetat in Wasser gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert. Sodann wurde die abgewogene Menge (1 Mol.) Phenanthrenchinon, in Eisessig gelöst, hinzugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit schien sich eine grünlichgelbe, gelatinöse Masse ab, die bei längerem Erwärmen immer hellgelber wurde. Der Brei wurde nach dem Erkalten gut abgesaugt und aus Anilin mehrfach umkrystallisirt, woraus er sich in blattgoldfarbigen, glänzenden Kryställchen abschied. Das gebildete Eurhodin ist in Salzsäure mit rothbrauner Farbe löslich und wird aus der Lösung durch Ammoniak in gelben Flocken ausgefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe, durch Wasserzusatz wird die Lösung dunkel- bis hellbraun. Das Eurhodin ist leicht sublimirbar, seine ätherische Lösung fluorescirt schön.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{15}N_3$
C	83.26	83.47 pCt.
H	4.61	4.34 »

Die Bildung der vorstehenden Verbindung ist ein Beweis, dass in dem Dinitro-β-naphtol die Nitrogruppe in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe steht.

Für die Entscheidung der Frage, ob die andere Nitrogruppe in β- oder β_1-Stellung sich befindet, schien folgender Weg gegeben. Da sich Dinitro-β-naphtylamin durch Diazotirung und nachheriges Erwärmen mit Alkohol in ein Dinitronaphtalin überführen lässt (diese Berichte XVII, 1173), so hoffte ich das Reductionsproduct desselben mittelst der von Gattermann modificirten Sandmeyer'schen Reaction in das entsprechende Dichlornaphtalin überführen und durch Identificirung mit einem der bekannten Dichlornaphtaline die Stellung der Nitrogruppe bestimmen zu können. Allein der Versuch scheiterte an der äusserst schwierigen Materialbeschaffung. Zwar gelang es mir ein dem obigen Dinitronaphtalin entsprechendes, noch nicht bekanntes

Diamidonaphtalin, $C_{10}H_6(NH_2 . HCl)_2$

(durch Reduction mit Zinn und Salzsäure) zu erhalten, dessen salzsaures Salz in schönen, in Wasser sehr leicht löslichen, schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisirt, indessen ergab schon die Darstellung des Dinitronaphtalins so geringe Ausbeuten, dass es trotz vieler Mühe bisher nicht gelang, weitere Aufschlüsse bezüglich der oben erörterten Stellungsfragen zu erlangen.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

406. Gerhard Krüss und Karl Ohnmais: Ueber Vanadinsulfosalze.

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

(Eingegangen am 29. Juli.)

Bald nach der Entdeckung des Vanadins theilte Berzelius[1]) gelegentlich einer Untersuchung über Vanadinsalze mit, dass auch das Vanadinsulfid wahrscheinlich im Stande sei, Sulfosalze zu bilden. Ausserdem sind in einer Mittheilung von W. Kay[2]) über die Löslichkeit der normalen Sulfide des Vanadins in Alkalisulfiden, sowie in einer Abhandlung über Vanadinsalze von Norblad[3]) Andeutungen vorhanden, dass Vanadinsulfosalze existenzfähig sind. Norblad erhielt beim Schmelzen von Taberger Eisenschlacken mit Soda, Schwefel und Kohlenpulver prismatische Krystalle, die er nach einer qualitativen Untersuchung für Natriumsulfovanadat anspricht. Schliesslich wurde vor mehreren Jahren von G. Krüss[4]) im Anschluss an eine Untersuchung über Molybdänsulfosalze darauf hingewiesen, dass sich Sulfosalze des Vanadins wahrscheinlich in analoger Weise wie diejenigen des Molybdäns würden darstellen lassen.

Nach diesen Mittheilungen scheinen Vanadinsulfosalze in der That existenzfähig zu sein, wenn wir dieselben ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach auch noch nicht kennen. Bildet Vanadin derartige Verbindungen, so würde sich dieses Element allerdings anders verhalten, als seine Nachbarn im periodischen System, denn die zur Vanadingruppe gehörenden Elemente Niob und Tantal bilden keine Sulfosalze. Ebenso würde das Vanadin sich in Bezug auf Bildung von Sulfosalzen abweichend verhalten von den mit Vanadin in einer Reihe stehenden Elementen Titan und Chrom.

Folgende Versuche zeigen, dass in der That eine Reihe prächtig krystallisirender Vanadinsulfosalze dargestellt werden kann.

1. Normales Ammoniumsulfovanadat, $(NH_4)_3VS_4$.

Leitet man in eine kaltgesättigte Lösung von Ammoniummetavanadat in Ammoniak vom specifischen Gewicht 0.898 unter Eiskühlung Schwefelwasserstoff ein, so färbt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung

---

[1]) Pogg. Ann. 22, (I.), (1831).

[2]) Ann. Chem. Pharm. 207, 50.

[3]) Upsala Univers. Arsskrift 1874.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 225, 1; diese Berichte XVI, 2044 und diese Berichte XVII, 1769.

eines braunen, amorphen Niederschlages roth; bei fortgesetztem, stundenlangen Einleiten von Schwefelwasserstoff löst sich die amorphe Ausscheidung allmählich wieder auf, und aus der so erhaltenen, dunkelvioletten Flüssigkeit krystallisirt nach wochenlangem Stehen Ammoniumsulfovanadat aus.

Man erhält dieses Sulfosalz schneller und in grösserer Menge nach einer anderen Methode, wenn man als Ausgangsproduct nicht das schwerlösliche Ammoniummetavanadat, sondern das leichter lösliche Kaliummetavanadat, oder Natriumpyrovanadat verwendet. Versetzt man die Lösung dieser Salze mit Ammoniumsulfhydrat, so scheiden sich nicht Kalium- oder Natriumvanadinsulfosalze aus, sondern es krystallisirt in verhältnissmässig kurzer Zeit das bedeutend unlöslichere normale Ammoniumsulfovanadinsalz, zumal dasselbe in überschüssigem Ammoniumsulfhydrat sehr schwer löslich ist.

Nach diesen beiden Methoden wurden verschiedene Proben des Ammonsulfosalzes dargestellt, welche bei der Analyse folgende Zusammensetzung zeigten:

Das Ammoniumsulfovanadat war dargestellt aus:

	NH_4VO_3 (gef. Proc. sind d. Mittel aus 5 Analysen)	KVO_3 bez. $Na_4V_2O_7$ (gef. Proc. sind d. Mittel aus 3 Analysen)	Für $(NH_4)_3VS_4$ berechnete Procente
NH_4	23.5	23.2	23.2
V	21.9	21.9	21.9
S	54.7	54.9	54.9

Es lag somit ein normales Ammoniumorthosulfovanadat vor. Dasselbe bildet schöne Krystalle vom Aussehen des Permanganates, mit schwach grünlichem Flächenschimmer und starkem Flächenglanz und besitzt das specifische Gewicht 1.6202. Die Formen der Krystalle sind nach den von Dr. de Neufville im mineralogischen Institute von Prof. P. Groth vorgenommenen Messungen rhombisch:

$$a:b:c = 0.9825:1:1.1742.$$

2. Ammoniumpyrooxyhexasulfovanadat, $(NH_4)_4V_2S_6O$.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Ammoniummetavanadat in Ammoniak von grösserem specifischem Gewicht als 0.898 entsteht nicht mehr das normale $(NH_4)_3VS_4$, sondern es bilden sich Oxysulfoverbindungen, zumeist von Pyrovanadaten.

Behandelt man beispielsweise eine Lösung von Ammoniumetavanadat in Ammoniak vom specifischen Gewicht 0.9512 mit Schwefelwasserstoff und überlässt die erhaltene rothe Sulfosalzlösung bei niederer Temperatur einige Monate lang der Krystallisation, so scheiden sich beträchtliche Mengen von Pyrosulfovanadat aus.

	Gefundene Procente	Für $(NH_4)_4V_2S_6O$ berechnete Procente
NH_4	18.85	18.84
V	26.6	26.75
S	50.1	50.2
O	4.5	4.2

Das Ammoniumpyrooxy-(hexa-)sulfovanadat vom specifischen Gewicht 1.7155 besitzt nur einen schwach grünlichen Flächenschimmer und eine etwas dunklere Farbe als das normale Sulfosalz. Die Krystallflächen waren stark gestreift, so dass die Messung ihrer Formen nicht möglich war.

3. Kaliumpyrooxyhexasulfovanadat, $K_4V_2S_6O$.

Ein Kaliumsulfovanadinsalz kann erhalten werden, wenn man eine Lösung von Kaliumvanadat in Kalilauge vom specifischen Gew. 1.472 unter Luftabschluss und Eiskühlung mit einem trockenen Strom von Schwefelwasserstoff behandelt. Nach längerer Zeit scheiden sich fest an den Gefässwandungen haftende Krystalle mit grünem Flächenschimmer ab, und zwar konnten aus 6 g Sauerstoffsalz in dieser Weise 3 g Sulfosalz gewonnen werden.

Fünf gesondert dargestellte Präparate wurden analysirt und zeigten im Mittel folgende Zusammensetzung:

	Gefundene Procente	Für $K_4V_2S_6O + 3H_2O$ berechnete Procente
K	29.7	30.0
V	19.4	19.65
S	37.0	36.9
O	3.7	3.1
H_2O	10.1	10.4

Das Kaliumpyrooxy-(hexa-)-sulfovanadat gleicht in Bezug auf Farbe und Oberflächenglanz vollkommen frisch bereitetem Permanganat; es besitzt das specifische Gewicht 2.1443. Durch vorsichtiges langsames Erwärmen auf 150° geht es in das wasserfreie Salz $K_4V_2S_6O$ über; erhitzt man schnell, so schmilzt das Pyrooxysulfosalz zunächst in seinem Krystallwasser zu einer kirschrothen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen sich unter Sublimation von Schwefel und Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes zersetzt.

4. $K_6V_4S_{12}O_2 + 3H_2O$.

Aus den Mutterlaugen des soeben beschriebenen Kaliumsulfovanadinsalzes lassen sich durch Verdunsten über Phosphorpentoxyd im Vacuum innerhalb weniger Tage schöne Krystalle gewinnen. Dieselben

wurden wiederholt erhalten und lieferten bei der Analyse im Durchschnitt folgende Resultate:

	Gefundene Procente	Für $K_8V_4S_{19}O_2 + 3\,H_2O$ berechnete Procente
K	31.98	31.62
V	20.40	20.74
S	39.16	38.92
O	5.30	5.47
H_2O	3.16	3.25

Dieses Salz hat ein specifisches Gewicht von 2.1195 und krystallisirt in grösseren und schöneren Krystallen als das Kaliumpyrooxy(hexa-)sulfovanadat. Es lag das Salz einer complexen Oxysulfovanadinsäure vor, und es mag die complicirte Zusammensetzung dieses Salzes nicht überraschen, wenn man die Neigung des Vanadins, complexe Säuren zu bilden, in Betracht zieht.

5. Gemischte Ammonium- und Kaliumsulfovanadate.

Eine Lösung von Ammoniumorthosulfovanadat in Ammoniumsulfhydrat bildet beim Vermischen mit einer Auflösung, die durch Sättigen von Kaliumvanadat in Kalilauge mit Schwefelwasserstoff erhalten wurde, schnell reichliche Krystalle. Das entstandene Salz enthielt nach der qualitativen Prüfung ausser Ammoniak, Vanadin und Schwefel auch Kalium.

Unter wechselnden Versuchsbedingungen wurden mehrere derartige Salze dargestellt, und es zeigte sich, dass wechselnde Gemische von Kalium- und Ammoniumsulfovanadaten erhalten waren. Das interessante Resultat ergab sich jedoch aus den quantitativen Bestimmungen dieser Producte, dass in diesen Mischkrystallen neben $(NH_4)_3VS_4$ das normale Kaliumorthosulfovanadat, K_3VS_4, mit grosser Wahrscheinlichkeit vorhanden war.

Auch die krystallographische Untersuchung dieser schön krystallisirenden, gemischten Sulfovanadate ergab die Isomorphie derselben mit Ammoniumsulfovanadat.

6. Natriumorthooxytrisulfovanadat, $Na_3VS_3O + 5\,H_2O$.

Sättigt man 30 ccm Natronlauge vom specifischen Gewicht 1.122 mit Schwefelwasserstoff, setzt dann eine Lösung von 3 g Natriumpyrovanadat in 6 ccm Wasser hinzu und leitet durch die entstandene hellrothe Lösung unter Eiskühlung noch 4 Stunden Schwefelwasserstoff ein, so findet die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages statt.

Die Krystalle werden mit eiskaltem Alkohol gewaschen, da dieselben die Eigenschaft besitzen, schon bei mittlerer Zimmertemperatur zu einer schönen rothen, öligen Flüssigkeit zu schmelzen, die dann mit Alkohol durch das Filter geht.

Bei der Analyse von drei gesondert dargestellten Substanzen wurde in 100 Theilen im Mittel folgende Zusammensetzung gefunden:

	Gefundene Procente	Für $Na_3VS_3O + 5H_2O$ berechnete Procente
Na	21.22	21.42
V	15.54	15.86
S	30.27	29.82
O	5.18	4.96
H_2O	27.70	27.94

Das Natriumorthotrisulfovanadat bildet kleine, dunkelrothbraune, leicht zerfliessliche Krystalle mit starkem Flächenschimmer, der jedoch an der Luft wegen starker Hygroskopicität der Substanz rasch verschwindet.

Beim vorsichtigen Erwärmen schmilzt das Salz leicht im Krystallwasser, das allmählich entweicht unter Hinterlassung von wasserfreiem Natriumoxytrisulfovanadat. Dieses lässt sich bei Rothglut zu einer dunkelrothen, klaren Flüssigkeit schmelzen, ohne dass nennenswerthe Zersetzung eintritt.

7. Natriumorthooxymonosulfovanadat, $Na_3VSO_3 + 10H_2O$.

Zu einer bis zum Kochen erhitzten Lösung von Natriumpyrovanadat setze man frisch bereitetes Natriumsulfhydrat, koche noch kurze Zeit, filtrire von einer geringen amorphen Abscheidung ab und lasse schnell erkalten. Unter Eiskühlung vermischt man die Lösung mit der dreifachen Menge Alkohol, worauf sich rasch am Boden der Schale ein rothes Oel ansammelt. Dieses wird wiederholt mit kaltem, absolutem Alkohol gewaschen und erstarrt in kurzer Zeit zu einer concentrisch strahligen, krystallinischen Masse. Das erhaltene Salz wurde bei niederer Temperatur abgepresst und getrocknet, da dasselbe schon bei 18° schmilzt.

Zu wiederholten Malen wurde ein derartiges Natriumsulfovanadat dargestellt und im Mittel in folgender Weise zusammengesetzt gefunden.

	Gefundene Procente	Für $Na_3VSO_3 + 10H_2O$ berechnete Procente
Na	18.13	18.15
V	13.30	13.45
S	8.47	8.42
O	12.67	12.63
H_2O	47.43	47.35

Das Natriumorthomonosulfovanadat ist im trockenen Zustande orangeroth und besteht aus Kryställchen vom specifischen Gewicht 1.7727, die sich leicht zu grösseren Aggregaten zusammenballen.

Zu bemerken ist, dass die beiden zuletzt beschriebenen Natriumsulfosalze mehr Krystallwasser besitzen, als die Kalium- oder Ammoniumsalze; in gleicher Weise besitzen auch die Natriumvanadate im Durchschnitt einen grösseren Krystallwassergehalt als die Kalium- oder Ammoniumvanadate.

Was schliesslich das Verhältniss von Sauerstoff zu Schwefel in den oben beschriebenen Sulfovanadaten anbetrifft, so stehen die Natriumsalze ihrer Zusammensetzung nach den Sauerstoffsalzen näher, als die Kalium-, bezw. Ammoniumsulfovanadate. Analoge Beobachtungen wurden früher von G. Krüss[1]) bei der Bildung von Molybdänsulfo- und Molybdänoxysulfo-Salzen gemacht.

Im Obigen sind die Darstellungsmethoden und Eigenschaften der Vanadinsulfosalze nur in Kürze geschildert. Um diese Verbindungen überhaupt sicher zu erhalten, muss man eine Reihe von ganz bestimmten Versuchsbedingungen genau einhalten. Alles hierauf Bezügliche, sowie eine nähere Beschreibung der Sulfovanadate findet sich in einer an Liebig's Annalen der Chemie eingesandten Abhandlung »über Sulfosalze des Vanadins«.

---

407. Gerhard Krüss und Hermann Moraht: Untersuchungen über das Beryllium.

[II. Mittheilung.]

[Aus dem chem. Labor. der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

In einer früheren Mittheilung[2]) war von uns darauf hingewiesen worden, dass durch Anwendung einer neuen, kurz beschriebenen Methode ein ganz reines Berylliumoxyd gewonnen werden kann, welches im Gegensatz zu der bisher für rein gehaltenen Beryllerde sich in concentrirter Salzsäure auch bei Anwendung grosser Oxydmengen absolut farblos löst. Unsere damals ausgesprochene Absicht, mit solcher Beryllerde, ihrer grossen Reinheit wegen, eine abermalige Bestimmung des Berylliumäquivalentes vorzunehmen, ist nunmehr ausgeführt. Es sei hier in Kürze über den Gang und die Resultate dieser Untersuchung berichtet, während eine ausführliche Beschreibung

---

[1]) loc. cit.

[2]) Diese Berichte XXIII, 727—737.

der Versuche demnächst in Liebig's Annalen der Chemie mitgetheilt werden soll.

Zur Neubestimmung des Beryllium-Aequivalentes wurde derselbe Weg gewählt, welchen auch Nilson und Petterson[1]) zum gleichen Zwecke benutzt haben, und welcher auf der Ueberführung des wasserhaltigen Sulfates, $BeSO_4 + 4H_2O$, in Beryllerde durch heftiges Glühen beruht. Diese Methode ist eine vorzügliche, denn das Sulfat ist verhältnissmässig leicht absolut rein zu gewinnen; auch ist es nicht hygroskopisch und lässt sich vollkommen genau abwägen. Im pulverisirten Zustande verliert es, ohne sich zu blähen, sein Krystallwasser, und zwar zwei Moleküle beim Erwärmen auf 105° und den Rest bei einer Temperatur von 250—260°. Nach heftigem Glühen hinterlässt es Beryllerde und giebt bei hellster Rothgluth in einer Ammoniakatmosphäre auch die letzten Spuren von Schwefelsäure ab, auch wenn grössere Sulfatmengen auf einmal verglüht werden.

Zur Darstellung des schwefelsauren Berylliums wurde die nach der früher beschriebenen Methode dargestellte ganz reine Beryllerde in Platinschalen in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallausscheidung eingeengt und unter stetem Umrühren erkalten gelassen. Der ausgeschiedene Krystallbrei wurde häufig mit absolutem Alkohol dekantirt, schliesslich auf einem Trichter gesammelt und mit Alkohol bis zur Entfernung auch der letzten Spuren von freier Säure ausgewaschen. Nach möglichster Absaugung des anhaftenden Alkohols löste man den Rückstand in kaltem Wasser, engte die Lösung in Platinschalen auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallausscheidung ein und sammelte, nachdem der Schaleninhalt abermals unter Umrühren erkaltet war, die ausgeschiedene Masse auf einem Trichter. Das viermal umkrystallisirte Berylliumsulfat wurde in kaltem Wasser gelöst und die Lösung in Platinschalen unter Glasglocken über Schwefelsäure stehen gelassen, bis die Krystallausscheidung begann. Dann wurde filtrirt und das Filtrat abermals zur Krystallisation über Schwefelsäure hingestellt. Das jetzt sich ausscheidende Sulfat wurde zur Atomgewichtsbestimmung des Berylliums benutzt, während die schliesslich zurückbleibende Mutterlauge entfernt ward. Auf diese Weise dienten nur die mittleren Fractionen der ausgeschiedenen Krystallaggregate zu den Aequivalentbestimmungen der Beryllerde.

Zur Ausführung der letzteren wurden die glänzenden, stark lichtbrechenden Krystalle des Berylliumsulfates, $BeSO_4 + 4H_2O$, nach dem Trocknen zwischen geglättetem Fliesspapier vorsichtig im Achat-

[1]) Diese Berichte XIII, 1451.

mörser pulverisirt, abermals zwischen Fliesspapier von etwa noch anhaftender Mutterlauge befreit und in Platinschalen bis zur Gewichtskonstanz über Phosphorpentoxyd stehen gelassen. Dann ward ein Platintiegel [1]) mit dem Salze beschickt; derselbe besass in etwa zwei Drittheilen seiner Höhe eine Verjüngung, die ein genau passendes und fest anliegendes feines Platinsieb trug. Geschlossen wurde der Tiegel durch einen durchbohrten Platindeckel, dessen Oeffnung durch ein drehbares Platinscheibchen verschliessbar war. Bei allen Wägungen diente ein zweiter Tiegel von genau der gleichen Form und demselben Gewicht als Tara [2]).

Zunächst wurde das trockene Berylliumsulfat, $BeSO_4 + 4H_2O$ im Tiegel einen halben Tag lang auf 105°, dann unter allmählicher Steigerung der Temperatur einen halben Tag auf 255° erhitzt. Hierauf ward mit freier Flamme die Säure des Sulfates verjagt, wobei die Temperatur stets so regulirt wurde, dass nur eine gemässigte Entwickelung von Schwefeltrioxyddämpfen auftrat. Zum Schlusse glühte man den Tiegelinhalt in einem Strom von ammoniakhaltiger Luft auf das Heftigste bis zur Gewichtskonstanz. In folgender Tabelle finden sich die Resultate der also ausgeführten Analysen zusammengestellt:

(Siehe Tabelle auf Seite 2555)

Aus den gewonnenen Zahlen berechnet sich für das Aequivalent des Berylliums [O = 15.96] als Mittel der Werth 4.516, gefolgert aus den scheinbaren Gewichten der eingewogenen Sulfate und der durch Glühen derselben erhaltenen Beryllerden. Eine unter Benutzung der specifischen Gewichte des Sulfates, der Beryllerde und der angewandten Gewichtsstücke ausgeführte Berechnung der wirklichen Gewichte im luftleeren Raum erwies sich als unwesentlich, da die dadurch hervorgerufene Aenderung im Berylliumäquivalent die Grenzen der Versuchsfehler nicht überschritt.

Die nur dreimal umkrystallisirten Beryllsulfate ergaben etwas höhere Aequivalente, als die vier oder fünf Mal umkrystallisirten Präparate, so dass in den ersteren neben Beryllerde vielleicht noch Spuren von anderen Erden mit höheren Aequivalenten enthalten waren. Zur endgültigen Berechnung des Berylliumäquivalentes sind demnach nur die Analysen der vier und fünf Mal umkrystallisirten Sulfate heranzuziehen, und es ergiebt sich aus den Aequivalent-Bestimmungen III

[1]) Der Tiegel war sorgfältig von allen dem Platin legirten Eisen befreit worden, indem zunächst reiner Salmiak, später oftmals schwefelsaure Thonerde in demselben verglüht worden war.

[2]) Ueber alle übrigen bei diesen Bestimmungen beobachteten Vorsichtsmassregeln wird in den Annalen das Nähere berichtet werden.

Aequivalentbestimmungen des Berylliums.

Nummer des Versuchs	Ursprung des Materials	Das angewandte Sulfat war aus Wasser umkrystallisirt worden	Angewandte Gramme Beryllium-sulfat	Verlust von Wasser und Schwefelsäure nach dem Weissglühen in		Gefundene Beryllerde in		Gefundenes Aequivalent des Berylliums, wenn das Aequivalent des Sauerstoffs ist:	
				Grammen	Prozenten	Grammen	Prozenten	O = 7.98	O = 8.0
I	Leukophon	3 Mal	21.1928	18.1920	85.840	3.0008	14.160	4.532	4.543
II	»	3 »	16.2038	13.90925	85.839	2.29455	14.161	4.533	4.544
III	»	4 »	15.49345	13.30325	85.864	2.1902	14.136	4.507	4.518
IV	»	4 »	20.1036	17.2603	85.857	2.8433	14.143	4.515	4.526
V	»	4 »	22.0465	18.9298	85.863	3.1167	14.137	4.508	4.519
VI	»	4 »	4.9619	4.2600	85.854	0.7019	14.146	4.515	4.526
VII	»	5 »	18.3249	15.7328	85.855	2.5921	14.145	4.517	4.528
VIII	Beryll	4 »	21.3907	18.3654	85.857	3.0253	14.143	4.515	4.526
IX	»	4 »	20.18045	17.3279	85.865	2.85255	14.135	4.507	4.518
X	Gadolinit	4 »	20.0253	17.1925	85.854	2.8328	14.146	4.518	4.529
XI	»	4 »	18.9840	16.3008	85.866	2.6832	14.134	4.505	4.516
XII	»	4 »	17.0072	14.5999	85.845	2.4073	14.155	4.527	4.538
XIII	»	4 »	22.5044	19.3239	85.867	3.1805	14.133	4.504	4.515
XIV	»	4 »	20.88675	17.9303	85.846	2.95645	14.154	4.526	4.537
XV	»	4 »	19.0591	16.36605	85.870	2.69305	14.130	4.502	4.513
XVI	»	4 »	17.8227	15.3001	85.847	2.5226	14.153	4.525	4.536
		Summa:	296.18755	254.29425	85.856	41.8933	14.144	4.533	4.527
							Maximalwerth:	4.516	4.544
							Minimalwerth:	4.502	4.513

bis XVI der obigen Tabelle für Beryllium ein Aequivalent von 4.514 oder $\overset{II}{Be} = 9.028$, wenn $O = 15.96$ gesetzt wird; unter der Annahme von $O = 16$, ergiebt sich das Atomgewicht des Berylliums gleich 9.05.

Es ist schon in unserer ersten Abhandlung über das Beryllium und eingangs dieser Mittheilung darauf hingewiesen worden, dass vor der Bestimmung des Berylliumäquivalentes aus der bisher für rein gehaltenen Beryllerde noch eine Beimengung entfernt werden konnte, und man sieht ein, dass jene Verunreinigung der so leichten Beryllerde mit einem feuerfesten Oxyd das Aequivalent des Berylliums bisher stets erhöhen musste. Der von uns gefundene Werth ist dementsprechend auch bedeutend niederer, als das früher zumeist gebräuchliche Awdejew'sche Atomgewicht $Be = 9.22$, und auch noch um etwas geringer, als die von Nilson und Petterson gefundene Zahl 9.081 [1]). Woraus der den meisten Beryllerden beigemengte Körper, welcher konzentrirten sauren Berylliumchloridlösungen jene gelblich-grüne Farbe verleiht, besteht, können wir zur Zeit aus Mangel an Material noch nicht entscheiden. Es sind jedoch grössere Mengen von Beryllmineral in Arbeit genommen, so dass wir uns vorbehalten, in einiger Zeit auch über diesen Gegenstand Näheres mitzutheilen.

---

408. Karl Seubert und K. Kobbé: Ueber die Zusammensetzung einiger Doppelsalze des Rhodiums.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. August.)

Eine Arbeit über das Atomgewicht des Rhodiums [2]) gab uns in der letzten Zeit Veranlassung, einige Doppelsalze dieses Elementes darzustellen, über deren Zusammensetzung sich in der chemischen Literatur widersprechende oder nur unvollständige Angaben finden. Wenn auch eine eingehendere Untersuchung dieser Verbindungen zur Zeit nicht in unserer Absicht lag, so wurden doch sorgfältige Analysen derselben ausgeführt, da uns daran lag, ein Urtheil über ihre Verwendbarkeit zur Atomgewichtsbestimmung des Rhodiums zu gewinnen. Das Ergebniss derselben mag hier eine Stelle finden, um so

---

[1]) $O = 15.96$.

[2]) Dieselbe ist abgeschlossen und wird in nächster Zeit veröffentlicht werden. Für das Atomgewicht des Rhodiums wurde der Werth $Rh = 102.73$ gefunden.

mehr, als zur Darstellung dieser Verbindungen von ganz reinem Rhodium ausgegangen wurde, dieselben mithin einen hohen Grad der Reinheit beanspruchen können.

Die hier zu besprechenden Salze sind Kaliumrhodiumchlorid, ferner das Doppelsalz von Rhodiumsulfit mit Natriumsulfit und endlich ein Doppelsalz von Rhodiumsulfat mit Natriumsulfat.

1. Kaliumrhodiumchlorid.

Fein zertheiltes, schwammförmiges Rhodiummetall wurde mit dem doppelten Gewichte reinen Chlorkaliums innig gemischt und das Gemenge nach der Wöhler'schen Methode im Chlorstrom aufgeschlossen. Aus der wässerigen, von der geringen Menge unangegriffenen Metalls durch Abfiltriren getrennten Lösung schieden sich beim Eindunsten im Vacuum kleine tiefrothe, glänzende Krystalle ab, welche, wie die Analyse ergab, das schon von Berzelius erhaltene Tetrakaliumrhodiumchlorid, $Rh_2Cl_6 . 4KCl . 2H_2O = K_4Rh_2Cl_{10} . 2H_2O$ darstellten.

3.0189 g des Salzes hinterliessen nach der Reduction im Wasserstoff, bei welcher reichlich Wasser auftrat, 0.8275 g oder 27.40 pCt. Rhodium und 1.1971 g oder 39.65 pCt. Chlorkalium.

Ber. für $K_4Rh_2Cl_{10} . 2H_2O$		Gefunden
2 Rh [1])	27.35	27.40 pCt.
4 KCl	39.62	39.65 »

Es stimmt dies mit den Angaben von Berzelius überein, wonach dieses Salz zwei Mol. Wasser enthält (wie auch das entsprechende Tetrammoniumrhodiumchlorid, $(NH_4)_4Rh_2Cl_{10} . 2H_2O$), wogegen es nach einer neueren Angabe von E. Leidié [2]) wasserfrei krystallisiren soll. Aus der Mutterlauge des soeben erwähnten Salzes wurde durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure der grössere Theil des Chlorkaliums ausgefällt, die Lösung durch Absaugen davon getrennt und im Vacuum weiter eingeengt. Es krystallisirten aus ihr nunmehr stark glänzende, klare, dunkelrothe, schwerlösliche, nadelige Prismen, welche bei der Aufbewahrung über Phosphorpentoxyd bald heller roth und trübe wurden. Die Metallbestimmung führte für dieses verwitterte Salz auf die Formel

$$Rh_2Cl_6 . 6KCl . 3H_2O.$$

0.7462 g Substanz ergaben 0.1688 g oder 22.62 pCt. Rhodium.

Ber. für $K_6Rh_2Cl_{12} . 3H_2O$		Gefunden
2 Rh	22.38	22.62 pCt.

---

[1]) Das Atomgewicht des Rhodiums ist in den hier mitgetheilten Analysen stets = 102.73 angenommen.

[2]) Compt. rend. 106, 1079.

Das unverwitterte Salz war demnach wohl das von Claus durch Verdunsten einer mit Chlorkaliumlösung versetzten Lösung von Rhodiumchlorid erhaltene Hexakaliumrhodiumchlorid mit 6 Mol. Krystallwasser, $K_6Rh_2Cl_{12} . 6H_2O$, das bei gewöhnlicher Temperatur die Hälfte seines Wassers verlor und in das dem Hexammoniumrhodiumchlorid, $(NH_4)_6 Rh_2Cl_{12} . 3H_2O$ analog zusammengesetzte wasserärmere Salz überging. Es werden hierdurch die Angaben von Claus bestätigt, wenn auch Leidié[1]) weder das eine noch das andere dieser Hexakaliumrhodiumchloride erhalten konnte.

Die nachgewiesene Existenz dieser Salze von wechselndem Wasser- und wechselndem Kaliumgehalt liess uns auf die Anwendung derselben zur Atomgewichtsbestimmung des Rhodiums verzichten.

2. Natriumrhodosulfit.

Dieses Salz diente als Ausgangsmaterial zur Darstellung des unten zu besprechenden Doppelsulfates; zugleich sollte hierbei ein Aufschluss darüber gewonnen werden, ob unser Rhodium wirklich ganz frei von Iridium war. Das reine Rhodiummetall wurde mit Chlornatrium gemengt im Chlorstrom aufgeschlossen, die Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas vom grössten Theile des Chlornatriums befreit und das Filtrat nach Bunsen's Vorschrift[2]) mit einem grossen Ueberschuss einer gesättigten Lösung von saurem Natriumbisulfit versetzt. Die erst rothe Flüssigkeit verfärbte sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade bald und schied einen voluminösen, bei längerer Digestion aber dichter werdenden Niederschlag aus, der dann blassgelblich mit einem Stich ins Grünliche gefärbt erschien, so dass er im Ansehen täuschend dem Chloropurpureorhodiumchlorid, $Rh_2(NH_3)_{10}Cl_6$, von Jörgensen glich. Das Auswaschen geschah mit kaltem Wasser, in welchem das Salz zunächst fast unlöslich ist; bei länger fortgesetztem Auswaschen jedoch beginnen die Waschwässer trübe durchs Filter zu gehen. Getrocknet wurde der Niederschlag über Phosphorsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Salz löst sich selbst in heissem Wasser nur sehr spärlich zu einer trüben Flüssigkeit, leicht dagegen beim Erwärmen mit Salpetersäure unter Entwickelung von schwefliger Säure zu einer gelblichen Lösung, die auf Zusatz von etwas Salzsäure die rothe Farbe der Rhodiumsesquioxydsalzlösungen annimmt und nunmehr auf Zusatz von Ammoniak das gelbe wasserhaltige Rhodiumsesquihydroxyd, $Rh_2(OH)_6 . 2H_2O$, abscheidet. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Salz zu einer braunen Flüssigkeit, die nach dem Abrauchen

[1]) Compt. rend. 106, 1079.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 146, 279.

der überschüssigen Säure das unten näher zu besprechende Rhodiumdoppelsulfat nebst Natriumsulfat zurücklässt.

Die Analyse des Salzes geschah in der Weise, dass die abgewogene Substanz mit Soda und Salpeter geschmolzen und in dem wässerigen Auszuge der Schmelze die entstandene Schwefelsäure in üblicher Weise als Baryumsulfat bestimmt wurde. Das unlöslich zurückbleibende lehmfarbene Rhodiumdioxyd, RhO_2, wurde nach sorgfältigem Auswaschen (um Trüblaufen des Filtrates zu verhüten, muss den Waschwässern etwas Salmiak zugesetzt werden) im Wasserstoffstrom reducirt und das Metall gewogen. Die Bestimmung des Natriums geschah in einer zweiten Probe der Substanz durch Reduction des Salzes im Wasserstoffstrom. Das gebildete Schwefelnatrium wurde mit Salzsäure und Wasser ausgezogen und das Natrium nach Eindampfen der Lösung als Chlornatrium gewogen.

1.6526 g Substanz gaben 0.3973 g Metall und 2.4380 g Baryumsulfat.
1.3360 g Substanz gaben 0.5300 g Chlornatrium.
0.8101 g Substanz gaben 0.1952 g Metall und 1.1916 g Baryumsulfat.

Aus diesen Zahlen berechnet sich als einfachster Ausdruck für die Zusammensetzung des Salzes die Formel:

$$2RhSO_3 . 3Na_2SO_3 . 4^1/_2H_2O$$

$$\text{oder } 4RhSO_3 . 6Na_2SO_3 . 9H_2O,$$

mit welcher die analytischen Ergebnisse hinreichend übereinstimmen.

		Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
4Rh	410.92	24.95	24.04	24.09	pCt.
12Na	276.00	16.74	15.64	—	»
$10SO_3$	798.60	48.49	50.60	—	»
$9H_2O$	161.64	9.82	9.72	(Rest)	»
	1647.16	100.00	100.00.		

Die Abweichung der gefundenen Werthe von den berechneten kann sowohl von einer Veränderung, welche das Salz, wie schon oben erwähnt, beim Auswaschen erleidet, herrühren, als auch von einer geringen Beimengung ähnlich zusammengesetzter Salze. Das Platin bildet bei der analogen Reaction die Verbindungen:

$$PtSO_3 . 3Na_2SO_3 . 7H_2O \text{ und } PtSO_3 . Na_2SO_3 . H_2O,$$

und für das Iridium konnte die Bildung der drei Salze

$$IrSO_3 . 3Na_2SO_3 . 10H_2O,$$
$$Ir(HSO_3)_2 . 3Na_2SO_3 . 4H_2O,$$
$$Ir(HSO_3)_2 . 3Na_2SO_3 . 10H_2O$$

nachgewiesen werden [1]).

[1]) Seubert, diese Berichte XI, 1761.

Die vorliegende Rhodiumverbindung enthält nun auf 2 Atome Rhodium und 12 Atome Natrium nur 10 Reste der schwefligen Säure. Von diesen werden mindestens sechs durch Natrium in Anspruch genommen, so dass auf je ein Atom Rhodium nur je ein Säurerest kommt. Dies führt nothgedrungen zu der Annahme, dass das Rhodium in diesem Salze zweiwerthig auftritt, wie das Platin und Iridium in den entsprechenden Doppelsulfiten, und erscheint diese um so eher gerechtfertigt, als die Bildung des Salzes bei der Einwirkung von saurem Natriumsulfit in der Wärme einen energischen Reductionsvorgang wohl erwarten lässt, infolge dessen wie bei Platin und Iridium auch beim Rhodium Salze der niedersten Valenzstufe dieses Metalles entstehen. Das Salz ist sonach als Natriumrhodosulfit, $2RhSO_3 . 3Na_2SO_2 . 4^1/_2H_2O$ oder $4RhSO_3 . 6Na_2SO_3 . 9H_2O$, zu bezeichnen.

3. Natriumrhodiumsulfat.

Dieses Salz erhielt Bunsen durch Behandlung des vorstehend besprochenen Natriumrhodosulfits mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme. Er sagt hinsichtlich desselben in seiner Abhandlung »Ueber das Rhodium« [1]): »Auf die Zusammensetzung dieses merkwürdigen Doppelsalzes, das in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlöslich ist, bis über 250° ohne eine Veränderung zu erleiden erhitzt werden kann und beim Glühen in metallisches Rhodium und schwefelsaures Natrium zerfällt, werde ich bei Gelegenheit der Bestimmung des Rhodiumatoms ausführlicher zurückkommen.« Bunsen hat diese Arbeit anscheinend nicht wieder aufgenommen, auch ist von keiner anderen Seite über die Zusammensetzung dieses Salzes eine Mittheilung veröffentlicht worden.

Die schon von Bunsen hervorgehobene ausserordentliche Beständigkeit des Natriumrhodiumsulfates legte den Gedanken nahe, dasselbe zur Atomgewichtsbestimmung des Rhodiums mit heranzuziehen. Zur Darstellung des Salzes wurde das aus reinem Rhodium dargestellte Natriumrhodosulfit nach Bunsen's Vorschrift in concentrirte reine Schwefelsäure, die in einer Platinschale auf dem Sandbade erhitzt wurde, in kleinen Antheilen eingetragen. Es löste sich unter Entwickelung von schwefliger Säure zu einer klaren braunen Flüssigkeit, die nach dem Abrauchen der überschüssigen Säure eine röthliche Salzmasse zurückliess, aus welcher das entstandene Natriumsulfat durch Wasser ausgezogen wurde. Diese Lösung zeigte nicht die geringste Grünfärbung, wodurch die Abwesenheit von Iridium in dem angewendeten Rhodium bewiesen wird, da etwa vorhandenes Iridium bei dieser Reaction in Sesquisulfat übergeht, das sich schon in kleinsten

[1]) Ann. Chem. Pharm. 146, 265 bezw. 281.

Mengen durch seine ausserordentlich intensive Grünfärbung, welche jener der Alkalimanganate gleichkommt, verräth. Nach dem Auslaugen mit Wasser wurde das Salz mehrmals mit verdünntem Königswasser ausgezogen und sodann mit Wasser ausgesüsst, bis die Waschwässer trübe durchs Filter gingen. Das ausgewaschene Salz zeigte grösstentheils feinkörnige Beschaffenheit nebst etwas feinem Pulver und besass die Lachsfarbe des frisch gefällten Mangansulfürs.

Zur Analyse wurde das scharf getrocknete Salz im Wasserstoffstrom reducirt, das Natriumsulfat aus dem Rückstande mit Wasser ausgelaugt, eingedampft und gewogen, ebenso das zurückbleibende Rhodium. In einer zweiten Probe gelangte durch Schmelzen mit Soda und wenig Salpeter und Ausfällen des wässerigen Auszuges der Schmelze mit Chlorbaryum unter Zusatz von Salzsäure die gesammte Schwefelsäure des Salzes zur Bestimmung.

Die Abwesenheit von Krystallwasser, welche, der ganzen Bildungsweise des Salzes nach, schon vorausgesehen werden konnte, wurde durch eine qualitative Probe bestätigt. Beim Erhitzen giebt das Salz erst unter gleichzeitiger Schwarzfärbung, also bei beginnender völliger Zersetzung, schwere weisse Dämpfe von Schwefelsäure ab.

1.5709 g Substanz gaben 0.4888 g Metall und 0.8579 g Natriumsulfat.
1.4840 g Substanz gaben 0.4604 g Metall und 0.3383 g Natriumsulfat.
0.1458 g Substanz gaben 1.6931 g Baryumsulfat.

Aus diesen Daten berechnet sich die Formel des Salzes zu

$$Rh_2Na_2(SO_4)_4.$$

		Berechnet für $Rh_2Na_2(SO_4)_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
2 Rh	205.46	32.37	31.12	31.02 pCt.
2 Na	46.00	7.25	7.39	7.39 »
$4SO_4$	383.28	60.38	60.81	— »
	634.74	100.00	99.32	—

Das Salz muss daher als ein wasserfreier Rhodiumalaun, $Rh_2(SO_4)_3 . Na_2SO_4$ betrachtet werden, dessen wasserhaltige Form freilich noch nicht erhalten werden konnte [1]). Die Abweichung der gefundenen Werthe von den berechneten mag in einer Veränderung des Salzes durch Wasser begründet sein, wie sie sich durch die eingetretene Trübung der Waschwässer anzeigte; jedenfalls ist aber das Natriumrhodiumsulfat zur Atomgewichtsbestimmung des Rhodiums nicht verwendbar.

Tübingen, den 4. August 1890.

[1]) Leidié, Compt. rend. 107, 236.

409. M. Dennstedt: Ueberführung des Pyrrols in seine Homologen.

(Eingegangen am 4. August.)

Man kennt bis jetzt zwei Reactionen, nach welchen es gelingt, das Pyrrol in seine Homologen überzuführen. Die eine, im Jahre 1886 von J. Zimmermann und mir gefunden, besteht in der Einwirkung von Aldehyden und Ketonen auf Pyrrol und Destillation der entstehenden Condensationsproducte, die andere, beschrieben von Ciamician und Zanetti in diesen Berichten XXII, 659, beruht auf der Einwirkung der Alkyljodide auf Pyrrolkalium. Als Nachtheil der ersten Reaction ist anzusehen, dass die Zahl der verwendbaren und in grösserer Menge leicht beschaffbaren Aldehyde und Ketone eine verhältnissmässig beschränkte ist und dass sich, wie es scheint, nur die Monoalkylpyrrole und zwar die β-Verbindungen bilden, während gleichzeitig aus dem Pyrrol und den Condensationsproducten der Aldehyde beziehungsweise Ketone complexere Verbindungen entstehen, wie ich es kürzlich bei der Einwirkung des Acetons auf das Pyrrol nachgewiesen habe (diese Berichte XXIII, 1370).

Eine ausgedehntere Anwendung der Reaction von Ciamician und Zanetti dürfte durch den hohen Preis der Alkyljodide und die verhältnissmässig geringe Ausbeute ausgeschlossen sein.

Alle diese Nachtheile würden vermieden werden, wenn es gelänge, Pyrrol mit den Alkoholen unter Wasserabspaltung in Reaction zu bringen.

Kocht man Gemische von Alkohol und Pyrrol unter Zusatz von Chlorzink, so tritt in der That Einwirkung ein, jedoch ist die Ausbeute an dem gewünschten Product nur gering, die Verharzung beträchtlich, beide wachsen, wenn man in geschlossenen Röhren bei höherer Temperatur arbeitet. Wendet man an Stelle des Chlorzinks weniger energisch wirkende Mittel, z. B. wasserfreies Chlormagnesium an, so sinkt mit der Verharzung auch die Ausbeute.

Im Jahre 1880 hat Hans Jahn (diese Berichte XIII, 983) gezeigt, dass der Aethylalkohol und wahrscheinlich auch seine höheren Homologen bei der Destillation über mässig erhitzten Zinkstaub in sein Olefin d. i. Aethylen und Wasser zerfällt; es war möglich, wenn man die Reaction bei Gegenwart von Pyrrol vor sich gehen liess, dass ein oder mehrere Wasserstoffatome für die Wasserbildung auch dem Pyrrolmolekül entzogen und so Alkylpyrrole gebildet würden. Diese Annahme ist durch den Versuch in gewisser Beziehung vollständig bestätigt worden.

Ich habe in der folgenden Weise gearbeitet: ein möglichst weites und langes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase wird rechtwinklig

umgebogen, so dass der kleinere Schenkel etwa die Höhe von 20 bis 30 cm hat. Nachdem der längere Schenkel etwa in 1/3 der Rohrweite mit Zinkstaub beschickt, der kürzere mit Kupferdrehspähnen locker ausgefüllt ist, wird das Rohr im Verbrennungsofen auf etwa 270—280° erhitzt, indem man nur etwa die Hälfte der Brenner entzündet und die Flammen niedrig hält. An das Rohr schliesst sich eine tubulirte Vorlage mit Rückflusskühler, und den letzteren versieht man mit einem Abzugrohr zur Ableitung der gebildeten Gase. Auf den kürzeren, senkrecht stehenden Schenkel steckt man mit Hülfe eines durchbohrten Korkes einen Tropftrichter, der mit einem Gemisch aus gleichen Raumtheilen Pyrrol und Aethylalkohol gefüllt wird. Hat das Rohr die angegebene Temperatur erreicht, so öffnet man den Hahn des Tropftrichters und lässt die Flüssigkeit eintropfen. Durch die Kupferdrehspähne wird bewirkt, dass die Flüssigkeit nicht unmittelbar auf das erhitzte Glas fällt, vielmehr vollständig in Gas verwandelt wird, ehe sie mit dem Zinkstaub in Berührung kommt. Man kann, ohne befürchten zu müssen, dass das Rohr springt, etwa in der Sekunde einen Tropfen fallen lassen. Das erhitzte Rohr überzieht sich bald seiner ganzen Länge nach mit einer dünnen dunkelbraunen Harzschicht, in der Vorlage sammelt sich eine braune Flüssigkeit an, während aus dem Kühlrohr ein lebhafter Gasstrom (Aethylen) entweicht. Man kann etwa 100—120 ccm des Gemisches hindurchleiten, ehe der Zinkstaub erneuert werden muss. Die in der Vorlage angesammelte Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen. Sie beginnt schon gegen 60° zu sieden und enthält neben unverändertem Alkohol auch aldehyd- und ketonartige Körper. Die Temperatur steigt allmählich, bei 130—135° bleibt sie einige Zeit constant (Pyrrol und N-Aethylpyrrol), das über 135° Siedende wird gesondert aufgefangen, das unter 135° Uebergehende für neue Operationen wieder verwandt. Der Siedepunkt des über 135° Uebergehenden steigt bis gegen 260°. Durch sorgfältige fractionirte Destillation konnten die folgenden Fractionen getrennt werden und zwar aus 100 g Pyrrol etwa die folgenden Mengen:

1) 163—165° etwa 15 g,
2) 175—177° » 3—5 g,
3) 185—187° » 8—10 g,
4) 200—205° » 5 g
5) 210—220° » 3 g
6) 220—240° » 2 g

Die erste Fraction, bei 163—165° siedend, zeigt alle Eigenschaften eines C-Aethylpyrrols und ist jedenfalls identisch mit dem von Ciamician und Zanetti (diese Berichte XXII, 659) aus Pyrrol und Jodäthyl erhaltenen; die Frage, ob es auch identisch ist

mit dem von Zimmermann und mir aus Pyrrol und Paraldehyd gewonnenen, möchte ich noch offen halten, obwohl sowohl die Siedepunkte der Verbindungen selbst, als auch Siedepunkte und Schmelzpunkte der daraus dargestellten C-Acetylverbindungen sehr nahe zusammenfallen. Beobachtungen aber, die ich bei der Einwirkung des Methylalkohols auf Pyrrol gemacht habe und die ich später veröffentlichen werde, lassen noch einige Bedenken aufkommen.

Das frisch destillirte Oel vom Siedepunkt 163—165° ist vollkommen farblos und hält sich so unverändert, wenn es in fest verschlossenen, vollständig damit angefüllten Gefässen aufbewahrt wird. Auch die sonstigen Eigenschaften stimmen mit den Angaben Ciamician's und Zanetti's überein:

Die Analysen bestätigen die Formel C_6H_9N d. i. diejenige eines Aethylpyrrols $C_4H_3(C_2H_5)N.H$.

I. 0.2656 g gaben 0.7358 g Kohlensäure und 0.2285 g Wasser, entsprechend 75.55 pCt. Kohlenstoff und 9.56 pCt. Wasser.

II. 0.2563 g gaben 27.2 ccm Stickstoff bei 16° und 746 mm, entsprechend 14.36 pCt. Stickstoff.

	Ber. für C_6H_9N	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	75.79	75.55	—	pCt.
H	9.47	9.56	—	»
N	14.74	—	14.36	»

Das C-Aethylpyrrol wurde in der von mir und A. Lehne in diesen Berichten XXII, 1918 beschriebenen Weise im geschlossenen Rohr mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 190° erhitzt, das Reactionsproduct aber nach dem Abtreiben der gleichzeitig gebildeten N-Acetylverbindung nicht mit verdünntem Alkohol, sondern nur wiederholt mit Wasser ausgekocht und durch Ausschütteln mit Aether die C-Acetylverbindung gleich im Zustande ziemlicher Reinheit gewonnen, ein Verfahren, dass sich auch in allen weiteren Fällen bewährt hat.

Die C-Acetylverbindung sott bei 244—245°, schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 44—45°. Ciamician und Zanetti fanden denselben Siedepunkt, Dennstedt und Zimmermann (diese Berichte XIX, 2193) 249—250° und 47° Schmp.

Ich habe ferner das C-Acetyl-*o*-äthylpyrrol mit Benzaldehyd condensirt und das aus Alkohol wiederholt umkrystallisirte C-Aethylpyrrylcinnamylketon in gelben bei 148° schmelzenden Krystallnadeln erhalten, während die früher von mir und Zimmermann dargestellte Verbindung bei 149—150° schmolz.

Bei der Analyse gaben 0.2289 g Substanz 0.6725 g Kohlensäure und 0.1469 g Wasser entsprechend 80.13 pCt. Kohlenstoff und 7.13 pCt. Wasserstoff. Die Formel $C_4H_2(C_2H_5)(CO.CH:CH.C_6H_5)NH$

= $C_{15}H_{15}NO$ verlangt 80.00 pCt. Kohlenstoff und 6.67 pCt. Wasserstoff.

Beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung bildeten sich tafelförmige Krystalle, welche zu messen Hrn. Dr. A. Fock bei seiner bekannten Meisterschaft in der Bewältigung unvollkommenen Materials leicht gelang, und bin ich demselben sowohl für diese, als auch für die weiter unten anzuführenden krystallographischen Angaben zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Aethylpyrrylcinnamylketon.

Krystallsystem: rhombisch.

a : b : c = 0.2266 : 1 : 0.4123.

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\}\ \infty\bar{P}\infty,\ b = \{010\}\ \infty\breve{P}\infty \text{ und } p = \{111\}\ P.$$

Die gelblich gefärbten Krystalle sind dünn tafelförmig nach dem Brachypinakoïd und nach der Verticalaxe verlängert. Die grössten Individuen zeigen eine Länge bis zu 2 ccm, sind aber nur etwa 1 mm breit und 1/4 mm dick. Prismatische Formen konnten nicht aufgefunden werden. Die Flächen der Pyramide erscheinen selten vollzählig.

	Beobachtet	Berechnet
p : b = (111) : (010) =	70°8′	—
p : a = (111) : (100) =	63°4′	—
p : p = (111) : ($\bar{1}\bar{1}$1) =	—	64°59

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Makropinakoïd a.

Die zweite Fraction, bei 175—177° siedend, gab bei der Analyse Zahlen, welche die Substanz als ein Gemisch von Mono- und Diäthylpyrrol erkennen liessen. Es ergaben nämlich 0.1981 g Substanz 0.5568 g Kohlensäure und 0.1884 g Wasser entsprechend 76.66 pCt. Kohlenstoff und 10.57 pCt. Wasserstoff. 0.1887 g lieferten 21.8 ccm Stickstoff bei 22° und 756 mm entsprechend 12.93 pCt. Stickstoff.

Ein Gemisch gleicher Moleküle Mono- und Diäthylpyrrol würde verlangen 77.06 pCt. Kohlenstoff, 10.09 pCt. Wasserstoff und 12.84 pCt. Stickstoff.

Das Verhalten des Oels gegen Essigsäureanhydrid, wobei das eben beschriebene C-Acetyl-*c*-äthylpyrrol und das noch zu beschreibende C-Acetyl-*c*-diäthylpyrrol isolirt werden konnten, bestätigt die Richtigkeit obiger Annahme.

Die dritte Fraction vom Siedepunkt 185—187° zeigte ebenfalls die bekannten Eigenschaften der höheren Pyrrole und ergab bei der Analyse die folgenden Resultate, welche die Substanz als ein C-Diäthylpyrrol $C_4H_2(C_2H_5)_2NH$ erweisen.

I. 0.2386 g lieferten 0.6814 g Kohlensäure und 0.2298 g Wasser, entsprechend 77.89 pCt. Kohlenstoff und 10.68 pCt. Wasserstoff.

II. 0.3159 g gaben 31.6 ccm Stickstoff bei 16° und 755 mm, entsprechend 11.58 pCt. Stickstoff.

	Ber. für $C_8H_{13}N$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	78.05	77.89	—	pCt.
H	10.57	10.68	—	»
N	11.38	—	11.58	»

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im geschlossenen Rohr auf 190° wurde neben einer nicht näher untersuchten N-Acetylverbindung eine C-Acetylverbindung gebildet. Dieselbe siedet ungefähr bei 295—300° und schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder besser Benzol bei 98°. Die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischem Silbernitrat und einigen Tropfen Ammoniak versetzt einen weisslichen, sehr bald schwarz werdenden, nicht sehr reichlichen Niederschlag.

Bei der Analyse erhielt ich aus

0.2255 g Substanz 0.6031 g Kohlensäure und 0.1994 g Wasser entsprechend 72.94 pCt. Kohlenstoff und 9.82 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet für $C_4H_2(C_2H_3O)(C_2H_5)_2NH = C_{10}H_{15}NO$	Gefunden
C	72.73	72.94 pCt.
H	9.09	9.82 »

Hr. Dr. A. Fock berichtet über die Krystallform wie folgt:

Acetyl-*c*-diäthylpyrrol.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 0.8953 : 1 : ?$

β = circa 90°.

Beobachtete Formen:

$\{010\}\ \infty \bar{P} \infty$, $c = \{001\}\ 0P$ und $m = \{110\}\ \infty P$.

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Klinoaxe und bis 4 mm lang und ½ mm dick.

Das Prisma tritt meist nur einseitig auf, so dass die Krystalle hemimorph erscheinen. Klinopinakoïd und Basis sind regelmässig von gleicher Grösse. Die Axsenschiefe wurde durch mikroskopische Messung des ebenen Winkels bestimmt. Die Flächen des Prismas waren ohne Ausnahme geknickt, so dass das Messungsresultat etwa auf 1 Grad unsicher ist.

Beobachtet

$b : m = (010) : (110) = 48°10'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Auslöschungsrichtung des Lichtes auf der Symmetrieebene circa 11 Grad gegen die Verticalaxe geneigt.

Die vierte Fraction, Siedepunkt 200—205°, ebenfalls mit allen Eigenschaften der höheren Pyrrole, besteht aus einem C-Triäthylpyrrol $C_4H(C_2H_5)_3NH$.

Analysen:

I. 0.2187 g gaben 0.6403 g Kohlensäure und 0.2242 g Wasser, entsprechend 79.85 pCt. Kohlenstoff und 11.39 pCt. Wasserstoff.

II. 0.2169 g gaben 17.6 ccm Stickstoff bei 20° und 760.5 mm, entsprechend 9.28 pCt. Stickstoff.

	Ber. für $C_{10}H_{17}N$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	79.47	79.85	—	pCt.
H	11.26	11.39	—	»
N	9.27	—	9.28	»

Die bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhaltene N-Acetylverbindung wurde nicht näher untersucht, die gleichzeitig gebildete C-Acetylverbindung siedet über 300—330° und krystallisirt aus Alkohol in derben, wohl ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 138°. Die alkoholische mit alkoholischem Silbernitrat versetzte Lösung giebt auf Zusatz von wenig Ammoniak eine sehr bald schwarz werdende Trübung.

Analyse:

0.2476 g gaben 0.6778 g Kohlensäure und 0.2290 g Wasser, entsprechend 74.65 pCt. Kohlenstoff und 10.28 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $C_{12}H_{19}NO$	Gefunden
C	74.61	74.65 pCt.
H	9.84	10.28 »

Hr. Dr. A. Fock berichtet folgendermaassen:

C-Acetyl-*c*-triäthylpyrrol.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a:b:c = 0.5830:1:?$$
$$\beta = 87^0 25'$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\}0P,\ m = \{110\}\infty P \text{ und } b = \{010\}\infty \bar{P} \infty.$$

Die farblosen Krystalle sind tafelförmig nach der Basis und bis 1 mm lang bezw. breit und ½ mm dick. Von den Randflächen herrschen diejenigen des Prismas vor, während die Symmetrieebene mehr zurücktritt und bisweilen auch gänzlich fehlt. Die letztere Fläche giebt ebenso wie die Basis gute Bilder.

Die Prismenflächen sind in der Regel matt.

Beobachtet:

$$m:m = (110):(1\bar{1}0) = 60^0 26'$$
$$m:c = (110):(001) = 87^0 46'$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen-Symmetrieebene. Durch die Basis gesehen tritt eine Axe scheinbar circa 35° gegen die zugehörige Normale geneigt aus, während die andere Axe sich am gegenüberliegenden Rande des Gesichtsfeldes bemerkbar macht.

Die Untersuchung der bei 210 — 220° und der bei 220 — 240° siedenden Fractionen hat bis jetzt keine Resultate geliefert, welche sichere Schlüsse auf ihre Zusammensetzung gestatten und muss einer weiteren Bearbeitung vorbehalten bleiben.

Nach den oben angeführten Untersuchungen von Hans Jahn zerfällt der Methylalkohol bei der Destillation über mässig erhitzten Zinkstaub in Kohlenoxyd und Wasserstoff; es war daher zweifelhaft, ob man bei der Einwirkung auf Pyrrol die Methylhomologen erhalten würde. Der Versuch hat aber gezeigt, dass sich Gemische von Methylalkohol und Pyrrol ganz ähnlich bei der Destillation über Zinkstaub verhalten, wie der Aethylalkohol, ja dass sogar die Zahl der entstehenden Verbindungen eine grössere ist. Die vollständige Trennung namentlich der gebildeten Isomeren ist mir bis jetzt nicht gelungen, doch hoffe ich in kurzer Zeit der Gesellschaft auch darüber nähere Mittheilung machen zu können.

Ob nun der Mechanismus der geschilderten Reaction in der That ein so einfacher ist, wie er oben angenommen und aus den Versuchen Jahn's gefolgert wurde, erscheint mir nicht vollständig sicher. Jahn selbst hat festgestellt, dass bei der Destillation von Aethylalkohol über mässig erhitzten Zinkstaub nicht nur Aethylen und Wasser gebildet wird, sondern dass gleichzeitig geringe Mengen höher siedender Zersetzungsproducte auftreten. Die Menge der letzteren ist allerdings sehr gering, wenn man sie mit dem grossen Volumen des gasförmigen Aethylens vergleicht, der Unterschied dürfte aber dem Gewicht nach nicht so bedeutend sein. Wenn man in dem oben geschilderten Apparat reinen Aethylalkohol über mässig erhitzten Zinkstaub leitet, so sammelt sich in der Vorlage, besonders, wenn man die Temperatur nicht über 300° steigen lässt, sehr bald eine beträchtliche Menge von Flüssigkeit an, die zum grossen Theil aus unverändertem Alkohol besteht, daneben aber auch höher siedende Producte enthält. Entfernt man die letzteren durch Fractioniren und leitet man das unter 90° Siedende immer wieder über den Zinkstaub, so gelingt es unschwer, grössere Mengen der höher siedenden Flüssigkeit zu gewinnen, der Siedepunkt derselben steigt bis weit über 200°. Man hat es jedenfalls mit aldehyd- und ketonartigen Körpern zu thun. Aber auch das unter 100° Siedende besteht nicht mehr aus reinem Alkohol, was schon daraus hervorgeht, dass es nicht mehr vollständig in Wasser löslich ist. Ich will noch hervorheben, dass auf Verwendung wasserfreien Alkohols, überhaupt auf sorgfältiges Fernhalten des Wassers bei diesen Versuchen kein besonderer Werth gelegt worden ist.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass die Bildung der höheren Pyrrole erst durch die Einwirkung dieser aldehydartigen Körper erfolgt. Dafür spricht, dass Bildung derselben bei Gegenwart von Pyrrol überhaupt ausbleibt und dass bei der Destillation des Reactionsproductes aus Aethylalkohol und Pyrrol zwischen 150 — 200° Wasserabspaltung beobachtet wird. Diese Wasserabspaltung tritt dagegen bei dem Einwirkungsproduct zwischen dem Methylalkohol und Pyrrol nicht auf.

Es scheint demnach, dass die Reaction zwischen dem Pyrrol und den Alkoholen eine allgemeine und für die Darstellung auch anderer Alkylpyrrole brauchbare ist; es war aber auch zu prüfen, ob nicht auch andere dem Pyrrol in ihrer Constitution nahe stehende Körper in gleicher Weise in ihre Homologen verwandelt werden könnten. Die am ehesten günstigen Erfolg versprechenden Furfuran und Thiophen standen mir nicht in genügender Menge zur Verfügung, so dass ich von diesen Versuchen vorläufig absehen musste; dagegen habe ich die Reaction am Benzol, Phenol, Anilin, Pyridin und Piperidin geprüft.

Das Benzol, in ganz ähnlicher Weise, wie oben beschrieben, mit Aethylalkohol über mässig erhitzten Zinkstaub geleitet, liess nur minimale Mengen höher siedender Kohlenwasserstoffe entstehen, deren Trennung von den gleichzeitig in grosser Menge gebildeten Condensationsproducten des Alkohols sich als so umständlich erwies, dass ich von einer Isolirung und Reindarstellung absehen musste.

Auch bei dem Phenol findet die Bildung von Homologen nur in unbedeutendem Maasse statt. Ich arbeitete mit dem Aethylalkohol. Der oberhalb 200° übergehende Theil des Reactionsproductes wurde zunächst in alkalischer Lösung mit Wasserdämpfen behandelt, um die neutralen Körper zu entfernen, sodann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und von Neuem im Wasserdampfstrom destillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdampft und das zurückbleibende Oel mit Chlorcalcium getrocknet. Die Hauptmenge ging nach mehrmaligem Fractioniren bei 205—210° über, ein kleinerer Theil sott bei 215—220. Beide Fractionen zeigten dieselbe Zusammensetzung und alle Eigenschaften, die man in der Literatur von den Aethylphenolen angegeben findet. (Die Siedepunkte der drei Isomeren liegen zwischen 205 und 220°). Es dürften sich demnach mindestens zwei isomere Aethylphenole gebildet haben.

Analysen der Fraction I, bei 205—210° siedend:

I. 0.3260 g gaben 0.9341 g Kohlensäure und 0.2577 g Wasser, entsprechend 78.12 pCt. Kohlenstoff und 8.78 pCt. Wasserstoff.

II. 0.3266 g gaben 0.9373 g Kohlensäure und 0.25216 g Wasser, entsprechend 78.27 pCt. Kohlenstoff und 8.59 pCt. Wasserstoff.

III. 0.3278 g gaben 0.9430 g Kohlensäure und 0.2585 g Wasser, entsprechend 78.46 pCt. Kohlenstoff und 8.76 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $C_8H_{10}O$	Gefunden I.	II.	III.	
C	78.69	78.12	78.27	78.46	pCt.
H	8.20	8.78	8.59	8.76	»

Analysen der Fraction II, bei 215—220° siedend:

I. 0.3257 g lieferten 0.9354 g Kohlensäure und 0.2668 g Wasser, entsprechend 78.33 pCt. Kohlenstoff und 9.10 pCt. Wasserstoff.

II. 0.2617 g lieferten 0.7521 g Kohlensäure und 0.2155 g Wasser, entsprechend 78.38 pCt. Kohlenstoff und 9.15 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $C_8H_{10}O$	Gefunden I.	II.	
C	78.69	78.33	78.38	pCt.
H	8.20	9.10	9.15	»

Das Anilin wurde sowohl mit Methyl-, als auch mit Aethylalkohol in Reaction gebracht; in beiden Fällen konnte die Bildung von Toluidinen, Xylidinen oder ähnlichen Basen nicht nachgewiesen werden. Dagegen liessen sich mit Leichtigkeit beträchtliche Mengen von Methyl- und Aethylanilin isoliren. Beim Uebertreiben des Reactionsproductes aus dem Methylalkohol mit Wasserdampf in saurer Flüssigkeit zeigte sich ein stark nach Nitrobenzol riechendes Oel, das aus seinem Siedepunkte 191° und der durch Verseifen daraus gebildeten Benzoësäure als Benzonitril erkannt wurde.

Auch bei dem Pyridin trat mit dem Aethylalkohol nur in unbedeutender Weise Reaction ein, während sich beträchtliche Mengen von Condensationsproducten des Alkohols bildeten. Die letzteren wurden aus der sauren Flüssigkeit mit Wasserdampf abgeblasen. Das aus der alkalisch gemachten, mit Wasserdampf behandelten Flüssigkeit übergegangene Oel bestand zum grössten Theil aus unverändertem Pyridin. Die geringe über 130—200° siedende Menge wurde in zwei Fractionen aufgefangen.

Die erste bei 140—160° siedende Fraction zeigte im Wesentlichen die Eigenschaften des α-Aethylpyridins, auch konnte sowohl das Chloroplatinat vom Schmelzpunkt 164° als auch das Goldsalz vom Schmelzpunkt 119°, aber in nicht zur Analyse genügender Menge gewonnen werden. Ladenburg giebt die Schmelzpunkte zu 164° bezw. 121° an (Ann. Chem. Pharm. 247, 15).

Die zweite bei 180—195° übergehende Fraction zeigte die Eigenschaften des α-γ-Diäthylpyridins, das Platinsalz schmolz bei 169° statt 170—171°, wie Ladenburg (l. c.) angiebt.

Besonders leicht tritt das Piperidin mit den Alkoholen in Reaction. Schon einmaliges Ueberleiten gleicher Raumtheile Piperidin und Aethylalkohol über mässig erhitzten Zinkstaub ergab ein Product, das nur noch etwa die Hälfte an unverändertem Piperidin enthielt.

Durch mehrmaliges Wiederholen der Operation lässt sich das Piperidin vollständig in höher siedende Producte verwandeln. Das höher und zwar zwischen 120—260° Siedende wurde zunächst aus saurer Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt und so die neutralen Körper entfernt, sodann wurde alkalisch gemacht und so lange destillirt, als das Destillat noch rothes Lakmuspapier bläute, das Destillat mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft. Die zurückgebliebene Salzmasse wurde in wenig Wasser gelöst, filtrirt, mit Alkali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, der Aether mit festem Aetzkali getrocknet und abgesotten, das zurückbleibende Oel fractionirt. Nach mehrmaligem Fractioniren lässt sich aus der ersten bei 125—135° siedenden Fraction mit Leichtigkeit das bei 128° siedende *N*-Aethylpiperidin in grösserer Menge erhalten. Rein dargestellt und analysirt wurde das Chloroplatinat, das Golddoppelsalz und das Pikrat.

Das Chloroplatinat krystallisirt in prachtvollen, hochrothen, schön ausgebildeten Krystallen, deren Identität mit dem von Hjortdahl gemessenen durch Hrn. Dr. A. Fock festgestellt wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 202°. Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0.3435 g ergaben 0.3393 g Kohlensäure und 0.1702 g Wasser, entsprechend 26.91 pCt. Kohlenstoff und 5.51 pCt. Wasserstoff.

II. 0.2098 g hinterliessen beim Glühen 0.0640 g Platin, entsprechend 30.51 pCt. Platin.

	Berechnet für $(C_5H_{10}N.C_2H_5.HCl)_2PtCl_4 = C_{14}H_{32}N_2PtCl_6$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	26.48	26.91	—	pCt.
H	5.04	5.51	—	»
Pt	30.61	—	30.51	»

Das Golddoppelsalz, $(C_5H_{10}N.C_2H_5.HCl)AuCl_3$, krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in dunkelgelben, glänzenden, übergrossen Krystallen ohne regelmässig ausgebildete Flächen, die bei 106—107° schmelzen.

I. 0.4281 g gaben 0.2946 g Kohlensäure und 0.1436 g Wasser.

II. 0.1845 g hinterliessen beim Glühen 0.0802 g Gold entsprechend 43.47 pCt.

	Ber. für $C_7H_{16}NAuCl_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	18.59	18.77	—	pCt.
H	3.54	3.73	—	»
Au	43.43	—	43.47	»

Das Pikrat, $C_5H_{10}N.C_2H_5.C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich krystallinisch ab, wenn man die salzsaure Lösung mit einer wässrigen Pikrinsäurelösung versetzt und einige Zeit stehen lässt. Durch Um-

krystallisiren aus heissem Wasser wird es gereinigt, es schmilzt bei 163°.

0.3307 g gaben 0.5505 g Kohlensäure und 0.1642 g Wasser, entsprechend Kohlenstoff = 45.40 pCt. und Wasserstoff = 5.52 pCt.

	Ber. für $C_{13}H_{18}N_4O_7$	Gefunden
C	45.61	45.40 pCt.
H	5.26	5.52 »

In den nächsten Fractionen vom Siedepunkt 140—146° und 152—158°, die nur in sehr geringer Menge erhalten wurden, vermuthete ich das von Ladenburg (Ann. Chem. Pharm. **247**, 72) beschriebene α- und γ-Aethylpiperidin.

Die daraus dargestellten Chloroplatinate, Goldsalze und Pikrate stimmen jedoch in ihren Eigenschaften nur wenig mit den von Ladenburg angegebenen überein, auch konnte ich keines derselben in analysenreinem Zustand gewinnen, da sie beim Umkrystallisiren entweder ölig oder gar nicht wieder ausfielen, so dass ich ihre Zusammensetzung nicht sicher feststellen konnte. So schmolzen das aus der Fraction 140—146° dargestellte Pikrat, hellgelbe Krystallnadeln, bei 119°, das Goldsalz, das zuerst ölig fällt, allmählich krystallisirt und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden kann, unscharf bei 77—80°, das Chloroplatinat, das sehr leicht in Wasser löslich ist, konnte beim Stehen seiner Lösung über Schwefelsäure in hellrothen, bei 193° unter Zersetzung schmelzenden Krystallblättern erhalten werden. Ladenburg bestimmte den Schmelzpunkt des Chloroplatinats aus dem bei 142—145° siedenden α-Aethylpiperidin zu 178°. Bei einer Platinbestimmung ergaben 0.3442 g 0.1058 g Platin, entsprechend 30.74 pCt. Aethylpiperidinchloroplatinat verlangt 30.61 pCt.

Eine etwas grössere Menge sammelte sich in der Fraction 165—175° an. Vollständig farbloses Oel von nicht unangenehmem, an Piperidin und Pfeffer erinnerndem Geruch, in Wasser schwer löslich. Die kalte wässerige Lösung trübt sich schon in der Handwärme. Das salzsaure Salz ist eine weisse, an der Luft zerfliessliche Krystallmasse. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid keine Fällung, beim Stehen über Schwefelsäure schieden sich schöne, lebhaft roth gefärbte, derbe Krystallnadeln ab, die unscharf bei 80—85° schmolzen und beim Liegen an der Luft wieder ölig zerflossen. Versetzt man die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit einer wässerigen Pikrinsäurelösung, so scheiden sich, besonders, wenn man die Flüssigkeit etwas eingedampft hat, zwei schön-krystallisirende pikrinsaure Salze aus. Das eine krystallisirt in langen, derben, spiessigen Nadeln, welche bei 89—90° schmelzen, das andere aus kleineren, compacten, glänzenden Krystallen bestehend, schmilzt bei 105—107°. Beide haben dieselbe Zusammensetzung $C_5H_9(C_2H_5)_2N . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Analysen:

I. Schmelzpunkt 89—90°. 0.1896 g gaben 0.3357 g Kohlensäure und 0.1109 g Wasser, entsprechend 48.29 pCt. Kohlenstoff und 6.50 pCt. Wasserstoff.

II. Schmelzpunkt 105—107°. 0.2460 g gaben 0.4366 g Kohlensäure und 0.1381 g Wasser, entsprechend 48.40 pCt. Kohlenstoff und 6.24 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_{15}H_{22}N_4O_7$		Gefunden I.	II.
C	48.65	48.29	48.40 pCt.
H	5.95	6.50	6.24 »

Die bei 105—107° schmelzenden Krystalle des Diäthylpiperidinpikrats unterwarf Hr. Dr. A. Fock einer krystallographischen Untersuchung und berichtet darüber wie folgt:

Krystallsystem: monosymmetrisch;

$a : b : c = 1.578 : 1 : ?$

$\beta = 68^0\,15'$.

Beobachtete Formen:

$c = \{001\}\,0P$, $a = \{100\}\,\infty P\infty$ und $m = \{110\}\,\infty P$.

Die hellgelb gefärbten Krystalle sind meist tafelförmig nach der Basis und bis ½ mm lang bezw. breit und ¼ mm dick. Die Randflächen m und a zeigen unter einander gleiche Grösse, die Prismenflächen m erscheinen aber in der Regel matt oder nach der Verticalaxe gestreift. Auch die Basis ist meist geknickt, so dass die Messungsresultate mit einem Fehler von etwa ⅓ Grad behaftet sein können.

	Beobachtet	Berechnet
$a : c = (100) : (001)$	$= 68^0\,15'$	—
$a : m = (100) : (110)$	$= 55^0\,42'$	—
$c : m = (001) : (110)$	= circa 78^0	$77^0\,57'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch die Basis tritt eine Axe fast normal aus.

Die nächste Fraction des Einwirkungsproductes zwischen Piperidin und Aethylalkohol sott bei 180—190°. Es ist ebenfalls ein helles, in Wasser schwer lösliches, nicht unangenehm riechendes Oel. Die kalte wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen. Das salzsaure Salz ist zerfliesslich und giebt in wässriger Lösung mit Platinchlorid keine Fällung, mit Goldchlorid einen gelben öligen, sich allmählich dunkler färbenden Niederschlag, mit Pikrinsäure ebenfalls eine hellgelbe ölige Fällung, die allmählich erstarrte, aus Wasser umkrystallisirt in langen gelben, bei 75—76° schmelzenden Nadeln erhalten

wurde, deren Zusammensetzung ebenfalls auf ein Diäthylpiperidinpikrat schliessen lässt.

0.3257 g gaben 0.5774 g Kohlensäure und 0.1801 g Wasser, entsprechend 48.35 pCt. Kohlenstoff und 6.14 pCt. Wasserstoff. Berechnet für $C_{15}H_{22}N_4O_7$ 48.65 pCt. Kohlenstoff und 5.95 pCt. Wasserstoff.

Die höher siedenden Fractionen des Einwirkungsproductes zwischen Aethylalkohol und Piperidin wurden noch nicht näher untersucht. Es scheinen mir jedoch alle bei dieser Reaction sich bildenden Basen von genügendem Interesse zu sein, um sie einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen und das um so mehr, als sie sich mit leichter Mühe in grösserer Menge darstellen lassen. Ich hoffe, der Gesellschaft über diesen Gegenstand bald weiteren Bericht erstatten zu können.

---

410. W. E. Stone: Ueber die Kohlenhydrate des Pfirsichgummis.

(Eingegangen am 9. August.)

Infolge von Verletzung der Rinde des Pfirsichbaums, oder sogar der unreifen Frucht desselben, wird eine gummiartige Substanz ausgeschieden, wie es auch nicht selten bei anderen Bäumen vorkommt. Ein bekanntes Beispiel davon ist das Kirschgummi, welches durch Hydrolyse viel Arabinose liefert [1]).

Das Pfirsichgummi ist ebenfalls in dieser Hinsicht von R. W. Bauer untersucht worden. Durch Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure erhielt er eine zuckerartige Substanz von der specifischen Drehung $(\alpha)_D = 76.02^0$, welche ihm identisch mit der Galactose aus Agar-Agar schien [2]). Zur Zeit von Bauer's Untersuchung war auch ich im Besitz von mehreren hundert Gramm Gummi, erhalten von wilden, in den mittleren Vereinigten Staaten wachsenden Pfirsichbäumen. Dasselbe war theils von der Rinde und theils von der Frucht gesammelt. Das erstere war, in Folge seines Ursprunges, unrein und braun gefärbt, dasjenige von der Frucht dagegen erschien in Gestalt von reinen, matt-weissen Tropfen. Beide Sorten wurden einzeln untersucht, obgleich es sich bald zeigte, dass die Producte von gleicher Beschaffenheit waren.

Sie wurden zunächst auf Furfurol und Schleimsäure geprüft, um die Gegenwart von Pentaglucose — resp. Galactose — bildenden

---

[1]) Sachsse und Martin, Phytochemische Untersuchung, S. 69.

[2]) Landwirthschaftliche Versuchsstationen, XXXV, 33.

Kohlenhydraten festzustellen. Von dem Rindengummi erhielt ich 4.72 pCt. an Furfuramid und 12.36 pCt. an Schleimsäure; von dem Fruchtgummi 4.84 pCt. an Furfurol und 16.92 pCt. an Schleimsäure. Demzufolge war Bauer's Angabe über die Gegenwart eines Galactose bildenden Kohlenhydrates richtig; ausserdem fand sich darin aber noch eine zweite Substanz, die durch Hydrolyse eine Pentaglucose liefern sollte.

Darauf hin versuchte ich zunächst die betreffenden Zuckerarten genauer zu isoliren und zu erkennen. Ein Theil eines jeden Gummis wird mit acht Theilen verdünnter Schwefelsäure (von specifischem Gewicht 1.03) 9 bis 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, die gelb-braune Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, filtrirt und zum Syrup eingedampft, woraus sich nach einigen Tagen eine feste Krystallmasse bildete. Nach dem Umkrystallisiren wurden beide Producte weiss und zeigten alle Eigenschaften der Glucosen. Dasjenige aus Rindengummi besass die specifische Drehung $(\alpha)_D = 98.4^0$, das aus dem Fruchtgummi $(\alpha)_D = 95.2^0$. Beide schienen gleicher Natur zu sein. Diese Zahlen stimmten aber nicht mit der angegebenen specifischen Drehung irgend einer Zuckerart überein, auch nicht mit derjenigen von Bauer's Product. Sie liessen sich aber leicht erklären, wenn man das Vorhandensein eines Gemisches von verschiedenen Zuckerarten annahm, wie z. B. von Arabinose und Galactose. Die Trennung derselben durch fractionirte Krystallisation war eine mühsame Arbeit.

Aus der Lösung des Rindengummi-Zuckers schieden sich nach der Reihe fünf kleinere Bruchtheile aus, die folgende Werthe für $(\alpha)_D$ zeigten.

I = 97.5°	IV = 94.3°
II = 73.5°	V = 96.3°
III = 93.0°	

Dieselben wurden nochmals für sich aus Wasser umkrystallisirt und dann abermals aus Alkohol. Die so gewonnenen Antheile wurden polarisirt und zeigten folgende Drehungen:

Ia	$(\alpha)_D = 98.8^0$
IIa	» = 82.09°
IIIa	» = 98.9°.

Von den letzteren zeigte IIa eine annähernd richtige Drehung für Galactose. Demgegenüber blieben die Drehungen für Ia und IIIa noch ungewiss. Sie wurden deshalb vereinigt und nochmals umkrystallisirt; das letzte Product zeigte alsdann $(\alpha)_D = 102.3^0$.

Auf dieselbe Weise wurden von dem Zucker aus Fruchtgummi zuerst zwei Theile erhalten — I $(\alpha)_D = 75.0^0$ und II $(\alpha)_D = 94.8^0$. Bei dem Umkrystallisiren ging der erste Theil durch ein Unglück verloren; der zweite zeigte $(\alpha)_D = 101.6^0$.

Es wurden also von den zwei Proben Gummi je zwei Zuckerarten gewonnen. Die eine besass die specifische Drehung 102.3° resp. 101.6°, was mit derjenigen für Arabinose (104°) befriedigend übereinstimmt. Die andere zeigte $(\alpha)_D = 82.09°$ und in der verlorenen, noch unreinen Probe $(\alpha)_D = 75°$. Beide wiesen also auf Galactose hin.

Um ihre Identität noch sicherer festzustellen, wurden die gereinigten Producte weiter untersucht.

Wenn der hochdrehende Zucker Arabinose wäre, sollte er als Pentaglucose durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine beträchtliche Menge Furfurol resp. Furfuramid liefern[1]). Diese Eigenschaft theilt die Arabinose, so weit bis jetzt bekannt ist, nur mit der Xylose. Letztere besitzt aber die specifische Drehung $(\alpha)_D = 18-19°$ [2]), und demzufolge war sie in diesem Fall ganz ausgeschlossen.

0.9246 g des hochpolarisirenden Zuckers wurde unter fortdauerndem Ersetzen des Verlustes mit Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.254 langsam destillirt, bis das Destillat keine rothe Farbe mit essigsaurem Anilin mehr gab. Von dem Destillat wurden 0.1843 g oder 19.93 pCt. an Furfuramid gewonnen. Dieses Resultat, verbunden mit der beobachteten Drehung, lässt keinen Zweifel, dass der betreffende Zucker Arabinose war.

Der zweite Zucker, $(\alpha)_D = 82.09°$, sollte, falls er Galactose wäre, durch Behandlung mit Salpetersäure viel Schleimsäure liefern. In der That gaben 0.5025 g desselben nach theilweisem Eindampfen mit 60 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.15 0.288 g oder 57.3 pCt. an Schleimsäure. Demzufolge war er Galactose.

Das Pfirsichgummi enthält also gewisse Substanzen, die durch Hydrolyse in Arabinose und Galactose verwandelt werden. Bemerkenswerth ist das Vorhandensein von Urstoffen zweier ganz verschiedener Classen Kohlenhydrate (die Hexa- und Penta-Glucosen) in einer homogenen Substanz wie das Pfirsichgummi.

Die Trennung und genaue Feststellung zweier solcher Zuckerarten aus einem und demselben Material ist, so viel ich weiss, hier zum ersten Male ausgeführt.

Chemisches Laboratorium, Purdue University, La Fayette, Indiana, U. S. A.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 249, 232.

[2]) Diese Berichte XXII, 1046.

411. K. Kraut: Ueber die Bildung von Glycocoll aus Monochloressigsäure.

(Eingegangen am 11. August.)

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt [1]), dass man bei Darstellung von Aethylendiamin die Bildung von Nebenproducten fast ganz vermeiden kann, wenn man das Ammoniak in einem sehr grossen Ueberschuss auf Aethylenchlorid einwirken lässt. Ein solcher grosser Ueberschuss von Ammoniak begünstigt aus denselben Gründen auch die Umwandlung der Monochloressigsäure in Glycocoll und bewirkt, dass Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure nur in sehr untergeordneten Mengen auftreten. Aber trotzdem wird nur die Hälfte des Glycocolls gewonnen, welches bei vollständiger Umwandlung aus der angewandten Monochloressigsäure würde entstehen können, und zwar, wie Hr. B. Goldberg gefunden hat, weil ein anderer Theil der Monochloressigsäure in Formaldehyd, welches als Hexamethylenamin erhalten wird, und in Ameisensäure zerfällt. Welche Zwischenproducte dabei auftreten, ist bis jetzt nicht untersucht worden.

Zu dieser vorläufigen Mittheilung veranlasst mich die Publication von Mauthner und Suida [2]) über Darstellung von Glycocoll, von welcher ich heute durch die Chemikerzeitung Kenntniss erhalte.

Hannover, den 9. August 1890.

---

412. W. Staedel und Emil Haase: Abkömmlinge des Diphenylmethans und Benzophenons.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.]

(Eingegangen am 12. August.)

Wir geben im Nachstehenden eine Uebersicht der von uns durch Nitriren des Diphenylmethans und Benzophenons und weitere Umwandlung der dabei gebildeten Producte neu dargestellten Verbindungen. In dieser Zusammenstellung sind der Uebersichtlichkeit wegen auch die bereits früher [3]) von dem Einen von uns beschriebenen Abkömmlinge des Diphenylmethans und Benzophenons aufgeführt.

Die ausführliche Beschreibung der Versuche und der neuen Verbindungen behalten wir uns vor.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **212**, 251.
[2]) Chemiker-Zeitung vom 9. Aug. 1890.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **218**, 360.

	α	β	γ	δ	ε
Dinitrodiphenylmethan.	Farblose Nadeln 183°			Hellgelbe Prismen 118—119°	
Diamidodiphenylmethan.	Tafeln 85°			Farblose Tafeln 88°	
Diacetdiamidodiphenyl-methan.	Schiefwinkelige dicke glänzende Krystalle 228°			Farblose Blätter 218—219°	
Dinitrobenzophenon.	Farblose Nadeln 189°	Dicke Tafeln 148—149°	Farblose Säulen 188°	Farblose Säulen 196—197°	Flächenreiche rhombische Säulen 126°
Diamidobenzophenon.	Farblose Nadeln 239° [1]	Goldglänzende Nadeln 170—171°	Gelbe glänzende Säulen 134—135°	Derbe gelbe Nadeln 128—129°	Derbe gelbe Nadeln 80°
Diacetdiamidobenzopheuon.	Feine weisse Nadeln 235°	Sechsseitige Doppelpyramiden 226—227°	Monokline Säulen 168°	Rhombische Tafeln 128—129°	Farblose Säulen 167°
Dioxybenzophenon.	Feine weisse Nadeln oder derbe Krystalle 210°	Compacte farblose Krystalle 162—163°	Röthlich gelbe Nadeln 115°	Hellgelbe Blättchen [2] 142°	Farblose Prismen 121—122°

[1]) In der oben citirten Abhandlung ist der Schmelzpunkt dieser Base zu 172° angegeben. Woher der Irrthum kommt kann ich nicht angeben. Ein Präparat der früheren Versuche schmilzt genau bei 239°. Es liegt offenbar ein Schreib- oder Druckfehler vor. Inzwischen hat Herr Wichelhaus auf diesen Irrthum bereits aufmerksam gemacht. (Diese Berichte XXII, 988.)

[2]) Identisch mit Salicylphenol von Michael: Amer. Ch. Journ. 5, 85.

Die beigefügten Zahlen bedeuten die Schmelzpunkte der Substanzen. Ausser den hier erwähnten Verbindungen sind noch salzsaure und schwefelsaure Salze, sowie die Chlorostannate der Amidoverbindungen hergestellt werden. Sämmtliche oben aufgeführte Verbindungen sind analysirt.

Die Körper der α- und δ-Reihe sind nur aus den Diphenylmethan, diejenigen der β-, γ- und ε-Reihe nur aus dem Benzophenon erhalten worden.

Ausser den beiden erwähnten Dinitrokörpern entstehen beim Nitriren des Diphenylmethans, je nach den Versuchsbedingungen in wechselnder Menge, noch andere Nitrokörper. Von diesen ist früher das bei 172° schmelzende Tetranitrodiphenylmethan bereits beschrieben worden. Neuerdings ist noch eine sehr schöne bei 109—110° schmelzende Substanz isolirt worden, mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind. Auch die in nicht unbeträchtlicher Menge entstehenden halbflüssigen Nebenproducte, welche sich der rohen Nitrirungsmasse mit Aether entziehen lassen, werden noch weiter untersucht.

---

413. E. Schulze: Zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. August.)

Bekanntlich wird in den chemischen Handbüchern angegeben, dass die Cellulose beim Behandeln mit Mineralsäuren Traubenzucker (Dextrose) liefert. Diese Angabe gründet sich aber lediglich auf die Resultate von Versuchen, welche mit Baumwoll-Cellulose angestellt sind [1]). Nachdem der Nachweis geliefert worden ist, dass viele Zellwandungen neben einem in verdünnten Säuren unlöslichen, nach seinem Verhalten für Cellulose zu erklärenden Theil auch Kohlenhydrate enthalten, welche beim Erhitzen mit verdünnten Säuren rasch gelöst werden und dabei Galactose, Mannose und Pentaglucosen liefern [2]), muss die Frage, ob jener in verdünnten

[1]) Dass die Baumwollcellulose Dextrose liefert, ist durch Flechsig (Zeitschrift für physiologische Chemie 7, 523) nachgewiesen worden.

[2]) Man vergleiche die Mittheilungen von E. Schulze und E. Steiger, diese Berichte XX, 290, von R. Reiss, ebendaselbst XXII, 609, von E. Schulze, ebendaselbst XXII, 1192, sowie die Abhandlung »Zur Chemie der Pflanzenzellmembranen« von E. Schulze, E. Steiger und W. Maxwell, Zeitschrift für physiologische Chemie 14. 227.

Säuren unlösliche Theil der Zellwände (die eigentliche Cellulose) nur Traubenzucker oder daneben auch andere Glucosen liefert, als eine der experimentellen Bearbeitung dringend bedürfende bezeichnet werden.

Einen Beitrag zur Lösung dieser Frage soll die unter Mitwirkung von E. Steiger[1]) von mir ausgeführte Untersuchung liefern, über deren Ergebnisse ich im Folgenden kurz berichte. Als Material für dieselbe verwendeten wir Pflanzensamen, bezw. Theile derselben, welche nach den früheren Untersuchungen in ihren Zellwandungen auch Kohlenhydrate der oben angegebenen Beschaffenheit[2]) enthalten, und zwar entschälte Erbsen- und Lupinensamen, Kaffeebohnen, Weizenkleie, Cocosnusskuchen, endlich die Schalen der Lupinensamen[3]). Die möglichst fein gepulverten Substanzen wurden zur Entfernung des Fetts, der Eiweissubstanzen und der in Wasser löslichen Stoffe zunächst mit Aether und mit sehr verdünnter kalter Kalilauge behandelt, dann mit Wasser ausgewaschen; hierauf kochten wir sie zur Trennung der Cellulose von den leichter löslichen Bestandtheilen der Zellmembranen sowie vom Stärkemehl anhaltend mit verdünnten Mineralsäuren[4]); in einigen Fällen liessen wir zur Beseitigung von etwa vorhandenen incrustirenden Substanzen noch eine Behandlung mit dem von F. Schulze für diesen Zweck empfohlenen Gemisch von kalter verdünnter Salpetersäure und Kaliumchlorat folgen. Die bei dieser Behandlung zurückbleibende Cellulose wurde sodann mit Hülfe starker Schwefelsäure nach der von Flechsig[5]) gegebenen Vorschrift in Glucose übergeführt. Die so gewonnenen Glucose-Präparate, welche

---

[1]) Auch Hr. A. Likiernik hatte die Gefälligkeit, bei der Ausführung eines Theiles der Versuche Hülfe zu leisten.

[2]) Ich habe diese durch heisse, verdünnte Mineralsäuren leicht in Glucosen überführbaren Substanzen in einer der oben citirten Abhandlungen unter der Bezeichnung »paragalactanartige Kohlenhydrate« zusammengefasst.

[3]) Ueber die Beschaffenheit der in diesen Objecten sich vorfindenden »paragalactanartigen Kohlenhydrate« ist Folgendes anzugeben: Die Zellwandungen der Erbsen- und Lupinensamen enthalten Kohlenhydrate, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren Galactose und eine Pentaglucose geben. Die Zellwandungen der Kaffeebohnen liefern bei gleicher Behandlung Galactose und Mannose, diejenigen der Weizenkleie Pentaglucosen, diejenigen der, vorzugsweise aus dem Endosperm der Cocosnüsse dargestellten, Cocosnusskuchen wahrscheinlich Galactose und Mannose. Es sei hierzu bemerkt, dass ich die Identität der von Reiss (l. c.) dargestellten Seminose mit Mannose auf Grund der von E. Fischer und J. Hirschberger gemachten Mittheilungen (diese Berichte XXII, 1155 und 3218) als bewiesen betrachte.

[4]) In Betreff der Einzelheiten sei auf eine demnächst erfolgende ausführlichere Publication verwiesen.

[5]) In der oben schon citirten Abhandlung. Es sei erwähnt, dass bei Behandlung unserer Cellulose-Präparate mit starker Schwefelsäure ebenso wie bei der Baumwoll-Cellulose stets ein Theil ungelöst blieb.

zunächst in Syrupform erhalten wurden, gaben bei der Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure nach der Vorschrift von Gans und Tollens[1]) in allen Fällen Zuckersäure (nachgewiesen durch Darstellung des sauren Kalium- und des Silbersalzes). Daraus ist zu schliessen, dass alle in der beschriebenen Weise dargestellten Zuckersyrupe Traubenzucker enthielten. In drei Fällen, nämlich bei Verarbeitung von entschälten Lupinensamen, von Lupinenschalen und von Weizenkleie, wurde dieser Zucker durch Krystallisation zur Abscheidung gebracht; es wurden so Präparate erhalten, welche sowohl im specifischen Drehungsvermögen, als auch im Verhalten gegen Hefe u. s. w. mit Traubenzucker übereinstimmten.

Diese Versuchsergebnisse stehen in Uebereinstimmung mit der Annahme, dass die Cellulose ein polymeres Anhydrid des Traubenzuckers ist.

Weitere Beobachtungen führten aber zu dem Schluss, dass nicht in allen Fällen lediglich ein Anhydrid der genannten Zuckerart vorlag. Die aus den Samenschalen der Lupinen erhaltene, vollkommen weisse Cellulose, welche nach ihrer Darstellungsweise ein so reines Präparat sein musste, wie es sich nur erhalten lässt, und sich in Kupferoxydammoniak bis auf einen äusserst geringen Rückstand leicht auflöste, zeigte ein eigenthümliches Verhalten; beim Kochen mit Phloroglucin und Salzsäure färbte sie sich intensiv violettroth[2]). Als die gefärbte Masse, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, in eine ca. 50-procentige Chlorallösung eingelegt wurde, nahm auch die letztere eine stark violettrothe Färbung an. Baumwoll-Cellulose zeigt ein solches Verhalten nicht[3]). Ferner ergab sich, dass die Lupinenschalen-Cellulose bei der Destillation mit Schwefelsäure nach der Vorschrift von Stone und Tollens[4]) eine beträchtliche Menge von Furfurol gab (bei Verarbeitung von 5 g Substanz wurden 0.082 g

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 249, 218.

[2]) Die Flüssigkeit färbte sich dabei nur gelb, nicht roth. Von beigemengtem Lignin kann die oben beschriebene Reaction nicht herrühren, denn das betreffende Cellulose-Präparat gab mit Phloroglucin und concentrirter Salzsäure in der Kälte keine Färbung; auch gab es nicht die Rothfärbung mit Pyrrol und Salzsäure, welche nach Ihl (Chem.-Ztg. 1890, S. 19) für ligninhaltige Gewebe charakteristisch ist. Uebrigens musste das Lignin auch durch die Behandlung mit kalter verdünnter Salpetersäure und Kaliumchlorat, welcher jenes Präparat unterworfen worden war, beseitigt worden sein.

[3]) Baumwolle färbt sich beim Erhitzen mit Phloroglucin und Salzsäure nur schwach röthlich. Einige andere Cellulose-Präparate, z. B. diejenigen, welche aus den entschälten Lupinensamen, aus den Cocosnusskuchen und aus der Weizenkleie dargestellt worden waren, färbten sich beim Erhitzen mit den genannten Reagentien gleichfalls nur schwach violettroth.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 249, 230.

gleich 1.64 pCt. Furfuramid erhalten). Dieses Versuchsergebniss liess vermuthen, dass diese Cellulose bei der Hydrolyse eine Pentaglucose liefern werde. Wir erhielten aber aus derselben nach dem oben angegebenen Verfahren nur einen mit Traubenzucker identischen krystallisirten Zucker und auch in der von letzterem abgeflossenen Mutterlauge konnten wir eine Pentaglucose nicht nachweisen. Wir vermögen daher nicht anzugeben, welcher Bemengung diese Cellulose ihr eigenthümliches Verhalten verdankt. Vielleicht kann es nicht als völlig unmöglich bezeichnet werden, dass eine bei der Hydrolyse derselben entstandene Pentaglucose durch das anhaltende Kochen mit Säure zerstört worden ist [1]).

Auch der bei Verarbeitung der Kaffeebohnen resultirende Cellulose-Rückstand bestand nicht lediglich aus einem Anhydrid des Traubenzuckers. Denn der bei Hydrolyse desselben erhaltene Glucose-Syrup, welcher auch bei wochenlangem Stehen nicht krystallisirte, enthielt eine sehr beträchtliche Menge von Mannose. Die letztere wurde nachgewiesen durch Darstellung ihres Phenylhydrazons und ihres Oxims, sowie durch die Reaction mit Bleiessig. Galactose fand sich daneben nicht vor; denn der Glucosesyrup gab beim Erhitzen mit Salpetersäure keine Schleimsäure. Daraus geht hervor, dass das Galactose liefernde Kohlenhydrat, welches nach unseren früheren Untersuchungen in den verdickten Zellwandungen der Kaffeebohnen in reichlicher Menge sich findet, durch das Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren vollständig aufgelöst und von der Cellulose getrennt worden war. Dagegen gab jener Glucosesyrup beim Erhitzen mit Salpetersäure, wie oben schon erwähnt ist, Zuckersäure; doch wurde von letzterer kaum halb so viel erhalten als bei Oxydation der gleichen Quantität der anderen Glucose-Präparate.

Die aus den Kaffeebohnen dargestellte Cellulose schloss also auch ein Anhydrid der Mannose ein; indessen schien nach einigen Versuchen, welche jedoch der Wiederholung bedürfen, die Widerstandsfähigkeit desselben gegen heisse verdünnte Mineralsäuren weniger gross zu sein, als diejenige der gewöhnlichen Cellulose.

Auch der aus der Cocosnuss-Cellulose erhaltene Glucose-Syrup gab in kalter wässriger Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin und mit Bleiessig Fällungen, welche auf das Vorhandensein von Mannose hindeuten; doch waren diese Fällungen nur schwach, so dass nur sehr wenig Mannose vorhanden sein konnte.

Keines der bei Hydrolyse der Cellulose erhaltenen Glucose-Präparate gab beim Erhitzen mit Salpetersäure Schleimsäure; Ga-

---

[1]) Denn es ist denkbar, dass Glieder der Pentaglucose-Gruppe existiren, welche ähnlich wie der Fruchtzucker (Lävulose) eine geringe Widerstandsfähigkeit gegen Säuren besitzen.

lactose fehlte demnach in allen Fällen. Auch vermochten wir in keinem jener Präparate eine Pentagluoose nachzuweisen.

Ausführlichere Mittheilungen über die im Vorigen kurz dargelegten Versuchsergebnisse, welche zusammen mit den Resultaten der in meiner ersten Mittheilung [1]) besprochenen Untersuchungen den Beweis dafür liefern, dass die chemische Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen eine sehr mannigfaltige ist, sollen in der Zeitschrift für physiologische Chemie gemacht werden.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

414. Eduard Buchner und Hugo Witter: Ueber symmetrische Trimethylentricarbonsäuren.

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

(Eingegangen am 12. August.)

Aus dem Additionsproducte von Fumarsäureäther und Diazoessigäther lässt sich, wie der Eine von uns gezeigt hat [2]), unter Stickstoffabspaltung und Verseifung eine Säure $C_6H_6O_6$ vom Schmp. 220° erhalten, welche von Permanganat bei Gegenwart von Soda nicht angegriffen wird und als symmetrische Tricarbonsäure des Trimethylens aufgefasst wurde.

Die weitere Untersuchung hat diese Annahme vollkommen bestätigt. Die Säure wird gleich den drei Trimethylendicarbonsäuren [3]) von Natriumamalgam in kochender Lösung nicht hydrirt. Bei der Behandlung mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bleibt sie unverändert, ja selbst bei dreistündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100° erfolgt keine Anlagerung. Zur Vervollständigung der letzteren Beobachtung haben wir *Γcis-Trimethylen-1, 2-dicarbonsäure* (dargestellt nach Conrad und Guthzeit [4]) in bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure gelöst und fünf Tage im geschlossenen Gefässe aufbewahrt. Im Vacuum über Aetzkali krystallisirte die unveränderte Säure wieder aus. Demnach ist die ausserordentlich leichte Aufnahme von Bromwasserstoff unter Spaltung des Trimethylenringes, wie sie

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1192.
[2]) Diese Berichte XXI, 2641.
[3]) Diese Berichte XXIII, 704.
[4]) Diese Berichte XVII, 1186.

sowohl Fittig[1]) als Perkin jun.[2]) für Trimethylen-1, 1-dicarbonsäure nachgewiesen haben, durchaus keine gemeinsame Eigenschaft der Polycarbonsäuren des Trimethylens.

Schon früher wurde erwähnt, dass die symmetrische Trimethylentricarbonsäure, Schmp. 220°, grosse Aehnlichkeit mit der sog. Pseudoakonitsäure, welche Schacherl[3]) aus Bromfumaräther und Natriumäthylmalonat dargestellt hat, besitzt[4]). Wir haben die Reaction nach Schacherl durchgeführt, bedienten uns aber bei der Synthese der Methyläther. Die Hauptfraction destillirte bei 205—215° (50 mm Druck) und lieferte aus Aether derbe Krystalle, welche bei 85° schmelzen und bei der Analyse gute Zahlen für den erwarteten Tetracarbonsäureäther, $C_3H_2(COOCH_3)_4$, gaben. Die Säure, durch Verseifen erhalten, zeigt alle Eigenschaften der sogen. Propargylentetracarbonsäure, nur wird sie von Permanganat in alkalischer Lösung nicht angegriffen, wie man es bei Zugrundelegung einer ungesättigten Constitutionsformel wohl erwarten müsste. Im Schmelzröhrchen rasch erhitzt, zersetzt sie sich bei 196—198° unter Kohlensäureabspaltung; es entsteht eine Tricarbonsäure vom Schmp. 220°. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in den charakteristischen, zu Kugeln vereinten Nädelchen, aus Aether in harten Krusten, wird von Permanganat nicht verändert und ist in der That identisch mit der oben beschriebenen symmetrischen Trimethylentricarbonsäure. Diese Säure kann also synthetisch sowohl mittelst Diazoessigäther als mittelst Malonäther erhalten werden. Schacherl's Propargylentetracarbonsäure ist nichts anderes als 1, 1, 2, 3-Trimethylentetracarbonsäure.

Nach van 't Hoff's Hypothese sind zwei verschiedene symmetrische Trimethylentricarbonsäuren denkbar, je nachdem sich die drei Carboxyle alle auf einer Seite der Ringebene oder auf beiden Seiten derselben vertheilt befinden. Was die Trimethylendicarbonsäuren betrifft, so hat der Eine von uns vor Kurzem die Existenz einer zweiten, geometrisch isomeren 1, 2-Dicarbonsäure nachweisen können[5]).

In der Hoffnung, vielleicht die zweite symmetrische Tricarbonsäure zu erhalten, haben wir Maleïnsäureäther auf Diazoessigäther einwirken lassen. Die Addition erfolgt glatt schon bei etwa 60°. Durch Stickstoffabspaltung erhält man einen krystallisirenden Aether und aus diesem die Säure, welche sich aber als vollkommen identisch mit den aus Fumarsäureäther und Diazoessigäther entstehenden Trimethylenderivaten erwiesen. Von vornherein ist bei dieser Reaction

[1]) Ann. Chem. Pharm. 227, 18.
[2]) Journal of the chemical Society 47, 814.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 229, 89.
[4]) Diese Berichte XXI, 2642.
[5]) Diese Berichte XXIII, 702.

die Bildung sowohl der einen wie der anderen symmetrischen Trimethylentricarbonsäure denkbar; es kommt lediglich auf die Art der Anlagerung des Diazoessigäthers an das Maleïnäthermolekül an und könnten etwa beide Verbindungen neben einander entstehen. Bei den geringen, in Untersuchung gezogenen Mengen ist es nicht unmöglich, dass wir den einen Körper übersehen haben; doch war die erzielte Ausbeute an einheitlichem, krystallisirtem Trimethylentricarbonsäureäther eine ziemlich gute. (Wir erhielten aus 8 g Maleïnmethyläther und 5.6 g Diazoessigmethyläther nach Stickstoffabspaltung und Fraktioniren 6 g Krystalle, 50 pCt. der Theorie.)

Ebensowenig konnte Schacherl isomere Verbindungen isoliren, als er Natriummalonäther einerseits auf Bromfumaräther, anderseits auf Brommaleïnäther einwirken liess. Es resultirte immer dieselbe Trimethylentetra- und tricarbonsäure[1]). Die gesuchte zweite symmetrische Trimethylentricarbonsäure scheint dagegen Perkin jun. dargestellt zu haben, als er Dibrombernsteinäther mit Natriummalonäther zusammenbrachte[2]). Er erhielt eine Tetracarbonsäure $C_7H_6O_8$, die sich bei 95—100° zersetzt, unter Bildung einer Tricarbonsäure $C_6H_6O_6$, vom Schmp. 150—153°. Bei dem Interesse, welches die Untersuchung der geometrischen Isomerien unter den Polycarbonsäuren des Trimethylens vielleicht verdient, da über die Lagerung der Centren der Ring-Kohlenstoffatome in einer Ebene bei diesen einfachsten ringförmigen Gebilden kein Zweifel zulässig ist, werden wir uns bemühen, die Säuren Perkin's bezüglich ihrer Eigenschaften einer Prüfung zu unterziehen.

---

415. A. Günther und B. Tollens: Ueber die Fucose, einen der Rhamnose isomeren Zucker aus Seetang (Fucus-Arten).

(Eingegangen am 14. August.)

Wie wir vor Kurzem erwähnten[3]), haben wir die von Bieler und Tollens begonnene Untersuchung von Seetang auf etwa daraus zu erhaltende Zuckerarten fortgeführt, und wir können jetzt über einen krystallisirten Zucker (Fucose) aus dem Fucus berichten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 229, 99.
[2]) Journ. of the chem. Society 47, 822.
[3]) Diese Berichte XXIII, 1752.

Wie angegeben haben alle Versuche, aus dem der Hydrolyse unterworfenen Fucus durch Reinigung mit Alkohol u. s. w. krystallisirte Stoffe zu erhalten, nicht zum Ziel geführt, wohl aber waren schon Bieler und Tollens zu dem Resultate gelangt, dass ein der Rhamnose verwandter Zucker in dem Syrup vorhanden sein muss, und besonders deutete hierauf die Gewinnung eines Phenyl-Hydrazons von der Zusammensetzung des Rhamnose-Hydrazons hin.

Es ist uns jetzt gelungen, zu dem krystallisirten Zucker zu kommen, indem wir das Rohproduct in das Hydrazon verwandelten, dieses letztere reinigten, nach den von E. Fischer[1]) und Hirschberger für das Mannose-Hydrazon gegebenen Vorschriften zerlegten und die mit Bleicarbonat, Aether, Baryt, Kohle u. s. w. gereinigte Flüssigkeit verdunsten liessen.

Der Zucker ist sehr löslich, schmeckt süss, krystallisirt nach Art der Lävulose langsam, bildet deutliche mikroskopische Nadeln und Blätter und besitzt die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5$ der Rhamnose.

Die Fucose dreht sehr stark links und zeigt anfänglich starke Multi-Rotation, denn die Anfangsdrehung war fast — 112°, die Enddrehung gegen — 77°.

Beim Destilliren mit Salzsäure liefert die Fucose Tröpfchen von Methyl-Furfurol, welches durch seine Reactionen bestimmt nachgewiesen wurde.

Alkalische Kupferlösung wird stark reducirt, doch anders als durch z. B. Dextrose (1 ccm Fehling'sche Lösung = 6—7 mg Fucose).

Die übrigen Reactionen sind die allgemeinen der Zuckerarten. Mit dem Phloroglucin-, dem Resorcin- und dem Orcin-Reagens tritt zwar Gelb- aber keine Rothfärbung und keine besondere Spectralerscheinung auf.

Das Hydrazon schmilzt wie früher angegeben bei gegen 170°, das Osazon bei gegen 159°.

Aus dem obigen folgt, dass die Fucose ein mit der Rhamnose gleich zusammengesetzter aber völlig von ihr verschiedener Zucker ist. Die ausführliche Abhandlung wird später veröffentlicht werden.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1806.

416. C. Paal und G. Otten: Ueber einige Abkömmlinge aromatischer Amine.

(Eingegangen am 12. August.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

Dass der Imidwasserstoff im Formanilid, Acetanilid und deren Homologen durch Natrium ersetzt werden kann, ist schon seit geraumer Zeit bekannt. Diese Natriumverbindungen sind aber bis jetzt nur wenig zu synthetischen Versuchen herangezogen worden. N. Bunge[1]) versuchte Jod auf Natriumform- und Natracetanilid einwirken zu lassen, wobei zu erwarten war, dass entweder Substitution des Natriums durch Jod, oder eine Verkettung zweier Anilidreste unter Bildung von Diformyl- resp. Diacetylhydrazobenzol und Jodnatrium eintreten würde. Die Versuche nahmen jedoch diesen Verlauf nicht, da das Jod auf die beiden Natranilide nicht einwirkte. Dagegen setzen sich die Halogenalkyle mit Natracetanilid in glatter Weise um, eine Reaction, welche P. Hepp[2]) mit Vortheil zur Darstellung der Monalkylaniline anwandte.

o-Nitrobenzylchlorid verhält sich, wie kürzlich der Eine von uns in Gemeinschaft mit M. Busch[3]) zeigte, ähnlich wie die Halogenalkyle. Es reagirt mit den Natriumverbindungen des Formanilids und des *o*- und *p*-Formotoluids, dagegen ist die Umsetzung mit Natracetanilid nur eine sehr unvollständige.

Es schien uns von einigem Interesse, die Reactionsfähigkeit der genannten Natriumverbindungen auch gegen eine Reihe anderer halogensubstituirter organischer Substanzen kennen zu lernen, wodurch dann auch ein Vergleich mit derjenigen des Natracetessigäthers, Natriummalonsäureäthers u. s. w. ermöglicht war. Freilich konnte man schon von vornherein erwarten, dass diese Reactionsfähigkeit sich mit derjenigen der zuletzt genannten Körper weder qualitativ noch quantitativ würde messen können. Unsere Versuche haben diese Voraussetzung denn auch bestätigt.

In der Erwartung, zu zweifach durch Säurereste substituirten aromatischen Aminen zu gelangen, liessen wir Säurechloride auf Natriumform- und Natracetanilid einwirken. Wenn der Process nach folgender Gleichung verlief:

$$C_6H_5N\begin{cases}COH\\Na\end{cases} + CH_3COCl = C_6H_5N\begin{cases}COH\\COCH_3\end{cases} + NaCl,$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. Bd. VII, 117.
[2]) Diese Berichte X, 328.
[3]) Diese Berichte XXII, 2683.

so war damit eine Methode gefunden, die noch sehr spärlich bekannten, zweifach acidylirten Anilline zu erhalten, von denen bis jetzt nur Diacetanilid [1]), Tribromdiacetanilid [2]), Nitrotribromdiacetanilid [3]) und Dibenzanilid [4]) — jedoch auf anderen Wegen — dargestellt worden sind. Die Reaction verlief aber in unerwarteter Weise.

Als wir Butyrylchlorid auf Natracetanilid einwirken liessen, entstand nicht Acetylbutyranilid, sondern Butyranilid. Der Acetylrest ist also durch die Butyrylgruppe verdrängt worden.

Ganz ebenso verhielt sich Benzoylchlorid zu Natriumform- und acetanilid; in beiden Fällen resultirte Benzanilid.

Die wahrscheinlichste Erklärung für diesen auffallenden Vorgang scheint uns die zu sein, dass intermediär in der That das Disubstitutionsproduct entsteht, welches aber bei der zur Isolirung nothwendigen Behandlung mit Wasser einen Säurerest abspaltet, und zwar tritt nach unseren Beobachtungen jedesmal der Atomcomplex mit kleinerer Kohlenstoffzahl aus.

An die Säurechloride schliesst sich seinem Verhalten nach der Chlorkohlensäureäther an. Als wir denselben mit Natracetanilid zusammenbrachten, resultirte Phenylcarbaminsäureäther. Mithin ist auch hier die Acetylgruppe durch das höhermoleculare Carboxäthyl verdrängt worden, oder richtiger gesagt, die Affinität zwischen dem Stickstoffatom und dem Acetylrest durch den Eintritt des Carboxäthyls derart gelockert worden, dass bei der Behandlung mit Wasser das Acetyl als Essigsäure abgespalten wurde.

$$C_6H_5N\begin{cases}COCH_3\\Na\end{cases} + ClCO_2C_2H_5 = NaCl + C_6H_5N\begin{cases}COCH_3\\CO_2C_2H_5\end{cases}$$

$$C_6H_5N\begin{cases}COCH_3\\CO_2C_2H_5\end{cases} + H_2O = C_6H_5NH.CO_2C_2H_5 + CH_3.COOH.$$

Auch die Einwirkung von Chlormalonsäureäther auf Natriumform- und acetanilid nimmt nicht den normalen Verlauf. Der Rest $-CH\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases}$ tritt nicht an Stelle des Natriums in die Anilide ein, sondern condensirt sich unter Regeneration von Form-

[1]) Diese Berichte III, 770.

[2]) Diese Berichte VII, 350.

[3]) Diese Berichte VII, 350.

[4]) Jahresber. Fortschr. d. Chem. 1856, 501; Diese Berichte VI, 176; Ann. Chem. Pharm. 178, 235; Journ. chemic. Soc. 41, 133.

resp. Acetanilid zu Dicarbintetracarbonsäureäther nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5N\begin{cases}COH\\Na\end{cases} + 2\,ClCH.(CO_2C_2H_5)_2 = 2\,NaCl$$

$$+ \begin{matrix}C{=}(CO_2C_2H_5)_2\\ \|\\ C{=}(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix} + 2\,C_6H_5NH.COH$$

Normales Verhalten zeigen dagegen einige Halogenfettsäureäther. Lässt man Chloressigsäureäther oder α-Brompropionsäureäther auf Natriumform- resp. -acetanilid reagiren, so entstehen glatt die betreffenden formylirten bezw. acetylirten Anilidofettsäureäther.

Aber auch diese Reaction ist keine allgemeine, denn schon beim α-Bromisobuttersäureäther und beim β-Jodpropionsäureäther nimmt sie einen anderen Verlauf. In diesen Fällen konnte nur neben grossen Mengen regenerirten Anilids eine zur näheren Untersuchung nicht ausreichende Quantität einer basischen Substanz erhalten werden, die wahrscheinlich durch Condensation zweier Anilidreste entstanden ist und annähernd dieselbe empirische Zusammensetzung wie das Hydrazobenzol besitzt, ohne jedoch mit demselben identisch zu sein.

Ebenso verhält sich der Chloracetessigäther gegen die genannten Natriumverbindungen. Die Endproducte waren Form- resp. Acetanilid, der oben erwähnte basische Körper und Chloraceton.

Endlich wurden noch Chloraceton und Bromacetophenon in den Kreis der Untersuchung gezogen. Neben regenerirtem Anilid konnten keine irgendwie zur Untersuchung einladenden Substanzen isolirt werden.

Einwirkung von Butyrylchlorid auf Natracetanilid.

Acetanilid wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben in überschüssigem, trockenem Benzol gelöst, die berechnete Menge Natriumdraht hinzugegeben, auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Umsetzung erwärmt und hierauf die entsprechende Quantität Butyrylchlorid eingetragen. Die Reaction tritt sogleich ein und ist nach kurzer Zeit beendet. Der Kolbeninhalt wurde nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Sodalösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und das überschüssige Benzol abdestillirt. Der Rückstand erstarrt bald krystallinisch und wurde durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Wir erhielten so gut ausgebildete, farblose, quadratische Tafeln vom Schmelzpunkt 90°, die sich in jeder Hinsicht mit dem aus Anilin und Butyrylchlorid dargestellten Butyranilid identisch erwiesen.

Die Ausbeute war gut.

Benzoylchlorid und Natriumform- und -acetanilid.

Die Versuche wurden in der vorstehend beschriebenen Weise ausgeführt. Als Reactionsproduct resultirte in beiden Fällen Benzanilid in guter Ausbeute, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigäther in bei 160° schmelzenden weissen, glänzenden Blättern erhalten wurde.

Chlorkohlensäureäther und Natracetanilid.

Der Versuch wurde in der schon beschriebenen Weise ausgeführt. Die Reactionsmasse wurde mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen und nach vorausgehendem Trocknen das Lösungsmittel (Benzol) abdestillirt. Im Rückstande blieb ein krystallinisch erstarrendes Oel, das durch Krystallisation aus Aether in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 52° erhalten wurde.

Die Substanz erwies sich mit dem direct aus Chlorkohlensäureäther und Anilin dargestellten Phenylcarbaminsäureäther (Phenylurethan) identisch.

0.1735 g Substanz gaben 0.4167 g Kohlensäure und 0.1078 g Wasser.

0.1302 g Substanz gaben 10.2 ccm Stickstoff bei Temp. = 15° und Barom. = 734 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}NO_2$
C	65.50	65.45 pCt.
H	6.91	6.66 »
N	8.85	8.48 »

Löst man Phenylurethan in alkoholischem Kali, letzteres in geringem Ueberschusse, und lässt die Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure langsam verdunsten, so scheidet sich die Kaliumverbindung $C_6H_5N<^{K}_{CO_2C_2H_5}$ in feinen, weissen Nädelchen ab. Die Substanz ist hygroskopisch und ausserordentlich unbeständig.

Schon die Feuchtigkeit der Luft bewirkt Dissociation. Trägt man die Substanz in Wasser ein, so scheidet sich der Phenylcarbaminsäureäther als rasch krystallisirendes Oel ab, das Wasser enthält Kaliumhydrat.

$$C_6H_5N\begin{cases}K\\CO_2C_2H_5\end{cases} + H_2O = C_6H_5N\begin{cases}H\\CO_2C_2H_5\end{cases} + KHO.$$

In Folge der leichten Zersetzlichkeit der Substanz gab die Kaliumbestimmung kein scharfes Resultat.

0.1826 g Substanz gaben 0.0704 g Kaliumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}NO_2K$
K	17.28	19.22 pCt.

Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natracetanilid wird demnach aus dem intermediär gebildeten Acetylphenylcarbaminester die Acetylgruppe abgespalten:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}COCH_3\\COONa\end{matrix} + H_2O = C_6H_5NH.CO_2C_2H_5 + CH_3COOH.$$

Umgekehrt verhält sich das von Seifert[1]) dargestellte acetylphenylcarbaminsaure Natron, das bei Gegenwart von Wasser in Acetanilid und Natriumcarbonat zerfällt:

$$C_6H_5N<\begin{matrix}COCH_3\\COONa\end{matrix} + H_2O = C_6H_5NHCOCH_3 + NaHCO_3.$$

Chlormalonsäureäther und Natriumform, -acet- und butyranilid[2]).

Chlormalonsäureester wirkt auf die drei genannten, in Benzol suspendirten Natriumverbindungen ziemlich energisch ein. Das Reactionsproduct wurde in der schon beschriebenen Weise weiter verarbeitet. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels bleibt ein krystallinisch erstarrender Rückstand, der aus regenerirtem Anilid und einem durch besondere Krystallisationsfähigkeit sich auszeichnenden Körper besteht. Durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser wurde letzterer von anhängendem Anilid befreit und dann aus einem Gemisch von Essigäther und Ligroïn umkrystallisirt. Die Substanz scheidet sich daraus in grossen, wasserklaren, wohlausgebildeten Tafeln ab, die sich leicht in Alkohol, Aether, Essigäther und Benzol, schwer in Ligroïn, gar nicht in Wasser lösen, bei 58° schmelzen und in kleinen Mengen unzersetzt destilliren.

Die Ausbeute an diesem Körper ist bei Anwendung von Form- und Acetanilid eine gute. Aus Natriumbutyranilid und Chlormalonsäureäther konnte nur eine geringe Menge desselben in reinem Zustande dargestellt werden, da die Trennung des Gemisches nicht ohne erheblichen Verlust bewerkstelligt werden kann.

Die Ergebnisse der Analyse sowie die Eigenschaften der Substanz führten zur Identificirung mit dem von Conrad und Guthzeit[3]) auf anderem Wege dargestellten Dicarbintetracarbonsäureäther.

I. 0.2714 g Substanz gaben 0.5245 g Kohlensäure und 0.1585 g Wasser.

II. 0.2192 g Substanz gaben 0.4284 g Kohlensäure und 0.1218 g Wasser.

III. 0.2359 g Substanz gaben 0.4596 g Kohlensäure und 0.1428 g Wasser.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1358.

[2]) Das Natriumbutyranilid wurde ebenso wie die anderen Natriumverbindungen dargestellt. Es unterscheidet sich von Natriumform- und -acetanilid durch seine bedeutend grössere Löslichkeit in Benzol.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 214, 76.

	Gefunden I. (Aus Natrium-Formanilid)	II. (Aus Natracetanilid)	III.	Ber. für $C_{14}H_{20}O_8$
C	52.71	53.30	53.13	53.16 pCt.
H	6.41	6.17	6.73	6.33 »

Zum Vergleiche stellten wir uns den Dicarbintetracarbonsäureäther nach der Methode von Conrad und Guthzeit dar und fanden ihn in seinen Eigenschaften vollkommen übereinstimmend mit der von uns auf anderem Wege erhaltenen Substanz. Behufs sicherer Identificirung führten wir letztere noch durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung in den bei 76° schmelzenden Acetylentetracarbonsäureäther, $C_2H_2(CO_2C_2H_5)_4$ und durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr in Fumarsäure über.

Die Entstehung des Dicarbintetracarbonsäureäthers bei der Einwirkung von Chlormalonsäureäther auf die Natriumverbindungen der drei Anilide verläuft offenbar in der Weise, dass das Natriumatom an Stelle des Wasserstoffs im Chlormalonsäureäther tritt, während das Wasserstoffatom die frühere Stelle des Natriums einnimmt und so die Anilide regenerirt werden. Je zwei Moleküle Natriumchlormalonsäureäther vereinigen sich sodann unter Abspaltung von Chlornatrium zum Dicarbintetracarbonsäureäther.

Chloressigäther und Natriumformanilid.

Chloressigäther reagirt glatt mit in Benzol suspendirtem Natriumformanilid unter starker Wärmeentwicklung. Die Lösung wurde durch Waschen mit Wasser von Chlornatrium befreit und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Benzols hinterblieb ein brauner, öliger Rückstand, welcher der fractionirten Destillation unterworfen wurde, wobei

Formanilidoessigäther, $C_6H_5N<\begin{matrix}COH\\CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}$,

als Hauptproduct bei 290—295° überging. Der neue Ester stellt ein bräunliches Oel vor, das auch nach wiederholter Destillation nicht farblos wurde und selbst bei längerem Stehen nicht krystallisirte. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.2417 g Substanz gaben 15 ccm Stickstoff bei Temp. = 17° und Barom. = 736 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_3$
N	6.97	6.76 pCt.

Formanilidoessigsäure, $C_6H_5N<\begin{matrix}COH\\CH_2 . CO_2H\end{matrix}$,

entsteht bei der Verseifung ihres Esters mit alkoholischem Kali. Wenn es sich um die Gewinnung der Säure handelt, ist es unnöthig,

den Ester erst durch Destillation zu reinigen. Man verwendet in diesem Falle zweckmässig das Rohproduct, wie es nach dem Abdestilliren des Benzols erhalten wird. Zur Darstellung der Säure wurde dasselbe mit concentrirtem alkoholischem Kali in nicht zu grossem Ueberschusse versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Die Mischung erwärmt sich und bald darauf beginnt die Ausscheidung des krystallisirten, in überschüssigem Alkali ziemlich schwerlöslichen Kaliumsalzes. Das Reactionsproduct verdünnt man hierauf mit Wasser (ein grosser Ueberschuss des letzteren ist wegen der Löslichkeit der Säure in Wasser zu vermeiden), filtrirt wenn nöthig und säuert mit Salzsäure an. Die Flüssigkeit trübt sich milchig und nach kurzer Zeit scheidet sich die neue Säure in kleinen Kryställchen aus. Das Filtrat davon enthält noch Säure gelöst, dem man sie durch Ausschütteln mit Aether entzieht. Wenn die Säure nach dem Ansäuern nicht krystallisirt, was bisweilen der Fall ist, so schüttelt man sie mit Aether aus und nimmt nach dem Verdunsten des letzteren den Rückstand in wenig Sodalösung auf, filtrirt und säuert an. Die Verbindung fällt dann nach kurzer Zeit in reinem Zustande und krystallinisch aus.

Die Formanilidoessigsäure ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, ätzenden und kohlensauren Alkalien und in concentrirten Mineralsäuren. In kaltem Wasser löst sie sich mässig, leicht dagegen in heissem, aus dem sie in grossen weissen Nadeln krystalisirt. Aus der ätherischen Lösung erhielten wir sie in Form kurzer Säulen vom Schmelzpunkt 123—124°.

0.139 g Substanz gaben 0.3064 g Kohlensäure und 0.0629 g Wasser.

0.1045 g Substanz gaben 7 ccm Stickstoff bei Temp. = 14° und Barom. = 733 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9NO_3$
C	60.12	60.33 pCt.
H	5.03	5.03 »
N	7.59	7.82 »

Das Natriumsalz, $C_9H_8NO_3Na$, erhielten wir durch Verseifen des Esters mit alkoholischem Natron, wobei es sich als weisser, glänzender Krystallbrei abschied, der abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet wurde, oder durch Neutralisation der wässerigen Lösung der freien Säure mit Soda und starkes Einengen auf dem Wasserbade. Das Salz schied sich dann in weissen, krystallinischen Krusten ab, die etwas hygroskopisch sind und sich sehr leicht in Wasser, mässig in Alkohol lösen.

0.2116 g Substanz gaben 0.0753 g Natriumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8NO_3Na$
Na	11.52	11.44 pCt.

Chloressigäther und Natracetanilid.

Acetanilidoessigäther, $C_6H_5N<\begin{matrix}CO\,CH_3\\CH_2\,CO_2C_2H_5\end{matrix}$,

entsteht durch Einwirkung von Chloressigäther auf in Benzol suspendirtes Natracetanilid. Die Reindarstellung geschah in der beim Formanilidoessigäther (s. o.) angegebenen Weise. Der Ester wurde als gelbes Oel erhalten, das, längere Zeit der Winterkälte ausgesetzt, in grossen, dicken, fast farblosen Tafeln krystallisirte. Der Siedepunkt liegt bei 298—300°.

0.2029 g Substanz gaben 12 ccm Stickstoff bei Temp. = 18° und Barom. = 740 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{15}NO_3$
N	6.64	6.33 pCt.

Denselben Ester erhielten wir auch durch Esterification der Acetanilidoessigsäure (s. u.), indem wir in die alkoholische Lösung der Säure gasförmige Salzsäure unter Erwärmen bis zur Sättigung einleiteten, als fast farbloses, dickes Oel.

Acetanilidoessigsäure, $C_6H_5N<\begin{matrix}CO\,.\,CH_3\\CH_2\,.\,COOH\end{matrix}$.

Diese Säure wurde vor einiger Zeit von O. Rebuffat[1]) durch Behandlung der Anilidoessigsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten.

Wir stellten sie aus ihrem Ester wie die vorstehend beschriebene Formanilidoessigsäure durch Verseifung mit alkoholischem Kali dar. Die Mischung erwärmt sich von selbst und nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des Kalisalzes, wobei die Masse breiartig wird. Verdünnt man das Reactionsproduct mit Wasser, filtrirt und säuert an, so fällt die Säure sogleich in kleinen Kryställchen aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Eisessig und heissem Wasser, schwer löslich in Ligroïn, Benzol, Chloroform, Aether und kaltem Wasser. Aus Wasser krystallisirt sie in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, aus Essigäther-Ligroïn in Nadeln und zeigt den von Rebuffat angegebenen Schmelzpunkt 190—191°.

Behandelt man die Säure mit einem Gemisch von Phosphorpenta- und oxychlorid, so erhält man einen in feinen weissen Nädelchen krystallisirenden, hochschmelzenden Körper, der Chlor und Phosphor enthält und in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Durch wässeriges Alkali oder auch durch längere Einwirkung des Wassers wird er zersetzt. Wir haben die Substanz nicht näher untersucht, glauben aber annehmen zu dürfen, dass sie einen Chlorphosphorsäureäther darstellt.

---

[1]) Gazzetta chimica XVII, 231 (1887).

Versuche, die Säure zu nitriren, misslangen. In kalter concentrirter Salpetersäure löst sie sich ohne Zersetzung auf, auch beim Erhitzen wird sie nur schwierig angegriffen; verdünnt man mit Wasser, so krystallisirt die unveränderte Acetanilidoessigsäure wieder aus. Von rauchender Salpetersäure wird sie, besonders rasch beim Erwärmen, vollständig zerstört.

Bei der nahen chemischen Verwandtschaft der Acetanilidoessigsäure zum Acetanilid (Antifebrin) schien es von Interesse, das physiologische Verhalten derselben wie auch der Formanilidoessigsäure und der Natriumsalze der beiden Säuren kennen zu lernen. Hr. Professor Dr. Penzoldt[1]) hatte die Güte, die genannten Substanzen in dieser Hinsicht prüfen zu lassen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank ausdrücken.

Es zeigte sich, dass weder die beiden Säuren noch ihre Natronsalze die Temperatur beim normalen und fiebernden Menschen beeinflussen.

Die Acetanilidoessigsäure ist weniger giftig wie Acetanilid. Die Giftigkeit der Formanilidoessigsäure entspricht der des Formanilids. Eine Linderung rheumatischer und neuralgischer Beschwerden wurde durch die beiden Säuren und ihre Salze nicht erzielt. Eine irgendwie erhebliche, fäulnisswidrige Wirkung konnte nicht constatirt werden. Das indifferente physiologische Verhalten dieser Körper beruht jedenfalls auf ihrer grossen Beständigkeit. Damit steht im Einklange, dass die Paraamidophenolreaction im Harn, die nach Gebrauch von Acetanilid erscheint, bei den Säuren nicht auftritt.

Das Natriumsalz wurde durch Neutralisation der in Wasser suspendirten Säure mit Natronlauge oder durch Verseifen des Acetanilidoessigäthers mit alkoholischem Natron dargestellt. Das Salz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und konnte beim Verdunsten nur in krystallinischen Krusten erhalten werden. Besser krystallisirt erhält man das Salz aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol, in welch letzterem es sehr schwerlöslich ist. Das Salz ist krystallwasserfrei.

0.182 g Substanz gaben 0.0577 g Natriumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}NO_3Na$
Na	10.27	10.69 pCt.

Baryumsalz. Wir erhielten es durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt oder durch Neutralisation mit Barythydrat. Das Salz krystallisirt aus Wasser in weissen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln mit 3 Molekülen Krystallwasser.

0.3785 g Substanz gaben 0.0353 g Wasser.

0.254 g Substanz gaben 0.1026 g Baryumsulfat.

---

[1]) Archiv f. experim. Pathologie und Pharmakologie XXVI, 313.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba.3H_2O$
H_2O	9.32	9.39 pCt.
Ba	23.75	23.83 »

Das Kupfersalz fällt als grünes Krystallpulver aus, wenn man frisch gefälltes Kupferoxyd in die heisse wässerige Lösung der Säure einträgt. Es ist in Wasser fast unlöslich. Deutlich ausgebildete Krystalle konnten nicht erhalten werden.

0.2005 g Substanz gaben 0.0354 g Kupferoxyd.

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu$
Cu	14.08	14.09 pCt.

Acetbromanilidoessigsäure, $C_6H_4BrN<\begin{matrix}CO.CH_3\\CH_2.CO_2H.\end{matrix}$

Trägt man gepulverte Acetanilidoessigsäure in überschüssiges Brom in kleinen Antheilen ein, so löst sie sich darin unter geringer Wärmeentwicklung auf. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Broms bei gewöhnlicher Temperatur hinterbleibt die Bromverbindung als krystallinische Masse, die durch Umkrystallisiren aus Eisessig und dann aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Die Säure bildet weisse, bei 176—177° constant schmelzende Nadeln, die sich leicht in wässerigen Alkalien lösen und beim Ansäuern unverändert wieder ausfallen.

0.201 g Substanz gaben 0.141 g Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}BrNO_3$
Br	29.85	29.41 pCt.

Chloressigäther und Natracetparatoluidin.

Die Reaction verläuft in normaler Weise. Der Ester wurde nicht näher untersucht, sondern direct der Verseifung mit alkoholischem Kali unterworfen, wobei sich das Kaliumsalz der

Acetparatoluidoessigsäure, $C_6H_4.CH_3.N<\begin{matrix}CO.CH_3\\CH_2.CO_2H,\end{matrix}$

krystallinisch abschied. Beim Ansäuern der wässerigen Lösung des Salzes fällt die Säure krystallinisch aus. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in grossen Blättern, bei langsamer Verdunstung in aus Tafeln zusammengesetzten, gezackten oder gezähnten Aggregaten. Die Säure ist fast unlöslich in Ligroïn, leichter löslich in heissem Essigäther und Alkohol. Aus diesen Lösungsmitteln erhielten wir sie in weissen, perlmutterglänzenden Schuppen. Der Schmelzpunkt liegt bei 174—175°.

0.2227 g Substanz gaben 0.5237 g Kohlensäure und 0.1278 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_3$
C	64.13	63.77 pCt.
H	6.37	6.28 »

Das Natriumsalz entsteht durch Neutralisation der in Wasser suspendirten Säure mit kohlensaurem Natron. Beim Einengen der Lösung krystallisirt das in Wasser sehr leicht lösliche Salz in weissen Blättchen aus, welche 3 Moleküle Krystallwasser enthalten.

0.2172 g Substanz gaben 0.0425 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}NO_3Na . 3H_2O$
H_2O	19.57	19.08 pCt.

0.163 g Substanz (wasserfrei) gaben 0.0847 g Natriumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}NO_3Na$
Na	9.68	10.04 pCt.

α-Brompropionsäureäther und Natriumformanilid wirken nur langsam aufeinander ein, so dass man ungefähr 12 bis 15 Stunden auf dem Wasserbade erhitzen muss. Die Verarbeitung des Reactionsproducts geschah in bekannter Weise. Der rohe Formanilidopropionsäureäther wurde mit alkoholischem Kali verseift und aus dem in Wasser gelösten und filtrirten Verseifungsproducte durch Ansäuern die

α-Formanilidopropionsäure, $C_6H_5 . N\begin{cases} COH \\ CH\begin{cases} CH_3 \\ CO_2H, \end{cases} \end{cases}$

in krystallinischen Flocken gefällt. Sie ist löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Aus Aether krystallisirt die Substanz in grossen, farblosen Prismen.

0.2181 g Substanz gaben 0.4946 g Kohlensäure und 0.1134 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$
C	61.85	62.17 pCt.
H	5.77	5.69 »

Baryumsalz. Eine heisse, wässerige Lösung der Säure wurde mit Barythydrat übersättigt, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt und das Filtrat eingeengt. Das Salz scheidet sich auf Zusatz von Alkohol als weisses, in Wasser leicht lösliches Krystallpulver ab.

0.2691 g Substanz gaben 0.1155 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba . H_2O$
Ba	25.23	25.42 pCt.

α-Brompropionsäureäther und Natracetanilid.

Die Einwirkung dieses Aethers auf in Benzol suspendirtes Natracetanilid verläuft sehr glatt und ist nach mehrstündigem Erhitzen

auf dem Wasserbade beendet. Die Isolirung des Reactionsproductes geschah in der schon früher angegebenen Weise. Der nach dem Abdestilliren des Benzols bleibende Rückstand ist

α-Acetanilidopropionsäureäther, $C_6H_5 . N\begin{cases} CO . CH_3 \\ CH < \begin{matrix} CO_2 . C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \end{cases}$.

Derselbe wurde durch Destillation gereinigt, wobei die Hauptmenge von 294—298° als gelbes Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, überging.

0.3752 g Substanz gaben 20.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 19° und Barom. = 741 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{17}NO_3$
N	6.12	5.96 pCt.

α-Acetanilidopropionsäure, $C_6H_5 . N\begin{cases} CO . CH_3 \\ CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H, \end{matrix} \end{cases}$

wurde dargestellt durch Verseifung ihres Esters mit alkoholischem Natron und Ansäuern des in Wasser gelösten Verseifungsproducts. Die Säure fällt als Krystallpulver aus, das durch Umkrystallisiren aus Wasser in Form farbloser Nadeln erhalten wurde.

Die Acetanilidopropionsäure wurde kürzlich auch auf anderem Wege, durch Acetylirung der Anilidopropionsäure von O. Nastvogel[1]) dargestellt. Die Angaben dieses Forschers über die Eigenschaften der Säure stimmen mit unseren Beobachtungen überein.

0.1705 g Substanz gaben 0.3978 g Kohlensäure und 0.1018 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_3$
C	63.63	63.77 pCt.
H	6.63	6.28 »

Natriumsalz. Verseift man den Acetanilidopropionsäureäther mit alkoholischem Natron und verdünnt das Verseifungsproduct mit wenig Wasser, so erstarrt nach kurzer Zeit die ganze Masse zu einem Krystallbrei des Natriumsalzes. Dasselbe wurde abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Das Salz wurde so in Form weisser, glänzender, langgestreckter Blättchen erhalten, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösen und 3 Moleküle Krystallwasser enthalten.

0.2617 g Substanz gaben 0.0501 g Wasser.

0.2724 g Substanz gaben 0.0684 g Natriumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{19}NO_3Na . 3H_2O$
H_2O	19.14	19.08 pCt.
Na	8.13	8.11 »

[1]) Diese Berichte XXIII, 2012.

α-Bromisobuttersäureäther und Natriumform- und acetanilid.

Die Einwirkung des Esters auf die beiden in Benzol suspendirten Natriumverbindungen vollzieht sich nur langsam. Man muss mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzen, ehe die Umsetzung beendet ist. Nach Entfernung des gebildeten Bromnatriums und Abdestilliren des Benzols bleibt ein dickflüssiger Rückstand, aus welchem sich nach längerem Stehen grosse Mengen der betreffenden regenerirten Anilide abscheiden. Verseift man den öligen Rückstand mit alkoholischem Kali und giesst die Masse in viel Wasser, so fällt ein basischer Körper in Gestalt gelber Schuppen aus. Die Menge desselben ist aber sehr gering. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde die Substanz in gelben, bei 130—132° schmelzenden Nadeln erhalten, die sich in Mineralsäuren lösen und durch Basen daraus unverändert wieder gefällt werden. Der Körper besitzt der Analyse zufolge annähernd die Zusammensetzung des Hydrazobenzols.

0.1309 g Substanz gaben 0.3831 g Kohlensäure und 0.0772 g Wasser.

0.1105 g Substanz gaben 14 ccm Stickstoff bei Temp. = 18° und Barom. = 742 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2$
C	79.82	78.26 pCt.
H	6.55	6.52 »
N	14.28	15.22 »

Die neue Substanz ist aber trotz der fast gleichen Zusammensetzung und des übereinstimmenden Schmelzpunktes nicht mit Hydrazobenzol identisch. Es gelang weder den Körper durch Säuren in Benzidin, noch durch Oxydation in Azobenzol überzuführen. Auch seine sonstigen Eigenschaften stimmen nicht mit denen des Hydrazobenzols überein. Leider war die Ausbeute eine so geringe, dass vorläufig eine nähere Untersuchung dieser Substanz nicht ausgeführt werden konnte.

In analoger Weise reagiren β-Jodpropionsäureäther und Chloracetessigäther auf Natriumform- und acetanilid. Aus den Reactionsproducten wurden durch Destillation erhebliche Mengen der regenerirten Anilide gewonnen. Daneben wurden auch niedriger siedende Oele erhalten, welche offenbar Umwandlungsproducte der angewandten, halogensubstituirten Ester enthalten. Als wir die Reactionsproducte direct mit alkoholischem Kali verseiften, fiel beim Verdünnen mit Wasser der vorstehend erwähnte gelbe, bei 130—132° schmelzende, basische Körper aus. Aber auch hier entstand er nur in sehr geringer Menge.

417. Carl Friedheim: Beiträge zur Kenntniss der complexen Säuren [1]).

III. Die sogen. Arsenvanadinsäuren und ihre Salze

von

C. Friedheim und W. Schmitz-Dumont.

(Eingegangen am 13. August.)

Verbindungen, welche Vanadinsäure und Arsensäure, bezw. ausser diesen noch Basen enthalten, sind bereits in grösserer Anzahl hergestellt worden: Berzelius gewann [2]) durch Lösen von Vanadindioxydhydrat in überschüssiger Arsensäure ein hellblaues krystallinisches arsensaures Vanadinoxyd, $\ddot{V}\dddot{As}$, also $V_2O_4, 2As_2O_5$, welches nach seinen Angaben durch Oxydation mit Salpetersäure das »Salz«: die »arseniksaure Vanadinsäure«, $2V_2O_5, 3As_2O_5 + x\,aq$, einen in seinen Eigenschaften vollständig der »phosphorsauren Vanadinsäure« entsprechenden Körper liefert.

Eine zweite hierher gehörige Verbindung $V_2O_5, As_2O_5 + 10\,aq$, wurde von Fernandez [3]) aus der durch Eintragen von Vanadinsäurehydrat in kochende Arsensäure entstehenden rothen Lösung in gelben Krystallen erhalten und auf gleichem Wege von Ditte [4]) mit 14 bezw. 18 Mol. Wasser gewonnen. Gibbs [5]) beschreibt schliesslich zwei derartige Körper: $8V_2O_5, 5As_2O_5 + 3aq$, erhalten aus einer mit Salpetersäure versetzten gemischten Lösung von Kaliumdivanadat und -arseniat, und $6V_2O_5, 7As_2O_5 + 3aq$, entstanden durch Oxydation von »Rückständen«, die neben Arsensäure und Vanadinsäure Vanadyl enthielten.

Bei den Versuchen »Salze« seiner »Arsenvanadinsäure« zu gewinnen, erhielt Fernandez durch Absättigen derselben mit 1 Mol. Carbonat nur amorphe, gummiartige Massen, bei Anwendung überschüssiger Arsensäure dagegen rothe krystallisirende, anscheinend der Berzelius'schen »arseniksauren Vanadinsäure« entsprechende Verbindungen von der allgemeinen Formel:

$$2R''O, 2V_2O_5, 3As_2O_5 + x\,aq,$$
$$(R'' = Mg, Mn, Ni, Co^{6}), Zn^{6})),$$
$$(x = 23, \ ?\ , 24)$$

---

[1]) Vergl. diese Berichte XXIII, 1505 und 1530.
[2]) Pogg. Annal. Bd. 22, 1.
[3]) Inauguraldissertation, Halle 1886.
[4]) Compt. rend. 102, 757.
[5]) Amer. Chem. Journ. 7, 118.
[6]) Nur dargestellt, nicht untersucht.

Nach Ditte[1]) bildet sich endlich aus der bei der Einwirkung von Vanadinsäurehydrat auf Ammoniumarseniat resultirenden hellorangefarbenen Lösung die gelbe, sehr leicht lösliche Verbindung $5(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4As_2O_5 + 19aq$[2]).

Die Prüfung dieser Angaben und eine erneute Bearbeitung dieses Gebietes ergaben eine Reihe von Resultaten, die in ihrer Hauptsache im Folgenden wiedergegeben sein mögen:

I. Vanadiumarseniat, $V_2O_5, As_2O_5 + 10\,aq$.

a) Nichtexistenz der Berzelius'schen Verbindung.

Die durch Oxydation des nach Berzelius dargestellten Vanadylarseniats, $V_2O_4, 2As_2O_5$ — die Verbindung krystallisirt mit 3 Molekülen Wasser — mittels Salpetersäure erhaltene gelbe Verbindung hat nicht, wie Berzelius angiebt, die Zusammensetzung $2V_2O_5, 3As_2O_5$, sondern ist identisch mit der von Fernandez erhaltenen $V_2O_5, As_2O_5 + 10aq$. Sie entsteht also nicht im Sinne der Gleichung:

$$2(V_2O_4, 2As_2O_5) + 2O = 2V_2O_5, 3As_2O_5 + As_2O_5,$$

sondern wie folgt:

$$2(V_2O_4, 2As_2O_5) + 2O = 2(V_2O_5, As_2O_5) + 2As_2O_5\ ^{3}).$$

b) Bildungsweise und Eigenschaften des Vanadiumarseniats, $V_2O_5, As_2O_5 + 10\,aq$.

Kocht man eine concentrirte Lösung von Arsensäure mit überschüssigem Vanadinsäurehydrat, so stehen — vorausgesetzt, dass die Lösung nicht zu verdünnt ist, in welchem Fall abhängig von der Zeitdauer des Kochens wechselnde Mengen Vanadinsäure gelöst werden, — stets Arsensäure und Vanadinsäure in der rothen Lösung in dem Verhältniss von eins zu eins und aus derselben krystallisirt nur die Verbindung $V_2O_5, As_2O_5 + 10aq$ heraus — Verhältnisse, die vollständig denen der Vanadiumphosphate entsprechen. —

Fernandez giebt von der Verbindung nur an, dass sie in Wasser löslich sei und sich beim Erhitzen, unter Abgabe von arseniger Säure

---

[1]) Compt. rend. 102, 1010.

[2]) In gewissem Sinne gehören hierher die von Gibbs beschriebenen Salze der Arseniovanadicovanadinsäuren, tiefgrüne, gut krystallisirte Verbindungen, $12As_2O_5, 12VO_2, 6V_2O_5, 5(NH_4)_2O + 7H_2O$ und $9As_2O_5, 9VO_2, 8V_2O_5, 4(NH_4)_2O + 11H_2O$.

[3]) Es gelang ferner in keiner Weise eine wasserreichere Verbindung, wie dies Ditte angiebt, darzustellen und auch die eingangs erwähnte Gibbs'sche Säuren konnten nicht erhalten werden: stets resultirten bei seiner Methode der Darstellung Gemenge von mehreren Körpern, deren einer der von Fernandez beschriebene war.

und Sauerstoff »bereits bevor die Gesammtmenge des Wassers ausgetrieben sei«, zersetze. Diese Angaben seien, wie folgt, ergänzt:

Auch die wässrige Lösung der Verbindung zersetzt sich bei gewisser Concentration auf dem Wasserbade bisweilen, bei stärkerer Hitze stets, unter Abspaltung von Vanadinsäurehydrat. Zusatz von Salpetersäure stellt die ursprüngliche Verbindung wieder her; ist überschüssige Arsensäure zugegen, so tritt diese Zersetzung überhaupt nicht ein.

Beim Umkrystallisiren aus Salpetersäure entsteht das Hydrat $V_2O_5, As_2O_5 + 2aq$.

An der Luft verliert die mit 10 Mol. Wasser krystallisirende Verbindung erst schnell, dann langsamer dasselbe, bis schliesslich — über wasserentziehenden Mitteln — 9—9½ Moleküle entwichen sind. Bis 100° erhitzt, verliert sie 9 Moleküle desselben, worauf das letzte Molekül sehr langsam in Bruchtheilen entweicht, bis schliesslich nach dem Erhitzen auf 440° sämmtliches Wasser fortgegangen ist, ohne dass, wie dies Fernandez angiebt, eine Zersetzung des Körpers unter Verflüchtigung von arseniger Säure und Abgabe von Sauerstoff eintritt.

II. Verbindungen vom Typus: $2R''O, 2V_2O_5, 3As_2O_5$.

Derartig zusammengesetzte Körper werden nach Fernandez durch Zusammenbringen berechneter Mengen von Carbonaten der Metalle (Mg, Mn, Ni, Co, Zn) mit denen der Säuren erhalten: aus den entstehenden klaren Lösungen, die sich auf dem Wasserbade nicht ohne Zersetzung eindampfen lassen, resultiren über Schwefelsäure die gut krystallisirten Körper.

a) Darstellung aus Carbonat und überschüssigem Vanadiumarseniat.

Bei der Wiederholung der Fernandez'schen Darstellungsmethode ergab sich zunächst, dass auch bei dem Verdunsten der Lösungen über Schwefelsäure freiwillige Zersetzung eintreten kann, falls die Mengen der Componenten genau der Formel entsprechen: Nur bei Gegenwart überschüssigen Vanadiumarseniats ist dies nicht der Fall[1]).

Demgemäss wurde bei der Darstellung der folgenden, in orangerothen Prismen krystallisirenden Verbindungen, stets überschüssiges,

---

[1]) Diese Versuchsbedingungen sind unseres Erachtens auch bei Fernandez vorhanden gewesen: Unbekannt mit der Eigenschaft des Vanadiumarseniats, an der Luft Wasser zu verlieren, hat er beim Arbeiten mit berechneten Mengen des letzteren stets ein wasserärmeres Präparat, also einen Ueberschuss desselben, ohne davon Kenntniss zu haben, angewendet. — Wir arbeiteten mit Lösungen von bestimmtem Gehalt.

schliesslich in der Mutterlauge zurückbleibendes, Vanadiumarseniat zugesetzt und so erhalten:

$$2\,ZnO,\ 2V_2O_5,\ 3\,As_2O_5,\ 5\,H_2O + 18\,aq$$
$$2\,CaO,\ 2V_2O_5,\ 3\,As_2O_5 + 21\,aq$$
$$2\,SrO,\ 2V_2O_5,\ 3\,As_2O_5 + 20\,aq,$$

welche Verbindungen sich unter Zusatz von Vanadiumarsenat unzersetzt umkrystallisiren lassen. Vermeidet man denselben, so treten bei sämmtlichen Metallverbindungen neben anderen Zersetzungsproducten vorwiegend Körper von der Zusammensetzung $R''O,\ V_2O_5,\ As_2O_5$ auf.

b) Darstellung aus Vanadaten und Arsensäure.

Die von Fernandez angegebene, wie oben angedeutet, modificirte Darstellungsmethode ist nicht die einzig mögliche: Sie lässt sich vortheilhaft unter Umständen z. B. für das Magnesiumsalz dadurch ersetzen, dass man im Sinne der Gleichung:

$$2\,Mg(VO_3)_2 + 3\,As_2O_5 = 2\,MgO,\ 2V_2O_5,\ 3\,As_2O_5$$

Vanadat und Arsensäure unter Erwärmung auf einander einwirken lässt, wobei mit Vortheil etwas überschüssige Säure angewendet wird. So lassen sich bequem grössere Mengen des Magnesiumsalzes, $2\,MgO,\ 2V_2O_5,\ 3\,As_2O_5 + 23\,aq$ — dasselbe erscheint isomorph mit dem Zinksalz — darstellen.

Auch für die Darstellung der von Fernandez nach seiner Methode nicht erhaltenen Alkaliverbindungen dieser Reihe empfiehlt sich dieser Weg: So erhält man nach der Gleichung:

$$4\,NH_4.VO_3 + 3\,As_2O_5 = 2\,(NH_4)_2O,\ 2V_2O_5,\ 3\,As_2O_5$$

das mit 4 Mol. Wasser krystallisirende Ammoniumsalz, welches sich beim Versuche, es umzukrystallisiren, in saures Ammoniumarseniat, Arsensäure und die Verbindung $(NH_4)_2O,\ 2V_2O_5,\ As_2O_5$ zersetzt:

$$2\,(NH_4)_2O,\ 2V_2O_5,\ 3\,As_2O_5 = (NH_4)_2O,\ 2V_2O_5,\ As_2O_5 + (NH_4)_2O,\ As_2O_5 + As_2O_5.$$

Versuche, in gleicher Weise zu dem analogen Kaliumsalz zu gelangen, schlugen wegen stets eintretender Zersetzung fehl: hierbei bildete sich u. a. stets gleichfalls die Verbindung $K_2O,\ 2V_2O_5,\ As_2O_5$.

c) Darstellung durch doppelte Umsetzung.

Versuche, aus den nach b) dargestellten Lösungen des Magnesiumsalzes durch Umsetzung mit Baryumchlorid oder Silbernitrat zu den entsprechenden Verbindungen dieser Reihe zu gelangen, schlugen stets fehl: neben anderen Zersetzungsproducten entstehen hauptsächlich saure Vanadate.

III. Verbindungen vom Typus: $R''O, V_2O_5, As_2O_5 + X\,aq$.

Die bisher nicht bekannten Verbindungen dieser Reihe bilden mikroskopische, beim Trocknen sich zu blättrigen Massen verfilzende Nadeln von seidenartigem Glanz und zersetzen sich beim Erhitzen unter Abgabe von arseniger Säure und Sauerstoff.

Sie bilden sich:

a) Durch Zersetzung der Lösungen der Körper der vorigen Reihe neben noch nicht mit Sicherheit festgelegten arsensäureärmeren Verbindungen; so wurde erhalten:

1. $ZnO, V_2O_5, As_2O_5 + 6.5\,aq$
2. $CuO, V_2O_5, As_2O_5 + 4\,aq$
3. $CoO, V_2O_5, As_2O_5 + 9\,aq$.

b) Durch Versetzen der Lösung des Vanadiumarsenats mit der nach der Formel berechneten Menge Basis und Stehenlassen der beim Verdunsten zurückbleibenden gummiartigen, amorphen Masse mit Wasser.

c) Aus den Verbindungen der ersten Reihe und normalem Vanadat:

$$2\,R''O, 2V_2O_5, 3As_2O_5 + R''O, V_2O_5 = 3(R''O, V_2O_5, As_2O_5).$$

d) Aus normalem Vanadat und Arsensäure:

$$R''O, V_2O_5 + As_2O_5 = R''O, V_2O_5, As_2O_5.$$

Nach b), c) und d) wurde erhalten die Verbindung:

4. $MgO, V_2O_5, As_2O_5 + 10\,aq$.

IV. Verbindungen vom Typus: $R_2O, 2V_2O_5, As_2O_5$.

a) Nichtexistenz der Ditte'schen Verbindung.

Nach Ditte entstehen durch Einwirkung von Vanadinsäurehydrat auf arsensaures Ammon hellgelbe Blättchen von der Zusammensetzung

$$5(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4As_2O_5 + 19\,aq.$$

Angaben, welches der drei Ammoniumarseniate gemeint ist, sind nicht vorhanden, doch lehrt ein Blick auf die Zusammensetzung der fraglichen Verbindung [$(NH_4)_2O : As_2O_5 = 1.25 : 1$ und nicht $= 3:1$ oder $2:1$ oder $1:1$], dass, gleichgültig von welchem Ammoniumsalz ausgegangen würde, bei der Einwirkung von Vanadinsäure noch ein oder mehrere andere Producte entstanden sein müssten — ähnlich, wie dies für die Wolframvanadate von dem Einen von uns ausführlich nachgewiesen wurde. —

Es wurden deswegen mit den drei bekannten Ammoniumarseniaten Versuche angestellt, die sämmtlich ergaben, dass bei den durch Sättigen mit Vanadinsäurehydrat entstehenden tiefrothen Lösungen sich zuerst

saures, dann normales Ammonvanadat und schliesslich neben schmierigen, aus Vanadinsäurehydrat und sauren Ammonvanadaten bestehenden Massen die Ammonverbindung einer neuen Reihe

$$R_2O, 2V_2O_5, As_2O_5$$

abscheidet.

Dieselbe Verbindung entsteht neben unwesentlichen Zersetzungsproducten, wenn man die Synthese des Ditte'schen Körpers nach der Gleichung:

$$10(NH_4)H_2AsO_4 + 2V_2O_5 = 5(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4As_2O_5 + 2H_3AsO_4$$

versucht, oder wenn man aus den Componenten

$$4NH_4.VO_3 + 6NH_4.H_2AsO_4 + 2H_3AsO_4 = 5(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4As_2O_5$$

die Darstellung anstrebt.

Die von Ditte beschriebene Verbindung lässt sich also weder nach der von ihm angegebenen, noch nach anderen Methoden, die zum Ziele führen müssten, erhalten: Entweder hat, wie wir vermuthen, ein Gemenge der Ammonverbindung dieser Reihe mit saurem Arseniat ihm vorgelegen:

$$5(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4As_2O_5 = (NH_4)_2O, 2V_2O_5, As_2O_5 + 2[(NH_4)_2O, As_2O_5] + 2(NH_4)_2O, As_2O_5$$

oder er hat das Ammoniumarseniat nicht bis zur Sättigung mit Vanadinsäurehydrat behandelt, wobei sich möglicher Weise neben anderen Körpern ein Doppelsalz gebildet hat:

$$5(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 4As_2O_5 = (NH_4)_2O, 2V_2O_5 + 4[(NH_4)_2O, As_2O_5].$$

Auch bei der Behandlung von Natrium- oder Kaliumarseniat mit Vanadinsäure verläuft die Reaction ähnlich: es bildet sich keine der Ditte'schen entsprechende Alkaliverbindung, sondern neben sauren Vanadaten entstehen im Wesentlichen aus Arsensäure bestehende Rückstände.

b) Verbindungen dieser Reihe.

1. $(NH_4)_2O, 2V_2O_5, As_2O_5 + 5$ aq. Mikroskopische Nadeln, die an trockener Luft sämmtliches Wasser verlieren, in kaltem Wasser schwer löslich, beim Erwärmen der Lösung sich unter Abscheidung von Vanadinsäurehydrat zersetzend.

Entsteht:

α) wie oben erörtert, durch Absättigen von Arseniaten mit Vanadinsäure,

β) Aus den Componenten:
$$2NH_4.VO_3 + V_2O_5 + As_2O_5 = (NH_4)_2O, 2V_2O_5, A_2O_5.$$

γ) Aus:
$$2NH_4.VO_3 + As_2O_5, V_2O_5 = (NH_4)_2O, 2V_2O_5, As_2O_5.$$

δ) Bei Zersetzung der Ammonverbindung:

$$2(NH_4)_2O, 2V_2O_5, 3As_2O_5 + 4aq \text{ (s. o.).}$$

2. $K_2O, 2V_2O_5, As_2O_5 + 5aq$. Im Aeusseren der Ammonverbindung gleich; verliert bei 100° sämmtliches Wasser und entsteht:

α) Nach der Gleichung:

$$2KVO_3 + V_2O_5, As_2O_5 = K_2O, 2V_2O_5, As_2O_5.$$

β) Bei den Versuchen die Kaliumverbindung:

$$2K_2O, 2V_2O_5, 3As_2O_5$$

darzustellen (s. o.).

Die durch die vorliegende Untersuchung gewonnenen Ergebnisse lassen auch diesen Theil des grossen Gebietes der »complexen« Verbindungen verhältnissmässig einfach und in einem anderen Lichte als bisher erscheinen. Während man auf Grund des früher vorliegenden Materiales, welches in der Einleitung aufgeführt wurde, gezwungen war, nicht weniger als 4 bezw. 6 verschiedene Doppelsäuren anzunehmen, dagegen nur eine — der Berzelius'schen arseniksauren Vanadinsäure entsprechende — Reihe von »Salzen«, die von Fernandez aufgefundene, kannte, geht aus unserer Untersuchung hervor, dass nur eine, beide Säuren enthaltende, Verbindung existirt, ein Ergebniss, welches vollständig dem entspricht, welches bei der Untersuchung der »Phosphorvanadinsäuren« erhalten wurde. Von dieser einen Verbindung lassen sich nun die übrigen Basis-enthaltenden in der Weise ableiten, wie dies für die »Vanadiumphosphate« erläutert wurde.

Es entspricht:

dem Vanadiumphosphat	das Vanadiumarseniat
$V_2O_5, P_2O_5 + 11aq$	$V_2O_5, As_2O_5 + 10aq$
den Alkalivanadiumphosphaten	die Metallvanadiumarseniate
$R_2O, V_2O_5, P_2O_5 + xaq$	$R''O, V_2O_5, As_2O_5 + xaq$
den Alkalidivanadiumphosphaten	die Alkalidivanadiumarseniate
$R_2O, 2V_2O_5, P_2O_5 + xaq$	$R_2O, 2V_2O_5, As_2O_5 + xaq$,

während bisher keine den Purpureoverbindungen: $7R_2O, P_2O_5, 12V_2O_5 + xaq$ entsprechenden Arsenverbindungen erhalten werden konnten, dagegen sich den angeführten noch die Fernandez'sche Reihe

$$\left.\begin{array}{r} 2R''O, 2V_2O_5, 3As_2O_4 \\ \text{oder } 2R_2O, 2V_2O_5, 3As_2O_5 \end{array}\right\} + xaq$$

anschliesst. —

Im Allgemeinen lässt sich von den sich von dem Vanadiumarseniat ableitenden Verbindungen sagen, dass sie noch bei weitem leichter zersetzbar, als die entsprechenden phosphorsäurehaltigen sind. Dieses labile Verhalten kommt auch darin zum Ausdruck, dass hier

vorwiegend nur die schwache Basen enthaltenden Verbindungen darstellbar sind, während bei jenen die Alkalisalze beständiger sind und sich erst bei einem Ueberschuss von Basis zersetzen.

Bei dem Vanadiumphosphat V_2O_5, $P_2O_5 + 11\,aq$ betrug der Wasserverlust bis 100° 9 aq, es konnte somit demselben die Formel

$$2\,H_2O,\ V_2O_5,\ P_2O_5 + aq \quad \text{oder} \quad PO\begin{cases} OH \\ OH \\ O\,.\,VO_2 \end{cases} + 4.5\,aq$$

gegeben werden. Das Vanadiumarseniat enthält zwar bei 100° nur noch ein Molekül Wasser, aber nichtsdestoweniger kann seine Zusammensetzung auf Grund der für das Vanadiumphosphat gegebenen Ausführungen[1]) wohl durch die entsprechende Formel

$$AsO\begin{cases} OH \\ OH \\ O\,.\,VO_2 \end{cases} + 4\,aq$$

ausgedrückt werden, denn die Grenze von 100° für das Fortgehen der sogenannten Krystallwassers aus einer Verbindung ist ja eine ganz willkürliche[2]).

Dafür spricht auch, dass aus Salpetersäure das Hydrat mit 2 aq krystallisirt. —

Die Alkalivanadiumarseniate sind dann aufzufassen als:

$$AsO\begin{cases} O\,.\,VO_2 \\ \overset{I}{O}R \\ OH \end{cases} \quad \text{oder} \quad AsO\begin{cases} O\,.\,VO_2 \\ O \\ OH \end{cases} - R'' - \begin{cases} VO_2\,.\,O \\ O \\ HO \end{cases} OAs$$

sie entsprechen den Monohydroarseniaten

$$R'xR'yHAsO_4 \text{ oder } R'_2R''H_2As_2O_8$$

und entstehen u. A., wenn man zur Lösung des Vanadiumarseniats die entsprechende Menge Basis hinzufügt. Ihre Bildungsweise aus normalem Vanadat und Arsensäure, IIId, ist so zu erklären, dass

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1533.

[2]) Eine höchst werthvolle Erläuterung dieses Gesichtspunktes findet sich in der schönen Arbeit C. W. Blomstrand's: »Ueber die Sauerstoffsäuren des Jods« (Journ. für prakt. Chem., N. F. 34, 417), aus der hier nur citirt werde der Passus: ... »das Thalliumhydrat verliert schon bei 100° Wasser und geht vollständig in Anhydrid über. Das Wasser sollte hier also in derselben Weise, wie das Krystallwasser, molecular gebunden sein. Die Formel des Hydrates muss also verdoppelt und anstatt $TlOH$, $Tl_2O.H_2O$ geschrieben werden. Aus ähnlichem Grunde wäre das Hydrat des Cupricums $CuO.H_2O$ statt $Cu(OH)_2$ zu schreiben und überhaupt würden so, mit relativ wenigen Ausnahmen, die alten Formeln für die Oxyhydrate wiederum zur Geltung kommen ...« und weiter: »Wir bedenken uns bekanntlich nicht, das Thallium und Kupferoxydhydrat in ganz gleiche Linie mit den Hydraten von Kalium und Baryum zu stellen, wenn auch diese sogar starke Glühhitze ertragen, während jene schon unter 100° zersetzt werden«.

zunächst freie Vanadinsäure und Dihydroarseniat entsteht, welches letztere sich sofort mit der Vanadinsäure zur vorliegenden Verbindung vereinigt:

$$R''O, V_2O_5 + As_2O_5 + 2H_2O = R''O, 2H_2O, As_2O_5 + V_2O_5$$
$$= R''O, V_2O_5, H_2O, As_2O_5 + H_2O.$$

Analog verläuft die Bildung bei IIIc. —

Die Alkalidivanadiumarseniate:

$$AsO\begin{cases} OR \\ O.VO_2 \\ O.VO_2 \end{cases}$$

können nach ihrer Bildungsweise (4b, β und γ, c) auch als Verbindungen von Alkalivanadat und Vanadiumarseniat betrachtet werden und entsprächen den neutralen Arseniaten; wie diese enthalten sie bei 100° kein Wasser mehr. —

Die Verbindungen der Reihe $2R'O$, $2V_2O_5$, $3As_2O_5$ können, da aus Vanadinsäure und überschüssiger Arsensäure ein saures Vanadiumarseniat nicht entsteht, nur aufgefasst werden als Verbindung von Monohydroarseniat mit Vanadiumarseniat

$$2R''O, H_2O, As_2O_5 + 2(2H_2O, V_2O_5, As_2O_5)$$

und in der That enthält das Zinksalz bei 100° noch 5 Mol. Wasser fester gebunden. —

Alle weiteren, sich aus den bisher mitgetheilten Arbeiten ergebenden, Folgerungen bleiben späteren Mittheilungen vorbehalten.

Berlin, im August 1890. II. Chemisches Institut der Universität.

---

418. Martin Krüger: Ueber Betaïne von Pyridinbasen.

[Aus der chem. Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. August.)

Wie von Gerichten[1]) zeigte, lässt sich das Pyridinbetaïn-Chlorhydrat gewinnen durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Pyridin, Rhoussopoulos[2]) erhielt aus Chloressigsäureäthylester und Chinolin das Chlorid des Chinolinbetaïnäthylesters. Diese beiden Methoden zur Darstellung von Betaïnen, welche auf der Einwirkung von Chloressigsäureäthylester, resp. Chloressigsäure auf tertiäre Basen beruhen,

[1]) Diese Berichte XV, 1251.
[2]) Diese Berichte XV, 2006.

sind Verallgemeinerungen der von A. W. v. Hofmann[1]) und Liebreich[2]) angegebenen Reactionen. Ich habe diese Methoden auf eine Reihe von Pyridinbasen, Pyridin, β-Picolin und Aethylpiperidin ausgedehnt und im Besonderen das Pyridinbetaïn einer näheren Untersuchung unterzogen.

Die Einwirkung der Chloressigsäure auf die Pyridinbasen vollzieht sich bei 100° und führt zur Bildung der Betaïn-Chlorhydrate nach folgender Formel:

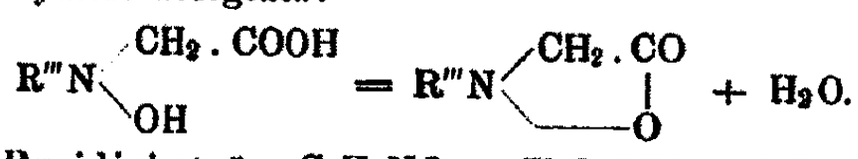
$$R'''N + Cl.CH_2.COOH = R'''N<\begin{matrix}CH_2.COOH\\Cl\end{matrix}, \text{ wobei } R'''N$$

eine der drei Basen bedeutet. Chloressigsäureäthylester bildet schon bei Zimmertemperatur mit den Basen Additionsproducte, welche die Chloride der Betaïnäthylester sind:

$$R'''N + Cl.CH_2.COOC_2H_5 = R'''N<\begin{matrix}CH_2.COOC_2H_5\\Cl\end{matrix}$$

Die Chlorhydrate der Betaïne haben folgende Eigenschaften mit einander gemein: es sind gut krystallisirende, doch hygroskopische Verbindungen, in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Durch besondere Löslichkeit zeichnen sich die Chloride der Betaïnäthylester aus, gleichfalls stark hygroskopische Verbindungen, welche weder aus Alkohol oder Wasser umkrystallisirt, noch aus alkoholischen Lösungen durch Aether in Krystallform erhalten werden können.

Sowohl die salzsauren Betaïne, als auch die Chloride ihrer Aethylester bilden mit Platinchlorid Doppelsalze und werden durch feuchtes Silberoxyd, letztere unter gleichzeitiger Abspaltung von Alkohol, in Chlorsilber und die freien Betaïne zersetzt, welche beim Erhitzen auf 100°, beim Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum oder bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in innere Anhydride übergehen:



Das Pyridinbetaïn, $C_7H_7NO_2 + H_2O$, bildet mit Bromwasserstoff, Salpetersäure, Schwefelsäure und Pikrinsäure gut krystallisirende Salze, welche sich gegen Lösungsmittel wie das Chlorhydrat verhalten. Mit Chromsäure geht das Pyridinbetaïn eine Verbindung ein, in der es abweichend von seinem sonstigen Verhalten als zweisäurige Basis auftritt: $C_7H_7NO_2.CrO_3$. Gegen Essigsäure und Benzoësäure, gegen Alkyljodide verhält es sich indifferent. Mit Silbernitrat giebt es eine Verbindung $C_7H_7NO_2.AgNO_3$, welche sowohl aus Pyridinbetaïn und Silbernitrat als auch aus Pyridinbetaïn-

[1]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1862, 333.
[2]) Diese Berichte II, 12.

Chlorhydrat auf Zusatz des Doppelten der zur Fällung der Salzsäure berechneten Menge an Silbernitrat erhalten wird. In wässeriger verdünnter Lösung des Pyridinbetaïns entsteht durch Kaliumwismuthjodid ein hellrothes Doppelsalz; aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt entspricht es der Formel: $C_7H_7NO_2 . HJ . BiJ_3 + 2H_2O$.

Vom Chlorid des Pyridinbetaïnäthylesters sind ausser dem Platindoppelsalz noch Doppelsalze mit Goldchlorid, Quecksilberchlorid und Cadmiumchlorid dargestellt.

Das Pyridinbetaïn zeigt grosse Neigung mit Halogenwasserstoffsäuren basische Salze zu bilden, welche aus 1 Molekül Pyridinbetaïn und 1 Molekül seines halogenwasserstoffsauren Salzes bestehen und nach der Formel zusammengesetzt sind: $C_7H_7NO_2 . HCl + C_7H_7NO_2 . H_2O$. Dieselben werden beim Umkrystallisiren der Gemische ihrer Bestandtheile oder beim Eindampfen der in Alkohol gelösten entsprechenden neutralen Salze mit stärkeren Basen, wie Pyridin, Picolin und Ammoniak erhalten. Das basische Pyridinbetaïn-Chlorhydrat bildet sich in sehr reichlicher Menge neben dem neutralen Salz durch Einwirkung von Chloressigsäure auf überschüssiges Pyridin nach der Gleichung:

$$3\,C_5H_5N + 2\,Cl . CH_2 . COOH + H_2O = (C_7H_7NO_2 . HCl + C_7H_7NO_2 . H_2O) + C_5H_5N . HCl.$$

Gleiche Eigenschaften zeigt auch das β-Picolinbetaïn; ausser seinem basischen Chlorhydrat ist noch ein basisches Salz dargestellt, welches ein Molekül des β-Picolinbetaïn-Chlorhydrats und ein Molekül Pyridinbetaïn enthält: $C_8H_9NO_2 . HCl + C_7H_7NO_2 . H_2O$.

Durch Einwirkung von Brom (4 Theile) auf Pyridinbetaïn (5 Theile) in wässeriger Lösung entstehen beim Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohr das neutrale und basische Pyridinbetaïn-Bromhydrat. Die beim Erhitzen des Pyridinbetaïns, resp. seines Chlorhydrates entstehenden basischen Destillate enthalten nur Pyridin. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Pyridinbetaïn unter Abspaltung und Oxydation der Gruppe $CH_2 . COOH$ in Pyridin über, und durch Reduction desselben mit Natriumamalgam entsteht unter Abscheidung eines humusartigen Körpers eine auch aus dem Pyridincholin $C_5H_5N{<}^{CH_2 . CH_2OH}_{OH}$ durch Einwirkung desselben Reductionsmittels zu erhaltende Verbindung, deren wässerige Lösung beim Erwärmen mit fixen Alkalien sich blau färbt. Von derselben ist nur das Platindoppelsalz erhalten, das wahrscheinlich die Formel hat: $(C_7H_{12}NOCl)_2 . PtCl_4$.

Die ausführliche Mittheilung der vorliegenden Arbeit erfolgt später.

419. Emil Fischer: Ueber die optischen Isomeren des Traubenzuckers, der Gluconsäure und der Zuckersäure.

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

(Eingegangen am 4. August).

Wie früher [1]) gezeigt wurde, verwandelt sich die d. Mannonsäure beim Erhitzen mit Chinolin auf 140° theilweise in Gluconsäure, welche ihrerseits durch Reduction in Traubenzucker übergeführt werden kann. Ganz das gleiche Verfahren führt von der l. Mannonsäure (Arabinosecarbonsäure) zu den optisch isomeren Verbindungen, welche ich l. Gluconsäure und l. Glucose nenne. Bei weiterer Oxydation mit Salpetersäure entsteht aus beiden die l. Zuckersäure.

Wie zu erwarten war, sind diese Glieder der l. Reihe den bekannten Verbindungen ausserordentlich ähnlich und sie vereinigen sich mit denselben zu drei optisch inactiven Substanzen, welche als i. Glucose, i. Gluconsäure und i. Zuckersäure zu bezeichnen sind.

Die Bereitung der l. Gluconsäure aus der l. Mannonsäure ist wegen der kleinen Ausbeuten recht mühsam. Glücklicherweise findet sich dieselbe Säure in reichlicher Menge in den Mutterlaugen, welche bei der Darstellung der l. Mannonsäure aus Arabinose erhalten werden [2]). Dadurch ist die ausführlichere Untersuchung der Verbindung und ihrer Derivate ermöglicht worden.

l. Gluconsäure aus Arabinose.

Für diese Versuche diente eine grössere Quantität von krystallisirter Arabinose, welche die chemische Fabrik von Dr. Schuchardt in den Handel bringt. Dieselbe ist zwar noch nicht ganz rein, kann aber für den vorliegenden Zweck direct benutzt werden.

Die Anlagerung von Blausäure wurde nach der Vorschrift von Kiliani [3]) bewerkstelligt. Der Uebersichtlichkeit halber mag das Verfahren nochmals mit kleinen Zusätzen hier beschrieben werden.

50 g Arabinose werden in 55 g warmem Wasser gelöst und nach dem Erkalten 10 g wasserfreie Blausäure zugefügt. Diese Mischung wird in Wasser von Zimmertemperatur eingestellt, um jede Erwär-

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 800.

[2]) Entsprechend der gleichzeitigen Entstehung aus Arabinose verdienen l. Gluconsäure und l. Mannonsäure beide, als Carbonsäuren dieses Zuckers betrachtet zu werden; das scheint mir ein weiterer Grund zu sein, den von Kiliani gewählten und früher gewiss sehr zweckmässigen Namen Arabinosecarbonsäure aufzugeben. Ich werde dafür in Zukunft immer die Bezeichnung l. Mannonsäure gebrauchen, welche die Stellung der Verbindung in der Mannitgruppe kurz und scharf ausdrückt.

[3]) Diese Berichte XIX, 3033

mung durch die eintretende Reaction zu vermeiden. Je nach der Aussentemperatur beginnt nach drei bis sechs Tagen die Krystallisation von Säureamid, welches nach weiterem zweitägigem Stehen die Flüssigkeit breiartig erfüllt.

Mehrere solcher Portionen können jetzt für die Verseifung mit Baryt vereinigt werden. Auf je 50 g Arabinose verwendet man 100g reinen krystallisirten Baryt, welcher in 250 g Wasser warm gelöst ist. Wird die Reactionsmasse mit dem Barytwasser übergossen, so löst sie sich klar auf und färbt sich dabei dunkel. Die Flüssigkeit wird nun in einem Emaillegefäss über freiem Feuer bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs gekocht, wobei man einigemale das verdampfende Wasser wieder ersetzt. Zum Schluss verdünnt man die Lösung etwa mit der gleichen Menge Wasser und fällt den Baryt in der Hitze genau mit Schwefelsäure. Durch Zusatz von etwas reiner Thierkohle wird die bis dahin hellbraune Flüssigkeit nahezu entfärbt, heiss filtrirt und zum dicken Syrup eingedampft. Derselbe ist wieder braun gefärbt und scheidet nach einigem Stehen die grösste Menge der l. Mannonsäure in Form ihres Lactons ab. Um das letztere filtriren zu können, wird die Masse mit wenig 96 procentigem Alkohol verrieben, dann die Mutterlauge auf der Pumpe abgesaugt und das zurückbleibende Lacton wiederum mit der gleichen Menge Alkohol verrieben. Dasselbe wird dadurch fast farblos; zur völligen Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Die ersten alkoholischen Mutterlaugen werden wiederum auf dem Wasserbade verdampft; der dunkle Syrup scheidet nach 1—2 Tagen eine neue Quantität von l. Mannonsäurelacton ab, welches in der gleichen Weise gereinigt wird.

Beim Verdampfen der alkoholischen Lösungen bleibt nun ein Syrup, welcher gewöhnlich nicht mehr krystallisirt und welcher neben kleineren Mengen von l. Mannonsäure sämmtliche l. Gluconsäure enthält. Die letztere krystallisirt nicht, bildet aber ein schönes Phenylhydrazid und ein krystallisirendes Kalksalz.

Um das letztere zu gewinnen, ist bei der ersten Darstellung der Umweg über das Hydrazid nöthig. Zu dem Zwecke werden etwa 20 g des Syrups in 80 g Wasser gelöst, mit 20 g Phenylhydrazin und 15 g 50 procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade eine Stunde erhitzt. Beim Erkalten fällt das Hydrazid als schmutzig gelb gefärbte Krystallmasse aus; die Mutterlauge liefert beim nochmaligen Erwärmen eine zweite, viel kleinere Menge des Productes.

Dasselbe wird filtrirt, mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und dann aus der zehnfachen Menge Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Dieses Product ist trotz seines schönen Aussehens ein Gemisch von l. Gluconsäurehydrazid mit kleineren Mengen l. Mannonsäurehydrazid.

Dasselbe wird mit der 30fachen Menge Barytwasser, welches 10 pCt. krystallisirtes Barythydrat enthält, eine halbe Stunde gekocht, dann die Lösung zur Entfernung des Phenylhydrazins 6 bis 8 mal ausgeäthert, nun mit Schwefelsäure genau gefällt, mit Thierkohle entfärbt und die stark concentrirte Lösung mit reinem kohlensaurem Kalk gekocht, bis sie neutral reagirt. Die abermals mit Thierkohle behandelte Lösung hinterlässt jetzt einen Syrup, welcher viel l. gluconsauren und wenig l. mannonsauren Kalk enthält. Derselbe wurde in wenig Wasser gelöst und in der Hitze bis zur Trübung mit Alkohol versetzt. Beim Erkalten fiel ein zäher Syrup aus, welcher nach mehrtägigem Stehen allmählich krystallinisch wurde. Löst man dieses Product jetzt in wenig warmem Wasser, so krystallisirt nach einiger Zeit das reine Kalksalz der l. Gluconsäure.

Ist man einmal im Besitze desselben, so kann man neue Quantitäten aus der oben erwähnten rohen Säure ohne den Umweg über das Hydrazid in folgender Weise gewinnen.

Der rohe Syrup, welcher nach Abscheidung der l. Mannonsäure beim Verdampfen der alkoholischen Mutterlauge zurückbleibt, wird in Wasser gelöst und mit reinem Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaction gekocht. Durch Zusatz von Thierkohle wird die Flüssigkeit grösstentheils entfärbt und das Filtrat stark concentrirt.

Trägt man jetzt in die Lösung eine kleine Menge des krystallisirten l. gluconsauren Kalksalzes ein, so beginnt nach einigen Tagen die Krystallisation und schreitet dann so rasch vorwärts, dass nach weiteren 24 Stunden die Masse in einen Brei verwandelt ist. Die Krystalle werden abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser wieder verrieben, nochmals filtrirt und dann in wenig warmem Wasser gelöst. In der Kälte fällt jetzt schon nach wenigen Stunden das reine Kalksalz aus. Aus den ersten Mutterlaugen kann nach entsprechender Concentration eine weitere, aber recht kleine Menge des Salzes gewonnen werden. Will man dieselben bei der Kostspieligkeit des Materials völlig ausnutzen, so ist jetzt die Reinigung durch das Hydrazid anzuwenden. 50 g Arabinose lieferten neben 20 g reinem l. Mannonsäurelacton 8—9 g reinen l. gluconsauren Kalk. Die Menge der ursprünglich gebildeten Säure ist jedoch jedenfalls viel grösser, da die umständliche Reinigungsmethode erhebliche Verluste mit sich bringt.

Eigenschaften der l. Gluconsäure.

Die freie Säure, welche durch Zersetzung des Kalksalzes mit der gerade ausreichenden Menge von Oxalsäure gewonnen wird, verwandelt sich beim Kochen ihrer wässerigen Lösung zum Theil in das Lacton. Beim Abdampfen bleibt infolgedessen ein Gemisch von Lacton und Säure als farbloser Syrup, welcher bisher nicht krystal-

lisirt erhalten wurde und welcher, in Wasser gelöst, sehr stark nach links dreht.

Charakteristisch ist das Kalksalz, dessen Darstellung oben beschrieben wurde. Dasselbe ist in 3—4 Theilen heissen Wassers löslich; aus der nicht zu verdünnten, wässerigen Lösung scheidet es sich bei mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wieder ab und zwar in ganz ähnlicher Form wie das Salz der d. Gluconsäure. Die blumenkohlähnlichen Massen bestehen aus äusserst feinen, nur unter dem Mikroskop erkennbaren Nadeln. Ueber Schwefelsäure getrocknet, hat es die Formel $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	33.49	33.15 pCt.
H	5.12	5.24 »
Ca	9.30	9.26 »

Es unterscheidet sich mithin durch die Zusammensetzung von dem Kalksalz der d. Gluconsäure; denn das letztere enthält, wenigstens in der Regel, ein Molekül Wasser[1]), welches selbst bei 105° nicht entweicht.

Das l. gluconsaure Calcium dreht nach links. Eine Lösung von 1.529 g trockenem Salz in 14.848 g Wasser zeigte bei 20° das spec. Gewicht 1.049 und drehte im 2 Decimeter-Rohr im Mittel 1.3° nach links. Daraus berechnet sich die spec. Drehung $[\alpha]_D^{20}_4 = -6.64^0$

Im Gegensatz dazu dreht das Kalksalz der d. Gluconsäure nach rechts. Herzfeld[2]) ermittelte die spec. Drehung $[\alpha]_D = +5.94^0$.

Bei einer Wiederholung des Versuches fand ich einen etwas grösseren Werth, für das wasserfreie Salz $[\alpha]_D = +6.66^0$.

Birotation wurde in keinem der beiden Fälle beobachtet.

Diese Zahlen beweisen schon, dass die Salze als optische Isomere zu betrachten sind; wie später noch gezeigt wird, vereinigen sie sich auch in wässeriger Lösung direct zu dem inactiven Salz der i. Gluconsäure.

Durch die optische Untersuchung der Kalksalze können mithin d. und l. Gluconsäure unterschieden werden. Da aber das Drehungsvermögen der Salze ziemlich gering ist, so wird die qualitative Probe besser so angestellt, dass man dieselben zuvor in wässeriger Lösung mit einer hinreichenden Menge von Salzsäure kocht. Dabei entstehen die Lactone, deren Drehungsvermögen sehr stark ist.

Um die Schärfe der Probe zu charakterisiren, führe ich folgenden Versuch an.

---

[1]) Herzfeld, Ann. Chem. Pharm. 220, 340; ferner E. Fischer, diese Berichte XXIII, 803; vergl. auch Kiliani, Ann. Chem. Pharm. 205, 184 und diese Berichte XVII, 1299.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 220, 345.

0.25 g l. gluconsaurer Kalk wurden in 8 ccm warmen Wassers gelöst und nach Zusatz von 5 Tropfen rauchender Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) 5 Minuten bis fast zum Kochen erhitzt; diese Lösung drehte dann nach dem Abkühlen im 1 Decimeter-Rohr 1.52° nach links.

Dieselbe Probe ganz in der gleichen Weise mit d. gluconsaurem Kalk ausgeführt, gab eine Rechtsdrehung von 1.55°.

Die l. Gluconsäure bildet ebenso wie ihre Isomeren ein basisches Kalksalz; dasselbe entsteht beim Eintragen von Kalkhydrat in die lauwarme, wässrige Lösung des neutralen Salzes und scheidet sich aus der filtrirten Flüssigkeit beim Erwärmen als farbloser, flockiger Niederschlag ab.

Das Baryum-, Strontium- und Cadmiumsalz wurde bis jetzt nicht krystallisirt erhalten; sie sind in Wasser sehr leicht löslich, bleiben beim Verdampfen als Syrup zurück und trocknen beim längeren Stehen über Schwefelsäure zu einer amorphen Masse ein.

Dagegen besitzt das Phenylhydrazid der l. Gluconsäure wieder sehr schöne Eigenschaften und kann deshalb zur Reinigung derselben benutzt werden.

Man erhält es aus der freien Säure oder dem Kalksalz durch einstündiges Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Ist die Lösung nicht gar zu verdünnt, so fällt es beim Erkalten krystallinisch aus. Aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bildet es farblose, glänzende, kleine Tafeln oder Prismen, welche bei raschem Erhitzen gegen 200° unter Zersetzung schmelzen und die normale Zusammensetzung $C_6H_{11}O_6 . N_2H_2 . C_6H_5$ haben.

0.1711 g gaben 14.6 ccm Stickstoff bei 16° und 742 mm.

	Berechnet	Gefunden
N	9.79	9.71 pCt.

Wie bereits erwähnt, wird es durch Kochen mit Barytwasser in Säure und Phenylhydrazin gespalten.

Aus der vorhergehenden Beschreibung der l. Gluconsäure geht hervor, dass ihre Isolirung keine ganz leichte Aufgabe ist. Handelt es sich deshalb nur um die Erkennung der Säure, so benutzt man am besten die später beschriebene Ueberführung in l. Zuckersäure, deren Nachweis keine Schwierigkeiten bietet.

Um endlich die l. Gluconsäure auf einen etwaigen Gehalt an l. Mannonsäure zu prüfen, verwandelt man sie in der nachfolgend erwähnten Weise in Zucker und versetzt die kalte, concentrirte, wässrige Lösung des letzteren mit essigsaurem Phenylhydrazin. Ist l. Mannose auch nur in kleiner Menge vorhanden, so fällt nach einigen Stunden das Hydrazon krystallinisch aus.

l. Gluconsäure aus l. Mannonsäure.

Die theilweise Verwandlung der l. Mannonsäure in die isomere Verbindung findet ebenso wie in der d. Reihe beim Erhitzen mit Chinolin statt.

10 g l. Mannonsäurelacton wurden mit $2^1/_2$ g Wasser und 20 g Chinolin im Oelbade erhitzt und nach dem Verdampfen des Wassers die Temperatur des Gemisches eine Stunde auf 140° gehalten. Die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkelbraun. Sie wurde jetzt mit Wasser und 20 g reinem krystallisirtem Barythydrat gemischt, das Chinolin mit Wasserdampf abgetrieben, die filtrirte hellbraune Lösung genau mit Schwefelsäure gefällt, mit Thierkohle nahezu entfärbt und nach abermaliger Filtration zum Syrup eingedampft. Aus dem letzteren krystallisirt nach 24 Stunden der grösste Theil der unveränderten l. Mannonsäure als Lacton heraus. Dasselbe bleibt ungelöst, wenn man die Masse mit wenig 96 procentigem Alkohol verreibt; das Filtrat, wiederum zum Syrup verdampft, giebt nach mehrtägigem Stehen eine zweite Krystallisation des Lactons. Zurückgewonnen wurden von dem letzteren im Ganzen 60 pCt. Um in der Mutterlauge die l. Gluconsäure nachzuweisen, wurde ein Theil durch Oxydation mit Salpetersäure in l. Zuckersäure verwandelt, welche leicht in Form ihres sauren Kaliumsalzes isolirt werden kann. Ein anderer Teil wurde durch Kochen mit Calciumcarbonat in das Kalksalz verwandelt. Als in die stark concentrirte Lösung des letzteren eine Spur krystallisirter l. gluconsaurer Kalk eingetragen war, erfolgte nach mehreren Tagen eine reichliche Krystallisation. Das Salz wurde filtrirt und aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt; es besass dann alle Eigenschaften des l. gluconsauren Kalks. Die Menge des reinen Salzes betrug allerdings nur 6 pCt. des angewandten l. Mannonsäurelactons; aber die Quantität der durch die Reaction entstandenen l. Gluconsäure ist jedenfalls viel grösser, da die Reinigung erhebliche Verluste mit sich bringt.

Verwandlung der l. Gluconsäure in l. Mannonsäure.

Dieselbe gelingt unter den gleichen Bedingungen wie die umgekehrte Reaction. Für den Versuch diente reiner l. gluconsaurer Kalk, welcher in wässriger Lösung genau mit Oxalsäure zersetzt wurde. Das zum Syrup eingedampfte Filtrat wurde mit Chinolin erhitzt und geradeso verfahren wie vorher. Die Erkennung der l. Mannonsäure ist hier viel leichter; denn sie scheidet sich aus dem Gemisch der zum Syrup verdampften Säure beim längeren Stehen als Lacton aus. Die Menge des letzteren, welche bei diesem Versuch isolirt wurde, war aber verhältnissmässig viel kleiner, als bei dem vorigen.

Der Gleichgewichtszustand, welcher jedenfalls nach der Natur der Reaction sich zwischen den beiden Säuren beim Erhitzen mit

Chinolin einstellt, ist also offenbar nach einer Stunde noch nicht erreicht; aber längeres Erhitzen ist nicht vortheilhaft, weil dann ein grösserer Teil der Säuren durch anderweitige Vorgänge zerstört wird.

i. Gluconsäure.

Dieselbe besitzt ähnliche Eigenschaften, wie die beiden Componenten. Beim Abdampfen ihrer wässerigen Lösung bleibt ein farbloser Syrup, welcher ein Gemisch von Säure und Lacton ist.

Charakteristisch ist das Kalksalz. Löst man äquivalente Theile von d. gluconsaurem und l. gluconsaurem Calcium in Wasser und verdampft langsam auf dem Wasserbade, so beginnt bei starker Concentration die Krystallisation. Verdunstet das Wasser zu rasch, so scheidet sich neben den Krystallen ein Theil des Salzes amorph ab. Setzt man aber wieder etwas Wasser zu und wiederholt das Abdampfen einige Male, so geht die ganze Masse in den krystallinischen Zustand über und das krystallisirte Salz ist dann in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verliert das Salz bei einstündigem Erhitzen auf 100° nicht an Gewicht. Die nachfolgende Analyse stimmt am besten auf die Formel

$$Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + H_2O.$$

0.181 g gaben 0.0841 g Wasser und 0.2139 g Kohlensäure.
0.3605 g gaben 0.1123 g $CaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
C	32.14	32.23 pCt.
H	5.36	5.16 »
Ca	8.93	9.16 »

Aber die Zahlen sind nicht ganz genau und da die Werthe, welche das krystallwasserfreie Salz verlangt, nur im Kohlenstoff um 1 pCt. differiren, so bedürfte es einer ganzen Reihe von Analysen, um das Krystallwasser, welches sich nicht direct bestimmen lässt, sicher nachzuweisen.

Das i. gluconsaure Calcium unterscheidet sich von den beiden Componenten durch die geringere Löslichkeit in heissem Wasser. Während die beiden letzteren von der fünffachen Menge kochenden Wassers in einigen Minuten völlig gelöst werden, bedarf das krystallisirte inactive Salz unter denselben Bedingungen 16—20 Theile.

Es ist ferner optisch inactiv, denn die concentrirte wässerige Lösung zeigt keine wahrnehmbare Ablenkung des polarisirten Lichtes. Dasselbe gilt für die Säure resp. das Lacton, wie folgender Versuch zeigt. 0.25 g des Kalksalzes wurden in 3 ccm Wasser und 5 Tropfen rauchender Salzsäure gelöst und 5 Minuten lang gekocht, um möglichst viel Lacton zu bilden; die abgekühlte Lösung zeigte im 1 dcm Rohr

nicht die geringste Drehung. Unter denselben Bedingungen gaben die beiden activen Kalksalze, wie früher gezeigt wurde, eine Drehung von 1.5°. Da eine Drehung von 0.05° bei dem von mir benutzten vorzüglichen Halbschattenapparate von Schmidt und Haensch leicht beobachtet werden kann, so scheint es mir völlig gerechtfertigt, von einer inactiven Gluconsäure zu sprechen, obwohl die Verbindung selbst nicht im krystallisirten Zustande gewonnen werden konnte. Zu demselben Resultate führt die Untersuchung des Hydrazids.

Das i. Gluconsäurephenylhydrazid entsteht aus der freien Säure oder dem Kalksalz beim einstündigen Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Ist die Lösung nicht zu verdünnt, so scheidet es sich beim Erkalten als gelb gefärbte, krystallinische Masse ab. Dieselbe wird filtrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die Ausbeute ist recht gut. Das Hydrazid ist farblos, schmilzt bei 188—190°, mithin etwa 10° niedriger als die Derivate der beiden activen Säuren und unterscheidet sich von den letzteren auch durch sein Aussehen. Die Krystalle sind nicht so schön, viel kleiner und vielfach zu warzenförmigen Aggregaten vereinigt.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.1975 g Substanz gaben bei 18° und 738 mm Druck 17.8 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_6H_{11}O_6 . N_2H_2 . C_6H_5$	Gefunden
N	9.79	10.10 pCt.

Bildung der i. Gluconsäure aus i. Mannonsäure.

Die i. Mannonsäure verwandelt sich unter den gleichen Bedingungen wie die beiden Componenten theilweise in die stereoisomere inactive Verbindung. Die letztere wurde in dem Gemisch durch Ueberführung in die i. Zuckersäure nachgewiesen, nachdem zuvor der grösste Teil der unveränderten i. Mannonsäure durch Krystallisation des Lactons entfernt war.

l. Glucose.

10 g l. gluconsaurer Kalk werden in wässeriger Lösung durch die berechnete Menge Oxalsäure zersetzt, das Filtrat zum Syrup verdampft und der letztere noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, um möglichst viel Säure in Lacton überzuführen. Der Rückstand wird in 80 g Wasser gelöst und in der üblichen Weise reducirt. Die Operation dauerte 15 Minuten; verbraucht wurden 90 g $2^1/_2$ procentiges Natriumamalgam und 9 ccm 20 procentiger Schwefelsäure. Zum Schluss wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge schwach übersättigt, filtrirt, mit Schwefelsäure wieder genau neutralisirt, bis zur Krystallisation des Natriumsulfats verdampft und dann in heissen 96 procentigen Alkohol eingegossen. Diese Operation muss mit den ausfallenden Na-

triumsalzen wiederholt werden. Die alkoholischen Mutterlaugen hinterliessen beim Verdampfen den Zucker als Syrup, welcher beim mehrtägigen Stehen krystallisirte. Die Menge dieses Productes, welches durch Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge befreit war, betrug 1.8 g. Dasselbe wird am besten nochmals in sehr wenig Wasser gelöst und nach dem Auskrystallisiren wiederum durch scharfes Pressen oder Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge befreit; löst man dann die Substanz in heissem Methylalkohol und fügt zu der stark concentrirten Flüssigkeit absoluten Alkohol, so beginnt nach längerer Zeit die Krystallisation der reinen wasserfreien l. Glucose.

Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, hat dieselbe die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$.

0.1845 g gaben 0.1150 g Wasser und 0.2702 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
C	40.0	39.94 pCt.
H	6.67	6.92 »

Die l. Glucose ist dem Traubenzucker ausserordentlich ähnlich. Sie bildet kleine harte prismatische Krystalle, welche meist zu Warzen verwachsen sind und bei 141—143° ohne Zersetzung schmelzen. Sie schmeckt rein süss, ist in Wasser sehr leicht und in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt sie beim Verdunsten leichter, als der Traubenzucker.

Sie zeigt dasselbe optische Verhalten wie jener, dreht aber selbstverständlich nach links. Eine Lösung von 0.1752 g in 4.0838 g Wasser, welche das specifische Gewicht 1.016 hatte, drehte bei 20° im 1 dec. Rohr 7 Minuten nach der Auflösung 3.95° und nach 7 Stunden 2.15° nach links.

Aus der letzteren Zahl, welche nach weiteren 12 Stunden unverändert war, berechnet sich die specifische Drehung $(\alpha)_D = -51.4°$.

Die Differenz zwischen dieser Zahl und der specifischen Drehung des Traubenzuckers + 52.6 liegt bei der kleinen für den Versuch verwandten Menge innerhalb der Beobachtungsfehler.

Die l. Glucose giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin in kalter, wässeriger Lösung keinen Niederschlag. Beim Erhitzen erfolgt sehr bald die Abscheidung von l. Phenylglucosazon, welches durch den Schmelzpunkt und die optische Untersuchung identificirt wurde.

Endlich bildete sie mit Diphenylhydrazin ein in kaltem Wasser schwer lösliches, charakteristisches Hydrazon. Zur Bereitung desselben erwärmt man die Lösung des Zuckers in verdünntem Alkohol mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge reinem Diphenylhydrazin im geschlossenen Rohr 2 Stunden auf 100°. Beim Verdampfen bleibt ein öliger Rückstand, welcher zur Entfernung der unveränderten Base mit Aether ausgelaugt wird. Auf Zusatz von wenig Wasser erstarrt der zurückbleibende Theil krystallinisch. Derselbe wird filtrirt, mit wenig Wasser und

viel Aether gewaschen und dann aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Das l. Glucosediphenylhydrazon,

$$C_6H_{12}O_5 . N . N(C_6H_5)_2,$$

bildet farblose, feine Nadeln, welche in kaltem Wasser recht schwer löslich sind und aus heissem Wasser sehr leicht krystallisiren. Die Verbindung ist wiederum dem Derivat des Traubenzuckers zum Verwechseln ähnlich und besitzt auch denselben Schmelzpunkt 162—163° (uncorr.). Sie ist zur Erkennung kleiner Mengen der l. Glucose recht geeignet.

Die l. Glucose scheint ebenso wenig gährungsfähig zu sein, wie die l. Mannose und die l. Fructose; denn eine 10procentige wässerige Lösung, mit frischer Bierhefe versetzt, zeigte bei 30° selbst nach 24 Stunden keine deutliche Entwicklung von Kohlensäure.

i. Glucose.

Dieselbe entsteht, sowohl beim Zusammenbringen von d. und l. Glucose, wie auch direkt durch Reduction der i. Gluconsäure. Auf dem letzteren Wege habe ich grössere Mengen des Zuckers dargestellt und zwar ganz in derselben Weise, wie die l. Glucose.

Der inactive Zucker bildet einen farblosen Syrup, welcher in Wasser sehr leicht und in absolutem Alkohol recht schwer löslich ist. Er zeigt alle Reactionen der beiden Componenten. Mit essigsaurem Phenylhydrazin giebt er in der Kälte keinen Niederschlag, liefert dagegen in der Wärme sehr rasch i. Glucosazon, welches durch den Schmelzpunkt und die optische Untersuchung identificirt wurde. Charakteristisch ist auch hier das Diphenylhydrazon; dasselbe entsteht unter den gleichen Bedingungen wie das Derivat der l. Glucose. Behandelt man nach dem Verdampfen der Lösung den Rückstand zur Entfernung des unveränderten Diphenylhydrazins mit Aether, so bleibt das Hydrazon zunächst als Oel, erstarrt aber beim Anrühren mit kaltem Wasser nach einiger Zeit krystallinisch. In heissem Wasser ist es ziemlich leicht löslich und fällt beim Erkalten zunächst als Oel aus, welches erst nach einiger Zeit zu einer farblosen, krystallinischen Masse erstarrt. Es bildet dann feine, glänzende Blättchen, welche bei 132—133° mithin 30° niedriger als die entsprechenden Derivate der activen Zucker schmelzen. Es kann dadurch, ebenso wie durch die Art der Krystallisation leicht von den activen Substanzen unterschieden werden. Nach einer Stickstoffbestimmung hat es die normale Zusammensetzung

$$C_6H_{12}O_5 . N . N . (C_6H_5)_2.$$

	Berechnet	Gefunden
N	8.09	8.02 pCt.

Gährung der i. Glucose. Gegen Bierhefe verhält sich der Zucker gerade so, wie die i. Mannose und i. Fructose. Er geräth sehr

bald in lebhafte Gährung, welche bei 30° nach 24 Stunden beendet ist. Die Lösung dreht jetzt stark nach links und enthält die von der Bierhefe übriggelassene l. Glucose.

l. Zuckersäure.

Dieselbe entsteht, gerade so wie die gewöhnliche Zuckersäure aus der l. Gluconsäure beim Erwärmen mit Salpetersäure und lässt sich in Form ihres sauren Kaliumsalzes leicht isoliren. Man kann zu ihrer Bereitung statt der reinen l. Gluconsäure den oben besprochenen rohen Syrup benutzen, welcher nach dem Auskrystallisiren des l. Mannonsäurelactons bleibt und das Material für die Gewinnung der reinen Gluconsäure bildet. Die Behandlung mit Salpetersäure wurde in ähnlicher Weise ausgeführt, wie es Liebig[1]) für die Oxydation des Milchzuckers vorschreibt. 5 g des dunkeln Syrups werden mit 15 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.15 in einer Schale auf dem Wasserbade unter Umrühren zum dicken Syrup verdampft. Zum Schluss färbt sich die Masse braun. Man verdünnt dann mit etwas Wasser und verdampft abermals, um die Salpetersäure möglichst vollständig zu entfernen; der dunkelbraune Rückstand wird in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kali neutralisirt, mit Essigsäure wieder stark angesäuert und abermals zum dünnen Syrup verdampft. Nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation des Kalisalzes, dasselbe wird, wenn nöthig, mit wenig kaltem Wasser angerührt, auf der Pumpe scharf abgesaugt und mit kleinen Mengen Wassers ausgewaschen. Dieses Produkt wird aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt und bildet nach dem Abfiltriren eine schwach gelbe Krystallmasse, deren Menge 25—30 pCt. der angewandten rohen Gluconsäure beträgt. Zur völligen Reinigung muss das Salz nochmals aus wenig heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. Es bildet dann, gerade so wie die d. Verbindung, farblose, meist büschelförmig vereinigte kleine Nadeln oder Prismen von der Formel $C_6H_9O_8K$.

Für die Analyse wurde die Verbindung kurze Zeit bei 100° getrocknet.

0.2519 g Substanz gaben 0.0884 g K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
K	15.72	15.75 pCt.

Die wässerige Lösung des Salzes dreht schwach nach links.

Neutralisirt man dieselbe mit Ammoniak und fügt in der Kälte salpetersaures Silber zu, so fällt das neutrale Silbersalz als weisser, flockiger Niederschlag aus.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 113, 4; vgl. auch Tollens Ann. 249, 218.

Ueber Schwefelsäure getrocknet, hat dasselbe die Zusammensetzung $C_6H_8O_8Ag_2$.

0.4263 g gaben 0.2154 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	50.86	50.53 pCt.

Beim Erwärmen mit Wasser ballt es zusammen, schmilzt dann und zersetzt sich schliesslich unter Abscheidung von Silber.

Erwärmt man die Lösung des Kalisalzes oder der freien l. Zuckersäure mit essigsaurem Phenylhydrazin einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich das Doppelhydrazid in feinen, fast farblosen Blättchen ab, welche bei 213—214° unter Zersetzung schmelzen.

Das Kalisalz der l. Zuckersäure ist so leicht zu erkennen, dass seine Bildung die schärfste Reaction auf l. Gluconsäure giebt. Will man die letztere in einem Gemisch mit l. Mannonsäure und anderen ähnlichen Produkten aufsuchen, so verfährt man gerade so, wie bei der zuvor beschriebenen Darstellung der l. Zuckersäure; dass die l. Mannonsäure unter den gleichen Bedingungen kein krystallisirtes saures Kaliumsalz liefert, wurde durch einen besonderen Versuch festgestellt.

i. Zuckersäure.

Löst man gleiche Mengen von d. und l. zuckersaurem Kali in wenig heissem Wasser, so scheidet sich nach dem Erkalten langsam das inactive Salz in äusserst feinen, meist büschel- oder kugelförmig verwachsenen Nadeln ab, welche schon durch die äussere Form von den activen Salzen leicht unterschieden werden können. Im Exsiccator getrocknet, hat dasselbe ebenfalls die Formel $C_6H_9O_8K$.

0.2741 g gaben 0.0948 g Kaliumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
K	15.72	15.53 pCt.

Das Salz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem verhältnissmässig schwer löslich; beim Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin liefert die i. Zuckersäure und ihr Kalisalz gleichfalls ein unlösliches Doppelhydrazid, welches aus der Lösung in nahezu farblosen Blättchen ausfällt und bei 209—210° unter Zersetzung schmilzt.

Die l. Zuckersäure kann auch direct aus der i. Gluconsäure durch Oxydation gewonnen werden. Man verfährt dann genau so, wie bei der l. Verbindung und isolirt die Säure gleichfalls in Form des sauren Kaliumsalzes.

Unterscheidung der drei Zuckersäuren.

Charakteristisch für die drei Verbindungen ist das aus Wasser leicht krystallisirende saure Kalisalz. Die inactive Verbindung ist durch die Form der Krystalle von den beiden anderen bei einiger

Uebung wohl zu unterscheiden. Dagegen sind die letzteren zum Verwechseln ähnlich. Hier bleibt nur die optische Untersuchung als analytische Probe übrig. Das Drehungsvermögen der Kalisalze ist allerdings gering; denn eine 5 procentige wässerige Lösung der d. Verbindung dreht im 2 dcm Rohr etwa 0.7° nach rechts und die andere ebenso stark nach links.

Aber die Drehung wird, ebenso wie bei den gluconsauren Salzen sehr stark, wenn man zu der Lösung der Salze eine Mineralsäure zufügt und kocht. Hierbei gehen die Zuckersäuren theilweise in die Lactone über, deren Drehungsvermögen allgemein viel grösser ist, als dasjenige der Säuren oder der Salze. 0.5 g d. zuckersaures Kali wurden in 10 ccm Wasser gelöst und die Flüssigkeit nach Zusatz von 7 Tropfen concentrirter Salzsäure 5 Minuten bis nahe zum Sieden erhitzt; diese Lösung drehte jetzt im 2 dcm Rohr 3° nach rechts. Unter denselben Bedingungen giebt das l. zuckersaure Kali eine ebenso starke Linksdrehung, während die aus dem inactiven Salz gewonnene Lösung völlig inactiv bleibt.

Durch diese Probe ist man also im Stande, sehr kleine Mengen der drei Salze zu unterscheiden.

Mit den zuvor beschriebenen Verbindungen ist die Glucosegruppe derartig erweitert, dass nur noch die Alkohole fehlen [1]). Auch diese Lücke dürfte bald ausgefüllt sein; denn nach den neuesten Beobachtungen von Meunier, sowie von Vincent und Delachanal [2]) ist der Sorbit der sechswerthige Alkohol, welcher dem Traubenzucker entspricht. Durch Reduction der l. und i. Glucose wird man unzweifelhaft die noch fehlenden optischen Isomeren desselben gewinnen.

Constitution der Glucon- und Mannonsäure.

Entsteht durch Synthese einer organischen Verbindung ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, so wird nach den bisherigen Erfahrungen immer eine inactive Substanz gebildet, welche entweder als die Combination von zwei optisch entgegengesetzten Verbindungen oder in einzelnen Fällen bei symmetrischen Molekülen als ein Analogon der Mesoweinsäure betrachtet werden kann. Insbesondere gilt dies auch für die Synthese von Oxysäuren durch Anlagerung von Blausäure an Aldehyde. Ich erinnere an die Bildung der inactiven Milchsäure aus Aldehyd, der inactiven Mandelsäure aus Bittermandelöl und der Traubensäure aus dem Glyoxal.

---

[1]) Vgl. diese Berichte XXIII, 2131.

[2]) Comptes rendus 111, 49 und 51.

Etwas anders scheint die Sache bei der Arabinose zu liegen, welche durch Addition von Blausäure in ein Gemisch von l. Mannonsäure und l. Gluconsäure verwandelt wird. Dieselbe Erscheinung wird man unzweifelhaft auch bei den Carbonsäuren anderer Zuckerarten finden. Da das Molekül der Arabinose unsymmetrisch ist, so kann eine Verbindung, welche der Mesoweinsäure zu vergleichen wäre, nach der Theorie von Le Bel und van't Hoff nicht entstehen. Unter der Voraussetzung, dass bei der Reaction keine stereometrische Umlagerung stattfindet, bleiben mithin hier nur drei Fälle zu berücksichtigen. Zwei Säuren, welche in Bezug auf das in der Formel

$$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH.(OH).\overset{*}{C}H(OH).COOH$$

mit Sternchen bezeichnete asymmetrische Kohlenstoffatom die entgegengesetzte Anordnung besitzen und eine dritte spaltbare, welche als die Combination der beiden aufzufassen wäre. Zwei dieser Säuren liegen vor in der l. Mannonsäure und l. Gluconsäure. Eine davon könnte die spaltbare sein. Bei der d. Mannonsäure und d. Gluconsäure habe ich mich lange bemüht, eine solche Spaltung zu bewerkstelligen; sie ist weder bei der einen noch der anderen gelungen, wohl aber findet die gegenseitige Verwandlung beim Erhitzen mit Chinolin statt. Ich halte es deshalb für wahrscheinlich, dass Gluconsäure und Mannonsäure in Bezug auf jenes Kohlenstoffatom als rechte und linke Form zu betrachten sind. Nun lassen sich aber diese beide Säuren nicht mit einander combiniren. Im Gegentheil, die Mannonsäure krystallisirt aus dem Gemisch als Lacton heraus. Diese Beobachtung scheint mir darauf hinzudeuten, dass solche isomeren Substanzen sich keineswegs immer, wie man bisher anzunehmen pflegte, mit einander verbinden. Dadurch würde die Ansicht, welche ich früher über die Configuration der Mannonsäuren, der Mannosen und Mannite, in Bezug auf jenes asymmetrische Kohlenstoffatom äusserte, hinfällig werden. Alle bisherigen Erfahrungen in der Zuckergruppe bestätigen zwar die Anschauung, dass zu jeder optisch activen Substanz ein optisch entgegengesetztes Isomeres existirt, welches sich mit der ersteren zu einer inactiven Verbindung vereinigt; aber das Letztere scheint nur für die Asymmetrie des ganzen Moleküls, nicht für diejenige des einzelnen Kohlenstoffatoms zu gelten.

Bei dieser Arbeit bin ich von Hrn. Dr. Gustav Heller unterstützt worden, wofür ich denselben herzlichen Dank sage.

420. Emil Fischer: Notizen über einige Säuren der Zuckergruppe.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 4. August.)

Lacton der d. Gluconsäure.

Dass der farblose Syrup, welcher beim Abdampfen einer wässerigen Lösung von Gluconsäure zurückbleibt, ein Gemisch von Säure und Lacton ist, haben Kiliani und Kleemann[1]) durch Titration festgestellt; sie machen ferner darauf aufmerksam, dass die von Habermann beobachtete krystallisirte Gluconsäure wahrscheinlich das Lacton gewesen sei. Ich habe das letztere isolirt, um es optisch mit dem Lacton der d. Mannonsäure zu vergleichen. Verdampft man die wässerige Lösung von reiner Gluconsäure, welche aus dem Kalksalz durch genaue Ausfällung mit Oxalsäure erhalten wird, zum Syrup und erhitzt den letzteren noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade, um die Lactonbildung möglichst weit zu führen, so scheidet das Product beim Aufbewahren über Schwefelsäure nach 8—14 Tagen sehr feine, nadelförmige Krystalle ab, welche mit der Mutterlauge schliesslich ein salbenartiges Gemisch bilden; wird das letztere auf porösen Thon aufgestrichen, so sickert, allerdings sehr langsam, die Mutterlauge ab und es bleibt schliesslich eine farblose, halbfeste, klebrige Masse zurück; dieselbe wird in sehr wenig warmem Wasser gelöst; nach dem Erkalten beginnt schon nach einigen Stunden die Krystallisation. Die Krystalle lassen sich jetzt auf der Pumpe absaugen und zwischen Fliesspapier pressen. Das Product wurde zum zweiten Male aus sehr wenig warmem Wasser umkrystallisirt, filtrirt und durch Anreiben mit kaltem Alkohol möglichst von der Mutterlauge befreit. Das Lacton besitzt jetzt einen süssen Geschmack, zeigt aber noch immer eine ganz schwach saure Reaction. Die Analyse führt zu der Formel $C_6H_{10}O_6$.

0.1935 g Substanz gaben 0.1037 g Wasser und 0.2857 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
C	40.44	40.27 pCt.
H	5.61	5.95 »

Das Product schmilzt nicht ganz constant zwischen 130 und 135° und ist zum Unterschied von dem Mannonsäurelacton in heissem Alkohol recht leicht löslich. Es krystallisirt aus dieser Lösung erst wieder beim vollständigen Verdunsten. Es dreht nach rechts und zwar stärker als das d. Mannonsäurelacton.

0.543 g wurden in 6.5305 g Wasser gelöst. Diese Lösung hatte bei 20° das specifische Gewicht 1.032 und drehte im 1 Decimeter-Rohr 5.4° nach rechts.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1299.

Daraus berechnet sich die specifische Drehung $(\alpha)_D = + 68.2^0$; die Zahl ist mit einem kleinen Fehler behaftet, weil das Präparat noch ganz schwach sauer reagirte und mithin eine Spur freier Säure enthielt.

Nach 24 Stunden war die Drehung von 5.4 auf 5.08^0 zurückgegangen und die Lösung reagirte jetzt ziemlich stark sauer, offenbar weil ein Theil des Lactons inzwischen in die Säure zurückverwandelt war.

Ueber das Drehungsvermögen der Gluconsäure liegt eine Angabe von Herzfeld[1]) vor. Derselbe zerlegte gluconsauren Kalk mit Schwefelsäure und fand dann nach 24 Stunden für das Drehungsvermögen der Lösung einen Werth, aus welchem die specifische Drehung der freien Säure $(\alpha)_D = + 5.8^0$ berechnet wurde. Diese Zahl ist jedenfalls unrichtig, denn die Lösung enthielt neben der Säure schon Lacton, dessen Drehungsvermögen nach der obigen Bestimmung sehr stark ist. Die freie d. Gluconsäure scheint vielmehr ganz schwach nach links zu drehen, wie aus folgendem Versuche hervorgeht. Eine Lösung von 1 g gluconsaurem Kalk in 8 ccm Wasser wurde gut gekühlt, dann mit 2 ccm 20 procentiger Salzsäure versetzt und sofort im 1 dcm Rohr geprüft. Von der Mischung bis zur ersten Ablesung war eine Minute verstrichen. Die Flüssigkeit zeigte eine ganz schwache Linksdrehung von etwa 0.1^0. Schon nach zwei Minuten war dieselbe in eine Rechtsdrehung von 0.1^0 umgeschlagen. Nach einer halben Stunde betrug die Rechtsdrehung schon 0.6^0, nach 2 Stunden 0.9^0 und nach 24 Stunden 1^0.

Die Säure geht offenbar schon bei niederer Temperatur zum Theil in das Lacton über.

Auf die gleiche Erscheinung habe ich früher schon bei der d. Mannonsäure hingewiesen, wo die Lactonbildung sich ebenfalls durch die Aenderung der specifischen Drehung sehr leicht verfolgen lässt, aber viel rascher und weiter geht.

Umgekehrt verändern auch manche Lactone dieser Gruppe ihr Drehungsvermögen, wenn sie in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden, weil sie theilweise in die Säure verwandelt werden, und ich glaube, dass auf dieselbe Art die sogenannte Birotation der Zuckerarten zu erklären ist; sie nehmen beim längeren Stehen in wässeriger Lösung Wasser auf und die wasserhaltigen Verbindungen besitzen dann ein anderes Drehungsvermögen als die wasserfreien. Alle Beobachtungen sprechen zum Beispiel dafür, dass der wasserfreie Traubenzucker sich in Wasser zunächst als $C_6H_{12}O_6$ löst und dann allmählich in den siebenwerthigen Alkohol $C_6H_{14}O_7$ übergeht. Mit der Beendigung dieses Processes wird das Drehungsvermögen erst constant.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 220, 345.

l. Mannonsaurer Kalk.

Für die beiden Gluconsäuren sind die Kalksalze charakteristisch. Zum Vergleiche war es wünschenswerth, die entsprechenden Verbindungen der Mannonsäuren kennen zu lernen. Das Salz der d. Mannonsäure ist bereits früher [1]) beschrieben, während die Kalkverbindung der l. Mannonsäure von Kiliani nur als amorphe Masse [2]) gewonnen wurde.

Mit einiger Mühe ist es mir gelungen, dasselbe ebenfalls zu krystallisiren. Man kocht die wässerige Lösung des reinen l. Mannonsäurelactons eine halbe Stunde mit reinem Calciumcarbonat, verdampft das Filtrat auf ein kleines Volumen und fügt soviel Alkohol zu, dass in der Hitze alles gelöst bleibt. Beim Erkalten scheidet sich ein dicker Syrup ab, welcher beim längeren Stehen und öfteren Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch erstarrt. Hat man einmal eine kleine Probe der krystallisirten Verbindung, so braucht man dieselbe nur in die concentrirte, wässerige Lösung des Salzes einzutragen, um dieselbe zum Krystallisiren zu bringen. Das Salz bildet feine, glänzende, meist kugelförmig verwachsene Nadeln; es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in warmem Wasser dagegen leicht löslich und enthält 3 Moleküle Krystallwasser, welche bei 100° nicht entweichen.

0.4487 g gaben 0.1296 g $CaSO_4$.

0.2020 g gaben 0.1082 g Wasser und 0.2223 g Kohlensäure.

Ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 3H_2O$		Gefunden
C	29.75	30.01 pCt.
H	5.79	5.95 »
Ca	8.27	8.49 »

Arabonsäurephenylhydrazid.

Erhitzt man eine nicht zu verdünnte Lösung der freien Arabonsäure oder des Lactons oder des Kalksalzes mit der gleichen Menge Phenylhydrazin und 50 procentiger Essigsäure $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade, so fällt beim Erkalten das Hydrazid als gelbgefärbte Krystallmasse aus, welche filtrirt, mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen wird. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bildet das Hydrazid farblose, glänzende Blättchen, welche beim raschen Erhitzen gegen 215° unter Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung $C_5H_9O_5 . N_2H_2 . C_6H_5$ haben.

0.3314 g gaben bei 18° und 747 mm 32.0 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	10.94	10.96 pCt.

[1]) Diese Berichte XXII, 3222.

[2]) Diese Berichte XIX, 3035.

Xylosecarbonsäure.

Nach den neueren Untersuchungen von Tollens und Wheeler[1]) gehört die Xylose zu den Pentosen. Man durfte deshalb erwarten, durch Anlagerung von Blausäure und Reduction der Carbonsäure entweder eine der bekannten Hexosen oder ein Isomeres derselben zu gewinnen.

Im Einverständniss mit Hrn. Tollens habe ich Hrn. Rudolf Stahel veranlasst, diesen Versuch auszuführen. Die Vereinigung des Zuckers mit der Blausäure gelingt unter den gleichen Bedingungen, wie bei den gewöhnlichen Zuckerarten und die Xylosecarbonsäure ist durch das basische Barytsalz gekennzeichnet. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, lässt sich aber aus heissem Wasser umkrystallisiren und hat die Zusammensetzung $C_6H_{11}O_7 . Ba . OH$. Wird dasselbe genau mit Schwefelsäure zersetzt und die Lösung verdampft, so bleibt ein farbloser Syrup, welcher ein Gemisch von Säure und Lacton ist. Aus diesem Producte entsteht durch Reduction mit Natriumamalgam ein Zucker, dessen Osazon in heissem Wasser verhältnissmässig leicht löslich und von den bisher bekannten Hexosazonen verschieden ist.

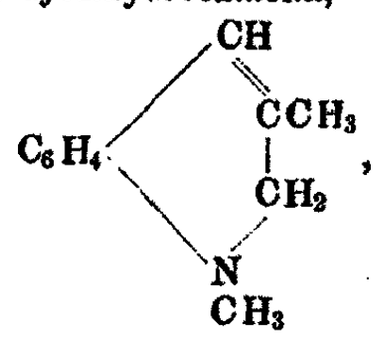
---

421. Emil Fischer und Jacob Meyer: Methylirung der Indole.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 4. August.)

Wie früher gezeigt wurde, werden die verschiedenen Indole durch Einwirkung von Jodalkylen in Basen verwandelt, welche nach ihrem ganzen Charakter der Chinolinreihe anzugehören scheinen[2]). Am ausführlichsten wurde die Wechselwirkung von Methylketol und Jodmethyl untersucht. Die dabei resultirende Base erhielt die Formel $C_{11}H_{13}N$, welche mit den Analysen gut übereinstimmte, und wurde dementsprechend als ein Dimethyldihydrochinolin,



[1]) Ann. Chem. Pharm. 254, 304. [2]) Ann. Chem. Pharm. 242, 348.

betrachtet. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure nimmt sie leicht zwei Wasserstoffe auf und verwandelt sich in eine tertiäre Base, welche ein Dimethyltetrahydrochinolin zu sein schien.

Auffallenderweise entstand aus dem Pr 2. 3-Dimethylindol durch die gleiche Reaction eine Base, welche als Trimethyldihydrochinolin betrachtet wurde, aber der vorhergehenden täuschend ähnlich war, z. B. den gleichen Siedepunkt besass. Man hätte daraus den Schluss ziehen können, dass die beiden Verbindungen identisch seien, zumal die Analysen solcher complicirten Substanzen über den Mehr- oder Mindergehalt von einem Methyl nicht sicher entscheiden. Dem stand jedoch die Beobachtung gegenüber, dass durch Einwirkung von Jodäthyl auf Methylketol eine ebenfalls tertiäre Base entstand, welche nach der Analyse ihres Jodmethylates nur zwei Aethyl mehr enthielt als das angewandte Indol.

In derselben Abhandlung ist ferner erwähnt, dass auch Skatol und Pr 1^{n}-Methylindol durch Jodmethyl in ähnliche Basen verwandelt werden. Diese Beobachtung wurde vor einiger Zeit im hiesigen Laboratorium von Hrn. Haberland[1]) weiter verfolgt. Er fand, dass die Wechselwirkung zwischen den beiden letzteren Indolen und Jodmethyl erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 128° von statten geht und dass dann allerdings eine Base erhalten wird, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem Product aus Methylketol zeigt. Jetzt schien eine Revision der früher aufgestellten Formeln unbedingt nothwendig, und da Hr. Haberland durch seine veränderte Lebensstellung daran verhindert wurde, so haben wir diese Versuche ausgeführt. Durch die nachfolgenden Analysen der jodwasserstoffsauren Salze und der Jodmethylate wird in der That der Beweis geliefert werden, dass die Base aus Methylketol ebenso wie diejenige aus Skatol und Pr 2. 3-Dimethylindol die empirische Formel $C_{12}H_{15}N$ besitzt und daher aus dem Methylketol nach folgender Gleichung entsteht:

$$C_9H_9N + 3JCH_3 = C_{12}H_{15}N + 3HJ.$$

Ein Methyl tritt unzweifelhaft an den Stickstoff. Nimmt man an, dass das zweite als Methylen in den Indolring eintritt, so muss das dritte den Wasserstoff der Methingruppe, welche im Methylketol noch enthalten ist, ersetzen. Dass eine derartige Methylirung an den Kohlenstoffatomen des Indolringes stattfinden kann, beweisen auch die neueren Versuche von Ciamician[2]) über die Methylirung des Indols selber, wobei die gleiche Base wie aus Methylketol entsteht.

Trotz der veränderten Formel halten wir an der Ansicht fest, dass die vorliegenden Basen Derivate des Dihydrochinolins sind. Nur ist das Product aus Methylketol als Trimethyldihydrochinolin zu betrachten.

---

[1]) Inaugural-Dissertation Würzburg 1888.

[2]) Diese Berichte XXI, 2863; XXII, 656 u. 1976.

Trimethyldihydrochinolin, $C_{12}H_{15}N$, aus Methylketol.

Bezüglich der Darstellung und der Eigenschaften haben wir den früheren Angaben Nichts zuzufügen. Die Analyse der freien Base wurde nicht wiederholt, da dieselbe bei den geringen Differenzen in der procentischen Zusammensetzung einer Di- und Trimethylverbindung für die vorliegende Frage nicht entscheidend sein kann. Wichtiger ist die analytische Untersuchung des jodwasserstoffsauren Salzes. Dasselbe ist früher erwähnt, aber nicht analysirt worden. Zu seiner Bereitung diente die reine, im Vacuum destillirte Base. Leitet man über die ätherische Lösung derselben farblosen, gasförmigen Jodwasserstoff, so fällt das Salz sofort als wenig gefärbter krystallinischer Niederschlag aus. Dasselbe wurde nach dem Abfiltriren zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und für die Analyse bei 90° getrocknet.

0.4395 g gaben 0.3449 g AgJ.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}N.JH$	Berechnet für $C_{11}H_{13}N.JH$	Gefunden
J	42.10	44.16	42.38 pCt.

Das Salz schmolz, wie früher angegeben, unter Zersetzung bei 253°. Man kann dasselbe auch aus Wasser umkrystallisiren oder mit wässriger Jodwasserstoffsäure darstellen; aber dieses Präparat ist in der Regel schwach gefärbt. Wir haben deshalb die oben erwähnte Bereitungsweise für die analysirten Präparate vorgezogen.

Trimethyltetrahydrochinolin, $C_{12}H_{17}N$, aus Methylketol.

Die Base ist früher ausführlich unter dem Namen Dimethyltetrahydrochinolin beschrieben. Die dort angegebene Analyse stimmt jedoch auf die neue Formel wenigstens ebenso gut, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{15}N$	Berechnet für $C_{12}H_{17}N$
C	82.02	81.99	82.29 pCt.
H	9.71	9.32	9.71 »

Dieselbe liefert ein schön krystallisirendes Jodmethylat, dessen Jodgehalt nach der früheren Bestimmung mit der alten Formel $C_{11}H_{15}N.CH_3J$ gut übereinstimmte.

	Gefunden	Berechnet
J	41.8	41.65 pCt.

Aber diese Analyse ist titrimetrisch, auch mit zu kleinen Mengen ausgeführt, und in Folge dessen ist das Resultat ungenau. Eine neuere Analyse, welche mit grösseren Quantitäten und mit sorgfältig gereinigtem Material ausgeführt wurde, stimmt auf die neue Formel $C_{12}H_{17}N.CH_3J$.

0.4559 g gaben 0.3393 g AgJ.

	Gefunden	Berechnet
J	40.19	39.97 pCt.

Die Verbindung ist unzweifelhaft ein quaternäres Ammoniumjodid, denn sie wird aus der wässrigen Lösung durch Natronlauge unzersetzt gefällt. Die frühere Angabe, dass der Körper bei 250—251° unter Zersetzung schmelze, ist dahin zu berichtigen, dass derselbe nicht eigentlich schmilzt, sondern sich bei dieser Temperatur unter Zersetzung direct verflüchtigt.

Trimethyldihydrochinolin, aus Pr 2. 3-Dimethylindol.

Die Base ist bereits unter dem gleichen Namen beschrieben und auf ihre grosse Aehnlichkeit mit der aus Methylketol erhaltenen Verbindung aufmerksam gemacht worden. Wir haben das jodwasserstoffsaure Salz analysirt.

0.4551 g gaben 0.3570 g AgJ.

	Gefunden	Berechnet
J	42.37	42.10 pCt.

Das Salz zeigt die gleichen Eigenschaften, besonders auch den gleichen Schmelzpunkt wie das zuvor beschriebene.

Trimethyltetrahydrochinolin, aus Pr 2. 3-Dimethylindol.

Die Base wurde in bekannter Weise dargestellt und zeigte wiederum die gleichen Eigenschaften, wie das Product aus Methylketol. Dasselbe gilt von ihrem Jodmethylat. Seine Analyse ergab folgende Zahlen.

0.5247 g gaben 0.3890 g AgJ.

	Gefunden	Berechnet
J	40.04	39.97 pCt.

Trimethyldihydrochinolin aus Skatol.

Bei 100° wirkt das Jodmethyl ausserordentlich langsam auf Skatol ein. Erhitzt man dagegen 1 Theil Skatol, $2^1/_2$ Theile Jodmethyl und 1 Theil Methylalkohol 12 Stunden im geschlossenen Rohr im Dampf von Amylalkohol (Siedepunkt 128—130°), so ist die Umwandlung eine vollständige. Im Rohr ist starker Druck vorhanden.

Das jodwasserstoffsaure Salz der entstandenen Base bildet eine dunkle Krystallmasse. Dieselbe wurde filtrirt, mit Alkohol gewaschen, und das Salz in die freie Base verwandelt. Dieselbe wurde in bekannter Weise gereinigt und schliesslich im Vacuum destillirt. Sie zeigte wiederum die gleichen Eigenschaften wie die Producte aus Methylketol und Pr 2.3-Dimethylindol. Das sorgfältig gereinigte jodwasserstoffsaure Salz gab folgende Zahlen:

I. 0.4812 g gaben 0.3720 g Jodsilber.
II. 0.302 g gaben 0.2338 g Jodsilber.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
J	41.76	41.77	42.10 pCt.

Die Base wurde durch Reduction wiederum in die Tetrahydroverbindung verwandelt, und aus letzterer das Jodmethylat dargestellt. Die Analyse des Productes führt ebenfalls zu der Formel

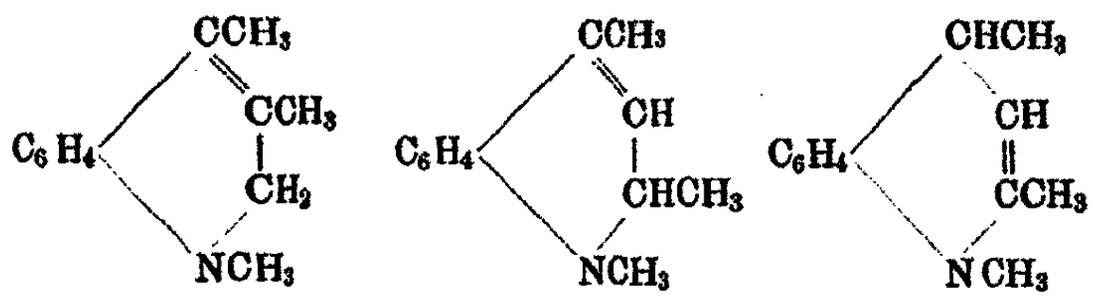
$$C_{12}H_{17}N \,.\, CH_3J.$$

	Gefunden	Berechnet
J	39.89	39.97 pCt.

Zum Schluss wollen wir noch bemerken, dass nach den Versuchen des Hrn. Haberland das Pr 1^{n}-Methylindol unter den gleichen Bedingungen, wie Skatol durch Jodmethyl in dieselbe jetzt als Trimethyldihydrochinolin zu bezeichnende Base verwandelt wird.

Versuche, die Constitution des Trimethyldihydrochinolins festzustellen.

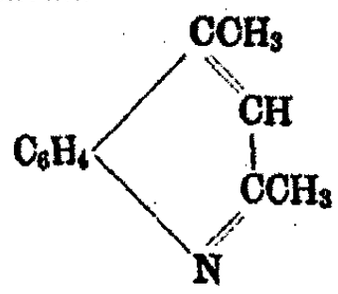
Die früher für die Base aufgestellte Constitutionsformel, welche auf einer unrichtigen empirischen Formel basirte, ist selbstverständlich abzuändern. Dabei sind zunächst wieder folgende Thatsachen zu berücksichtigen. Die Base ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Derivat des Dihydrochinolins. Sie enthält ferner ein Methyl am Stickstoff, denn die durch Reduction daraus entstehende Tetrahydroverbindung liefert mit Jodmethyl direct ein quaternäres Ammoniumjodid. Ferner enthält die Base unzweifelhaft zwei Methyle am Kohlenstoff des Pyridinringes, denn sie entsteht aus dem Pr 2.3-Dimethylindol, und eine Ablösung von Methyl während der Reaction ist kaum anzunehmen. Aber die Stellung dieser beiden Methyle bleibt vorläufig unbestimmt. Findet die Umwandlung des Indolringes in den Hydrochinolinring, wie man wohl annehmen darf, durch den Eintritt von Methylen statt, so resultiren, je nachdem das Methylen zwischen Stickstoff und den zunächst liegenden Kohlenstoff oder zwischen die beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome des Indolringes sich einschiebt, folgende drei Formeln:



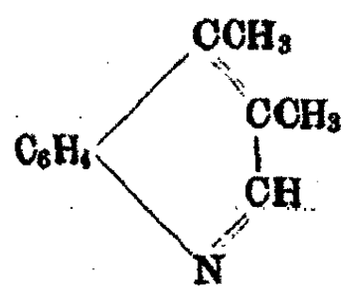
Der 4. und letzte Fall, dass das Methylen in die Parastellung zum Stickstoff tritt, ist so unwahrscheinlich, dass wir ihn nicht weiter diskutiren wollen.

Um die Stellung der beiden Methyle experimentell zu bestimmen, konnte man zwei Wege einschlagen. Entweder wird die Base in ein Dimethylchinolin, beziehungsweise eine Chinolindicarbonsäure verwandelt oder man stellt synthetisch aus den bekannten Dimethyl-

chinolinen die Trimethyltetrahydrochinoline dar und vergleicht sie mit der oben beschriebenen Verbindung. Aus praktischen Gründen haben wir die letztere Methode gewählt und die beiden bekannten Dimethylchinoline



und



als Ausgangsmaterial benutzt. Dieselben wurden zunächst in Tetrahydroverbindungen verwandelt und die letzteren durch erschöpfende Methylirung in das Jodmethylat des Trimethyltetrahydrochinolins übergeführt. Diese konnten nun durch den Schmelzpunkt mit der vorher beschriebenen Verbindung, welche aus den Indolen entsteht, verglichen werden. Dabei hat sich herausgestellt, dass alle drei Verbindungen verschieden sind. Der Versuch, das Trimethyldihydrochinolin mit Chinolinderivaten von bekannter Constitution in Verbindung zu setzen, ist also misslungen.

Reduction des $\alpha\gamma$-Dimethylchinolins.

Das Dimethylchinolin wurde nach der Vorschrift von Beyer[1]) dargestellt und durch das Pikrat gereinigt. Die Reduction der Base selbst oder ihres Jodmethylates mit Zinn und Salzsäure gab recht schlechte Resultate. Besser gelingt die Operation bei Anwendung von Natrium. Das Chinolin wurde in absolutem Alkohol gelöst und in bekannter Weise mit einem Ueberschuss von Natrium behandelt. Die reducirte Base wurde mit Wasserdampf abgetrieben, mit Aether extrahirt und mit einem Ueberschuss von Jodmethyl und Methylalkohol mehrere Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct bleibt beim Verdampfen als krystallinische Masse zurück, welche sich in Wasser leicht löst. Auf Zusatz von concentrirter Natronlauge fällt das quaternäre Ammoniumjodid krystallinisch aus. Dasselbe wurde mehrmals mit Aether behandelt, dann filtrirt und aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Die Analyse führt zu der Formel

$$C_{12}H_{17}N \,.\, CH_3J.$$

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{17}NCH_3J$
J	40.23	39.97 pCt.
N	4.63	4.42 »
H	6.40	6.31 »
C	49.37	49.21 »

[1]) Journ. für prakt. Chem. 33, 393.

Die Verbindung schmilzt bei 215° unter Zersetzung, mithin etwa 40° niedriger, als das Product aus Trimethyldihydrochinolin.

Reduction des $\beta\gamma$-Dimethylchinolins.

Die von Knorr[1]) beschriebene Base wird ebenfalls am besten mit Natrium reducirt. Desgleichen kann man die Tetrahydrobase, wie schon Knorr beobachtet hat, direct aus dem $\beta\gamma$-Dimethylcarbostyril darstellen. Wir haben die reducirte Base ebenfalls durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol in quaternäres Ammoniumjodid verwandelt. Das letztere wurde aus der wässerigen Lösung mit Natronlauge gefällt und gleichfalls aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das Salz schmolz bei 205° unter Zersetzung und gab bei der Jodbestimmung folgende Zahlen:

0.4312 g Substanz gaben 0.3190 g Jodsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{17}NCH_3J$
J	39.96	39.97 pCt.

Diese Verbindung ist also ebenfalls verschieden von dem Producte aus Trimethyldihydrochinolin.

Die letzteren Versuche haben wir ausgeführt mit einem Material, welches Hr. L. Knorr uns in freundlichster Weise zur Verfügung stellte.

Diese Abhandlung war für den Druck abgeschlossen, als wir in dem letzten Hefte dieser »Berichte« die Arbeit von Zatti und Ferratini »über die Methylirung des Indols« fanden. Diese Herren kommen ebenfalls zu dem Resultate, dass die Base aus Methylketol eine Trimethylverbindung sei.

---

422. C. Paal und Fr. Krecke: Zur Kenntniss der Dihydrochinazoline.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

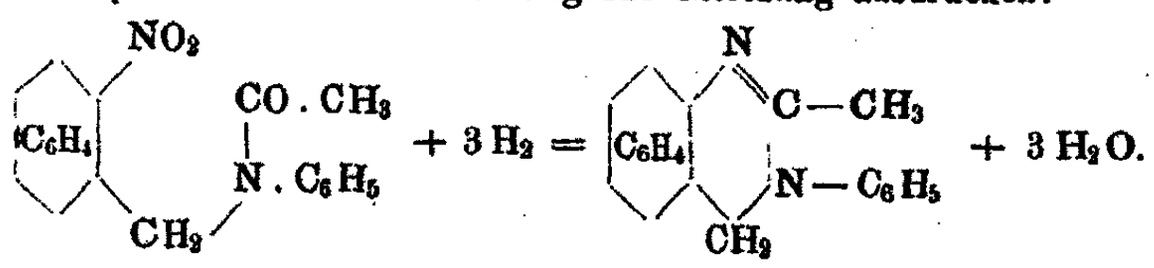
(Eingegangen am 14. August.)

Vor ungefähr einem Jahre berichtete der Eine von uns in Gemeinschaft mit M. Busch[2]) über die Synthese von Chinazolinderivaten aus den Formylverbindungen des *o*-Nitrobenzylanilins und *o*-Nitrobenzyl-*o*- und *p*-toluidins. Jene Körper entstehen durch Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf die Natriumverbindungen des Formanilids und Formo-*o*- und *p*-toluids und nach-

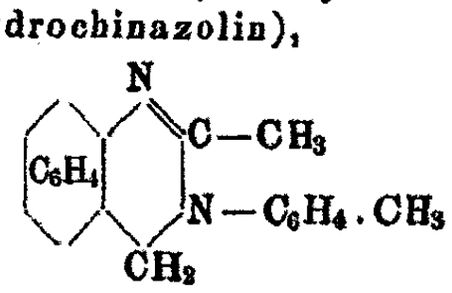
[1]) Ann. Chem. Pharm. 245. 362.

[2]) Diese Berichte XXII, 2683.

folgende Reduction mit Zinn und Salzsäure. Ausserdem stellten wir die Formylverbindungen auch auf anderem Wege dar, nämlich durch Formyliren des *o*-Nitrobenylanilins bezw. -toluidins. Während die Umsetzung zwischen *o*-Nitrobenzylchorid und den Natriumverbindungen der formylirten Basen sehr glatt verläuft, gelang es uns nicht, ersteres mit Natracetanilid oder Natracettoluid in Reaction zu bringen. Dagegen liess sich erwarten, dass durch Acetyliren des *o*-Nitrobenzylanilins und seiner Homologen die gewünschten Acetylderivate darstellbar sein würden. Schon vor einigen Jahren hatten Lellmann und Stickel[1]) derartige Versuche ausgeführt, wobei sie zu Acetyl- resp. Benzoylabkömmlingen des *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluids und *o*-Nitrobenzylanilins gelangten. Da es für das Studium der physiologischen Wirkungen der Dihydrochinazoline für uns von Wichtigkeit war, einen möglichst einfach constituirten, dabei leicht zugänglichen, zweifach durch Kohlenwasserstoffreste substituirten Dihydrochinazolinabkömmling zu erhalten, so wählten wir als Ausgangsproduct das *o*-Nitrobenzylanilin, das durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid glatt in die Acetylverbindung übergeht. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorür entsteht daraus ein gut krystallisirendes Zinndoppelsalz, aus welchem man durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff zum salzsauren 2-Methyl-3-phenyldihydrochinazolin und aus diesem durch Behandlung mit Alkali zur freien Base gelangt. Der Reductionsprozess lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Das *o*-Nitrobenzylacetanilid verhält sich also bei der Reduction analog dem *o*-Nitrobenzylformanilid etc., was durchaus im Einklange steht mit den Ergebnissen der Untersuchung von Lellmann und Stickel (loc. cit.). Dagegen sind unsere Resultate schwer in Uebereinstimmung zu bringen mit Erfahrungen, welche im letzten Hefte dieser Berichte (Seite 2187) Söderbaum und Widman publicirt haben. Diese Forscher fanden, dass der Körper, welchen Lellmann und Stickel (loc. cit.) als Paratolylbenzylenäthenylamidin (2-Methyl-3-tolyldihydrochinazolin),



[1]) Diese Berichte XIX, 1604.

bezeichnen, identisch ist mit mit o-Amidobenzyltoluidin,

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\CH_2-NH-C_6H_4.CH_3\end{matrix},$$

dass ferner letzterer Körper beim Kochen mit Essigsäureanhydrid kein inneres Anhydrid (Chinazolinderivat), sondern Acetamidobenzylacettoluid liefert, dass bei der Reduction des Lellmann'schen o-Nitrobenzylacet-*p*-toluids mit Zinn und Salzsäure zugleich die Acetylgruppe abgespalten werde und dass endlich durch Reduction dieses Körpers in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zwar das Acetyl nicht austrete, aber auch keine Ringschliessung stattfinde, sondern *o*-Amidobenzylacet-*p*-toluid entstehe.

Ein ähnliches Verhalten zeigt nach Söderbaum und Widman auch das Lellmann'sche *o*-Nitrobenzylbenzanilid (loc. cit.). Dasselbe geht nach ihren Angaben bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in *o*-Amidobenzylbenzanilid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2 & CO.C_6H_5\\ & |\\ CH_2 & -N-C_6H_5\end{matrix},$$

über, und diese Substanz zeigt denselben Schmelzpunkt und dieselben Eigenschaften, welche Lellmann und Stickel für das Phenylbenzylenbenzenylamidin (2-3-Diphenyldihydrochinazolin) angeben. Es hat also auch in diesem Falle keine Ringschliessung stattgefunden. Auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid tritt keine Wasserabspaltung ein, es entsteht vielmehr *o*-Acetamidobenzylbenzanilid.

Dieser Unterschied im Verhalten von Verbindungen, welche zueinander in denkbar nächster chemischer Verwandtschaft stehen, wie das von uns untersuchte *o*-Nitrobenylacetanilid zum Lellmann'schen *o*-Nitrobenzylbenzanilid und *o*-Nitrobenzylacet-*p*-toluid, ist jedenfalls höchst auffallend. Während unsere Substanz bei der Reduction glatt in das entsprechende Dihydrochinazolinderivat übergeht, ist dies nach Söderbaum und Widman bei den Lellmann'schen Körpern nicht der Fall.

Wenn auch die Analysen der von uns dargestellten Körper mit Sicherheit darauf hinweisen, dass in der That die Chinazolinbildung vor sich gegangen ist, so haben wir doch zur Controlle auch das *o*-Nitrobenzylanilin mit Zinn und Salzsäure reducirt, um das Reductionsproduct mit dem aus *o*-Nitrobenzylacetanilid vergleichen zu können, da auch in unserem Falle bei der Reduction der Acetylverbindung in salzsaurer Lösung der Acetylrest austreten konnte. Wenn letzteres der Fall war, so mussten die Reductionsproducte der beiden Körper identisch sein. Die totale Verschiedenheit derselben war aber mit Leichtigkeit zu constatiren. Sie zeigt sich schon in den Schmelz-

punkten und übrigen Eigenschaften der betreffenden Zinndoppelsalze. Ebenso verschieden sind die Chlorhydrate der beiden Basen. Während das Chinazolinsalz auch in verdünnter, wässeriger Lösung durchaus beständig ist, wird das andere Salz auf Zusatz von Wasser zur concentrirten salzsauren Lösung vollständig dissociirt, wobei die freie Base krystallinisch ausfällt. Endlich zeigen auch die freien Basen untereinander verschiedene Schmelzpunkte und Eigenschaften. So besitzt die Base aus *o*-Nitrobenzylanilin ein viel grösseres Krystallisationsvermögen und höheren Schmelzpunkt wie das Chinazolinderivat.

Der aus *o*-Nitrobenzylanilin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entstandene Körper ist aber keineswegs *o*-Amidobenzylanilin, wie man erwarten sollte, sondern eine um vier Atome Wasserstoff ärmere Verbindung $C_{13}H_{10}N_2$, über deren Constitution wir durch die nähere Untersuchung Aufschluss zu erhalten hoffen.

Jedenfalls können wir mit Sicherheit sagen, dass in unserem Falle die Reduction des *o*-Nitrobenzylacetanilids normal verlaufen ist und sich dabei glatt das gesuchte Methylphenyldihydrochinazolin gebildet hat. Eine Erklärung für das nach Söderbaum und Widman so ganz verschiedene Verhalten der beiden Lellmann'schen Körper vermögen wir nicht zu geben. Vielleicht liegt der Unterschied in den Methoden der Reduction? In ihrer schon mehrfach erwähnten Abhandlung beschreiben die HHrn. Söderbaum und Widman auch das *o*-Amidobenzylanilin. Wir haben diesen Körper schon vor einiger Zeit durch Reduction des *o*-Nitrobenzylanilins mit Schwefelammon dargestellt[1]). Das *o*-Amidobenzylanilin lässt sich durch Kochen mit Ameisensäure oder durch Erhitzen mit Oxalsäure in das von dem Einen von uns und M. Busch beschriebene Phenyldihydrochinazolin (loc. cit.) überführen, während das durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhaltene, wasserstoffärmere Reductionsproduct durch Kochen mit Ameisensäure nicht verändert wird.

o-Nitrobenzylacetanilid, $C_6H_4\begin{cases} NO_2 \\ CH_2-N<\begin{matrix} CO.CH_3, \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{cases}$

entsteht durch 1—2-stündiges Kochen von *o*-Nitrobenzylanilin[2]) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Nach längerem Stehen krystallisirt die Acetylverbindung in grossen Krystallen aus. Will man die Abschei-

[1]) C. Paal: Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Dihydrochinazolinen. Deutsches Reichspatent No. 52647 (ausgegeben am 16. Juni 1890).

[2]) Für die Ueberlassung grosser Mengen *o*-Nitrobenzylanilin bin ich der Firma Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. sowie Herrn Dr. E. Hepp zu grossem Danke verpflichtet. Paal.

dung derselben beschleunigen, so giesst man die Masse in Wasser, worauf sich die neue Substanz als krystallinisch erstarrendes Oel absetzt, das durch Krystallisation aus Alkohol oder Benzol gereinigt wird. Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Er besitzt ein ganz ausserordentliches Krystallisationsvermögen, so dass man bei Anwendung irgend grösserer Mengen leicht 10—20 g schwere Krystalle erzielen kann. Dieselben sind durchsichtig, meist etwas gelblich gefärbt und schmelzen bei 75°.

Die Ausbeute ist quantitativ.

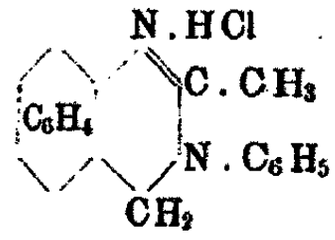
	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$
C	66.64	66.66 pCt.
H	5.81	5.18 »
N	10.50	10.37 »

Reduction des *o*-Nitrobenzylacetanilids.

Die Acetylverbindung wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben in Alkohol gelöst, die berechnete Menge granulirtes Zinn zugegeben und hierauf Salzsäure in kleinen Antheilen eingegossen. (Ein Ueberschuss von Zinn ist zu vermeiden, weil sonst die tetrahydrirte Chinazolinbase entsteht.) Die Reaction geht unter starker Wärmeentwicklung vor sich. Nach längerem Stehen krystallisirt aus der klaren Lösung das Zinndoppelsalz der neuen Base in weissen, wasserhaltigen Nadeln aus, die sich leicht in heissem Alkohol, fast gar nicht in Wasser lösen.

Das getrocknete Salz schmilzt bei 122°.

2-Methyl-3-phenyldihydrochinazolinchlorhydrat,



Die Zerlegung des Zinndoppelsalzes geschieht am besten in heisser, verdünnter alkoholischer Lösung. Engt man das Filtrat vom Schwefelzinn ein, so krystallisirt das Chlorhydrat in gut ausgebildeten, glasglänzenden, zu Drusen gruppirten, langgestreckten Rhomboëdern aus, die meist bräunlich gefärbt sind.

Durch nochmaliges Lösen in Wasser und längeres Kochen mit Thierkohle erhält man die Krystalle vollkommen farblos und durchsichtig. Sie lösen sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser und schmelzen bei 256—257°. Die Substanz krystallisirt mit zwei Molekülen Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2 . HCl . 2H_2O$
H_2O	11.89	12.22 pCt.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz gaben folgende Zahlen:

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2 . HCl$
C	69.59	69.57	—	69.63 pCt.
H	6.22	6.14	—	5.80 »
Cl	—	—	13.46	13.73 »

	Berechnet für o-Amidobenzylanilinchlorhydrat, $C_{13}H_{14}N_2 . HCl$	Berechnet für o-Amidobenzylacetanilidchlorhydrat, $C_{15}H_{16}N_2O . HCl$
C	66.52	65.09 pCt.
H	6.39	5.78 »
Cl	15.14	12.83 »

Das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{14}N_2 . HCl)_2PtCl_4$, fällt aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid als gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der sich schwer in heissem Wasser und Alkohol löst. Am besten krystallisirt man das Doppelsalz aus heissem Alkohol um, dem man einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat, und erhält es so in prächtig glänzenden, flachen, orange gefärbten Nadeln, die sich unter Schwärzung bei 223° vollständig zersetzen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{15}H_{14}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$
Pt	22.87	23.01 pCt.

2-Methyl-3(n)-phenyldihydrochinazolin, $C_{15}H_{14}N_2$,

scheidet sich auf Zusatz von Alkali zur wässerigen Lösung des möglichst reinen salzsauren Salzes als farbloses Oel ab. Die Base wurde mit Aether extrahirt, mit kohlensaurem Kali getrocknet und der Aether abdestillirt.

Der ölige Rückstand erstarrt nach einigem Stehen zu einer krystallinisch faserigen Masse. Aus Benzol schied sie sich bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels in weissen, zu Rosetten gruppirten Nädelchen von wachsartiger Consistenz ab, die bei 58—60° schmelzen. Die Base ist unlöslich in Wasser, mässig löslich in Ligroïn, leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und in Mineralsäuren, mit denen sie beständige und gut krystallisirende Salze bildet.

Bei rascher Verdunstung fällt die Substanz aus organischen Lösungsmitteln als Oel aus, das erst nach einiger Zeit krystallinisch wird.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2$
C	80.34	80.63	81.08 pCt.
H	6.82	6.60	6.31 »

	Berechnet für *o*-Amidobenzylanilin, $C_{13}H_{14}N_2$	Berechnet für *o*-Amidobenzylacetanilid, $C_{15}H_{16}N_2O$
C	78.78	75.00 pCt.
H	7.07	6.66 »

Reduction des *o*-Nitrobenzylanilins.

Die Reduction wurde in der beim *o*-Nitrobenzylacetanilid angegebenen Weise mit Zinn und Salzsäure ausgeführt. Das Zinndoppelsalz scheidet sich bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung in langen, weissen Nadeln ab, welche Krystallwasser enthalten und unscharf bei 95 — 100° schmelzen.

In wasserfreiem Zustande erweicht das Doppelsalz bei 135° und schmilzt bei 138 — 140°. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Aus letzterer Lösung wird es durch Wasser als krystallinisch erstarrendes Oel gefällt.

Behufs Isolirung der freien Base wurde das Zinndoppelsalz in verdünntem Alkohol gelöst und in der Hitze Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Ausfällung des Zinns geht, besonders in stark saurer Lösung, nur langsam von statten. Aus dem Filtrat vom Schwefelzinn scheidet sich nach dem Verdampfen des überschüssigen Alkohols die freie Base auf Zusatz von Wasser als krystallinisch flockiger Niederschlag ab, der durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wird.

Auch auf folgende Weise kann man die Base aus dem Zinnsalz mit Vortheil isoliren:

Die alkoholische Lösung des Doppelsalzes wird unter guter Kühlung tropfenweise mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt und die breiige Masse in Wasser gegossen, wobei die Base, mit etwas Zinnoxyd gemischt, krystallinisch ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, getrocknet und dann mit Benzol-Ligroïn ausgekocht. Beim Verdunsten der Lösung setzt sich die neue Base in krystallinischen Krusten ab, die in Salzsäure gelöst, filtrirt und mit Wasser gefällt werden. Den Niederschlag wäscht man auf dem Filter mit sehr verdünntem Ammoniak aus und krystallisirt ihn aus Alkohol um.

Die Substanz schiesst daraus in fast farblosen, bei 81—83° schmelzenden Nadeln an, die sich in concentrirten Mineralsäuren, Eisessig, Benzol, Alkohol und Aether leicht, schwer in Ligroïn, gar nicht in Wasser lösen.

Obwohl der Schmelzpunkt des Körpers mit dem des *o*-Amidobenzylanilins fast ganz übereinstimmt, so ist die neue Base doch nicht mit letzterem identisch.

Den Analysen zufolge kommt ihr die empirische Formel $C_{13}H_{10}N_2$ zu, sie enthält also 4 Wasserstoffatome weniger wie das *o*-Amidobenzylanilin.

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Ber. für $C_{13}H_{10}N_2$
C	80.24	80.05	80.80	80.61	80.41 pCt.
H	5.48	5.53	5.41	5.36	5.15 »
N	14.33	—	—	—	14.43 »

	Ber. für *o*-Amidobenzylanilin, $C_{13}H_{14}N_2$
C	78.78 pCt.
H	7.07 »
N	14.14 »

Beim Kochen mit Ameisensäure liefert der Körper zum Unterschied vom *o*-Amidobenzylanilin kein Chinazolinderivat.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base als gelber, krystallinisch flockiger Niederschlag aus, der sich schwer in Wasser und Alkohol löst und sich bei 180° unter Schwärzung vollkommen zersetzt.

Aus den angeführten Beobachtungen geht hervor, dass bei der Reduction des *o*-Nitrobenzylacetanilids und des *o*-Nitrobenzylanilins zwei von einander durchaus verschiedene Basen entstehen, von denen die erstere ein Chinazolinderivat darstellt, während die Constitution der anderen Base noch festgestellt werden muss.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

423. Clemens Winkler: Ueber die Reduction von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium.

[Vierte Abhandlung.]

(Eingegangen am 11. August.)

IV. Gruppe.

	A.		B.
C	11.97		—
Si	28.30		—
Ti	48.00		—
	—	Ge	72.32
Zr	90.40		—
	—	Sn	118.80
Ce	139.90		—
	—	Pb	206.40
Th	232.00		—

Ausser ihren gesättigten Sauerstoffverbindungen, welche Dioxyde von mehr oder minder saurem Charakter sind, weisen die vierwerthigen Elemente der Mehrzahl nach auch noch niedrigere Oxydationsstufen auf, welche man in gewissen Fällen als zweiwerthig fungirende Radicale betrachten kann. Es erschien deshalb wünschenswerth, nicht allein die Totalreduction der hier in Frage stehenden gesättigten Oxyde durch Magnesium anzustreben, sondern auch zu ermitteln, ob und in welchem Grade sich durch beschränkten Magnesiumzusatz eine nur theilweise Sauerstoffentziehung und damit die Abscheidung jener niedrigeren Oxyde erreichen lasse. Ferner galt es festzustellen, inwieweit die vierwerthigen Elemente Neigung zeigen, sich mit dem Magnesium selbst zu verbinden, weil eine solche Neigung in gewissem Zusammenhange mit ihrer Fähigkeit, Wasserstoffverbindungen zu bilden, zu stehen scheint.

A. Hauptgruppe.

1. Kohlenstoff.

Dass ein an der Luft entzündetes Magnesiumband in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas weiter zu brennen vermag, ist eine bekannte, meines Wissens zuerst von Fr. Kessler[1]) beobachtete Thatsache, über welche auch Parkinson[2]) und Cretier[3]) berichtet haben. Um den hierbei zur Abscheidung gelangenden, mit Magnesia gemengten Kohlenstoff besser sichtbar zu machen, empfiehlt Kessler

[1]) Fr. Kessler, diese Berichte II, 369.

[2]) Parkinson, Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie II, 1, 426.

[3]) Cretier, ebend.

die Anwendung von etwas verdünnter Salpetersäure, während V. Wartha[1]) die Menge des Verbrennungsproductes durch plötzliches Zuführen eines starken Strahles von Kohlensäuregas aus einem umgekehrten Syphon zu erhöhen und dasselbe dadurch augenfälliger zu machen sucht. K. Heumann[2]) bezeichnet die beim Verbrennen von Magnesium im Kohlensäuregas eintretende Kohlenstoffabscheidung als eine äusserst minimale und in der That wird die Geringfügigkeit derselben Jedem auffallen, der den gedachten Versuch vornimmt. Es geschieht das am besten derart, dass man sich nicht eines gestreckten Magnesiumbandes bedient, sondern dieses vorher zu einer Spirale aufwindet, welche man an einem zum Haken umgebogenen Glasstabe befestigt, in senkrechter Lage an ihrem unteren Ende an einer Flamme entzündet und nun behend in einen mit Kohlensäuregas gefüllten Glasballon einsenkt. Die Spirale brennt dann zwar noch immer mit hellem Lichte, aber in etwas veränderter Weise weiter; unter gelindem Krachen werden brennende Magnesiumpartikel im Gefässe umher- und wohl auch gegen dessen Wände geschleudert, während sich dieses mit weissem Rauche erfüllt, der grössere Theil des Verbrennungsproductes aber als mehr oder minder graugefärbte Magnesia zu Boden fällt. Der Kohlenstoffgehalt dieser letzteren ist im Vergleich mit der Menge des verbrauchten Magnesiums ein so geringer, dass von einer nennenswerthen Reduction der Kohlensäure zu Kohle kaum die Rede sein kann, vielmehr schreitet die Reduction in der Hauptsache nur bis zur Bildung von Kohlenoxyd vor, welches sich denn auch mit Hülfe der von mir angegebenen Reaction[3]) in grosser Menge im Gasinhalte des Ballons nachweisen lässt. Man darf annehmen, dass die Kohlensäure unter dem Einfluss der bei der Verbrennung des Magnesiums entwickelten Wärme Dissociation in Kohlenoxyd und Sauerstoff erleidet und dass sich dabei dem Gase sogar bis zu gewissem Grade, wenn auch ganz vorübergehend, Magnesiumdampf beimengt, welcher nun mit explosionsartiger Heftigkeit zum Abbrennen gelangt. Auf solche Weise findet das beobachtete gewaltsame Umherschleudern des Magnesiums und seines Verbrennungsproductes leicht Erklärung.

Unterwirft man zusammengerolltes Magnesiumband, welches in ein strengflüssiges Glasrohr eingeschoben worden ist, in einem Strome von Kohlensäuregas der Erhitzung, so tritt zunächst keine Entzündung desselben ein, wohl aber nimmt seine erst glatte Oberfläche rauhe, runzelige Beschaffenheit an und bedeckt sich in Folge von Kohlenstoffausscheidung und Bildung von Kohlenstoffmagnesium mit einem

---

[1]) V. Wartha, diese Berichte IV, 94.

[2]) K. Heumann, Anleitung zum Experimentiren, Braunschweig 1876, S. 393.

[3]) Zeitschr. für anal. Chemie 1889, S. 275.

grauschwarzen Ueberzuge. Gleichzeitig mischt sich dem Kohlensäuregase Kohlenoxyd bei. So behandeltes Magnesium entwickelt mit Chlorwasserstoffsäure übelriechendes, kohlehaltiges Wasserstoffgas und hinterlässt als Rückstand geringe Mengen amorphen Kohlenstoffes.

Steigert man die Hitze bis zum vollen Rothglühen, so bricht das Magnesium in Flammen aus und verbrennt mit intensivem Lichte zu einem Gemenge von Magnesia und Kohle. Magnesiumdraht, in Bündelform in eine Verbrennungsröhre eingeschoben, kann im Kohlensäurestrom selbst bis zum Hellrothglühen erhitzt werden, ohne dass er sich entzündet. Der Draht verliert jedoch sein glattes, glänzendes Aeussere, er wird dunkelfarbig, grau und glanzlos und erhält eine runzelige Oberfläche in Folge der Bildung von Kohlenstoffmagnesium. 0.8116 g Magnesiumdraht nahmen bei halbstündigem Glühen im Kohlensäurestrom unter besagter Veränderung 0.0656 g = 8.08 pCt. an Gewicht zu. Solcher Draht zeigte beim Zerbrechen einen glänzenden Kern von unverändertem Magnesium; mit verdünnter Salzsäure entwickelte er lebhaft kohliges Wasserstoffgas, hinterliess aber dabei nur eine geringe Menge Kohle.

Ungleich leichter vollzieht sich die Einwirkung des Magnesiums auf Kohlensäure, wenn man dasselbe in Pulverform anwendet. Schon beim ganz gelinden, weitaus nicht bis zum Glühen reichenden Erhitzen bilden sich geringe Mengen von Kohlenoxydgas, diese erfahren eine reichliche Zunahme mit der Steigerung der Temperatur bis zum schwachen Glühen und gleichzeitig erleidet auch das Magnesium an der Oberfläche erst Braun- dann Dunkelfärbung; sowie aber Rothglühhitze erreicht ist, tritt Verbrennung desselben mit ruhigem, blendendem Lichte ein und wenn der Kohlensäurestrom nicht ein sehr lebhafter ist, wird er so vollkommen aufgebraucht, dass eine vorgelegte Sperrflüssigkeit im Nu in's Rohr zurücksteigt. Trotzdem macht sich auch bei dieser intensiven Reaction, deren wesentliches Product ein schwarzes Gemenge von Kohlenstoff und Magnesia ist, die Entstehung von Kohlenoxyd bemerkbar, doch ist sie anscheinend eine secundäre, verursacht durch die Einwirkung der nachströmenden Kohlensäure auf den freigewordenen, in hoher Temperatur befindlichen Kohlenstoff, der denn auch an der Oberfläche wieder verschwindet, eine Schicht rein weisser Magnesia zurücklassend, die den der Hauptmenge nach kohlschwarz bleibenden Schiffcheninhalt als dünner Hauch bedeckt.

Dass Magnesium auch die Reduction kohlensaurer Salze mit Lebhaftigkeit unter Kohlenstoffabscheidung zu bewirken vermag, ist bezüglich des kohlensauren Natriums bereits von Phipson [1]) beobachtet, im Uebrigen aber von mir [2]) des Näheren dargethan worden.

---

[1]) Phipson, Chem. News 9, 219.

[2]) Diese Berichte XXIII, 46.

Dort waren es jedoch die Carbonate der durch Verdampfbarkeit ausgezeichneten Alkalimetalle gewesen, welche man der Reduction unterworfen hatte, und es hatten diese Metalle dabei unter dem Einfluss der Reactionswärme eine in manchen Fällen geradezu vehemente Vergasung erlitten. Auch ist damals schon, insbesondere beim Kalium, nachgewiesen worden, dass bei Anwendung einer zur vollkommenen Sauerstoffentziehung unzureichenden Menge Magnesium neben Metall Kohlenoxyd gebildet wird.

Die Metalle der alkalischen Erden bilden nicht allein Carbonate von ausreichender Beständigkeit, sondern sie neigen auch, soweit das überhaupt bekannt ist, verhältnissmässig wenig zur Verdampfung. Eine Ausnahme in letzterer Hinsicht macht vielleicht das Strontium, welches, wie man bei der Reduction seines Hydroxydes durch Magnesium beobachten kann, in hoher Temperatur namhafte, ja gänzliche Verflüchtigung zu erleiden vermag, während solche beim Calcium in weit geringerem Grade wahrgenommen wird. Aus diesem Grunde erschien es angemessen, zunächst das Verhalten des kohlensaurem Calciums dem Magnesium gegenüber festzustellen und man bediente sich hierbei eines vollkommen reinen, durch Fällung von Chlorcalciumlösung mit kohlensaurem Ammonium dargestellten und nach dem Auswaschen und Trocknen ganz gelinde geglühten Präparats.

Da das kohlensaure Calcium drei Atome Sauerstoff enthält, so musste seine Erhitzung mit Magnesium auch nach dreierlei Verhältniss erfolgen. Der erste Versuch war auf die Entziehung aller drei Sauerstoffatome, also auf vollkommene Reduction gerichtet, der gemäss der Gleichung:

$$CaCO_3 + 3Mg = Ca + C + 3MgO$$

verlaufen sollte. Ein inniges Gemenge von 100 Gewichtstheilen (1 Mol.) kohlensaurem Calcium und 72 Gewichtstheilen (3 At.) Magnesiumpulver wurde in der Quantität von 1 g in einem Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrome erhitzt. Als Rothgluth erreicht war, trat unter zischendem Geräusch ein helles Aufglühen ein, begleitet von dem Hervorschiessen einer rothen Feuergarbe aus der unverschlossenen Mündung der Verbrennungsröhre. Ein Theil des Reactionsproductes gelangte hierbei zur Verbrennung, ein anderer hatte sich als grauer Staub längs der Röhre abgelagert, die Hauptmenge aber war im Schiffchen verblieben. Gleiches Verhalten zeigte auch die Kreide, welche man somit bei all' ihrer sonstigen Harmlosigkeit auf solche Weise zum Verpuffen bringen kann Das Product besass graue Farbe und unangenehmen Geruch, es zeigte keine Auflockerung, entwickelte schon mit kaltem, viel lebhafter mit heissem Wasser oder mit Säuren übelriechendes Wasserstoffgas und hinterliess bei der Behandlung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure

einen schwarzen, kohleähnlichen Rückstand von bedeutendem Magnesiumgehalte.

Durch Abminderung des Magnesiumzusatzes suchte man ferner dem kohlensauren Calcium nur zwei Sauerstoffatome zu entziehen. Nach den bei den Alkalimetallen gemachten Erfahrungen [1]) hätte dann die Reduction nach der Gleichung:

$$CaCO_3 + 2Mg = Ca + CO + 2MgO$$

verlaufen müssen. In Wirklichkeit aber ergab sich, dass sie sich in anderer Weise und zwar nach dem Vorgange:

$$CaCO_3 + 2Mg = CaO + C + 2MgO$$

vollziehe. Die Erklärung dieses abweichenden Verhaltens ist wohl darin zu suchen, dass die Alkalimetalle in Folge ihrer Flüchtigkeit in hoher Temperatur leichter aus ihren Verbindungen ausscheiden, als das schwer verdampfbare Calcium. Ein Gemenge von 100 Gewichtstheilen (1 Mol.) kohlensaurem Calcium und 48 Gewichtstheilen (2 At.) Magnesium wurde in der Quantität von 1.5 g in einer einseitig offenen Verbrennungsröhre in einem langsamen Strom von Wasserstoffgas erhitzt. Mit dem Eintritt der Glühhitze erfolgte unter dumpfem Schlage eine ungefährliche Verpuffung und aus der Rohrmündung schoss eine orangeroth gefärbte Kohlenoxydflamme, während sich der Schiffcheninhalt unter Zischen und Feuererscheinung in eine tiefschwarze, aufgequollene, kohlige Masse verwandelte, welche auch die innere Wandung des Rohres, dessen ganzer Länge nach bekleidete. Das Product zeigte stark alkalische Reaction; mit Wasser zusammengebracht, erlitt es nur langsam Benetzung, sondern erhielt sich der Hauptmenge nach schwimmend, auch gab es weder mit Wasser noch mit Salzsäure eine nennenswerthe Gasentwickelung, was bewies, dass das Magnesium gänzlich aufgebraucht worden war und auch die Kohlensäure des Carbonates eine vollkommene Reduction erlitten hatte. Aber auch in diesem Falle zeigte die nach der Behandlung mit Salzsäure verbliebene Kohle einen bemerkenswerthen Magnesiumgehalt.

Durch noch weitergehende Beschränkung des Magnesiumzusatzes suchte man endlich dem kohlensauren Calcium nur ein Sauerstoffatom zu entziehen, entsprechend dem Vorgange:

$$CaCO_3 + Mg = CaO + CO + MgO.$$

Schon beim Erhitzen einer kleinen Probe von etwa 0.1 g eines Gemenges von 100 Gewichtstheilen (1 Mol.) kohlensaurem Calcium und 24 Gewichtstheilen (1 At.) Magnesium im einseitig geschlossenen Glasrohr konnte man die Entstehung von Kohlenoxyd deutlich wahrnehmen, denn das entweichende Gas liess sich an der Rohrmündung

[1]) Diese Berichte XXIII, 46.

vorübergehend entzünden, dabei das charakteristische blaue Flämmchen liefernd, während im Uebrigen keine auffallende Reaction bemerkbar wurde. Als man dagegen 1 g des Gemenges in der beschriebenen Weise in einem langsamen Wasserstoffstrom erhitzte, lief unter schwachem Zischen eine Glüherscheinung durch die Masse und während letztere aufschwoll, verwandelte sie sich unter reichlichem Entweichen von Kohlenoxydgas in ein lichtgraues, nur wenig freien Kohlenstoff enthaltendes Gemenge von Calcium- und Magnesiumoxyd. Fortgeschleudert wurde nur wenig, wie denn die Reaction überhaupt verhältnissmässig ruhig verlief. Aber selbst hier, wo die Kohlenstoffabscheidung eine ganz geringfügige und nebensächliche war, haftete dem beim Auflösen des Glühproductes in Chlorwasserstoffsäure verbleibenden kohligen Rückstande hartnäckig ein Magnesiumgehalt an, eine Beobachtung, auf welche unten zurückzukommen sein wird.

Dem kohlensauren Calcium ähnlich verhalten sich die Carbonate des Baryums und des Strontiums, nur verläuft deren Reduction durch Magnesium mit grösserer Heftigkeit, ja es kann dieselbe, wenn man nicht in sehr kleinem Maassstabe arbeitet, die gewaltsame Zertrümmerung des angewendeten Glasrohres zur Folge haben. Eine solche, und zwar diejenige einer starken Verbrennungsröhre, trat z. B. unter Knall und Feuererscheinung schon ein, als man nur 3 g kohlensaures Baryum der Erhitzung mit Magnesium unterwarf. Im Uebrigen erschien das kohlensaure Baryum seiner Feuerbeständigkeit halber besser als das kohlensaure Calcium zu einem Versuche geeignet, dessen Zweck es sein sollte, den aus seiner Reduction hervorgehenden Kohlenstoff in einem Ueberschuss von regulinischem Magnesium zu lösen und ihn daraus beim Erkalten womöglich krystallisirt zu erhalten, analog dem aus überschüssigem Aluminium auskrystallisirenden Silicium. Da indessen das Magnesium, welches in solchem Falle in Form grober Stücke angewendet werden musste, seiner Flüchtigkeit halber die Anwendung sehr hoher Temperatur nicht gestattete, so zog man es vor, sich an seiner Stelle des Aluminiums als Reductionsmittel zu bedienen. Demgemäss schichtete man in einem Kohletiegel kohlensaures Baryum mit dicken Scheiben von Aluminium, setzte den Kohletiegel in einen Graphittiegel ein, lutirte diesen und erhielt ihn nach vorsichtigem Anwärmen 6 Stunden lang in Nickelschmelzhitze. Es zeigte sich dann das Aluminium in dunkelfarbige, runzelige Massen verwandelt, die zwar noch immer metallisch, aber stark brüchig waren. Als diese mit verdünnter Salzsäure behandelt wurden, entwickelte sich übelriechendes Wasserstoffgas und es hinterblieb in ziemlich reichlicher Menge ein schwarzer Rückstand, der den Kohlenstoff jedoch nicht in krystallisirtem, sondern ausschliesslich in amorphem Zustande enthielt und welchem sehr kleine, dünne, weisse Krystalltafeln von Baryumaluminat beigemengt waren.

Nachdem die mit Kohlensäure und kohlensauren Salzen angestellten Reductionsversuche zweifellos auf eine verschieden feste Bindung der beiden im Dioxyd des Kohlenstoffs enthaltenen Sauerstoffatome hingedeutet hatten, erschien es noch nothwendig, zu ermitteln, welche Wirkung das Magnesium in höherer Temperatur dem Kohlenoxyd gegenüber äussert. Nach Fr. Kessler[1]) erlischt brennendes Magnesium im Kohlenoxydgase, nach Parkinson[2]) vermag dasselbe Kohlenoxyd bei Glühhitze gleich der Kohlensäure unter lebhafter Lichterscheinung zu reduciren, während nach Cretier[3]) die Reduction nur eine theilweise ist. Eigene Beobachtungen ergaben Folgendes:

Magnesiumdraht und Magnesiumband, spiralförmig aufgewunden und an der Luft entzündet, kamen, wenn man sie in einen mit Kohlenoxydgas gefüllten Glasballon einsenkte, sofort zum Erlöschen. Als eine Spirale von Magnesiumband in einem Strome reinen Kohlenoxydgases stark erhitzt wurde, sank sie in Folge von Erweichung zunächst in sich zusammen und gerieth hierauf in ein düsteres Erglühen, während sie gleichzeitig Schwarzfärbung erfuhr und ihre Oberfläche sich mit einer rauhen, runzeligen Schicht von Kohlenstoffmagnesium bedeckte. Besser liess sich die Einwirkung beobachten, wenn man das Magnesium in Pulverform anwendete und es solchergestalt in einer Verbrennungsröhre der Erhitzung im Kohlenoxydstrome aussetzte. Anfänglich zeigte sich dann nur oberflächliche Dunkelfärbung; sowie die Temperatur aber Rothgluth erreicht hatte, trat düsteres Erglühen ein, welches sich bei raschem Gasstrom zwar verstärkte, aber durchaus nicht blendend wurde. Trotzdem war die Wärmeentwickelung eine so beträchtliche, dass selbst strengflüssige und starkwandige Röhren nicht selten durchschmolzen oder doch starke Deformation erlitten. Das erhaltene Product war schwarz, locker und zerreiblich; anscheinend bestand es aus einem innigen Gemenge von Magnesiumoxyd und amorphem Kohlenstoff, denn beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure ging zwar Magnesium in Lösung, doch entwickelte sich selbst beim Erwärmen nur eine höchst geringfügige Menge Wasserstoff. Das nach solcher Behandlung verbliebene schwarze, kohlige Pulver besass nach dem Auswaschen und Trocknen die Beschaffenheit des Russes, doch war es, wie in allen früheren Fällen, durchaus kein reiner Kohlenstoff, sondern zeigte einen ganz erheblichen Rückhalt an Magnesium.

Die Thatsache, dass aller durch Magnesium zur Abscheidung gebrachter Kohlenstoff dieses Metall hartnäckig zurückhält, ist ein Beweis dafür, dass Kohlenstoff die ausgesprochene Neigung besitzt,

---

[1]) Fr. Kessler, diese Berichte II, 369.

[2]) Parkinson, Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie II, 1, 426.

[3]) Cretier, ebendaselbst.

sich mit Magnesium chemisch zu verbinden. Diese Neigung theilt derselbe mit dem Bor[1]), aber er äussert sie in höherem Grade als dieses, sonst könnte die Menge des von ihm festgehaltenen Magnesiums keine so beträchtliche sein, wie man das unter allen Verhältnissen zu beobachten Gelegenheit hat. Und so wie das magnesiumhaltige Bor dem reinen amorphen Bor zum Verwechseln ähnlich ist, so besitzt auch der magnesiumhaltige Kohlenstoff so ausgesprochen russartige Beschaffenheit, dass man sich kaum veranlasst fühlen möchte, die Gegenwart einer grösseren Magnesiummenge darin vorauszusetzen. Dass dieses Magnesium wirklich chemisch gebunden und nicht etwa in Gestalt von Metall oder Oxyd mechanisch beigemengt ist, geht daraus hervor, dass es sich auch durch stunden- ja tagelange Digestion der kohligen Substanz mit concentrirter Salzsäure nicht entfernen lässt, sondern erst beim Erwärmen derselben mit Salpetersäure oder Königswasser unter Stickoxydentwickelung zur Lösung gelangt. Ebensowenig lässt sich das Pulver durch Schlämmen mit Wasser oder durch Schütteln mit Kochsalzlösung in Bestandtheile von verschiedenem specifischem Gewicht trennen, es erweist sich eben als vollkommen homogen.

Erhitzt man den magnesiumhaltigen Kohlenstoff im Platintiegel an der Luft zum Glühen, so verglimmt er langsam unter Hinterlassung von Magnesia, welche allmählich schneeweisse Farbe annimmt. Die Menge derselben zeigt eine gewisse Constanz und bewegte sich bei zahlreichen Bestimmungen zwischen 25.29 und 28.18 pCt. vom Gewichte der mit Salzsäure behandelten und bei 120° getrockneten kohligen Masse, gleichviel ob diese aus Kohlensäuregas, aus kohlensaurem Calcium oder aus Kohlenoxyd abgeschieden worden war. Dies würde einem Magnesiumgehalte von 15.26 bis 16.98 pCt. entsprechen, was auf die unwahrscheinliche Formel MgC_{10} führt. Bei aller Gleichförmigkeit der Substanz scheint also hier ein inniges Gemenge eines nicht isolirbaren Kohlenstoffmagnesiums mit freiem Kohlenstoff vorzuliegen. Auch muss hervorgehoben werden, dass es fast unmöglich ist, die kohlige Substanz frei von fremden Beimengungen zu erhalten, welche dem Material des Gefässes entstammen, in dem die Reduction vorgenommen wurde und die sich dann dem bei

[1]) Vergl. diese Berichte XXIII, 774. — Bei dieser Gelegenheit muss ergänzend nachgetragen werden, dass die Existenz eines gasförmigen Borwasserstoffs bereits von F. Jones (diese Berichte XI, 2289 und XIV, 1397), diejenige eines festen von B. Reinitzer (diese Berichte XIV, 510) dargethan worden ist. Leider sind die darauf bezüglichen Mittheilungen von mir übersehen worden; erst später hat Hr. W. Ramsay in London die Güte gehabt, mich auf dieselben aufmerksam zu machen.

der Verbrennung verbleibenden Magnesiumoxyde beigesellen, so dass sich der Betrag an unverbrennlicher Substanz auf 50, ja 60 pCt. zu steigern vermag. Letzterer Fall pflegt bei Vornahme der beschriebenen Reduktionsversuche in Röhren aus Kaliglas einzutreten, während Porzellan der Heftigkeit der Reaction ungleich besser widersteht. Versucht man letztere durch Verdünnung des Gemenges mit Magnesia abzuschwächen, so gelingt dies zwar und dementsprechend vermindert sich auch der Angriff des Gefässmaterials, aber gleichzeitig sinkt der Magnesiumgehalt des Kohlenstoffs derartig, dass in solchem Falle die Menge des unverbrennlichen Rückstandes nur noch zu 3.60 pCt. gefunden wurde.

Jedenfalls zeigt das Magnesium ausgesprochene Neigung sich mit Kohlenstoff zu verbinden. Das geht nicht allein aus seinem Verhalten gegen Kohlensäure, kohlensaure Salze und Kohlenoxyd hervor, sondern es zeigt sich auch beim Glühen eines Gemenges von Magnesiumpulver und Kienruss in einer Wasserstoffatmosphäre. In der Absicht ein gesättigtes Kohlenstoffmagnesium, Mg_2C, darzustellen, wendete man auf 48 Gewichtstheile (2 At.) Magnesium, 12 Gewichtstheile (1 At.) frischgeglühten, aschefreien Kienruss an und nahm die Erhitzung im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur vor, bei welcher das Magnesium zu verdampfen begann. Eine sichtbare Reactionserscheinung trat hierbei nicht ein, auch war die Vereinigung der Elemente durchaus keine totale, vielmehr erstreckte sich bei zweistündiger Erhitzung die Kohlung nur auf die Oberfläche der Magnesiumpartikel, welche, wie sich beim Abschlämmen des überflüssigen Russes zeigte, eine tombakbraune bis schwarzgraue Färbung angenommen hatten. Der Kohlenstoffgehalt des so behandelten Magnesiumpulvers betrug 3.91 pCt. und hiervon blieben beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure 3.00 pCt. als feinvertheilte, schwarze Kohle zurück, während 0.91 pCt. in Gestalt einer übelriechenden gasförmigen Wasserstoffverbindung entwichen. Der Versuch, die Kohlung dadurch zu vervollständigen, dass man das erwähnte Gemenge in einem Tiegel aus plastischer Kohle, der seinerseits in einen mit Holzkohlenpulver gefüllten und lutirten Thontiegel eingesetzt worden war, andauernd zum starken Rothglühen erhitzte, schlug insofern fehl, als das Magnesium hierbei seiner ganzen Masse nach in mit Kohle gemengtes Stickstoffmagnesium überging.

Es muss endlich noch einiger anderer Versuche gedacht werden, deren Zweck es war, dem Magnesium den Kohlenstoff in statu nascendi zuzuführen und auf solche Weise ein gesättigtes Kohlenstoffmagnesium darzustellen. Die Möglichkeit hierzu schien gegeben durch Erhitzung von kohlensaurem Calcium mit überschüssigem Magnesium nach der Gleichung:

$$CaCO_3 + 5Mg = Mg_2C + Ca + 3MgO.$$

Demgemäss bereitete man ein inniges Gemenge von 100 Gewichtstheilen (1 Mol.) kohlensaurem Calcium und 120 Gewichtstheilen (5 At.) Magnesium, vertheilte dasselbe auf eine Anzahl Porzellanschiffchen, von denen jedes etwa 3 g fasste und nahm deren Erhitzung im Wasserstoffstrom auf die Weise vor, dass man nach genügender Vorwärmung immer nur das Ende je eines Schiffchens zum Glühen brachte, sodass die Reaction an dieser Stelle begann und sich sodann freiwillig durch den Schiffcheninhalt fortpflanzte. Freilich war auch bei solcher Vorsicht Verpuffung nicht ganz zu vermeiden und die Folge hiervon war das Fortschleudern eines Theils der Mischung und das Hervorschiessen einer rothen Flamme aus der Mündung der Verbrennungsröhre.

Das im Wasserstoffstrom erkaltete Glühproduct war von grauer Farbe und enthielt offenbar viel Kohlenstoffmagnesium, sodass es mit Chlorwasserstoffsäure unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes ein sehr unangenehm riechendes Gas entwickelte. Dasselbe brannte mit rother leuchtender Flamme, die kaltes Porzellan zu berussen vermochte, gab beim Passiren einer glühenden Röhre Kohlenstoffablagerung, ohne dass deshalb die Leuchtkraft seiner Flamme sichtlich abgenommen hätte, und erzeugte in einer Auflösung von salpetersaurem Silber einen reichlichen grauweissen, allmählich dunkler werdenden Niederschlag, der sich theilweise als spiegelnder Belag an die Wandung des Glasgefässes ansetzte.

Bekanntlich hat A. Geuther[1]) festgestellt, dass sich bei der Behandlung von Siliciummagnesium mit Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Siliciumwasserstoff eine eigenartige, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende Verbindung des Siliciums von der Formel $Si_3H_2O_5$ abscheidet. Da nun, wie unten dargethan werden soll, Titan und Zirkonium ähnliche Verbindungen zu bilden vermögen, so erschien es wichtig, festzustellen, ob auch dem Kohlenstoff ein gleiches Verhalten zukommt. In solchem Falle hätte der kohlige Rückstand, welchen Kohlenstoffmagnesium beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure hinterlässt, neben Kohlenstoff als charakteristische Elementarbestandtheile auch Wasserstoff und Sauerstoff enthalten müssen. Leider ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, diese Frage mit Sicherheit zu entscheiden, hauptsächlich weil sich in jenem kohligen Rückstand, dessen Menge nicht mehr als 2 pCt. vom Gewichte des oben beschriebenen Reductionsproductes zu betragen pflegt, die unvermeidlichen, aus der Masse der Porzellanschiffchen herrührenden Verunreinigungen derartig anhäufen, dass die aus dem Ergebniss der Analyse gezogene Schlussfolgerung eine unsichere wird. Deshalb möge auf die Wiedergabe der erhaltenen analytischen Daten verzichtet werden, bis eine Wiederholung der in Rede stehenden Versuche unter An-

[1]) A. Geuther, Journ. für prakt. Chem. 59, 430.

wendung eines reinen, auf anderem Wege erhaltenen Kohlenstoffmagnesiums möglich geworden ist.

2. Silicium.

Das Silicium besitzt nicht allein die Fähigkeit, sondern sogar das deutlich ausgesprochene Bestreben, sich mit Magnesium zu verbinden. Die Bildung von Siliciummagnesium ist 1858 zuerst von Fr. Wöhler[1]) beobachtet worden. Die von Demselben dargestellten Metallkörner waren jedoch kein einheitlicher Körper, sondern sie enthielten neben freiem Silicium ein Siliciummagnesium, welches mit Salmiaklösung oder Chlorwasserstoffsäure Siliciumwasserstoff entwickelte, sowie ein zweites Siliciummagnesium, welches, durch Salmiaklösung unangreifbar, bei der Behandlung mit Salzsäure Wasserstoffgas, Silicium und Siliciumoxyd lieferte. Im weiteren Verfolg der Wöhler'schen Beobachtungen gelang es 1865 A. Geuther[2]), durch Erhitzen von Fluorsiliciumnatrium mit Magnesium und hinterherige Entfernung des überschüssig verbliebenen Magnesiums durch verdünnte kalte Salmiaklösung ein krystallisirtes Siliciummagnesium von der Formel Mg_5Si_3 darzustellen. Ferner ist 1864 durch Phipson[3]) und 1867 durch Parkinson[4]) auf die Reducirbarkeit der Kieselsäure durch Magnesium hingewiesen worden und Letzterer hat hierbei betont, dass sich die Reduction unter gleichzeitiger Bildung von Siliciummagnesium und kieselsaurem Magnesium vollziehe. Die neueste, 1889 erschienene Arbeit über diesen Gegenstand rührt von Ludwig Gattermann[5]) her; in ihr wird gezeigt, wie ausserordentlich leicht sich künstliche wie natürliche Kieselsäure durch Magnesium reduciren lässt und wie dabei je nach dem angewendeten Beschickungsverhältniss ein Product erhalten wird, in welchem das Silicium entweder vorwiegend als solches oder in Gestalt von Siliciummagnesium enthalten ist. Ganz besonders war es das unter Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses von Kieselsäure erhaltene, an Siliciummagnesium arme Glühproduct, welches sich vorzüglich zur Darstellung verschiedener flüchtiger Siliciumverbindungen eignete.

In Rücksicht auf die auch bei der Durchführung eigener Versuche beobachtete Thatsache, dass sich bei der Einwirkung von Magnesium auf Kieselsäure die Neigung zur Bildung von Siliciummagnesium jederzeit geltend zu machen pflegt, erschien es nothwendig, sich zunächst mit den Entstehungsbedingungen und den Eigenschaften dieser Ver-

[1]) Fr. Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 107, 112 u. 137, 369.
[2]) A. Geuther, Journ. für prakt. Chem. 95, 424.
[3]) Phipson, Lond. R. Soc. Proc. XIII, 217.
[4]) Parkinson, Chem. Soc. Journ. (2) 5, 128.
[5]) Ludwig Gattermann, diese Berichte XXII, 186.

bindung genauer vertraut zu machen. Das von Wöhler erhaltene Siliciummagnesium war anscheinend Mg_4Si_3 mit einem Gehalte von 53.33 pCt. Magnesium, erwies sich aber als noch kieselsäurehaltig, das von Geuther dargestellte entsprach der Formel Mg_5Si_3 und enthielt demgemäss 58.82 pCt. Magnesium. Die normale, gesättigte Verbindung würde Mg_2Si sein und 63,19 pCt. Magnesium enthalten.

Obwohl der Versuch Geuther's [1]) Siliciummagnesium durch Zusammenschmelzen seiner Elementarbestandtheile unter einer Decke von Kochsalz darzustellen, keinen günstigen Erfolg ergeben hatte, wahrscheinlich weil das Magnesium in Gestalt compacter Stücke zur Anwendung gelangt war, erschien es doch empfehlenswerth, denselben mit pulverförmigem Magnesium zu wiederholen. Zu dem Ende wurde unter Einhaltung des durch die Formel der darzustellenden Verbindung vorgeschriebenen Gewichtsverhältnisses das Magnesiumpulver mit krystallisirtem Silicium so innig wie möglich zusammengerieben und das Gemenge sodann im Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrom allmählich erhitzt. Dabei konnte man wahrnehmen, wie schon bei mässiger Temperatursteigerung eine sich als dunkles Aufglühen äussernde Feuererscheinung durch die Masse lief, diese gleichzeitig eine erhebliche Anschwellung erlitt und graublaue Farbe annahm. Um möglichst vollkommener Bindung des Siliciums sicher zu sein, wurde das Product fein zerrieben, abermals im Wasserstoffstrom zu andauerndem, mässigem Glühen erhitzt und dieses Verfahren noch einmal wiederholt. Starke Glühhitze musste der sonst eintretenden Magnesiumverdampfung halber vermieden werden.

Auf solche Weise suchte man zwei Siliciummagnesiumverbindungen darzustellen: diejenige, für welche Wöhler die Formel Mg_4Si_3 aufgestellt und welche Geuther später als Mg_5Si_3 erkannt hatte, und ferner die normale Verbindung Mg_2Si. Beide waren sich nach Ansehen und Verhalten überaus ähnlich, nur zeigte die erstgenannte einen etwas dunkleren, in's Röthliche ziehenden Farbton, während die letztere rein graublau gefärbt erschien. Auch vollzog sich die Bildung der als normal bezeichneten Verbindung Mg_2Si unter deutlicher sichtbarem Erglühen, als diejenige der anderen, was auf intensivere Reaction hindeutet. Man darf hieraus schliessen, dass das normale Siliciummagnesium die eigentlich constante Verbindung ist und dass die magnesiumärmeren Producte überschüssiges Silicium entweder in Gestalt einer anderen Magnesiumverbindung oder möglicherweise auch im freien Zustande beigemengt enthalten. Denn Siliciummagnesium giebt beim Erhitzen bis zum starken Rothglühen einen Theil seines Magnesiumgehaltes durch Verflüchtigung ab. So verloren z. B. beim halbstündigen starken Erhitzen im Wasserstoffstrom Mg_5Si_3 3.51 pCt.,

[1]) A. Geuther, Journ. für prakt. Chem. 95, 425.

Mg_2Si 5.70 pCt. an Gewicht, während der Siliciumgehalt eine dementsprechende Steigerung erfuhr. Es ist also sehr denkbar, dass sich bei den Versuchen von Wöhler wie von Geuther anfänglich die normale Verbindung gebildet und diese erst später eine Verminderung ihres Magnesiumgehaltes erfahren hatte. Die dunkle Farbe des auf dem Schmelzwege, d. h. durch Erhitzen von Magnesium mit Fluorsiliciumnatrium und Kochsalz, erhaltenen Siliciummagnesiums erklärt sich entweder hierdurch oder durch dessen krystallinische Beschaffenheit. Letztere kommt dem durch einfaches Glühen eines Gemenges von Magnesium und Silicium erhaltenen Producte nicht zu, wohl aber scheint es dieselbe anzunehmen oder doch eine Verdichtung zu erleiden, wenn man es in geschmolzenes Cyankalium einträgt und einige Zeit damit im Fluss erhält. Nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser bleibt dann ein dichtes schwarzes Pulver von Siliciummagnesium zurück, an dem sich allerdings auch mit Hülfe des Mikroskops Krystallisation nicht, oder doch nicht bestimmt, hat erkennen lassen.

Siliciummagnesium von der einen wie von der anderen Zusammensetzung entwickelt mit Salzsäure von 1.190 spec. Gewicht mit Heftigkeit selbstentzündliches Siliciumwasserstoffgas, während sich bei Anwendung einer Säure von 1.124 spec. Gewicht das entstehende Gas — wenigstens wenn man mit kleinen Mengen arbeitet — nicht oder doch nur ausnahmsweise entzündet. Gleichzeitig gelangt ein Theil des Siliciums in Gestalt des von Geuther beschriebenen Siliciumoxydes, $Si_3H_2O_5$, vielleicht auch als Siliciumameisensäureanhydrid, $Si_2H_2O_3$, und als Silicon, $Si_4H_4O_3$, zur Abscheidung. Der Salzsäure ähnlich verhält sich Essigsäure, nur wirkt sie weit weniger kräftig. Auch verdünnte Schwefelsäure äussert gleiche Wirkung, während beim Eintragen von Siliciummagnesium in concentrirte Schwefelsäure heftige Erhitzung eintritt, die das Entweichen von qualmendem Schwefelsäuredampf zur Folge hat. Bei weiterer Temperatursteigerung entwickelt sich schweflige Säure und die Gefässwandungen beschlagen sich schwach mit Schwefel, während sich eine dunkelfarbige Substanz abscheidet, die sich als vollkommen säurebeständig erweist. Dieselbe ist amorphes Silicium und lässt sich nach dem Verdünnen der erkalteten Säure mit Wasser zum Absitzen bringen. Beim Eintragen von Siliciummagnesium in käufliche Fluorwasserstoffsäure bildet sich unter Aufkochen und heftiger Erhitzung nur Wasserstoffgas. Es bleibt dabei ein grosser Theil des Siliciummagnesiums ungelöst, weil es von dem sich ausscheidenden Fluormagnesium umhüllt und der Einwirkung der Säure entzogen wird. Mit Salpetersäure von 1.40 spec. Gewicht giebt Siliciummagnesium eine so heftige Reaction, dass ein Theil davongeschleudert wird, während der andere sich unter Stickoxydentwicklung und Rücklassung von braunem amorphem Silicium löst. Während endlich Kalilauge weder in der Kälte noch bei Siedehitze merklich

auf Siliciummagnesium einwirkt, führt Salmiaklösung dasselbe in verhältnissmässig kurzer Zeit unter schäumender Wasserstoffentwickelung in Lösung über. Dabei verbleibt ein meist durch etwas Silicium bräunlich gefärbter Rückstand von Siliciumameisensäureanhydrid, der mit Kalilauge lebhaft Wasserstoff entwickelt. Die Auflösung erfolgt daher wohl nach dem Vorgange:

$$2\,Mg_2Si + 8\,NH_4Cl + 3\,H_2O = 4\,MgCl_2 + Si_2H_2O_3 + 8\,NH_3 + 12\,H.$$

Das Siliciummagnesium wirkt auch zersetzend auf die Salze vieler Schwermetalle, aus deren Lösungen es das Metall fällt, während das Silicium theils im amorphen Zustande zur Ausscheidung gelangt, theils als Kieselsäure in Lösung geht. Dabei entwickelt sich jederzeit etwas Wasserstoff, auch dann, wenn die angewendete Metallsalzlösung absolut frei von überschüssiger Säure war. Das Gleiche beobachtet man aber auch, und zwar in erheblich verstärktem Maasse, beim Eintragen von reinem Magnesiumpulver in die Lösungen sämmtlicher Metallsalze. Selbst diejenigen der doch völlig neutralen Chloride der Alkalimetalle liefern dann unter andauerndem, in der Kälte schwächerem, beim Erwärmen starkem Aufschäumen Wasserstoffgas und nehmen dabei alkalische Reaction an, ein Beweis dafür, dass sie Reduction erleiden. In diesem Falle ist die Wasserstoffentwickelung wohl als secundäre Erscheinung zu betrachten, hervorgerufen durch die Einwirkung des freiwerdenden Alkalimetalls auf das Wasser, während sie bei der Anwendung von säurefreien Lösungen der Schwermetalle vielleicht durch die Bildung basischer Salze erklärt werden kann.

Die Erscheinungen, unter welchen sich die Reduction der Kieselsäure durch Magnesium vollzieht, sind bereits von Ludwig Gattermann[1]) beschrieben worden, es galt also insbesondere, die Beschaffenheit der unter verschiedenen Verhältnissen entstehenden Reductionsproducte festzustellen. Im Allgemeinen mag vorausgeschickt werden, dass die Intensität der Reaction die nämliche ist, man mag natürliche oder künstlich bereitete, z. B. aus Wasserglas oder aus Fluorsilicium oder aus Chlorsilicium abgeschiedene Kieselsäure anwenden, sobald nur der Zustand der Zertheilung in allen Fällen der gleiche ist. Zur Durchführung der nachstehend beschriebenen Reductionsversuche wurde reiner, bis zu unfühlbarer Feinheit gemahlener Quarz aus der Königlichen Porzellan-Manufactur Meissen gewählt, weil man bei diesem sicher sein konnte, dass fremde Beimengungen, z. B. Salze, die sich aus künstlich gefällter Kieselsäure nicht immer leicht vollständig entfernen lassen, ihm nicht anhafteten.

Gemäss der Gleichung:

$$SiO_2 + 2\,Mg = Si + 2\,MgO$$

bereitete man zunächst ein inniges Gemenge von 60 Gewichtstheilen

[1]) Ludwig Gattermann, diese Berichte XXII, 186.

(1 Mol.) Kieselsäure und 48 Gewichtstheilen (2 At.) Magnesium. Beim Erhitzen von nur 0.2 g dieses Gemenges im einseitig geschlossenen Glasrohr schoss aus dessen Mündung eine Feuergarbe, während das Rohr der Länge nach aufgerissen und zersplittert, das Glühproduct aber fortgeschleudert wurde. Nahm man die Erhitzung in einer Verbrennungsröhre im Porzellanschiffchen unter Ueberleiten von Wasserstoff vor, so trat die Zertrümmerung des Rohrs erst ein, wenn man mit fünf oder mehr Grammen des Gemenges arbeitete, während man bei Anwendung kleinerer Mengen nur starken Substanzverlust durch Davonschleudern zu gewärtigen hatte. Aber niemals fiel das Glühproduct gleichartig aus; an einzelnen Theilen zeigte es die bläuliche Farbe des Siliciummagnesiums, an anderen die braune des Siliciums und da letztere es in der Regel waren, die eine gewisse Sinterung aufwiesen, so ist es wahrscheinlich, dass sich Silicium vorwiegend an denjenigen Stellen gebildet hatte, an welchen die Reactionswärme am stärksten zur Geltung gelangt war, während das Siliciummagnesium zu seiner Entstehung anscheinend eine niedrigere Temperatur beansprucht hatte.

Vollständig ruhig, wenn auch unter lebhaftem Erglühen, vollzog sich die Reaction, wenn man das genannte Gemenge vor der Erhitzung mit seinem gleichen Gewichte Magnesia verdünnte. Die geglühte Masse zeigte dann auch nahezu gleichmässige, bläulichgraue Farbe, bestand aber wiederum aus einem Gemenge von Silicium und Siliciummagnesium und entwickelte wie das erste beim Eintragen in Chlorwasserstoffsäure selbstentzündliches Siliciumwasserstoffgas, dabei braunes Silicium in grosser Menge zurücklassend. In diesem Falle hatte offenbar das Verdünnungsmittel die Reactionswärme abgedämpft und dadurch die Bildung des Siliciummagnesiums begünstigt.

Zerrieb man das ohne *Magnesiazusatz erhaltene*, ungleichförmige Glühproduct behufs inniger Mengung seiner Bestandtheile und erhitzte es sodann auf's Neue stark im Wasserstoffstrom, so nahm es rein braune Farbe an und entwickelte dann mit Chlorwasserstoffsäure fast kein Gas mehr, ein Beweis dafür, dass das Siliciummagnesium verschwunden war. Man musste hieraus schliessen, dass nicht allein Magnesium, sondern auch Siliciummagnesium reducirend auf Kieselsäure zu wirken vermag, und fand dies bestätigt, als ein inniges Gemenge von 76 Gewichtstheilen (1 Mol.) aus *reinem, krystallisirtem* Silicium bereitetem Siliciummagnesium (Mg_2Si) mit 60 Gewichtstheilen (1 Mol.) Kieselsäure erhitzt wurde. Das blaugraue Pulver glühte hierbei mässig auf und nahm braune Farbe an; gleichzeitig hatte es die Fähigkeit, mit Salzsäure Gas zu entwickeln, vollständig verloren.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Silicium zwar ausgesprochene Neigung besitzt, sich mit dem Magnesium zu verbinden, dass aber die Bildung des Siliciummagnesiums sich nur an den unge-

nügend erhitzten Stellen, also bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, vollzieht, während bei genügend starker Erhitzung ausschliesslich amorphes Silicium und Magnesiumoxyd die Endproducte bilden. Reicht das Magnesium zur vollständigen Reduction der Kieselsäure nicht aus, waltet Letztere also vor, so vermag erklärlicherweise die Bildung von Siliciummagnesium überhaupt nicht einzutreten, sondern man erhält dann ein Gemenge von braunem Silicium, überschüssiger Kieselsäure und Magnesia, vielleicht auch kieselsaurem Magnesium. Die Reaction ist dann eine gemässigte und vollzieht sich bei Anwendung von 60 Gewichtstheilen (1 Mol.) Kieselsäure auf 24 Gewichtstheile (1 At.) Magnesium zwar noch immer unter starkem Erglühen, nicht aber unter Umherschleudern des Gemenges. Man darf aus diesem Verhalten schliessen, dass ein Siliciummonoxyd, SiO, nicht existirt, wie sich denn ein solches auch nicht durch heftiges Erhitzen eines Gemenges von 60 Gewichtstheilen (1 Mol.) Kieselsäure und 28 Gewichtstheilen (1 At.) amorphem oder krystallisirtem Silicium erhalten liess.

Gepulverte kieselsaure Salze werden in höherer Temperatur ebenfalls unter lebhafter Glüherscheinung und nicht selten unter zischendem Geräusch durch Magnesium reducirt, so z. B. der Enstatit, der dabei ein bläulichgraues, nicht unbeträchtliche Mengen Siliciummagnesium enthaltendes Product liefert, oder das böhmische Kaliglas, dessen Kaliumgehalt dann im Metallzustande abdestillirt und, wenn die Erhitzung im Wasserstoffstrome vorgenommen wurde, als glänzender Spiegel sichtbar wird.

3. Titan.

Die Klarlegung des bei der Reduction von Titansäure durch Magnesium sich vollziehenden Vorganges erforderte nicht allein eine grosse Zahl von Versuchen, sondern auch mannigfache Nebenstudien, auf welche im Nachstehenden nicht näher eingegangen werden soll, wiewohl sie es zum nicht geringsten Theil gewesen sind, welche die Fertigstellung der vorliegenden Abhandlung verzögert haben.

Käufliche Titansäure pflegt, da sie aus Kaliumtitanfluorid dargestellt worden ist, einen beträchtlichen Rückhalt an diesem Salze und an Fluorammonium aufzuweisen und kann deshalb nicht ohne Weiteres zu Reductionsversuchen verwendet werden. Um sie davon zu befreien, rührt man sie mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure an, dampft in einer Platinschale ab, verjagt den Schwefelsäureüberschuss durch andauerndes Erhitzen der Masse bis zum Glühen, zerreibt diese sodann zu Pulver und behandelt sie längere Zeit mit verdünntem überschüssigem Ammoniak. Nach sorgfältigem Auswaschen wird das nun schwefelsäurefreie Präparat abermals geglüht und so in Titansäureanhydrid übergeführt.

In der Erwartung, dass die Sauerstoffverbindungen des Titans, wie Parkinson[1]) angegeben, gleich denen des Kohlenstoffs und Siliciums durch Magnesium vollkommene Reduction erleiden würden, wurde von einem der Gleichung

$$TiO_2 + 2\,Mg = Ti + 2\,MgO$$

entsprechenden Mischungsverhältniss ausgegangen, demgemäss zunächst ein Gemenge von 80 Gewichtstheilen (1 Mol.) Titansäureanhydrid und 48 Gewichtstheilen (2 At.) Magnesium hergestellt und dasselbe, in Porzellanschiffchen vertheilt, im Wasserstoffstrom der Erhitzung unterworfen. Mit dem Eintritt der Rothgluth vollzog sich unter Magnesiumverdampfung eine von intensiver Lichtentwickelung begleitete, im Uebrigen aber ruhig und gefahrlos verlaufende Reaction und nur wenn man grössere Mengen des Gemisches, etwa 10 *g*, unmittelbar in die Verbrennungsröhre brachte und sie nach Aufklopfen eines Kanals der Erhitzung unterwarf, pflegte ein gewaltsames Bersten des Rohres einzutreten. Das Glühproduct musste vollkommen im Wasserstoffstrom erkalten, weil es sich anderenfalls leicht an der Luft entzündete; es besass schwarze Farbe und zeigte sich an vielen Stellen glänzend, doch war der Glanz kein metallischer. Sowohl mit Salmiaklösung, wie mit verdünnten Säuren entwickelte es mit grosser Lebhaftigkeit Wasserstoffgas und zwar war dieses Gas anscheinend frei von Titan, denn seine Flamme lieferte weder Rauch noch Beschlag. Offenbar wurde diese Wasserstoffentwickelung verursacht durch das Vorhandensein von freiem Magnesium, welches sich in der Kälte durch Salmiaklösung nur langsam und unvollkommen, durch Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure aber leicht extrahiren liess. Chlorwasserstoffsäure führte hierbei unter Violettfärbung einen kleinen Theil des Titans als Sesquichlorid in Lösung über, während Essigsäure einen nur schwachen Angriff äusserte, dabei grünliche Farbe annehmend. Um vollständiger Extraction des anhaftenden freien Magnesiums sicher zu sein, liess man das Glühproduct eine Nacht hindurch mit concentrirter Essigsäure in Berührung, wusch es hierauf aus und trocknete es in gelinder Wärme nahezu, aber nicht ganz, weil es sich sonst leicht entzündete. Die Trocknung wurde sodann im Wasserstoffstrom bei 150° vollendet, der Wasserstoff nach dem Erkalten durch Kohlensäure ersetzt und das so erhaltene Präparat in ein ebenfalls mit Kohlensäure gefülltes Stöpselglas gleiten gelassen. Nach kurzem Verweilen darin hatte es seine Selbsentzündlichkeit verloren.

Auf solche Weise erhielt man ein tief braunes, fast schwarzes Pulver, welches selbst von concentrirten Säuren in der Kälte fast

---

[1]) Parkinson, Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. 6. Aufl., Bd. II, Abth. 1, S. 426.

nicht, beim Erwärmen zwar sichtlich, aber doch in so geringem Maasse angegriffen wurde, dass es seiner Hauptmenge nach ungelöst und unverändert blieb. Chlorwasserstoffsäure färbte sich bei längerer Berührung und namentlich beim Erwärmen damit violett, indem etwas Titansesquichlorid in Lösung ging. Kalilauge war in der Kälte wie in der Wärme ohne Wirkung. Auch bei fortgesetzter Behandlung mit Säuren oder mit Salmiaklösung gelang es nicht, diesem Pulver seinen Magnesiumgehalt vollkommen zu entziehen. Derselbe betrug noch nach 15stündiger Behandlung mit concentrirter

Chlorwasserstoffsäure	4.07 pCt.	Mg
Essigsäure	5.27 »	»
Salmiaklösung	13.48 »	» ;

doch war derselbe nicht, wie man anfänglich erwartet hatte, als Titanmagnesium, sondern als titansaures Magnesium vorhanden, welches zwar durch Säuren, nicht aber durch Salmiaklösung Angriff erlitt. Das eigentliche dunkelfarbige Reductionsproduct aber bestand nicht aus elementarem Titan, sondern aus einem Titanoxyd. Dies ergab sich, als man dasselbe durch andauerndes Erhitzen an der Luft oder, um einer möglichen Aufnahme von Stickstoff vorzubeugen, besser im Sauerstoffstrom in Titansäureanhydrid überführte und die dabei eintretende Gewichtszunahme bestimmte. Es hätte diese betragen müssen bei von titansaurem Magnesium freiem

Ti	66.50 pCt.
TiO	24.95 »
Ti_3O_4	15.35 »
Ti_2O_5	11.09 »
Ti_3O_5 [1])	7.13 »

während in Wirklichkeit der Gehalt an titansaurem Salz einen erheblich geringeren Betrag erwarten liess, gleichviel, welcher Art das Product sein mochte. Zahlreiche Bestimmungen ergaben, dass sich die Menge des aufgenommenen Sauerstoffs zwischen 8.44 und 8.93 pCt. bewegte, und hieraus berechnet sich, dass der Reductionsvorgang im Wesentlichen nach der Gleichung:

$$2TiO_2 + Mg = TiO + MgTiO_3$$

erfolgt, dass also neben Titanoxydul ein Titansäure-Enstatit gebildet wird. Demnach würde das durch Salmiaklösung von einem Ueberschuss an metallischem Magnesium befreite Glühproduct bestanden haben aus:

TiO	63.69	34.73
$MgTiO_3$	120.18	65.27
	184.14	100.00

[1]) Nach O. v. d. Pfordten Ti_7O_{12}, vergl. diese Berichte XX, Ref. 95.

wofür sich ergeben:

	Berechnet	Gefunden
Magnesiumgehalt	13.19	13.48 pCt.
Sauerstoffaufnahme	8.67	8.68 »

Wenn solchergestalt festgestellt worden war, dass bei der Reduction von Titansäure durch Magnesium eine niedere Oxydationsstufe des Titans neben titansaurem Magnesium entsteht, so lässt sich doch nicht mit Bestimmtheit behaupten, dass die obengenannten Verbindungen unter allen Umständen entstehen müssen. Im Gegentheil liessen sich durch Abminderung des Magnesiumzuschlages Producte darstellen, die mit Salmiaklösung wenig oder kein Wasserstoffgas mehr entwickelten, deren Farbe entweder tief braun (TiO) oder schwarz (Ti_3O_4) oder schwarzblau (Ti_2O_3) oder graublau (Ti_3O_5 oder Ti_7O_{12}) war, und welche ebenfalls titansaures Magnesium enthielten. Sowie der Magnesiumzuschlag das erforderliche Maximum überstieg, trat Magnesiumverdampfung und damit Bräunung der Verbrennungsröhre ein, in welcher die Erhitzung vorgenommen wurde. Das war der Fall, sobald auf 3 Moleküle TiO_2 2 Atome Mg oder mehr in Anwendung kamen. Dagegen liess sich beim Erhitzen eines Gemenges von 2 Molekülen TiO_2 und 1 Atom Mg oder weniger keine Magnesiumverdampfung wahrnehmen, und dieser Umstand spricht ebenso, wie das Ergebniss der Analyse, dafür, dass der Reductionsvorgang sich bei ausreichendem Magnesiumzusatze im Wesentlichen nach der oben angeführten Gleichung vollziehen muss. In der That erreicht bei Anwendung dieses Mischungsverhältnisses die die Reduction begleitende Glüherscheinung ihre höchste Intensität.

Versuche über die Darstellung eines Titanmonoxyds sind früher [1]) wiederholt durchgeführt worden. Zum Theil sind dieselben von zweifelhaftem Werthe, weil die Erhitzung der Titansäure mit dem Reductionsmittel, als welches theils Kohle, theils Zink verwendet wurde, nicht in stickstofffreier Atmosphäre erfolgt war. Es kann nun ergänzend hinzugefügt werden, dass Zink in nur ganz unvollkommenem Grade reducirend auf Titansäure einwirkt. Als diese in verschiedenem Verhältniss mit Zinkstaub gemischt und sodann im Wasserstoffstrom zum starken Rothglühen erhitzt wurde, trat keine sichtbare Reductionserscheinung ein und es resultirte ein schmutzig blaugraues Pulver, welches sich nach der Entfernung des Zinküberschusses durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure als im Wesentlichen aus Titansäure bestehend erwies, deren bläuliche Färbung durch einen höchst geringen Gehalt an Titanoxyd bewirkt worden war.

Es erschien ferner von Wichtigkeit, festzustellen, ob ein Titanmagnesium existirt und ob es, falls das der Fall sein sollte, mög-

[1]) Vergl. Gmelin, Handb. d. anorgan. Chemie. 5. Aufl., Bd. II, S. 416.

lich sei, wasserstoffhaltige Titanverbindungen darzustellen, wie solches beim Silicium gelungen ist.

Das Silicium liefert bekanntlich folgende Reihe von Verbindungen:

Siliciumwasserstoff	SiH_4
Siliciumameisensäureanhydrid . .	$Si_2H_2O_3$
Siliciumoxalsäure	$Si_2H_2O_4$
Geuther's Siliciumoxyd . . .	$Si_3H_2O_6$
Silicon	$Si_4H_4O_8$
Leukon	$Si_8H_{10}O_{10}$

Es muss zunächst bemerkt werden, dass die Darstellung eines Titanmagnesiums auf keine Weise hat gelingen wollen. Selbst wenn man Titansäure mit einem starken Ueberschuss an Magnesium im Wasserstoffstrom erhitzte, schritt die Reduction nur bis zur Bildung von Titanmonoxyd vor und nach Extraction des in freiem Zustande verbliebenen Magnesiums mit Salmiaklösung erhielt man das oben beschriebene Product. Auch der Versuch, durch gemeinsames Erhitzen von Magnesiumpulver und elementarem Titan, wie es durch Ueberleiten von Kaliumdampf über erhitztes Kaliumtitanfluorid und hinterheriges Auslaugen mit lauwarmem Wasser erhalten worden war, schlug fehl. Die beiden Substanzen blieben ohne alle Einwirkung aufeinander, wie sich denn überhaupt herausstellte, dass das vermeintliche Titan wahrscheinlich gar nicht das Element, sondern ein niedriges Oxyd desselben sei, wohl erst entstanden durch die Einwirkung des Wassers auf das ursprüngliche Reductionsproduct. Vielleicht hat es aus gleichem Grunde bis jetzt nicht gelingen wollen, das Titan krystallisirt zu erhalten, wenn man sein Pulver mit Zink oder Aluminium zusammenschmolz [1]).

Dagegen steht es ausser Zweifel, dass das Titan gleich dem Silicium im Stande ist, ternäre Verbindungen zu bilden, in welchen neben ihm Wasserstoff und Sauerstoff als Elementarbestandtheile auftreten. Bis jetzt ist nur eine derartige Verbindung erhalten worden, deren Darstellung in Folgendem wiedergegeben werden möge:

Ein Gemenge von 80 Gewichtstheilen (1 Mol.) Titansäureanhydrid und 96 Gewichtstheilen (4 At.) Magnesium wurde im Wasserstoffstrom erhitzt, wobei die Reduction unter wallender Bewegung und intensivem, jedoch mehr rothem als blendendem Aufglühen der Masse erfolgte. Nachdem die Erhitzung noch eine Viertelstunde lang fortgesetzt worden war, liess man das Product im Wasserstoffstrom erkalten. Dasselbe war von tiefschwarzer Farbe und nichtmetallischem Glanz und entwickelte mit verdünnten Säuren oder Salmiaklösung mit grosser Heftigkeit und unter starker Erhitzung Wasserstoff. Man

[1]) Vergl. neuerdings Polis, Chem.-Ztg. 1890, 1003.

überschichtete es in einem Gasentwickelungskolben reichlich mit Wasser, kühlte den Kolbeninhalt auf 0° ab und liess hierauf aus einem mit Hahn versehenen Trichterrohr höchst langsam, Tropfen um Tropfen, Salzsäure bis zum Vorwalten einfliessen, eine Operation, die mehrere Stunden Zeit in Anspruch nahm und während deren stetig äusserlich durch Eiswasser gekühlt wurde, so dass keine Temperaturerhöhung eintreten konnte. Das sich hierbei entwickelnde Gas wurde aufgefangen und auf seine Eigenschaften geprüft; es brannte gleich reinem Wasserstoff mit nichtleuchtender Flamme und ohne alle Rauchentwickelung, beim Einhalten von kaltem Porzellan in diese Flamme bildeten sich keine Flecken und ebensowenig gab das Gas einen Absatz, wenn man es durch eine glühende Glasröhre leitete. In Silberlösung erzeugte es eine geringfügige dunkelfarbige Ausscheidung, doch zeigten sich Niederschlag wie Flüssigkeit frei von Titan, woraus hervorgehen dürfte, dass unter den beschriebenen Verhältnissen kein gasförmiger Titanwasserstoff gebildet wird.

Nach vollendeter Operation bildete der Kolbeninhalt eine dunkelfarbige, sich langsam abklärende Flüssigkeit. Das darin suspendirte schwarze Pulver musste unter Anwendung der Wasserluftpumpe abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen werden, widrigenfalls es tintenartig durch's Filter ging. Die Entfernung der anhaftenden Salzsäure liess sich durch darauffolgendes Auswaschen mit Alkohol bewerkstelligen, worauf dieser wieder durch Aether verdrängt wurde. Man liess dann den Aether an der Luft verdunsten und trocknete schliesslich das Pulver im Vacuum über Schwefelsäure, bis sein Gewicht constant blieb.

Der so erhaltene Körper besass schwarze Farbe, wurde von Säuren wenig angegriffen und enwickelte mit concentrirter Kalilauge in der Kälte langsam, beim Erwärmen lebhaft Wasserstoff, ohne jedoch in Lösung zu gehen oder sich äusserlich zu verändern. Beim raschen Erhitzen desselben in einem Platintiegel trat eine nichtleuchtende Gasflamme auf und im gleichen Augenblick erfolgte lebhaftes Verglimmen zu Titansäureanhydrid. Man musste hieraus schliessen, dass die Substanz Wasserstoff enthalte und denselben in höherer Temperatur abgebe. Um sich hiervon zu überzeugen, wurde eine angemessene Quantität des Pulvers in einem einseitig geschlossenen Glasröhrchen abgewogen, das Röhrchen mit Kohlensäuregas gefüllt und in dichte Verbindung mit einer Gasbürette gebracht, worauf man seinen Inhalt längere Zeit zum Rothglühen erhitzte. Hierbei lieferte 1 g Substanz 36.63 ccm (corr.) eines Gases, welches mit farbloser, nichtleuchtender Flamme verbrannte und sich als reiner Wasserstoff erwies. Im Uebrigen trat keine Veränderung ein; das Pulver behielt seine schwarze Farbe, entzündete sich nicht, wenn man es im erkalteten Zustande an die Luft brachte, verglimmte aber beim Erhitzen zu Titansäure, ohne

dass jedoch dabei das Entweichen von brennbarem Gase noch bemerkbar geworden wäre.

Zum Zweck der Analyse erhitzte man eine gewogene Menge der Substanz bei vorgelegtem Kupferoxyd in einem Porzellanschiffchen im trockenen Sauerstoffstrom, ermittelte die eintretende Sauerstoffaufnahme und bestimmte das gebildete Wasser durch Auffangung in einem gewogenen Chlorcalciumrohre. Der Schiffcheninhalt wurde sodann mit saurem schwefelsaurem Kalium andauernd geschmolzen, die Schmelze in kaltem Wasser gelöst, die Titansäure durch Fällung mit Ammoniak entfernt und das Magnesium als Ammonium-Magnesiumphosphat zur Abscheidung gebracht. Bei der Vornahme der Verbrennung zeigte sich das Entweichen des Wasserstoffes in sehr deutlicher Weise. Als das vorgelegte Kupferoxyd sich im vollen Glühen befand, begann man unter stetem Zuleiten von Sauerstoff den Schiffcheninhalt ganz gelinde zu erhitzen; sofort lief eine blasse Flamme längs des Schiffcheninhalts hin, während sich gleichzeitig ein Wasserbeschlag bildete und nun erst das Verglimmen des Pulvers eintrat, welches man zweckmässig durch gesteigerte äussere Erhitzung unterstützte.

So lieferten 0.9629 g Substanz bei der Verbrennung in Sauerstoff 0.0303 g Wasser und nahmen 0.0886 g Sauerstoff auf. Erhalten wurden 1.0549 g magnesiahaltige TiO_2 und daraus wieder 0.2189 g $Mg_2P_2O_7$.

Nimmt man, wie oben, an, dass das gefundene Magnesium in Gestalt von titansaurem Magnesium, $MgTiO_3$, zugegen sei, so berechnet sich das Ergebniss der Analyse, wie folgt:

Ti	50.84	pCt.
H	0.35	»
O	24.39	»
$MgTiO_3$	24.42	»
	100.00	

Das führt nach Abzug des titansaurem Magnesiums auf die Formel Ti_3HO_4, welche verlangt:

	Berechnet		Gefunden
3 Ti	144.00	68.95	67.27 pCt.
H	1.00	0.48	0.46 »
4 O	63.84	30.57	32.27 »
	208.84	100.00	100.00

Wie erwähnt erfolgt der Zerfall der Verbindung schon beim gelinden Erhitzen anscheinend nach dem Vorgange:

$$Ti_3HO_4 = Ti_3O_4 + H,$$

wenigstens liess sich bei der Erhitzung die Bildung von Wasser nicht beobachten. Es musste somit 1 g der rein gedachten Substanz 53.63 ccm Wasserstoff, 1 g der durch 24.42 pCt. $MgTiO_3$ verun-

reinigten aber 40.46 ccm Wasserstoff entwickeln, während, was wenigstens annähernd zutrifft, in Wirklichkeit 36.63 ccm erhalten wurden.

Die Constitution der vorstehend beschriebenen Verbindung zeigt keine Analogie mit derjenigen einer der bekannten Silicium- oder Kohlenstoffverbindungen und deshalb schon erscheint die Wiederholung ihrer Darstellung und Untersuchung nothwendig. Sicherlich aber darf es als eine nicht unwichtige Wahrnehmung gelten, dass das Titan überhaupt im Stande ist, eine den sogenannten Siliciumoxyden ähnliche Verbindung zu bilden, denn es wird dadurch in seiner Stellung dem Kohlenstoff und dem Silicium in der vermutheten Weise nahe gerückt.

4. Zirkonium.

Dass Zirkonsäureanhydrid beim Erhitzen mit Magnesium Reduction erleidet, ist bereits von Phipson[1]) festgestellt worden, doch ist Nichts darüber bekannt, ob sich dieselbe glatt nach dem Vorgange

$$ZrO_2 + 2Mg = Zr + 2MgO$$

vollzieht, oder ob sie von der Bildung von Nebenproducten, wie z. B. zirkonsaurem Magnesium oder Zirkoniummagnesium, begleitet ist. Deshalb wurde zunächst ein inniges Gemenge von 122 Gew.-Theilen (1 Mol.) Zirkonsäureanhydrid mit 48 Gew.-Theilen (2 At.) Magnesium der Erhitzung im Wasserstoffstrom unterworfen. Die Einwirkung begann erst, als Rothglühhitze erreicht war und das Magnesium zu verdampfen anfing; sie verlief ganz ruhig, ohne Feuererscheinung, und verrieth sich nur durch den Eintritt einer Dunklerfärbung des Gemisches, welche langsam in dem Maasse fortschritt, als dieses die erforderliche Temperatur annahm. Das im Wasserstoffstrom erkaltete Glühproduct besass schwarze Farbe; um möglichster Reduction sicher zu sein, wurde es fein zerrieben und nochmals einige Zeit im Wasserstoffstrom geglüht, worauf es ein völlig homogenes tiefschwarzes Pulver darstellte. Dasselbe entwickelte mit Salmiaklösung und mit verdünnten Säuren lebhaft Wasserstoffgas von sehr unangenehmem Geruch, erlitt aber dabei keinen merkbaren Angriff, wenigstens veränderte es weder die Farbe, noch ging Zirkonium in Lösung. Um es von dem offenbar vorhandenen überschüssigen Magnesium zu befreien, wurde es mehrere Stunden lang mit gesättigter Salmiaklösung gelinde erwärmt und sodann unter Zuhülfenahme der Luftpumpe erst mit Wasser, dann mit Alkohol, zuletzt mit Aether ausgewaschen, worauf man es nach oberflächlichem Abtrocknen im Wasserstoffstrom auf 120° erhitzte. Trocknung an der Luft erwies sich als unmöglich, weil sich das Pulver beim gelinden Erhitzen im Luftbade entzündete und rasch zu Zirkoniumdioxyd verglimmte.

---

[1]) Phipson, Compt. rend. 61. 745.

Die so erhaltene Substanz war schwarz, abfärbend und leicht entzündlich, nahm aber bei der Verbrennung nur um 13.25 pCt. an Gewicht zu, was darauf hindeutete, dass das Zirkonium in Gestalt von Monoxyd (berechnete Zunahme 15.00 pCt.) und nicht im elementaren Zustande (berechnete Zunahme 35.20 pCt.) darin enthalten sein konnte. Es ergab sich aber ferner, dass dem Verglimmen der Substanz das deutliche Auftreten einer Wasserstoffflamme voranging, dass man es also auch hier, ähnlich wie bei Silicium und Titan, mit einer wasserstoffhaltigen Verbindung zu thun habe. Die Bildung einer solchen setzt aber das Vorhandensein von nascirendem Wasserstoff, also von freiem Magnesium oder Zirkoniummagnesium im ursprünglichen Glühproducte voraus und deshalb wurde die Reduction der Zirkonsäure unter geflissentlicher Anwendung eines Magnesiumüberschusses wiederholt, im Uebrigen aber unter Anlehnung an die von Geuther angegebene Darstellungsweise des Siliciumoxyds wie folgt verfahren:

Ein sehr fein zerriebenes, inniges Gemisch von 122 Gewichtstheilen (1 Mol.) Zirkoniumdioxyd und 96 Gewichtstheile (4 At.) Magnesium wurde in eine Röhre aus strengflüssigem Kaliglas gebracht und darin unter Ueberleiten von Wasserstoff eine halbe Stunde lang zum vollen Rothglühen erhitzt. Das so erhaltene, im Wasserstoffstrom erkaltete schwarze Pulver vertheilte man in Wasser von 0° und liess sodann unter steter äusserlicher Abkühlung mit Eis aus einem Tropftrichter sehr langsam Chlorwasserstoffsäure bis zum schliesslichen Vorwalten einfliessen. Das Gas, welches sich hierbei entwickelte, bestand der Hauptsache nach aus Wasserstoff; es brannte mit farbloser, nicht leuchtender, rauchfreier Flamme, die auf kaltem Porzellan keine Flecken erzeugte, wie sich auch beim Passiren des Gases durch eine glühende Röhre keine Ausscheidung wahrnehmen liess. Doch war der Geruch des Gases auffallend unangenehm und in Silberlösung erzeugte dasselbe einen theils dunkelfarbigen, theils graugelben Niederschlag, der mit der Bildung einer spiegelnden Ablagerung auf der Oberfläche des Glasgefässes verbunden war. Dieser Niederschlag löste sich in Salpetersäure unter Stickoxydentwickelung und Rücklassung einer sehr geringen Menge eines lebhaft gelb gefärbten Pulvers, dessen chemische Natur noch nicht festgestellt werden konnte. In der Lösung des Niederschlages konnte Zirkonium zwar nicht nachgewiesen werden, aber das ganze Verhalten des Gases und namentlich sein auffallender Geruch machen es wahrscheinlich, dass demselben ein gasförmiger Zirkoniumwasserstoff in geringer Menge anhaftete.

Bei der beschriebenen Behandlung des Reductionsproductes mit Chlorwasserstoffsäure ging nur Magnesium in Lösung und alles Zirkonium blieb im Rückstande. Dieser Rückstand zeigte sehr feine Vertheilung, setzte sich deshalb ziemlich langsam aus der Flüssigkeit

ab und musste unter Anwendung der Luftpumpe abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen werden, weil er mit blossem Wasser trübe durch's Filter ging. Die anhaftende Salzsäure konnte man hierauf durch Alkohol und diesen wieder durch Aether verdrängen, worauf das Pulver nach Verdunstung des Aethers an der freien Luft im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet wurde.

Der so erhaltene Körper war von schwarzer Farbe und wurde von Säuren selbst in der Wärme so gut wie nicht angegriffen, dagegen entwickelte er mit Kalilauge langsam, beim Erwärmen lebhaft, Wasserstoff, ohne dass sich jedoch sein Aeusseres geändert hätte oder Zirkonium in Lösung gegangen wäre. Beim gelinden Erhitzen des Pulvers an der Luft trat Entzündung und Verglimmen zu weissem Zirkoniumdioxyd ein, doch ging unter schwachem Geräusch dem Verglimmen das Auftreten einer nichtleuchtenden Wasserstoffflamme voraus, die sich rasch über die ganze Oberfläche der Substanz ausbreitete und ebenso rasch wieder verschwand, nachdem sich letztere daran entzündet hatte. Besonders schön war die Erscheinung zu sehen, wenn man etwa 1 g des Pulvers in einem Porzellanschiffchen im Sauerstoffstrom derart erhitzte, dass zunächst nur die strahlende Wärme vom Schiffchenende aus darauf einwirken konnte. Es erhob sich dann plötzlich unter kurzem Schlage aus dem Schiffchen eine ausgedehnte, nicht leuchtende, aber deutlich grün gefärbte Flamme, die mit so grosser Heftigkeit abbrannte, dass der Sauerstoffstrom einen Augenblick ins Stocken kam. Aber kaum entstanden, war sie auch schon wieder verschwunden und nun erst begann das eigentliche flammenlose Verglimmen der Substanz zu weisser Zirkonerde.

Es lag hier sichtlich eine wasserstoffhaltige Verbindung des Zirkoniums vor, die dem beschriebenen Verhalten nach zu urtheilen, schon bei gelinder Erhitzung unter Wasserstoffabspaltung zerfällt. Das zeigte sich auch, als man die Substanz in ein einseitig zugeschmolzenes Glasröhrchen brachte, dieses sodann mit Kohlensäuregas füllte, mit einer Gasbürette in luftdichte Verbindung setzte und nun den Rohrinhalt allmählich zum Glühen erhitzte. Es entwich dann Wasserstoff, den man in der Bürette zur Absperrung und hinterher zur Entzündung bringen konnte, wobei er mit grüner Flamme verbrannte. Auch machte sich beim Erhitzen ein schwacher Thaubeschlag bemerkbar, doch konnte dieser nicht wohl von hygroskopischem Wasser herrühren, weil das Pulver bei 110° im Wasserstoffstrom so gut wie keine Gewichtsabnahme erfuhr. Die Wasserbildung scheint demnach mit der Zersetzung der Verbindung beim Glühen im Zusammenhange zu stehen. Nach erfolgter Erhitzung unter Luftabschluss war das wieder erkaltete Pulver so entzündlich geworden, dass es beim Ausschütten an der Luft einen glänzenden Funkenregen bildete.

Die Analyse der Substanz erfolgte durch Verbrennung derselben im Sauerstoffstrom bei vorgelegtem Kupferoxyd und Aufsaugung des gebildeten Wassers im gewogenen Chlorcalciumrohr. Nach erfolgter Verbrennung ermittelte man die Gewichtszunahme des Schiffchens und berechnete aus derselben unter Abzug des entwichenen Wasserstoffes die Menge des aufgenommenen Sauerstoffes, worauf das Zirkoniumdioxyd mit saurem schwefelsaurem Kalium geschmolzen, das Zirkonium aus der wässrigen Lösung der Schmelze durch Ammoniak abgeschieden und im Filtrat das vorhandene Magnesium bestimmt wurde.

1.2866 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.0960 g Wasser und nahmen 0.1287 g Sauerstoff auf. Erhalten wurden 1.4260 g magnesiumhaltiges Zirkoniumdioxyd, welches 0.0092 g $Mg_2P_2O_7$ gab.

Unter der Annahme, dass das gefundene Magnesium als zirkonsaures Magnesium, $MgZrO_3$, vorhanden sei, berechnet sich das Ergebniss der Analyse, wie folgt:

Zr	79.93
H	0.83
O	18.21
$MgZrO_3$	1.03
	100.00

Dies führt nach Abzug des zirkonsauren Magnesiums auf die Formel $Zr_3H_3O_4$, welche erfordert:

		Berechnet	Gefunden
3Zr	271.20	80.23	80.76
3H	3.00	0.89	0.84
4O	63.84	18.88	18.40
	338.04	100.00	100.00

Um Klarheit über die Art der Zersetzung zu erlangen, welche die Substanz in höherer Temperatur erfährt, wurde eine gewogene Menge derselben in oben beschriebener Weise unter Luftabschluss erhitzt und das entweichende Wasserstoffgas gemessen. Hierbei lieferte 1 g 27.19 ccm (corr.) Wasserstoff. Vielleicht erfolgt der Zerfall nach der Gleichung:

$$Zr_3H_3O_4 = 3ZrO + H_2O + H,$$

in welchem Falle 1 g der rein gedachten Verbindung 33.03 ccm Wasserstoff hätte liefern müssen. Doch möge das nur als Vermuthung ausgesprochen werden, wie denn überhaupt die vorbeschriebenen Versuche als Orientirungsversuche gelten sollen und unbedingt der Wiederholung bedürfen. Ein weiteres Eingehen auf die gemachten Wahrnehmungen würde mich zu weit vom nächsten Ziele abgelenkt haben und nothgedrungen musste ich mich mit dem Nachweis begnügen,

dass Zirkonium wie Titan im Stande sind, den Silicium oxyden ähnliche wasserstoffhaltige Verbindungen zu bilden.

Es blieb nun noch übrig, festzustellen, ob sich Zirkonsäureanhydrid unter Erhitzung mit Magnesium im Zirkoniummonoxyd, ZrO, überführen lasse nach dem Vorgange:

$$ZrO_2 + Mg = ZrO + MgO.$$

Als ein Gemenge von 122 Gewichtstheilen (1 Mol.) Zirkonsäureanhydrid und 24 Gewichtstheilen (1 At.) Magnesium im Wasserstoffstrom erhitzt wurde, erfolgte unter wallender Bewegung ein deutlich rothes Erglühen und gleichzeitig gelangte etwas Magnesium zur Verdampfung. Die Reaction war ungleich lebhafter, als die bei Anwendung von 2 Atomen Magnesium beobachtete, was dafür spricht, dass grössere Mengen Magnesium einfach verdünnend wirken, nicht aber zur Bildung von Zirkoniummagnesium Anlass geben. Das erhaltene schwarze Pulver musste nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom noch mit Kohlensäuregas behandelt werden, weil es sich anderenfalls leicht an der Luft entzündete. Es entwickelte mit Salmiaklösung sehr wenig unangenehm riechendes Wasserstoffgas und wurde weder in der Kälte noch bei stundenlangem Erwärmen mit Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser wesentlich angegriffen. Hatte man es durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure von seinem Magnesiagehalte befreit, so liess es sich unter Anwendung der Luftpumpe mit salzsäurehaltigem Wasser, auswaschen, worauf man dieses durch Alkohol, letzteren aber durch Aether verdrängen konnte. Das im Vacuum getrocknete Pulver war tiefschwarz, entzündete sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, verglimmte aber beim Erhitzen zu Zirkoniumdioxyd, ohne dass sich dabei die Bildung einer Wasserstoffflamme gezeigt hätte. Als salzfähige Base dürfte das Zirkoniummonoxyd, seinem Verhalten gegen Säuren nach zu schliessen, nicht zu betrachten sein.

Freiberg (Sachsen), den 8. August 1890.

Laboratorium der Kgl. Bergakademie.

424. Wilhelm Koenigs: Ueber die Bildung von Lepidinderivaten aus Chinen und Cinchen.

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

(Eingegangen am 14. August.)

Nachdem Hr. W. J. Comstock und ich das Chinin und Conchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ auf Chinen $C_{20}H_{22}N_2O$, das Cinchonin und Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$ auf Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$ zurückgeführt hatten, musste es wünschenswerth erscheinen, Chinen und Cinchen in einander umzuwandeln. Leider hatte ich mich bei diesen Versuchen nicht mehr wie früher der trefflichen und fördernden Mitarbeit meines Freundes Comstock zu erfreuen, da derselbe seit einigen Jahren nach Amerika zurückgekehrt ist und mir die Fortsetzung der so lange gemeinsam geführten Untersuchung über China-Alkaloïde wieder überlassen hat.

Ich fand nun, dass Chinen — ebenso wie Chinin — bei vierzehntägigem Stehen mit stärkster Bromwasserstoffsäure unter Loslösung von 1 Mol. Brommethyl in ein alkalilösliches Additionsproduct übergeht, das »Hydrobromoxycinchen«, $C_{19}H_{21}BrN_2O$. Dasselbe spaltet ebenso wie die früher von mir studirten halogenhaltigen Additionsproducte der China-Basen beim Kochen mit alkoholischem Kali Bromwasserstoff wieder ab. Das so entstehende »Oxycinchen«, $C_{19}H_{20}N_2O$, gab nun beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak und Salmiak nicht das erwartete Amidocinchen, sondern *p*-Amidolepidin, $C_9H_5N\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases}$. In Verfolg dieser auffälligen Spaltung beobachtete ich dann ferner die Bildung von *p*-Methoxy-Lepidin, als ich Chinen mit etwas Essigsäure und Wasser auf 200° oder als ich das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz des Chinens mit Wasser auf 200° erhitzte. Gleichzeitig entsteht ein leicht lösliches, bisher nicht krystallisirtes, zweites Spaltungsproduct, dessen Untersuchung noch aussteht. Das Chinin erleidet unter denselben Bedingungen keine derartige Zersetzung. Das Cinchen spaltet beim Erhitzen mit wenig Essigsäure und Wasser auf 200° reichlich Lepidin ab.

Hydrobromoxycinchen, $C_{19}H_{21}BrN_2O$.

50 g krystallisirtes Chinen wurden in 300 ccm Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) gelöst, die Lösung mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure bei —17° gesättigt und dann vierzehn Tage bei gewöhnlicher Temperatur in gut schliessender Stöpselflasche stehen ge-

lassen. Da eine Probe sich alsdann klar in überschüssiger, verdünnter Natronlauge löste, so wurde die saure Lösung mit dem gleichen Volum Wasser versetzt. Nach einiger Zeit krystallisirt das saure bromwasserstoffsaure Salz des Hydrobromoxycinchens aus. Dasselbe wurde abgesaugt und nochmals aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Bromwasserstoffsäure umkrystallisirt. War die Lösung concentrirt, so erstarrte dieselbe beim Erkalten zu einem Brei schwefelgelber Kryställchen. Das bei 100° getrocknete Salz schmolz unter Zersetzung zwischen 160—170°. Da dasselbe etwa 2 pCt. Brom weniger enthielt, als der Formel $C_{19}H_{21}BrN_2O, 2HBr$ entspricht, so wurde die Base durch kohlensaures Ammoniak in Freiheit gesetzt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Die bei 100° getrocknete Base wurde analysirt.

0.2290 g Substanz gaben 0.5141 g Kohlensäure und 0.1194 g Wasser.
0.279 g Substanz beim Glühen mit Kalk 0.1415 g Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{21}BrN_2O$
C	61.22	61.12 pCt.
H	5.79	5.63 »
Br	21.59	21.45 »

Das Hydrobromoxycinchen löst sich ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Aether, leichter in Chloroform und ist auch in Benzol und in Essigäther löslich. Es schmilzt unscharf zwischen 180—190°. Das schwefelsaure Salz krystallisirt in gelben, feinen, concentrisch gruppirten Nädelchen.

Oxycinchen, $C_{19}H_{20}N_2O$.

Dasselbe wird dargestellt durch 3- bis 4stündiges Kochen von Hydrobromoxycinchen mit dem gleichen Gewicht Kali und etwa vier Theilen Alkohol. Es wird durch das saure weinsaure Salz gereinigt, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und ähnlich krystallisirt wie das entsprechende Chinensalz. Das Oxycinchen ist eine etwas gelblich gefärbte, amorphe, feste Verbindung, welche unscharf zwischen 100—110° schmilzt. Es löst sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton, ferner wird es von Aether, Benzol, Chloroform aufgenommen; in Ligroïn und in heissem Wasser ist es nur wenig löslich. Es konnte bisher aus keinem der genannten Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden. Die Salze des Oxycinchens sind meistens leicht löslich; das salzsaure Salz krystallisirt aus absolutem Alkohol. Das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz ist leicht in Wasser löslich; man erhält dasselbe als gelbes, krystallinisches Pulver, wenn man die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung des Oxycinchens mit alkoholischer Chlorzinklösung versetzt und allmälig Aether hinzufügt. Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure (1 Vol. concentrirter Salzsäure und 20 Vol. Wasser)

in gelben, schwerlöslichen Blättchen aus. Dasselbe gab, bei 120° getrocknet, folgende Zahlen:

0.2112 g Substanz lieferten 0.2502 g Kohlensäure und 0.0641 g Wasser.
0.1970 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0544 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{20}N_2O, H_2PtCl_6$
C	32.31	32.49 pCt.
H	3.37	3.14 »
Pt	27.61	27.75 »

Ebenso wie das Chinen giebt auch das Oxycinchen bei längerem Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.49) Apochinen $C_{19}H_{19}NO_2$ unter Abspaltung von einem Molekül Ammoniak und Aufnahme von 1 Molekül Wasser. Eine völlig verschiedene Spaltung erleidet das Oxycinchen beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak, dabei bildet sich das bisher unbekannte

p-Amidolepidin, $C_9H_5N\begin{matrix}NH_2\\CH_3\end{matrix}$.

Nach der Vorschrift von Merz und Müller (diese Berichte XIX, 2902) wurde zunächst Chlorzinkammoniak dargestellt und 20 g desselben mit 20 g Salmiak und 10 g Oxycinchen in vier Röhren eingeschmolzen und etwa 16 Stunden lang auf 200—210° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser und verdünnter Natronlauge ausgezogen, von ungelöst bleibenden, dunklen Flocken heiss abfiltrirt und das erkaltete alkalische Filtrat acht bis zehnmal mit Aether ausgeschüttelt. Die Base, die nach dem Verdunsten der intensiv blau fluorescirenden, ätherischen Lösung zurückbleibt, wurde durch das leicht krystallisirende, in der Kälte schwer lösliche, hellgelb gefärbte, saure weinsaure Salz gereinigt, durch Soda in Freiheit gesetzt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so das *p*-Amidolepidin in farblosen, schönen Nadeln vom Schmp. 168—170°. Die bei 100° getrocknete Base wurde analysirt.

0.1973 g Substanz gaben 0.5523 g Kohlensäure und 0.1151 g Wasser.
0.1627 g Substanz gaben 26.7 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 717 mm Barom.

	Gefunden	Berechnet für Amidocinchen, $C_{19}H_{21}N_3$;	Amidolepidin, $C_{10}H_{10}N_2$
C	76.34	78.35	75.95 pCt.
H	6.42	7.22	6.33 »
N	17.94	14.43	17.72 »
		100.00	100.00 pCt.

Das Amidolepidin löst sich leicht in Alkohol und in Chloroform, etwas schwerer in Aether und in heissem Wasser. Es löst sich bei

allmählichem Zusatz von verdünnten Mineralsäuren mit gelber Farbe, welche bei Zusatz von überschüssiger Säure verschwindet; die Lösungen zeigen grünliche Fluorescenz.

13 g Oxycinchen lieferten etwa 1 g reines Amidolepidin; ausser demselben liess sich nichts Krystallisirendes isoliren.

Da es mir wünschenswerth erschien, das aus dem Oxycinchen erhaltene Amidoproduct noch sicherer als einfaches Lepidinderivat zu charakterisiren, so versuchte ich dasselbe in Lepidin überzuführen nach der Methode[1]), welche P. Friedländer (diese Berichte XXII, 587) für die Ersetzung aromatischer Amidogruppen durch Wasserstoff vorgeschlagen hat.

0.5 g Amidolepidin wurden in 3 ccm concentrirter Salzsäure und 12 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 3.5 ccm einer 10 proc. Natriumnitritlösung versetzt, diese Mischung in eiskalte, verdünnte Natronlauge eingetragen und dann eine alkalische Lösung von 1 g Zinnsalz hinzugefügt. Dabei findet Stickstoffentwicklung statt, es scheidet sich viel eines rothbraunen, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen, in Aether unlöslichen Körpers ab und daneben bildet sich eine nach Chinolin riechende, ölige Base, welche mit Wasserdampf überdestillirt und mit Salzsäure eingedampft etwa 0.1 g weisses, salzsaures Salz hinterliess. Diese flüchtige Base erstarrt mit mässig concentrirter Weinsäurelösung zu einem Krystallbrei. Auch das Pikrat und die salzsaure Platindoppelverbindung stimmen in Löslichkeit und Schmelzpunkt überein mit den entsprechenden Salzen des Lepidins.

p-Methoxy-Lepidin aus Chinen.

Nach vielfachen unbefriedigenden Versuchen in glatterer Weise aus Chinin, Chinen, Oxycinchen, Hydrobromoxycinchen einfache Lepidinderivate abzuspalten, gelang es mir, aus dem Chinen bessere

[1]) In Gemeinschaft mit Hrn. R. W. Carl habe ich einige Versuche über die Wirkung alkalischer Reductionsmittel auf alkalische Diazobenzollösung angestellt. Wir erhielten nach Friedländer's Verfahren 50—60 pCt. der theoretischen Menge Benzol, daneben beobachteten wir aber noch die Bildung von ca. 10 pCt. Azobenzol. Beim Vermischen kalter, alkalischer Lösungen von Diazobenzolchlorid und arseniger Säure tritt kirschrothe, später rothgelbe Färbung und Gasentwicklung ein. Beim Erwärmen erhielten wir dann aus 10 g Anilin etwa 3 g Benzol, ferner beträchtliche Mengen von Azo-, Hydrazobenzol und von Anilin. Als wir eine mit überschüssigem Natron versetzte Lösung von Diazobenzolchlorid (1 Mol.) mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium ($Na_2S_2O_3$) (2 Mol.) versetzten, war in der Kälte keine nennenswerthe Gasentwicklung zu bemerken, dieselbe trat erst beim Erwärmen ein und es bildeten sich dann in reichlicher Menge Phenylsulfid neben etwas Azobenzol (vgl. auch Leuckart, Journ. für prakt. Chem. 41, 183).

Ausbeuten von bisher unbekanntem *p*-Methoxylepidin zu erzielen und zwar zunächst aus dem schon früher[1]) beschriebenen salzsauren Chlorzinkdoppelsalz des Chinens.

Je 3 g des Salzes wurden mit 4 ccm Wasser im schwer schmelzbaren Rohr 10—11 Stunden auf 190—200° erhitzt. Die erkalteten Röhren öffneten sich ohne Druck und enthielten dunkles Harz. Der Inhalt wurde in heissem Wasser gelöst, mit Barythydrat übersättigt und anhaltend im Wasserdampfstrom destillirt, bis eine Probe des Destillats mit starker Kalilauge kaum mehr eine Trübung gab. Das Destillat reagirte schwach alkalisch und zeigte intensive, blaue Fluorescenz. Es wurde mit starker Kalilauge versetzt und 3—4 Mal mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren des Aethers wurde die zurückbleibende anfangs ölige, aber bald krystallinisch werdende Base in überschüssiger, heisser Weinsäure-Lösung aufgenommen; beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem farblosen Krystallbrei. Die aus dem weinsauren Salz durch Natronlauge in Freiheit gesetzte und mit Aether extrahirte Base wurde zu weiterer Reinigung in absolutem Alkohol gelöst und mit einer erkalteten Mischung von 1 Gewichtstheil reiner Schwefelsäure und 10 Gewichtstheilen Alkohol versetzt. Bei einem Ueberschuss von Schwefelsäure scheidet sich sehr rasch das gut krystallisirte, saure Sulfat ab, während das entsprechende Salz des Chinens unter denselben Bedingungen gelöst bleibt. Das Sulfat wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen, durch Alkali zerlegt und die durch Aether extrahirte Base aus verdünntem heissem Weingeist krystallisirt. Man erhält so feine farblose Nädelchen, die Krystallwasser enthalten und unscharf bei 50—52° schmelzen.

0.5329 g lufttrockene Substanz verlor im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet 0.0477 g Wasser entsprechend 8.95 pCt.

0.1420 g Substanz, zuerst im Vacuum und schliesslich kurze Zeit bei 100° getrocknet, gab 0.3971 g Kohlensäure und 0.0863 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}NO$
C	76.26	76.30 pCt.
H	6.75	6.36 »

Das *p*-Methoxylepidin krystallisirt mit einem Molekül Wasser, welches bei längerem Liegen im Vacuum entweicht (berechnet 9.42, gefunden 8.95 pCt.). Es lässt sich auch aus heissem Wasser umkrystallisiren.

Das *p*-Methoxylepidin giebt ebenso wie das von Skraup synthetisch dargestellte niedere Homologe, das sogenannte *p*-Chinanisol, in ausserordentlicher Verdünnung noch die Chinin-Reaction mit Chlorwasser und Ammoniak, nur ist die Färbung etwas mehr bläulich grün

[1]) Comstock und Königs, diese Berichte XVIII, 1225.

und es scheidet sich aus nicht allzu verdünnten Lösungen ein an Berlinerblau erinnernder Niederschlag aus. Auch die Fluorescenzerscheinungen zeigt das *p*-Methoxylepidin ebenso wie Chinin.

Ausser dem schon erwähnten sauren weinsauren und schwefelsauren Salz krystallisiren gut aus ihrer Lösung in heisser, verdünnter Salzsäure das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz in farblosen Nädelchen, die gegen 245° unter Zersetzung schmelzen, und das Platindoppelsalz. Das letztere stellt ein orangegelbes, krystallinisches Pulver dar, welches sich auch in heissem Wasser nur schwer löst und bei 236 bis 237° unter Zersetzung schmilzt.

0.1689 g bei 130—140° getrocknetes Platinsalz hinterliess 0.0437 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$
Pt	25.87	25.72 pCt.

Aus 16 g salzsaurem Chinen-Chlorzink ($C_{20}H_{22}N_2O$, $2HCl$, $ZnCl_2 + 2H_2O$) erhielt ich 0.9 g reines Methoxylepidin, was einer Ausbeute von etwa 16.5 pCt. der theoretisch möglichen Menge entspricht. Ausserdem liessen sich aus dem Reactionsproduct etwa 0.25 g einer in Natronlauge löslichen, krystallisirten Base gewinnen, welche mit dem später zu beschreibenden *p*-Oxylepidin identisch zu sein schien. Dieselbe liess sich aus dem Rückstand gewinnen, der bei Destillation des mit Barytwasser übersättigten Röhreninhalts im Dampfstrom zurückgeblieben war. Durch Einleiten von Kohlensäure und wiederholtes Ausschütteln der von kohlensaurem Baryt, Zinkoxyd etc. heiss filtrirten Flüssigkeit mit Aether, ging die Base in Lösung, welche durch Lösen in Natronlauge, Fällen mit Kohlensäure, Ueberführung in das gut krystallisirte, saure weinsaure Salz gereinigt, aus Alkohol farblos krystallisirte und unter allmählicher Bräunung bei 212—220° schmolz.

Die vom kohlensauren Baryt abfiltrirte und mit Aether extrahirte wässerige Lösung enthielt noch ziemlich viel organische Substanz, wahrscheinlich das zweite neben Methoxylepidin entstehende Spaltungsproduct des Chinens. Durch Eindampfen und Ausziehen mit kaltem Alkohol wurde eine nahezu aschenfreie Lösung erhalten, welche stark chlorhaltig war, sich in Wasser sowohl wie in Alkohol leicht, in Aether nicht löste und deren genauere Untersuchung noch aussteht.

Eine bessere Ausbeute an Methoxylepidin, etwa 25 pCt. der theoretischen Menge erhielt ich durch achtstündiges Erhitzen von Chinen mit Wasser und wenig Essigsäure im geschlossenen Rohr auf 190 bis 200°. 1 g Chinen ($C_{20}H_{22}N_2O + 2H_2O$) lieferte 0.2 g krystallisirtes, saures schwefelsaures Methoxylepidin.

p-Methoxylepidin aus Chinin.

Da das Cinchonin bei Destillation mit concentrirten Alkalien bekanntlich ausser Chinolin auch Lepidin abspaltet, so liess sich er-

warten, dass auch das Chinin unter denselben Bedingungen ausser dem *p*-Methoxychinolin, welches Butlerow und Wischnegradsky bereits isolirt haben, auch das *p*-Methoxylepidin liefern würde. A. Krakau hat vor 5 Jahren (diese Berichte XVIII, 1934) eine vorläufige Mittheilung publicirt über die Einwirkung von Kali auf die China-Alkaloïde bei etwa 200° in einem Strom überhitzten Wasserdampfes; er erwähnt dabei auch, dass er so aus Chinin und Chinidin neben andern Producten eine Base erhalten habe, welche ein bei 52° schmelzendes Hydrat lieferte. Ich habe keine weiteren Angaben darüber finden können und glaubte daher selbst prüfen zu dürfen, ob die von Krakau erwähnte Base, wie es der angegebene Schmelzpunkt erwarten liess, identisch ist mit dem von mir aus Chinen erhaltenen *p*-Methoxylepidin. In der That fand ich denn auch diese Vermuthung bestätigt. Ich erhitzte 40 g Chininsulfat mit 95 g Aetzkali und 45 ccm Wasser in einer eisernen, tubulirten Retorte im Oelbad auf 210—220° und leitete überhitzten Wasserdampf durch die Retorte, solange als das Destillat mit Chlorwasser und Ammoniak noch die grüne Färbung zeigte — im Ganzen etwa 6—7 Stunden. Das übergegangene Oel wurde in Aether aufgenommen, durch nochmalige Destillation mit überhitztem Wasserdampf aus einem auf 120—130° erhitzten Oelbade gereinigt und das mittelst Aether extrahirte und durch festes Kali getrocknete Basengemenge — 14 g aus 90 g Chininsulfat, mit einer erkalteten Mischung von 200 ccm absoluten Alkohols und 10 g concentrirter Schwefelsäure versetzt. Das alsbald ausgeschiedene, krystallisirte, farblose Sulfat wurde auf dem Filter abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und durch Alkali zerlegt. Da das so erhaltene Basengemenge nichts Krystallisirtes abscheiden wollte, so wurde dasselbe in Aether aufgenommen, mit festem Kali getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene, weisse Krystallmasse wurde noch zwei Mal aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt und gab dann bei Zersetzung mit Alkali eine zunächst ölige, aber sehr bald krysallisirende Base. Dieselbe wurde zuerst aus heissem Wasser und dann aus stark verdünntem Weingeist umkrystallisirt. In Aussehen, Schmelzpunkt (50—51° unter vorherigem Sintern) und Verhalten gegen Chlorwasser und Ammoniak zeigte die aus Chinin erhaltene Base völlige Uebereinstimmung mit dem aus Chinen dargestellten Methoxylepidin. Die lufttrockene Base enthält ebenfalls ein Molekül Krystallwasser.

0.2025 g Substanz verlor 0.0198 g beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure (gefunden 9.77 pCt. Wasser, berechnet für $C_{11}H_{11}NO + H_2O$ 9.42 pCt).

Das aus heisser, verdünnter Salzsäure umkrystallisirte Platinsalz dieser Base aus Chinin schmolz gleichzeitig mit dem des Methoxy-

lepidins aus Chinen bei 236—237° unter Zersetzung; beide sind schwer lösliche, orangegelbe, krystallinische Pulver und sind wasserfrei.

0.2024 g Platinsalz der Base aus Chinin hinterliess, bei 130° getrocknet, 0.0520 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$
Pt	25.69	25.72 pCt.

Aus 90 g Chininsulfat erhielt ich ca. 3 g reines Methoxylepidin. In grösserer Menge scheint also auch hier wie bei Destillation des Cinchonins mit Alkalien das niedere Homologe, die Chinolinbase, zu entstehen.

In dem Rückstande, welcher bei der Destillation des Chinins mit Kalilauge geblieben war, konnte ich nicht unbeträchtliche Mengen einer festen organischen Base nachweisen, welche ähnlich dem Oxychinolin oder Oxylepidin durch Kohlensäure aus ihrer Lösung in fixem Alkali gefällt wurde.

p-Oxylepidin, $C_9H_5N\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases}$.

Zur Darstellung desselben wurden 0.6 g reines *p*-Methoxylepidin (aus Chinin) mit 4 ccm concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) 3—4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Brei farbloser Nadeln. Eine Probe löste sich klar in überschüssiger Natronlauge. Die mit Wasser versetzte saure Lösung wurde mit überschüssiger Soda versetzt, der entstandene weisse Niederschlag abgesaugt, in Natronlauge gelöst und durch Kohlensäure gefällt. Die abfiltrirte und ausgewaschene Base wurde dann aus 50 procentigem Weingeist krystallisirt. Die so erhaltenen farblosen Nädelchen schmolzen, bei 100° getrocknet, bei 216—218° unter Braunfärbung und Zersetzung.

Zur Analyse wurde die Base bei 130° getrocknet.

0.1829 g Substanz gab 0.5054 g Kohlensäure und 0.0987 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9NO$
C	75.36	75.47 pCt.
H	5.99	5.66 »

Das *p*-Oxylepidin krystallisirt auch aus heissem Wasser, in welchem es ziemlich schwer löslich ist. Die verdünnte, wässerige Lösung zeigt keine charakteristische Färbung mit Eisenchlorid. Das saure, weinsaure Salz krystallisirt gut und ist ziemlich schwer löslich.

Geringe Mengen von Oxylepidin (0.2 g) erhielt ich aus Oxycinchen (aus 5 g) durch Erhitzen mit Chlorzinkchinolin [1]) und einigen

[1]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. 131, 112.

Tropfen Wasser auf 210—220°, sowie auch beim Erhitzen von salzsaurem Chlorzinkoxycinchen mit wenig Wasser auf 200°.

Die Bildung geringer Mengen von Oxylepidin neben Methoxylepidin aus salzsaurem Chlorzinkchinen ist schon oben erwähnt worden.

Lepidin aus Cinchen.

Ebenso wie das Chinen lässt sich auch das Cinchen spalten, wenn man 4 g desselben mit 2 ccm 50 procentiger Essigsäure und 8 ccm Wasser im geschlossenen Rohr 10 Stunden lang auf 200° erhitzt. Durch Destillation mit Wasserdampf, Ausschütteln des Destillats mit Aether und Behandlung des Aetherrückstandes mit alkoholischer Schwefelsäure wurden 0.8 g krystallisirtes Lepidinsulfat (Schmelzp. 220—222°) erhalten. Da sich ferner noch 1 g unverändertes Cinchen rein wiedergewinnen liess, so entspricht die genannte Ausbeute nahezu 31 pCt. der Theorie.

Das aus Cinchen gebildete Lepidinsulfat wurde zu weiterer Identificirung noch in das Pikrat und in das Platindoppelsalz übergeführt, welche beide in Löslichkeit und Schmelzpunkt befriedigende Uebereinstimmung mit den entsprechenden Salzen des Lepidins zeigten.

Das Platinsalz krystallisirte aus heisser verdünnter Salzsäure in langen, feinen, gelbrothen Nadeln (Schmelzpunkt ca. 233°) mit zwei Molekülen Krystallwasser. Denselben Krystallwassergehalt fanden auch Hoogewerff und van Dorp (Rec. des trav. chim. II, 7) bei einem Platinsalz, welches aus sorgfältig gereinigtem Lepidin dargestellt worden war.

0.1598 g lufttrockenes Salz verlor bei 120—130° 0.008 g und hinterliess beim Glühen 0.0427 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_9N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$
H_2O	5.01	4.92 pCt.
Pt	26.72	26.58 »

Die genauere Untersuchung des neben Lepidin aus Cinchen entstehenden Spaltungsproductes möchte ich mir vorbehalten. Es wäre daher auch voreilig, jetzt schon weitgehende Schlüsse aus dieser Abspaltung von Lepidin und Methoxylepidin aus Cinchen und Chinen ziehen zu wollen.

Indessen sei bemerkt, dass, während Chinen beim Erhitzen mit stark verdünnter Essigsäure auf 200° etwa 25 pCt. der theoretisch möglichen Menge Methoxylepidin lieferte, das Chinin unter denselben Bedingungen nur Spuren davon ergab.

Ebenso hatten sich aus einfach salzsaurem Cinchonin, nach achtstündigem Erhitzen mit Wasser auf 210—220°, ausser etwas Ammoniak, nur Spuren von Lepidin gebildet. In beiden Fällen hatten

sich nur ausserordentlich geringe Mengen mit Wasserdämpfen flüchtiger, organischer Basen gebildet.

Eine ähnliche Spaltung dagegen wie beim Cinchen und Chinen trat ein, als ich reines krystallisirtes Benzylidenlepidin

$$C_9H_6N$$
$$CH = CH - C_6H_5$$

(0.5 g) mit 1 ccm 50 procentiger Essigsäure und 3 ccm Wasser im Einschmelzrohr auf 200° erhitzte. Mit Leichtigkeit liessen sich ziemlich beträchtliche Mengen von Lepidin (durch Destillation mit Wasserdampf und Ueberführung in das saure Sulfat) sowie von Bittermandelöl (durch Geruch und Darstellung des Phenylhydrazons) nachweisen. Der grösste Theil des Benzylidenlepidins war allerdings unangegriffen, was wohl der geringen Löslichkeit dieser Base in der angewandten verdünnten Essigsäure zuzuschreiben ist.

Man könnte hiernach versucht sein anzunehmen, dass im Chinen und Cinchen, ähnlich wie im Benzylidenlepidin die beiden dem Chinolinrest zunächst befindlichen Kohlenstoffatome untereinander doppelt gebunden sind $C_9H_6N - CH = CH -$, ferner dass im Chinin und Cinchonin an diese beiden Kohlenstoffatome ein Atom Wasserstoff und ein Hydroxyl angelagert ist und dass diese beiden Pflanzenbasen aus diesem Grunde so viel schwerer gespalten werden als ihre »Anhydrobasen« Chinen und Cinchen.

Eine zweite von der oben mitgetheilten Spaltung gänzlich verschiedene Zersetzung erleiden diese Anhydrobasen bekanntlich bei längerem Kochen[1]) mit concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49), indem sie unter Lostrennung von 1 Molekül Ammoniak und Aufnahme von 1 Molekül Wasser zu etwa 40 pCt. in Apochinen und Apocinchen übergehen, während Chinin und Cinchonin unter diesen Bedingungen kein Ammoniak abspalten. In diesen beiden Fällen, beim Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure wie beim Erhitzen mit verdünnter Essigsäure beweisen also das Cinchen und das Chinen eine viel grössere Reactionsfähigkeit als wie die correspondirenden Pflanzenbasen — eine Verschiedenheit des Verhaltens, welche durch obige Annahme allein noch nicht genügend erklärt wird.

Andererseits zeichnen sich auch das Apocinchen und Apochinen vor dem Cinchen und Chinen durch sehr viel grössere Beständigkeit aus. Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak und Salmiak liefert das entmethylirte Chinen oder Oxycinchen Amidolepidin, während das Apochinen, $C_{19}H_{18}(OH)NO$, keine nachweisbaren Mengen davon bildet, sondern durch normal verlaufenden Austausch von einem Hydroxyl gegen die Amidogruppe in das später zu beschreibende Apochinenamid (Schmelzpunkt 226—228°) $C_{19}H_{18}(NH_2)NO$ übergeht.

[1]) Comstock und Königs, diese Berichte XX, 2686 Anmerk.

Das Lepidin ist bekanntlich zuerst von Greville Williams erhalten worden bei Destillation von Cinchonin mit Kali. Aus den Nebenproducten der Cinchoninsäure, des Oxydationsproductes des Cinchonins, erhielten Comstock und ich durch Behandlung mit Bromwasser etwa 5 pCt. von Tribromoxylepidin, $C_{10}H_6Br_3ON$, welches wir durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und darauf folgende Reduction mittelst Jodwasserstoff-Eisessig bei 240° in Lepidin überführen konnten.

Es bedarf wohl keiner ausführlicheren Begründung, dass das Amido-, Methoxy- und Oxylepidin, welches ich aus dem Oxycinchen, dem Chinin und Chinen erhalten habe, in der Parastellung substituirte Lepidinderivate sind, da ja das Chinin selbst nach Skraup's Versuchen als ein Derivat des *p*-Methoxylepidins betrachtet werden muss.

Bei den vorstehend mitgetheilten Versuchen hat mich Hr. Karl Bernhart mit grossem Eifer und Geschick unterstützt, wofür ich demselben herzlichen Dank sage.

München, 12. August 1890.

---

425. Albert Busch und W. Koenigs: Ueber einige Substitutionsproducte des Lepidins.

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

(Eingegangen am 14. August.)

Nachdem der Eine [1]) von uns aus dem Chinin Verbindungen erhalten hatte, welche die Zusammensetzung einfacher Substitutionsproducte des Lepidins besitzen, haben wir die Darstellung derselben aus dem Lepidin in Angriff genommen. Dieselben mussten der nämlichen Reihe angehören wie das Oxydationsproduct des Chinins, die Chininsäure, für welche Skraup [2]) die Parastellung der Methoxylgruppe nachgewiesen hat. Die meisten Chancen für die Gewinnung von Parasubstitutionsproducten des Lepidins schien nach den bei der Cinchoninsäure [3]) und dem Chinolin [4]) gemachten Erfahrungen die

---

[1]) Vergl. die vorhergehende Mittheilung.
[2]) Skraup, Wiener Monatshefte IV, 695.
[3]) Weidel, Wiener Monatshefte II, 565.
[4]) Georgievics, Wiener Monatshefte VIII, 577.

Sulfurirung bei hoher Temperatur zu bieten. In der That konnten wir so die *p*-Lepidinsulfosäure und aus dieser dann das *p*-Oxy- und das *p*-Amidolepidin erhalten, welche sich als identisch erwiesen mit den aus dem Chinin gewonnenen Verbindungen.

p-Lepidinsulfosäure, $C_9H_5N\begin{cases}SO_3H\\CH_3\end{cases}$.

2 g Lepidin werden unter Kühlen mit der achtfachen Menge reiner Schwefelsäure gemischt und dann rasch auf 300° erhitzt und eine halbe Stunde lang auf dieser Temperatur erhalten. Erhitzt man längere Zeit hindurch, so bilden sich viel humusartige Substanzen. Die dunkelbraun gefärbte Lösung wird nach dem Erkalten unter Abkühlen in das 10- bis 15fache Volum absoluten Alkohols eingegossen. Dabei scheidet sich die in Alkohol kaum lösliche Sulfosäure als dunkel gefärbtes Krystallpulver ab. Nach einiger Zeit saugt man dasselbe ab, wäscht mit absolutem Alkohol aus und krystallisirt das Product zweimal aus heissem Wasser und unter Zusatz von etwas Thierkohle. Beim Erkalten krystallisirt die Säure in langen, seideglänzenden, fast farblosen Nadeln, welche einen Stich in's Grüne besitzen; dieselben werden von kaltem Wasser schwer, von heissem leicht aufgenommen. Sie enthalten ein Molekül Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

0.1961 g lufttrockene Sulfosäure verlor bei 100° 0.0131 g Wasser, entsprechend 6.68 pCt. (berechnet 7.47 pCt.).

Zur Analyse wurde die Säure bei 100° getrocknet, wobei sie völlig farblos wird. Die Schwefelbestimmung wurde durch Schmelzen der Substanz im Silbertiegel mit 1 g Salpeter und 9 g Soda ausgeführt.

0.2700 g Substanz gaben 0.5338 g Kohlensäure und 0.1010 g Wasser.
0.2246 g Substanz gaben 0.4416 g Kohlensäure und 0.0841 g Wasser.
0.3149 g Substanz gaben 0.3295 g Baryumsulfat.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{10}H_8N(SO_3H)$
C	53.92	53.62	53.81 pCt.
H	4.15	4.16	4.04 »
S	14.37	—	14.35 »
N	—	—	6.28 »
O	—	—	21.52 »
			100.00 pCt.

Die Ausbeute an *p*-Sulfosäure beträgt etwa 40 pCt. des angewandten Lepidins, welches zum Theil unangegriffen bleibt.

Aus der Säure bereiteten wir durch Lösen in einem geringen Ueberschuss von Ammoniak und Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks im Vacuum über Schwefelsäure eine neutral reagirende Lösung des Ammonsalzes. Dieselbe wurde durch Zink- und Cadmiumvitriol, sowie durch salpetersaures Quecksilberoxydul nicht gefällt. Bleinitrat, Kupfer- und Eisenvitriol riefen erst nach längerem Stehen Niederschläge hervor, der erste ist weiss und körnig, der zweite apfelgrün, pulverig, der dritte bräunlichgelb, pulverig. Charakteristischer sind das Silber- und Quecksilberoxyd-Salz. Das letztere fällt auf Zusatz von Sublimat zur Lösung des Ammonsalzes als reichlicher krystallinischer Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst und beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Das Silbersalz scheidet sich beim Zusammenbringen von Silbernitrat und lepidinsulfosaurem Ammoniak zunächst als weisse Gallerte aus, nach kurzer Zeit geht dasselbe aber beim Schütteln in eine weisse Krystallmasse über. Das Silbersalz ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der schwach röthlich gefärbten Lösung in feinen, farblosen Nadeln aus; dieselben enthalten ein Molekül Krystallwasser, welches bei 100° noch nicht, wohl aber bei 140° entweicht, indem das Salz sich etwas röthlich färbt.

0.2230 g lufttrockenes Silbersalz erlitten durch das Trocknen bei 140° einen Verlust von 0.0119 g, entsprechend 5.34 pCt. (berechnet für 1 Molekül Wasser 5.17 pCt.).

0.2151 g bei 100° getrocknetes Salz gaben 0.0782 g Chlorsilber und 0.0083 g Silber, das Salz enthält also 31.24 pCt. Silber (berechnet für ($C_{10}H_8AgNSO_3 + H_2O$) 31.04 pCt. Silber).

0.2110 g Substanz, bei 140° getrocknet, lieferten 0.0836 g Chlorsilber und 0.0063 g Silber, enthielten demnach 32.8 pCt. Silber, während die Formel $C_{10}H_8AgNSO_3$ 32.73 pCt. Silber verlangt.

Unsere Säure ist gänzlich verschieden von der bisher bekannten Lepidinsulfosäure, welche Weidel und Hazura[1]) aus Homohydrocinchoninsäure dargestellt haben.

Da unsere Sulfosäure von schwefelsaurer Chromsäurelösung nur sehr schwer angegriffen wird, so condensirten wir dieselbe behufs Ueberführung in die entsprechende Sulfocinchoninsäure mit Benzaldehyd und unterwarfen dann die sehr leicht angreifbare Benzylidenlepidinsulfosäure der Oxydation.

---

[1]) Weidel und Hazura, Wiener Monatshefte V, 652.

Benzylidenlepidinsulfosäure, $C_9H_5N\begin{cases}SO_3H\\CH=CH-C_6H_5\end{cases}$.

3 g *p*-Lepidinsulfosäure werden mit 2 g Benzaldehyd, 3 g Chlorzink und 1 ccm Wasser in ein Rohr eingeschmolzen, aus welchem vorher die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden war, und dann 6 Stunden lang auf 170° erhitzt. Der Inhalt des erkalteten Rohrs ist gelb gefärbt und zeigt strahlige Structur. Er ist in Wasser auch beim Kochen nur sehr wenig löslich. Man löst das Reactionsproduct in einem geringen Ueberschuss stark verdünnter Sodalösung, filtrirt vom Zinkniederschlag ab und säuert das Filtrat in der Siedehitze mit sehr verdünnter Schwefelsäure an. Sofort scheidet sich die Benzylidenlepidinsulfosäure als dicker, gelber Niederschlag ab, der heiss abgesaugt, mit heissem Wasser ausgewaschen und zur Reinigung aus kochender 50procentiger Essigsäure, welche ihn leicht aufnimmt, umkrystallisirt wird.

Die Benzylidenlepidinsulfosäure enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche bei 100° noch nicht, wohl aber bei 180° entweichen, indem dabei gleichzeitig die ursprünglich schwefelgelbe Farbe in ein dunkleres Orangegelb übergeht. Möglicherweise enthält die Säure die Elemente des einen Moleküls Wasser in Anlagerung an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome, so dass ihre Constitution auszudrücken wäre durch die Formel:

$$C_9H_5N\begin{cases}SO_3H\\CH_2-CHOH.C_6H_5\end{cases}.$$

0.3728 g lufttrockene Säure, bis zu constantem Gewicht bei 180° getrocknet, verlor 0.0367 g, entsprechend 9.85 pCt. (berechnet für 2 Mol. Wasser 10.37 pCt.).

0.1371 g Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 0.2970 g Kohlensäure und 0.0622 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für ($C_{17}H_{13}NSO_3 + 2H_2O$)
C	59.08	58.8 pCt.
H	5.04	4.9 »

Oxydation der Benzylidenlepidinsulfosäure zu Sulfocinchoninsäure, $C_9H_5N\begin{cases}SO_3H\\CO_2H\end{cases}$.

Man bringt die Säure durch etwas Soda in Lösung unter Vermeidung eines Ueberschusses von Alkali, da das Natronsalz in über-

schüssiger Soda schwer löslich ist. Zur verdünnten, wässerigen Lösung des benzylidenlepidinsulfosauren Natriums lässt man in der Kälte eine einprocentige Lösung von Permanganat hinzufliessen. Sofort tritt der Geruch nach Bittermandelöl auf und es scheidet sich Braunstein ab. Wenn die Chamäleonlösung nach einigen Minuten nicht mehr entfärbt wird, entfärbt man die Flüssigkeit durch einige Tropfen Bisulfitlösung, erhitzt zum Kochen und filtrirt heiss vom Manganniederschlage ab. Das Filtrat, noch heiss mit reiner verdünnter Salpetersäure angesäuert, scheidet beim Erkalten reichlich Krystallnadeln ab, welche durch Waschen mit Alkohol von etwas beigemengter Benzoësäure befreit werden. Die Mutterlauge wird mit Aether extrahirt, welcher Benzaldehyd und Benzoësäure aufnimmt, und giebt beim Einengen noch weitere etwas gelblich gefärbte Krystallisationen. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle erhält man dann farblose, glänzende, zu Büscheln vereinigte lange Nadeln, welche ein Mol. Krystallwasser enthalten.

0.1750 g lufttrockene Säure verlor bei 140° 0.0118 g.

0.1179 g lufttrockene Säure verlor bei 140° 0.0081 g.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{10}H_7NSO_5 + H_2O$
H_2O	6.74	6.87	6.64 pCt.

0.1599 g Substanz, bei 140° getrocknet, gab 0.2753 g Kohlensäure und 0.0457 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7NSO_5$
C	46.96	47.43 pCt.
H	3.17	2.76 »

Die Säure besitzt also annähernd die Zusammensetzung einer Sulfocinchoninsäure. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, bedeutend weniger in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in absolutem Alkohol. Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Silbernitrat eine weisse, krystallinische Fällung, mit Bleiessig einen voluminösen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, während Bleizucker keinen Niederschlag hervorruft.

Die durch Oxydation der Benzylidenlepidinsulfosäure gebildete Sulfocinchoninsäure zeigt in ihrem Aussehen, ihrer Löslichkeit und ihrem Verhalten gegen Metallsalze die grösste Uebereinstimmung mit der β-Sulfocinchoninsäure von Weidel[1]), welche Georgievics[2]) durch längeres Erhitzen von α-Cinchoninsäure mit englischer Schwefelsäure auf 300° gewinnen konnte. Da dieselbe beim Schmelzen mit Kali glatt in die mit der Xanthochinsäure Skraup's identische β-Oxycinchoninsäure übergeht, so gehört sie höchst wahrscheinlich ebenfalls

[1]) Weidel, Wiener Monatshefte II, 565.

[2]) Georgievics, ib. VIII, 644.

den *p*-Substitutionsproducten des Chinolins resp. Lepidins an. Diese Annahme wird noch wesentlich gestützt durch die von Georgievics constatirte Thatsache, dass das Chinolin unter denselben Bedingungen der Sulfurirung wie die Cinchoninsäure ebenfalls in die Parasulfosäure übergeht, deren Stellung durch die Synthese [1]) aus Sulfanilsäure, Glycerin und Nitrobenzol einwurfsfrei bestimmt ist.

Nur im Krystallwassergehalt weicht die aus Benzylidenlepidinsulfosäure erhaltene Sulfocinchoninsäure von der β-Säure Weidel's ab, welche mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt, während wir auch in der nochmals umkrystallisirten Säure nur ein Molekül Wasser nachweisen konnten. Indessen krystallisirt ja auch die Cinchoninsäure selbst bald mit einem, bald mit zwei Molekülen Wasser und in letzterem Fall sogar in zwei verschiedenen Krystallformen.

p-Oxylepidin, $C_9H_5N\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases}$

Man trägt 0.5 g Lepidinsulfosäure in eine heisse Lösung von 4 g Aetznatron in wenig Wasser ein. Der Beginn der Umsetzung giebt sich durch die grünschwarze Färbung der Masse zu erkennen. Man hält nur ganz kurze Zeit im Schmelzen, bis sich auf der gelben, geschmolzenen Flüssigkeit schwarze Harztröpfchen abscheiden und eine erkaltete Probe beim Ansäuern reichlich schweflige Säure entwickelt. Die Schmelze löst sich in Wasser mit brauner Farbe. Man säuert mit Schwefelsäure an und fügt dann Soda hinzu bis zu schwach alkalischer Reaction, wodurch eine starke Trübung hervorgerufen wird. Dann schüttelt man wiederholt mit Aether aus, welcher das gebildete Oxylepidin aufnimmt und eine schwache, gelbgrüne Fluorescenz zeigt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein graugrüner, krystallinischer Rückstand, welcher zwei Mal aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt wurde. Man erhält so das Oxylepidin in langen, feinen, zu Büscheln vereinigten, farblosen Nadeln.

0.1677 g Substanz, bei 100° getrocknet, gab 0.4644 g Kohlensäure und 0.0876 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9NO$
C	75.52	75.47 pCt.
H	5.80	5.66 »

Die Substanz schmolz gleichzeitig mit einer Probe von Oxylepidin aus Chinin bei 216—218° unter Bräunung.

---

[1]) Happ, diese Berichte XVII, 192; O. Fischer und Wittmack, diese Berichte XVII, 440.

Auch in der Löslichkeit und ihrem sonstigen Verhalten zeigten die beiden Substanzen Uebereinstimmung. Von Alkohol, Aceton, Chloroform werden sie, namentlich in der Wärme, leicht aufgenommen, von heissem Wasser bedeutend schwieriger. Verdünnte, wässerige Lösungen geben mit Eisenchlorid keine auffallende Färbung, mit Wasserdämpfen sind die beiden Substanzen nicht flüchtig.

Die Umsetzung der Lepidinsulfosäure erfolgt keineswegs glatt; 11 g lieferten nur 1.6 g reines Oxylepidin.

Versuche mit schmelzendem Kali gaben noch weniger befriedigende Resultate.

p-Amidolepidin, $C_9H_5N\begin{cases}NH_2\\CH_3\end{cases}$

0.6 g bei 130° getrockneten *p*-Oxylepidins (aus Lepidinsulfosäure) wurden mit dem doppelten Gewicht Chlorzink-Ammoniak und mit zwei Theilen Salmiak verrieben und im schwer schmelzbaren Einschmelzrohr acht Stunden auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war kein Druck zu bemerken; der graugrüne Inhalt war zusammengesintert. Die Masse wurde in heissem Wasser gelöst und mit überschüssiger Natronlauge versetzt, von wenig dunklen Flocken heiss filtrirt und das erkaltete Filtrat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung zeigte intensive, violettblaue Fluorescenz und hinterliess beim Abdestilliren einen gelblichweissen, krystallinischen Rückstand. Derselbe wurde aus heissem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen reiner Kalilauge umkrystallisirt. Beim Erkalten schied sich dann das *p*-Amidolepidin in feinen, farblosen, glänzenden Nadeln aus.

0.1432 g Base, bei 100° getrocknet, gab 0.3986 g Kohlensäure und 0.0833 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$
C	75.91	75.95 pCt.
H	6.46	6.33 »

Die Base zeigte im Schmelzpunkte (169—170°) und sonstigen Verhalten völlige Uebereinstimmung mit dem Amidolepidin aus Oxycinchen. Wie dieses löst es sich in wenig Mineralsäure zunächst mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von überschüssiger Säure verschwindet; die Lösungen zeigen grünliche Fluorescenz.

Das aus Oxylepidin erhaltene salzsaure Platindoppelsalz löst sich beim Erwärmen und scheidet sich krystallinisch wieder ab; dasselbe war bei 300° noch nicht geschmolzen. Die Ausbeute an Amidolepidin betrug über 30 pCt. des angewandten Oxyderivats.

o(?)-Oxylepidin. Schmp. 141°.

Wir erhielten dasselbe aus einer Sulfosäure, welche durch Vermischen von Lepidin mit reiner Schwefelsäure ohne Kühlung und langsameres Erwärmen auf 300° dargestellt war. Die Säure zeigte dieselbe Zusammensetzung und im Allgemeinen auch ähnliches Verhalten wie die beschriebene *p*-Lepidinsulfosäure, daneben aber doch einige Verschiedenheiten. So gab ihr Barytsalz mit salpetersaurem Quecksilberoxydul eine weisse Fällung, welche sich beim Erwärmen wieder löste und beim Erkalten nach längerem Stehen in Nädelchen auskrystallisirte. Bleinitrat, der verdünnten Lösung des Barytsalzes hinzugefügt, schied flimmernde, farblose Blättchen ab, welche sich beim Erwärmen wieder lösten. Ferner gab das Condensationsproduct der Sulfosäure mit Benzaldehyd bei Oxydation mit Permanganat eine ziemliche Menge einer auch in kochendem Wasser nur wenig löslichen krystallisirten Säure. Dies weist auf α-Sulfo-Cinchoninsäure[1]) hin, welche beim Schmelzen mit Kali in die vom *o*-Oxychinolin sich ableitende Oxycinchoninsäure übergeht.

Aus dieser Lepidinsulfosäure, welche also neben *p*-Säure auch *o*-Sulfosäure zu enthalten schien, erhielten wir durch kurzes Schmelzen mit sechs Theilen Kali- und sechs Theilen Natronhydrat, Ansäuern der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure, Zusatz von Soda bis zur schwach alkalischen Reaction, Destillation mit Wasserdampf und Ausäthern des gelbgefärbten Destillats eine krystallisirte, bei 141° schmelzende, etwas grünlich gefärbte Verbindung von eigenthümlichem Geruche. Dieselbe ist in Benzol, Chloroform, Essigäther, Aceton schon in der Kälte leicht löslich, in Alkohol und Wasser löst sie sich erst beim Kochen. Von Säuren und fixen Alkalien wird sie leicht aufgenommen. Am besten krystallisirt man sie aus heissem Ligroïn um, aus welchem sie in grünlichen Nadeln anschiesst. Ihre wässrige Lösung färbt sich selbst in grosser Verdünnung auf Zusatz von etwas Eisenchlorid smaragdgrün. Da die Menge nicht zu einer Verbrennung ausreichte, stellten wir das Platinsalz dar, welches aus heisser, stark verdünnter Salzsäure in orangegelben Nadeln krystallisirte. Dasselbe enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

0.1413 g lufttrockenes Salz verlor bis 130° 0.0069 g und hinterliess beim Glühen 0.0364 g Platin.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_2PtCl_6 + 2H_2O$
H_2O	4.88	4.95 pCt.
Pt	25.76	25.3 »

Hiernach scheint also in der That ein Oxylepidin vorzuliegen. Da dasselbe sich ebenso verhält wie *o*-Oxychinolin, mit Wasser-

[1]) Weidel u. Cobenzl, Wiener Monatshefte I, 847.

dämpfen flüchtig ist und mit Eisenchlorid ebenfalls eine grüne Färbung zeigt, so darf man dasselbe wohl als *o*-Oxylepidin betrachten, zumal die Sulfosäure, aus welcher es sich bildete, *o*-Säure enthalten zu haben scheint.

o(?)-Nitrolepidin. Schmp. 126—127°.

Aus lepidinreichem Chinolin, welches aus Cinchonin gewonnen war, hat der Eine von uns früher (diese Berichte XII, 448) Nitro- und Amido-Producte erhalten, welche noch Gemenge der beiden homologen Verbindungen darstellten. Das Nitro- und Amidochinolin sind dann später[1]) aus synthetischem Chinolin rein dargestellt worden; wir haben nun auch das Nitrolepidin aus reinem Lepidin bereitet.

1 Theil Lepidin wird unter Kühlung mit 1 Theil reiner Schwefelsäure versetzt und dazu allmählich unter Abkühlen ein erkaltetes Gemenge von 5 Theilen entrötheter, rauchender Salpetersäure (specif. Gewicht 1.525) und 5 Theilen reiner Schwefelsäure hinzugefügt. Die Lösung färbt sich carminroth. Nach zwölfstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur giesst man die Flüssigkeit in die fünffache Menge Wasser und übersättigt mit Natronlauge. Die Lösung trübt sich und scheidet braune Oeltropfen aus; sie wird mit Benzol ausgeschüttelt und das Benzol-Extract mit festem Kali getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Benzols hinterbleibt ein zähflüssiges, braunes Oel, welches auf Zusatz von Ligroïn sehr bald zu bräunlich gefärbten Krystallen erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol erhält man das Nitrolepidin rein in glänzenden, fast farblosen Blättchen, welche den constant bleibenden Schmelzpunkt 126—127° zeigen. Dieselben sind in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich.

0.2473 g Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 0.5768 g Kohlensäure und 0.0950 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8N_2O_2$
C	63.61	63.83 pCt.
H	4.27	4.25 »

Die Ausbeute an reinem Nitrolepidin beträgt über 60 pCt. des angewandten Lepidins. Aus der gelb gefärbten Lösung, welche beim Uebergiessen des Benzolrückstandes mit Ligroïn erhalten wird, scheiden sich beim Verdunsten glänzende Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 112° ab. Ausserdem bildet sich bei der Nitrirung des Lepidins noch eine in Natronlauge mit gelbrother Farbe lösliche Verbindung.

Bei Reduction des Nitrolepidins mit Salzsäure und der berechneten Menge Zinnsalz erhielten wir eine mit Wasserdampf flüchtige

[1]) Koenigs, diese Berichte XIV, 99, Anm. O. Fischer u. Bedall ibid. XIV, 2573.

Amidoverbindung, welche noch nicht genügend scharf gegen 75° schmolz. Leider fehlt es uns augenblicklich an Material zur Reindarstellung dieses Amidolepidins.

Das Nitrochinolin vom Schmp. 89° stellt man ebenfalls am besten durch Nitriren in der Kälte mit dem oben angegebenen Gemisch von rauchender Salpetersäure und reiner Schwefelsäure dar. Dasselbe ist nach La Coste[1]) identisch mit dem synthetisch aus *o*-Nitranilin dargestellten *o*-Nitrochinolin. Höchst wahrscheinlich enthält also auch das bei demselben Nitrirungsverfahren als Hauptproduct entstehende Nitrolepidin vom Schmp. 126—127° die Nitrogruppe in der Orthostellung.

---

426. A. Ladenburg: Ueber 2-β-Picoline, die Constitution des Pyridins und des Benzols.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Im Anschluss an meine letzte Mittheilung über Benzolformeln (diese Berichte XXIII, 1007) habe ich die dort angekündigten Versuche gemeinschaftlich mit meinen Schülern stud. Schwarz und Adam ausgeführt und kann heute über ein vorläufiges Ergebniss berichten.

Es wurden die in Frage stehenden β-Picoline sowohl aus Glycerin wie aus Strychnin dargestellt und im Allgemeinen die früheren Angaben meiner Schüler und Assistenten Hesekiel, Stöhr und Bachér bestätigt gefunden. Nur haben wir jetzt eine wesentliche Verbesserung der Methode, aus Glycerin Picolin darzustellen, gefunden, indem wir statt des von Zanoni angewandten Acetamids, phosphorsaures Ammoniak benutzt haben, wodurch die Darstellung nicht nur billiger wird, sondern auch weit bessere Ausbeute giebt. Es ist uns so in kurzer Zeit möglich gewesen, gegen 100 g dieser Base zu gewinnen[2]). Leider können wir Aehnliches von der andern nicht berichten. Wir haben in dieser Hinsicht nicht viel bessere Erfahrungen gemacht wie Stöhr, der bekanntlich zuerst β-Picolin aus Strychnin isolirt hat. Freilich ist es mir gelungen, gemeinschaftlich mit stud. Sieber, auch dieses Picolin synthetisch darzustellen, nach einer Methode, die weiter

---

[1]) La Coste, diese Berichte XVI, 673.

[2]) Im hiesigen Laboratorium wird jetzt das β-Picolin hinsichtlich seines Verhaltens gegen Aldehyde u. s. w. studirt.

unten mitgetheilt werden wird, allein auch diese Methode giebt nur sehr geringe Ausbeute.

Bei genauerer Untersuchung dieser Basen ergab sich, dass dieselben auch nach der Wiedergewinnung aus den Quecksilberdoppelsalzen, welche bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt worden waren, und obgleich die Beobachtungen mit demselben Thermometer, unter etwa gleichen äusseren Bedingungen, ausgeführt wurden, eine Siedepunktdifferenz von etwa 5° zeigten.

Der Siedepunkt des β-Picolins aus Glycerin wurde zu 141.5—142° (nicht corr.) gefunden, während die Base aus Strychnin zwischen 146° und 149°.5 (nicht corr.) überging. Es ist allerdings bemerkenswerth, dass, obgleich auch in diesem letzteren Falle, die Base aus constant schmelzendem Salz gewonnen worden war, diese, wie auch Stöhr gefunden hat, keinen constanten Siedepunkt besitzt. Es waren daher Zweifel an der Reinheit derselben berechtigt und eine Analyse um so nothwendiger, als Stöhr nur die Nebenfractionen der nicht gereinigten Base analysirt hat. Die bei der Verbrennung erhaltenen Zahlen haben uns übrigens in dieser Hinsicht beruhigen müssen.

	Gefunden	Ber. für C_6H_7N
C	77.46	77.42 pCt.
H	7.91	7.53 »

Die kleine Differenz im Wasserstoffgehalt ist bei einer so hygroskopischen Substanz leicht erklärlich. Doch wird beabsichtigt bei einer neuen Darstellung derselben, die nahezu beendigt ist und mit weit mehr Material ausgeführt wurde (2.5 Kgr Strychnin), auf die Reinigung des Quecksilbersalzes noch mehr Sorgfalt zu verwenden, um womöglich auch diese Base von ganz constantem Siedepunkt und absoluter chemischer Reinheit zu erhalten. Bei der anderen Base ist dies zweifellos der Fall, und Stöhr's gegentheilige Vermuthungen durchaus unbegründet.

Auch in Bezug auf die Schmelzpunktsdifferenzen der Salze haben wir die früheren Erfahrungen bestätigen können, namentlich gilt dies von den Quecksilberdoppelsalzen, die bei 145—146° resp. 139—140° schmelzen.

Trotzdem würden wahrscheinlich diese Thatsachen bei conservativ und ängstlich denkenden Chemikern nicht hingereicht haben, den Glauben an die Identität beider Körper zu zerstören. Ich bin aber in der Lage neue und zwar sehr frappante Thatsachen mitzutheilen, die, wie mir scheint, jeden Zweifel an der Isomerie beider Basen ausschliesst.

Die Base aus Glycerin, ich nenne sie in Zukunft β-Picolin, ist in Wasser in jedem Verhältniss löslich, während die Base aus Strychnin, ch nenne dieselbe β'-Picolin, sehr schwer in Wasser löslich ist. Wenn Hesekiel angiebt, dass er bei der Destillation seiner Base mit Wasser

bisweilen Oeltropfen beobachtete, die sich allerdings in mehr Wasser leicht lösten, so können wir dies durchaus nicht bestätigen; wir haben niemals irgend eine Trübung oder Ausscheidung bei diesen von uns so vielfach vorgenommenen Destillationen beobachtet und glauben daher Hesekiel's Angabe als auf einer Täuschung beruhend bezeichnen zu dürfen. Dagegen hat Stöhr die Schwerlöslichkeit des β'-Picolins bereits erkannt. Man erhält nämlich bei der Destillation mit Wasserdämpfen ein Oel, welches nicht wieder verschwindet und welches erst durch Zusatz von sehr viel Wasser gelöst wird. Wir haben uns aber mit diesen beiläufigen Beobachtungen an den Rohbasen nicht begnügt, wir haben sie durch das Verhalten der aus den Quecksilbersalzen abgeschiedenen, destillirten reinen Basen controlirt. Versetzt man etwa gleiche Mengen derselben tropfenweise mit Wasser, so sieht man bei dem β-Picolin niemals eine Trübung oder Ausscheidung und die erhaltene Lösung trübt sich auch nicht bei höherer Temperatur. Das β'-Picolin verhält sich ganz anders: die ersten Tropfen Wasser werden freilich ohne Trübung aufgenommen, aber dann treten alsbald Ausscheidungen auf, die beim Umschütteln aber wieder verschwinden, solange die Wassermenge noch gering und die Temperatur niedrig ist. Hat man aber etwa 3 vol. Wasser auf 1 vol. Base zugesetzt, so hat man eine Lösung, die äusserst temperaturempfindlich ist. Schon die momentane Berührung mit der Hand genügt, eine starke Ausscheidung zu bewirken und bei der hohen Temperatur dieses Sommers trennte sich die Flüssigkeit in 2 vollständig getrennte Schichten. Die Erscheinungen sind so frappant, dass sie sehr wohl zur Demonstration benutzt werden können, wie ich sie denn auch vor einigen Wochen meinen Zuhörern in der Vorlesung über Alkaloïde gezeigt habe.

Wir haben ferner gefunden, dass die Platindoppelsalze der beiden Basen, welche nach früheren Versuchen und auch nach den unseren hinsichtlich ihrer Krystallform und ihrer Schmelzpunkte sich ziemlich nahe stehen, wesentliche Unterschiede zeigen, wenn man sie mit Wasser kocht. Allerdings unterliegen sie dann beide der Anderson'schen Reaction und gehen in Platinosalz über, wie folgende Analysen beweisen:

	Gefunden bei dem Platinsalz des β-Picolins	Gefunden bei dem Platinsalz des β'-Picolins	Berechnet für $(C_6H_7N)_2PtCl_4$
C	27.69	27.81	27.58 pCt.
H	3.11	2.91	2.68 »
Pt	36.88	—	37.24 »

Allein die beiden Salze zeigen ganz verschiedene Schmelz- und Zersetzungspunkte, das aus β-Picolin schmilzt bei 240—241°, das aus β'-Picolin bei 256—258°. Im Aeussern zeigen die beiden Salze kleine

Unterschiede, von denen wir aber nicht behaupten können, dass sie constant auftreten: das β-Salz ist glänzend und rothgelb, das β'-Salz ist matt und grüngelb.

Diese Thatsachen haben weitgehende und wichtige Consequenzen. Aus der Verschiedenheit der 2 β-Picoline folgt zunächst, dass auch 2 Nicotinsäuren existiren müssen, wofür bis jetzt die Bestätigung noch fehlt, da wir bisher nur die β-Nicotinsäure näher untersuchen konnten. Aus der Art, wie ich die Isomerie der 2 β-Picoline gedeutet habe, folgt ferner die Identität der β-Pipecoline, wofür auch der Beweis noch zu erbringen ist.

Es müssen nun aber auch 2 α-Picoline und 2 Picolinsäuren existiren, und in dieser Beziehung fehlt es nicht an bestätigenden Thatsachen, die freilich bisher ganz anders aufgefasst wurden.

Bekanntlich hat Weidel [1]) zuerst α-Picolin aus Knochenöl isolirt und seine Eigenschaften und Salze studirt. Erst einige Jahre später ist es von Lange und mir [2]) nach einer anderen Methode aus dem Theer gewonnen worden und unsere Angaben stimmen mit denen Weidel's nicht überein. Dass aber die unseren richtig sind, davon kann sich jetzt Jeder überzeugen, da das α-Picolin des Theers leicht zugänglich ist. Man hat daher allgemein Weidel's Daten als ungenau verworfen, und doch ist dafür kein genügender Grund vorhanden. So giebt Weidel den Siedepunkt des α-Picolins zu 133.9° an, während er von mir zu 129° angegeben wurde und derselbe nach neueren Bestimmungen, die ich hier zu machen Gelegenheit hatte, eher noch einige Zehntel Grade tiefer liegt. Diese Differenz von 5° wäre bei Annahme der Identität beider Körper nur durch die Beimengung von β-Picolin zu erklären. Nun sagt aber Weidel ausdrücklich, dass er bei der Oxydation seiner Base nur Picolinsäure erhalten habe.

Weidel hat ferner eine ganze Reihe von Salzen des Picolins und der daraus gewonnenen Picolinsäure krystallographisch bestimmen lassen. Leider sind diese Messungen von Ditscheiner ausgeführt, dem Groth grobe Ungenauigkeiten nachweisen kann [3]). Doch erklärt sich hieraus noch lange nicht der Mangel an Uebereinstimmung, wie er zwischen diesen Messungen und denen vom Kollegen Hintze, der auf meinen Wunsch alle diese Salze nachgemessen hat, besteht. So zeigen z. B. die von Weidel-Ditscheiner beschriebenen 2 Picolinplatinsalze ganz andere Formen, wie sie Hintze an den von mir dargestellten Salzen beobachten konnte, und doch giebt Wleugel an, dass er an dem von Goldschmidt und Constam dargestellten α-Picolinplatin genau die von Ditscheiner beschriebene Form und

---

[1]) Diese Berichte XII, 2008.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 247, 6.
[3]) vergl. Zeitschrift f. Krystall.

Winkel gefunden habe[1]). Nimmt man noch hinzu, dass Ostwald, wie ich kürzlich schon hervorhob, die Picolinsäure als ein Gemenge betrachtet, auf Grund der Bestimmungen über ihre Leitfähigkeit, so kann die Ansicht, dass schon jetzt 2 α-Picoline und 2 Picolinsäuren bekannt sind, nicht mehr ganz von der Hand gewiesen werden, und es verdienen diese Körper eine erneute, gründliche Untersuchung, zu der hier im Laboratorium bereits die ersten Schritte geschehen sind.

Bestätigt dieselbe, wie ich jetzt erwarte, die Existenz zweier isomerer α-Picoline, so sind 5 isomere Monosubstitutionsproducte des Pyridins bekannt, und damit ist die Körner-Dewar'sche Formel für dasselbe wirklich bewiesen. Und zwar giebt diese Formel für die dann beobachteten Isomerien einen vollendeten Ausdruck, wie man dies jetzt schon hinsichtlich der Isomerie der 2 β-Picoline behaupten kann. Gerade die grosse Aehnlichkeit beider Körper und andererseits ihre Verschiedenheit entspricht durchaus dem Formelbild, während alle anderen Vorstellungen über das Pyridin, namentlich auch die von Riedel-Hantzsch jetzt als definitiv beseitigt angesehen werden können.

Es ist ferner klar, dass nun auch die Zahl der Di- und Polysubstitutionsderivate eine weit grössere wird, als früher angenommen wurde. So sind z. B. 10 isomere Disubstitutionsproducte mit gleichen Substituenten zu erwarten. Kurz, die Pyridinreihe wird nochmals ab ovo zu studiren sein. Dagegen ist kein neues Chinolin zu erwarten; die Vergleichung der aus dieser Base darstellbaren Nicotinsäure mit den aus den β-Picolinen durch Oxydation entstehenden Säuren wird die Constitution der β-Picoline definitiv lösen.

Dass die Existenz zweier β-Picoline auch auf die Benzolformel von Einfluss sein würde, hatte ich schon in meiner früheren Mittheilung angegeben. Ich kann jetzt nach reiflicher Ueberlegung meine Ansicht dahin aussprechen, falls der Begriff Valenz ein allgemeiner ist, d. h. wenn seine Bedeutung nicht von Element zu Element eine andere wird, was ich als feststehend ansehe, so folgt aus meiner Auffassung der Pyridinformel, dass das Kekulé'sche Sechseck für das Benzol fünf isomere Bisubstitutionsproducte fordert. Es ist also jetzt die Ansicht thatsächlich begründet, die ich vor mehr als 20 Jahren ausgesprochen habe. Und dadurch ist die Prismenformel die einzige, welche den Gesetzmässigkeiten der Substitution, wie sie von Kekulé aufgestellt und von mir bewiesen wurden, Rechnung trägt.

Dass diese Formel aber nicht allen Beziehungen des Benzols genügt, habe ich schon so häufig hervorgehoben, dass ich es zu wieder-

[1]) Diese Berichte XVI, 2980.

holen keinen Grund sehe. Man wird also neben dem Prisma auch das Sechseck gebrauchen müssen. Dagegen vermag ich der centrischen Formel, wenn sie von der Diagonalformel verschieden gedacht wird, die selbst ja den Thatsachen nicht entspricht, keine Berechtigung zuzuerkennen, da ihr die mechanische Grundlage fehlt (vergl. Ann. Chem. Pharm. 246, 382).

---

427. O. Klein: Ueber α-Picolylfurylalkin und α-Pipecolylfurylalkin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Ladenburg habe ich Versuche angestellt, welche die Bedingungen ermitteln sollten, unter denen sich Furfurol direct ohne Wasserabspaltung mit α-Picolin verbindet. Es gelang auch einen Körper von der Zusammensetzung $C_5H_4NCH_2 . CHOH . C_4H_3O$ zu erhalten, aus welchem sich durch Anlagerung von 6 Atomen Wasserstoff eine Base von der Zusammensetzung $C_5H_9(CH_2CHOH . C_4H_3O)NH$ ableitet. Diese Körper stehen zu einander in demselben Verhältniss, wie das kürzlich von Ladenburg beschriebene α-Picolylalkin und α-Pipecolylalkin. Ich nenne den ersteren Körper α-Picolylfurylalkin und sein Reductionsproduct α-Pipecolylfurylalkin.

α-Picolylfurylalkin.

Dieser Körper wurde erhalten, indem ich gleiche Mengen α-Picolin und Furfurol mit dem halben Gewicht Wasser in zugeschmolzenen Röhren etwa 8—9 Stunden auf 140—150° erhitzte. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck. Der rothbraune flüssige Inhalt, der stark nach Picolin roch, wurde herausgenommen und mit Wasserdämpfen destillirt, um ihn von etwa gebildeten flüchtigen Kohlenwasserstoffen, überschüssigem Picolin und Furfurol zu befreien. Der Rückstand, aus dem sich ein schwarzes Oel abschied, wurde mit Chloroform ausgezogen, von der wässrigen Lösung getrennt und das Chloroform abdestillirt. Es hinterblieb ein dunkelbraunes Oel, das nicht unzersetzt unter gewöhnlichem Druck destillirbar ist; die Destillation geschah daher im Vacuum. Bei 164° unter einem Druck von 20 mm ging die grünlich gefärbte Base über. Sie erstarrte in der Vorlage zu einem etwas gelblich gefärbten Kuchen von hartem krystallinischem Gefüge. An der Luft, sowie im Exsiccator und

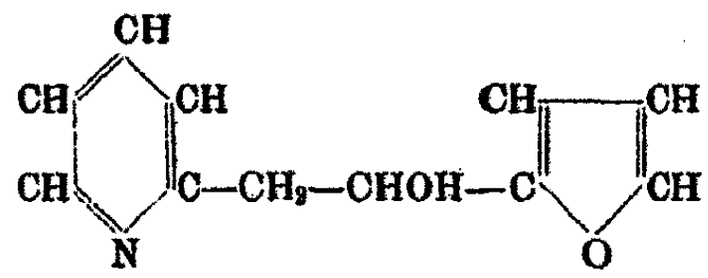
auch unter Lichtabschluss färbte sich die Masse an der Oberfläche und bald auch im Innern dunkelbraun.

Die Ausbeute an reiner Base beträgt etwa 8—10 pCt. des angewandten Picolins.

Die Bildung dieses Körpers ging nach der Gleichung:

$$C_5H_4NCH_3 + C_4H_3O.COH = C_5H_4NCH_2.CHOH.C_4H_3O$$

vor sich und seine Structur ist demnach:



Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, fast unlöslich in Wasser.

Die frisch destillirte Base riecht charakteristisch, nicht unangenehm, verschieden von Picolin und Furfurol. Der Schmelzpunkt liegt bei 41—43°. Die Elementaranalyse ergab:

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	69.84	70.13	—	pCt.
H	5.82	6.06	—	»
N	7.41	—	7.52	»

Die Base bildet Salze.

Platindoppelsalz. Dasselbe fällt als gelber Niederschlag aus verdünnter, salzsaurer Lösung aus, der, in verdünnter, heisser Salzsäure gelöst, in bräunlich gelben Büscheln auskrystallisirt.

Die Analyse ergab für bei 110° getrocknetes Salz:

Ber. für $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	33.58	33.96	—	pCt.
H	3.05	3.21	—	»
Pt	24.68	—	24.55	»

Der Schmelzpunkt liegt bei 160—162° (unter Zersetzung).

Quecksilberdoppelsalz. Dasselbe fällt als hellgelber Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren in schönen irisirenden Nadeln zu erhalten war. Das Salz wurde bei 110° getrocknet und analysirt. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2HClHgCl_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	26.61	26.32	—	pCt.
H	2.42	2.52	—	»
Hg	40.32	—	40.02	»

Der Schmelzpunkt liegt bei 147—150°.

Jodcadmiumdoppelsalz. Dasselbe krystallisirt in federförmig gezeichneten gelbrothen Blättchen. Die Cadmiumbestimmung ergab:

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2HJ.CdJ_2$		Gefunden I.	II.
Cd	16.42	15.98	16.19 pCt.

Pikrat. Dieses Salz krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 157—160°.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
N	13.4	13.86 pCt.

Das Goldsalz war seiner leichten Zersetzbarkeit wegen nicht krystallisirt zu erhalten.

Ester des α-Picolylfurylalkin.

Das **Benzoylpicolylfurylalkëin** erhielt ich durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf α-Picolylfurylalkin in bräunlich gefärbten Krystallbüscheln, die durch Umkrystallisiren heller gefärbt wurden.

Der Schmelzpunkt liegt bei 47—49°.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{11}H_{10}C_6H_5.CO.NO_2$		Gefunden
C	73.72	73.5 pCt.
H	5.12	5.43 »

Dieser Körper giebt Salze:

Platindoppelsalz. Dasselbe fällt als gelber Niederschlag, der ziemlich schwer aus wenig salzsäurehaltigem Wasser in kleinen braunen Nadeln auskrystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 140—145° (unter Zersetzung) liegt.

Die Platinbestimmung ergab:

für $(C_{11}H_{10}.C_6H_5CO.NO_2.HCl)_2PtCl_4$	Berechnet	Gefunden
Pt	19.49	19.28 pCt.

Quecksilberdoppelsalz. Dasselbe krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in hellgelben Nadeln aus, die bei 110° getrocknet und dann analysirt wurden:

für $C_{11}H_{10}.C_6H_5CO.NO_2HCl.HgCl_2$	Berechnet	Gefunden
C	36	35.9 pCt.
H	2.66	2.68 »

Das **Acetylpicolylfurylalkëin** erhielt ich durch Einwirkung von Acetylchlorid auf α-Picolylfurylalkin als dunkelrothbraunes Oel, das nicht krystallisirt zu erhalten war, wohl aber Salze gab.

Platindoppelsalz. Dasselbe fällt aus salzsaurer Lösung der Base als gelber Niederschlag, der aus stark salzsäurehaltigem Wasser in bräunlichen Nadeln auskrystallisirt, die durch Umkrystallisiren gereinigt und bei 110° getrocknet wurden.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $(C_{11}H_{10}C_2H_3ONO_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	35.82	35.4	—	pCt.
H	3.21	3.28	—	»
Pt	22.27	—	22.05	»

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 163—165°.

Quecksilberdoppelsalz. Dasselbe fällt als gelber Niederschlag, der durch wiederholtes Behandeln mit viel heisser Salzsäure zu reinigen war, und im Vacuum über Schwefelsäure in kleinen gelblichen Nadeln auskrystallisirt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 152—155° (unter Zersetzung).

Die Analyse ergab für bei 110° getrocknetes Salz:

	Berechnet für $C_{11}H_{10}C_2H_3ONO_2HClHgCl_2$	Gefunden	
C	28.99	28.65	pCt.
H	2.6	2.75	»

α-Pipecolylfurylalkin.

Durch Reduction von α-Picolylfurylalkin nach der bekannten Methode von Ladenburg durch Einwirkung von Natrium in absolutem Alkohol, lässt sich ein braunrothes Oel gewinnen, welches von der alkalischen Flüssigkeit mittelst Scheidetrichter getrennt und in ätherischer Lösung über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet wird. Der Aether wurde abdestillirt und das zurückbleibende rothbraune Oel im Vacuum destillirt. Bei 118—123° unter einem Druck von 15 mm ging eine gelblich gefärbte ölige Base über, deren Geruch an den des Piperidins erinnert. Bei barometrischem Druck siedet sie bei 248—251°. Sie färbt sich allmählich ebenfalls dunkler.

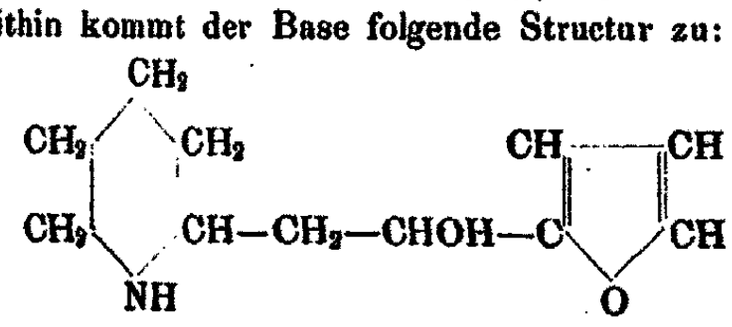
Die Elementaranalyse ergab:

	Ber. für $C_{11}H_{17}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	67.69	67.76	—	—	pCt.
H	8.71	8.9	—	—	»
N	7.18	—	7.26	7.3	»

Die Bildung dieses Körpers ging nach der Gleichung:

$$C_5H_4N.CH_2.CHOH.C_4H_3O + 6H = C_5H_9(CH_2CHOH.C_4H_3O)NH$$

vor sich; mithin kommt der Base folgende Structur zu:



Es gelang nicht, krystallisirte Salze dieser Base darzustellen, da sämmtliche Versuche nur ölige Producte ergaben.

428. F. Butter: Ueber das Oxy-α-stilbazol und einige Derivate.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

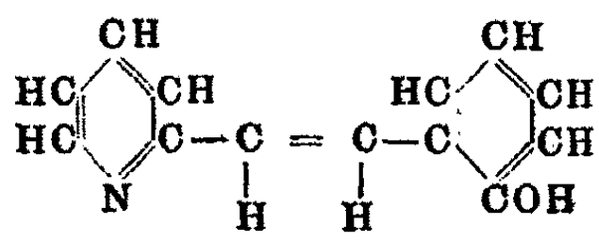
Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Prof. Dr. A. Ladenburg habe ich versucht, das Oxy-α-stilbazol darzustellen.

10 g Picolin wurden mit 13 g Salicylaldehyd und 7 g Wasser in eingeschmolzenen Röhren 8 Stunden lang auf 140° erhitzt, alsdann der mit Salzsäure versetzte Röhreninhalt durch Ausschütteln mit Aether vom überschüssigen Aldehyd befreit und das unverändert gebliebene Picolin mit Wasserdämpfen aus alkalischer Lösung abdestillirt. Nach dem Erkalten wurde die Rohbase, eine braune, feste Masse, abfiltrirt und aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wodurch man sie in schönen kleinen hellgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 131—133° erhielt. Analysenrein wurde sie jedoch erst durch Umkrystallisiren aus Wasser erhalten und zwar zeigte das nunmehr nahezu weisse Präparat den Schmelzpunkt von 132°.

Die Analysen bestätigten die Formel $C_5H_4NCH:CHC_6H_4OH$.

	Ber. für $C_{13}H_{11}NO$	Gefunden
C	79.18	79.07 pCt.
H	5.58	5.82 »
N	7.10	7.34 »

Die Constitution des Oxy-α-Stilbazols lässt sich durch folgendes Schema versinnbildlichen:



Das Oxy-α-stilbazol ist krystallinisch, in heissem Wasser schwer, in kochendem so gut wie unlöslich. In Alkohol und Aether leicht, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform schwer löslich. Gegen Lakmus ist die Base in alkoholischer Lösung neutral, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und von verdünnten Säuren wird sie leicht gelöst unter Bildung von Salzen, aus welchen sie durch kohlensaures Natron wieder ausgeschieden wird. In Natronlauge ist die Base löslich.

Das Platindoppelsalz fällt als gelber Niederschlag sofort beim Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung der Base und wird durch Umkrystallisiren aus heissem salzsaurem Wasser in rothbraunen, matten Nadeln erhalten, welche nach dem Waschen mit Alkohol und Aether und Trocknen bei 120° zur Analyse verwendet wurden.

Die Analyse bestätigte die Formel $(C_{13}H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$.

Ber. für $(C_{13}H_{12}NOCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	38.85	38.79 pCt.
H	2.98	3.26 »
Pt	24.15	24.04 »

Das Salz schmilzt bei 187—188° unter gleichzeitiger Zersetzung.

Das Quecksilberdoppelsalz fällt als hellgelber, flockiger Niederschlag aus, welcher durch Umkrystallisiren als kleine Nadeln erhalten wurde, welche sich zu grösseren, radial excentrischen Krystallcongregationen vereinigten. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte das Salz den constanten Schmelzpunkt von 167—170°.

Die Analyse bestätigte die Formel $(C_{13}H_{11}NOHCl)HgCl_2$.

Ber. für $C_{13}H_{12}NOCl)HgCl_2$		Gefunden
C	30.92	30.79 pCt.
H	2.37	2.64 »
Hg	39.64	39.77 »
N	2.79	3.10 »

Aethyloxy-α-stilbazol.

3 g Oxy-α-stilbazol wurden in wässriger Lösung mit 0.7 g Natron, und 2.3 g Jodäthyl circa 4 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und die erkaltete Flüssigkeit zu wiederholten Malen mit Aether ausgeschüttelt. Die schwach roth gefärbte, ätherische Lösung wurde durch Schütteln mit kohlensaurem Natron und verdünnter Schwefligsäurelösung von dem freien Jod befreit, mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und hierauf der Aether abdestillirt, wobei ein dickes, gelbes Oel hinterblieb, welches nicht zur Krystallisation zu bringen war. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Platinchlorid, so fällt ein gelbes, mikrokrystallinisches Pulver aus, welches nach dem Umkrystallisiren als rothgelbes, krystallinisches Pulver mit dem Schmelzpunkt 181—183° erhalten wurde. Die mit der bei 110° getrockneten Substanz angestellten Analysen bestätigten die Formel $(C_5H_4NCH:CHC_6H_4OC_2H_5HCl)_2PtCl_4$.

Ber. für $(C_{15}H_{16}NOCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	41.9	42.09 pCt.
H	3.72	4.00 »
Pt	22.58	22.63 »

Das Quecksilberdoppelsalz wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem salzsaurem Wasser in schönen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 91—92° erhalten. Die mit der im luftleeren Exsiccator getrockneten Substanz angestellte Analyse bestätigte die Formel $(C_5H_4NCH:CHC_6H_4OC_2H_5HCl)_2HgCl_2$.

Ber. für $(C_{15}H_{16}NOCl)_2HgCl_2$		Gefunden
C	45.35	45.14 pCt.
H	4.08	4.11 »
Hg	25.18	25.32 »

Jodäthyladditionsproduct von Aethyloxy-α-stilbazol.

Wendet man bei oben erwähnter Darstellung die doppelte Menge Jodäthyl an, so lagert sich an ein Molekül der äthylirten Base ein Molekül Jodäthyl an und bildet einen festen Körper, welcher nach dem Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol in schönen goldgelben, durchscheinenden Krystallen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 217.5°.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_5H_4NCH:CHC_6H_4OC_2H_5$, C_2H_5J.

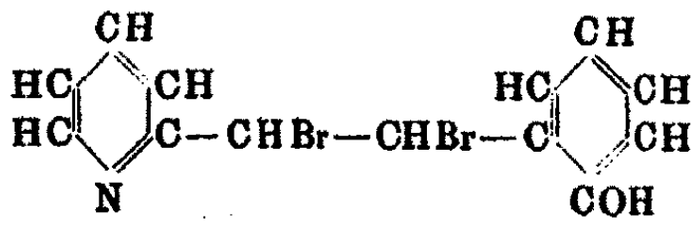
Ber. für $C_{17}H_{20}NOJ$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	53.54	53.34	53.44 pCt.
H	5.24	5.49	5.35 »
J	33.33	33.20	— »

Oxy-α-stilbazoldibromid.

Oxy-α-stilbazol wurde in verdünnter Salzsäure ohne grossen Ueberschuss gelöst und mit einem Molekül Brom in Form von Bromwasser tropfenweise versetzt, wobei sofort Entfärbung unter Ausscheidung eines Oeles eintrat. Nach wenigen Tagen hatte sich das Oel in gelbe Krystallflocken umgewandelt, welche nach dem Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol und Trocknen im Exsiccator zur Analyse verwendet wurden.

Berechnet für $C_5H_4NCHBr.CHBrC_6H_4OH$		Gefunden
C	43.69	43.88 pCt.
H	3.08	3.42 »

Dem Oxy-α-stilbazoldibromid muss folgende Structurformel zugeschrieben werden:



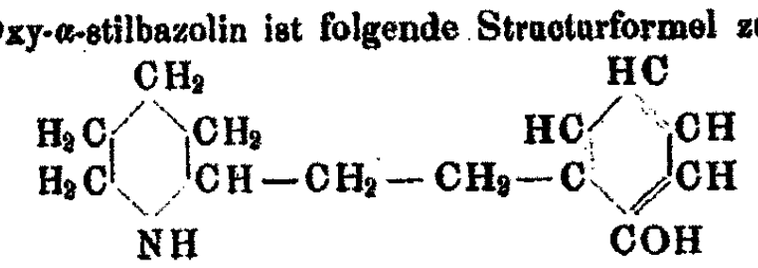
Oxy-α-stilbazolin.

Oxy-α-stilbazolin wurde erhalten durch Reduction des Oxy-α-stilbazol nach der bekannten Ladenburg'schen Methode vermittelst Natrium und absolutem Alkohol und zwar als dicke, ölige Masse, welche, von der alkalischen Flüssigkeit getrennt, zu butterartiger Consistenz

erstarrte. Durch Lösen in heissem Benzol gelang es die harzigen Producte zu entfernen und eine gelblich gefärbte feste Masse zu erhalten, welche nun aus Ligroïn durch mehrfaches Umkrystallisiren in weissen, baumartig verzweigten Krystallgruppirungen erlangt wurde. Die Base schmolz glatt bei 93—94°. Die Analyse bestätigte die Formel $C_5H_9NHCH_2 . CH_2C_6H_4OH$.

	Ber. für $C_{13}H_{19}NO$	Gefunden
C	76.09	76.14 pCt.
H	9.26	9.62 »
N	6.82	7.00 »

Dem Oxy-α-stilbazolin ist folgende Structurformel zu geben:



Es gelang mir nicht krystallisirende Salze der Base zu erhalten.

---

429. Felix B. Ahrens: Ueber krystallisirtes Veratrin.

[Aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Das Material zu den folgenden Untersuchungen wurde aus der chemischen Fabrik von E. Merck, Darmstadt, bezogen. Die Identität wurde festgestellt durch das Golddoppelsalz; dasselbe krystallisirt aus Alkohol in sehr hübschen, leichten, glänzenden Nadeln, die, nach dem Trocknen bei 100°, bei 178° sich dunkel färben und bei 182° unter völliger Zersetzung schmelzen.

0.1002 g Aurat lieferten bei der Verbrennung 0.1508 g Kohlensäure und 0.0534 g Wasser.

0.1296 g Aurat hinterliessen nach dem Glühen 0.0268 g Gold.

	Gefunden	Ber. für $C_{32}H_{49}NO_9HClAuCl_3$
C	41.04	41.34 pCt.
H	5.9	5.3 »
Au	20.68	21.06 »

Dieses Golddoppelsalz ist jedoch nicht das einzig krystallisirbare [1]) Salz des Veratrins; auch das Quecksilberdoppelsalz und das Pikrat krystallisiren.

---

[1]) F. Bosetti, Arch. f. Pharm. 1883, S. 81.

Das erstere fällt aus wässriger Lösung allerdings amorph aus, wird aber nach einiger Zeit krystallinisch und lässt sich — aus Alkohol umkrystallisirt — in Form silberglänzender Blättchen erhalten, die bei 172° unter Zersetzung schmelzen.

0.1576 g des Salzes gaben 0.2452 g Kohlensäure und 0.085 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{32}H_{49}NO_9HClHgCl_2$
C	42.43	42.8 pCt.
H	5.99	5.46 »

Das Pikrat wird dargestellt, indem man zu einer alkoholischen salzsauren Veratrinlösung wässrige Pikrinsäurelösung giebt; es scheidet sich dann allmählich in Krystallen ab, die durch Beständigkeit ausgezeichnet sind; beim Erhitzen werden sie gegen 225° schwarz, können aber beträchtlich höher erhitzt werden, ohne weitere sichtbare Veränderung zu erfahren.

0.1458 g Pikrat lieferten 9.8 ccm feuchten Stickstoff bei 23.5° C. und 755.4 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{49}NO_9 . C_6H_3(NO_2)_3OH$
N	7.55	7 pCt.

Alle diese Salze sind ausgezeichnet durch äusserste Schwerlöslichkeit in Wasser und ziemlich leichte Löslichkeit in Alkohol.

Platinchlorid erzeugt in der concentrirten wässrigen Lösung von salzsaurem Veratrin einen amorphen Niederschlag, der in Alkoholäther löslich ist und beim Waschen mit Wasser zersetzt wird.

Veratrin und Brom.

Veratrin nimmt leicht Brom auf und zwar addiren sich 4 Atome Brom an, von denen 2 Atome sehr leicht wieder abspalten werden; gleichzeitig tritt auch in untergeordnetem Maasse Substitution ein.

Zur Ausführung des Versuchs wird Veratrin mit Bromwasser angerieben und unter öfterem Umschütteln und jeweiligem Zusatz von concentrirtem Bromwasser so lange stehen gelassen, als noch Entfärbung der Flüssigkeit eintritt. Dann wird filtrirt, das gelbe Pulver mit Wasser gut ausgewaschen und bei mässiger Temperatur getrocknet. Dieses Product ist amorph; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, schwerer in Benzol.

I. 0.1415 g Substanz gaben bei der Bestimmung nach Carius 0.1142 g Bromsilber.

II. 0.1042 g Substanz lieferten 0.0847 g Bromsilber.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{32}H_{49}NO_9Br_4$
Br	34.34	34.56	35.16 pCt.

Wird dieses Tetraadditionsproduct mit sehr verdünnter, wässriger Kalilauge einige Zeit stehen gelassen, so restirt ein hellgelbes amorphes Dibromadditionsproduct, wie folgende Bestimmung zeigt:

0.147 g Substanz lieferten 0.075 g Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{32}H_{49}NO_9Br_2$
Br	21.7	21.34 pCt.

Die von dem obigen Producte abgegossene wässrige Flüssigkeit reagirte stark sauer und hinterliess nach dem Eindunsten einen dicken Syrup, der jedenfalls das bromwasserstoffsaure Salz eines substituirten Veratrins darstellte. Die Base, die, nach dem Uebersättigen mit Alkali, durch Chloroform ausgeschüttelt wurde, stellte ein gelbbraunes, sprödes Harz dar, auf dessen Reindarstellung verzichtet wurde.

Spaltung des Veratrins.

a) Durch Alkalien.

Die Spaltung des Veratrins ist bereits zweimal ausgeführt worden; einmal durch Wright und Luff[1]) und dann durch Bosetti (l. c.). Die ersteren erhielten beim Kochen des Veratrins mit alkoholischer Kalilauge Methylcrotonsäure und eine Base »Cevin«, $C_{27}H_{43}NO_8$; letzterer durch Kochen mit alkoholischer Barytlösung Angelicasäure und eine Base Cevidin, $C_{27}H_{45}NO_9$. Die Zersetzung erfolgte nach folgenden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad C_{32}H_{49}NO_9 + H_2O = \underbrace{C_5H_8O_2}_{\text{Methylcrotonsäure}} + \underbrace{C_{27}H_{43}NO_8}_{\text{Cevin.}}$$

$$\text{II.}\quad C_{32}H_{49}NO_9 + 2H_2O = \underbrace{C_5H_8O_2}_{\text{Angelicasäure}} + \underbrace{C_{27}H_{45}NO_9}_{\text{Cevidin.}}$$

Die Versuche des Verfassers ergaben, dass bei der Spaltung des Veratrins mit Alkalien nur Angelicasäure — nicht Tiglinsäure — entsteht, so dass, wie bereits Bosetti annahm, die Tiglinsäure Wright's und Luff's bei den folgenden Operationen aus Angelicasäure entstanden sein dürfte. Die Annahme Bosetti's, dass das Cevin als secundäres Product durch Wasserabspaltung aus ursprünglich gebildetem Cevidin entstanden sein möge, erscheint mir hinfällig, da die Analysen meiner Spaltungsbase in Uebereinstimmung mit der Formel $C_{27}H_{43}NO_8$ stehen, obwohl ich alle Operationen vermied, die bei Wright und Luff eine Wasserabspaltung aus dem etwa primär entstandenen Cevidinmolecül hätten herbeiführen können.

Die Eigenschaften des Cevidins und des Cevins sind übrigens sehr ähnlich. Ich habe dem darüber Bekannten Nichts hinzuzufügen.

Es mag hier hervorgehoben werden, dass der Spaltungsvorgang durchaus nicht in der durch obige Gleichung angedeuteten glatten

[1]) Chem. Soc. 33, 328; Diese Berichte XI, 1267.

Weise erfolgt, dass man vielfach noch anderen Basen von wechselnder Zusammensetzung begegnet.

Die Spaltung des Veratrins erfolgt ausserordentlich leicht. Sie wurde — von den früher befolgten Methoden abgesehen — erzielt:

1. Durch concentrirte wässerige Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur: Man übergiesst Veratrin mit der fünffachen Menge concentrirter Kalilauge und lässt einige Tage stehen; das Alkaloïd quillt auf und erfüllt schliesslich die ganze Flüssigkeit; man giesst in Wasser und bringt dadurch Alles in Lösung. Darauf säuert man an und schüttelt zweimal mit Aether aus, worauf man alkalisch macht und oft mit Chloroformäther ausschüttelt.

Die Kalilösung zeigt schöne blaue Fluorescenz und riecht nach Acetamid.

2. Durch Kochen mit Barytwasser.

3. Auch Ammoniak wirkt, wenn auch langsam, schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Veratrin ein; vollständige Spaltung erzielt man bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° im Einschmelzrohr.

4. Durch Erhitzen mit Wasser auf 200°, wobei das Veratrin zum Theil verharzt.

Der aus saurer Lösung erhaltene ätherische Auszug hinterlässt nach dem Abdunsten des Aethers angenehm riechende Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 46° schmelzen.

0.1122 g Säure gaben bei der Elementaranalyse 0.085 g Wasser und und 0.2478 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_8O_2$
C	60.23	60 pCt.
H	8.41	8 »

Analyse und Eigenschaften identificiren die Säure als Angelicasäure.

Die Reinigung der Base ist sehr mühsam; da dieselbe weder krystallisirt noch krystallisirbare Salze bildet, auch in Wasser (in kaltem leichter als in warmem) und in Alkohol leicht löslich ist, so muss man sie mehrmals in verdünnter Säure lösen, und die alkalisch gemachte Lösung mit Aetherchloroform ausschütteln. Das schliesslich restirende gelbe Harz löst man dann in absolutem Aether, worin es ziemlich schwer löslich ist, und lässt die Lösung in hohen Cylindern verdunsten. So gelingt es mitunter, die Base in Form kleiner, weisser, glanzloser Wärzchen zu erhalten.

I. 0.1201 g gaben bei der Elementaranalyse 0.277 g Kohlensäure und 0.0956 g Wasser.

II. 0.1124 g lieferten 0.2602 g Kohlensäure und 0.0908 g Wasser.

III. 0.1126 g lieferten 0.2620 g Kohlensäure und 0.0905 g Wasser.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{27}H_{43}NO_6$
H	8.84	8.97	8.97	8.44 pCt.
C	62.90	63.13	63.46	63.65 »

b) Durch concentrirte Salzsäure.

Bekanntlich färbt sich Veratrin beim Erwärmen mit Salzsäure roth; dieselbe Farbenreaction tritt auch auf, wenn Veratrin einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Salzsäure stehen bleibt. Der Grund dieser Farbenreaction ist nun ebenfalls in einer tiefgreifenden Zersetzung des Veratrins zu suchen: Das Veratrin wird gespalten — wenige Stunden Kochen mit starker Salzsäure bewirken vollständige Spaltung — und zwar entstehen hierbei Tiglinsäure und eine glänzende, rubinrothe, nicht krystallinische Masse von schwachem Farbstoffcharakter.

Die Verarbeitung geschah in folgender Weise: Nach mehrstündigem Kochen des Alkaloids mit starker Salzsäure wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Die tiefrothe, wässerige Lösung, die beim Uebersättigen mit Alkalien einen dunkelgrünen, in Wasser unlöslichen, nicht krystallisirbaren Körper fallen liess, wurde mit Wasser mehrfach zur Trockne gebracht, um die grösste Menge der Salzsäure zu verjagen und schliesslich zerrieben längere Zeit über Kalk gestellt.

Aus der ätherischen Lösung wurde nach Verdunsten des Aethers und Umkrystallisiren des Rückstandes Tiglinsäure, $CH_3-CH=C(CH_3)-COOH$, in fettglänzenden, intensiv nach Benzoësäure riechenden Blättchen vom Schmp. 64° gewonnen; die Säure tritt in sehr reichlicher Menge auf.

0.1397 g Säure lieferten bei der Elementaranalyse 0.307 g Kohlensäure und 0.105 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_8O_2$
C	59.93	60 pCt.
H	8.33	8 »

Der aus der wässrigen Lösung erhaltene rothe Körper ist in Wasser und in Alkohol löslich; er löst sich in Aether nicht; er ist jedenfalls als Chlorhydrat einer (?) Base anzusehen. Da die einheitliche Natur dieses Körpers vorderhand durch nichts verbürgt ist, so gebe ich in Folgendem lediglich die für ihn gefundenen analytischen Belege, ohne dieselben durch eine Formel zu erläutern.

0.166 g Substanz lieferten bei der Elementaranalyse 0.446 g Kohlensäure und 0.122 g Wasser.

0.156 g Substanz gaben 0.417 g Kohlensäure und 0.117 g Wasser.

0.24 g Substanz lieferten 6.3 ccm feuchten Stickstoff bei 26° C. und 753 mm Luftdruck.

	In Procenten:		
C	73.28	72.9	—
H	8.2	8.33	—
N	—	—	2.9.

Die Chlorbestimmungen schwankten zwischen 7.5—9 pCt. Chlor.

Oxydation des Veratrins.

Oxydationsmittel wirken sehr energisch auf Veratrin ein.

Erwärmt man das Alkaloïd mit gewöhnlicher, verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade, so tritt nach wenigen Minuten stürmische Entwickelung von Stickstoffdioxyd ein: das Veratrin wird vollständig verbrannt.

Kaliumpermanganat oxydirt unter den verschiedensten Bedingungen zu Essigsäure und Oxalsäure.

Bei einem Oxydationsversuche mit Chromsäure machte sich ein deutlicher Aldehydgeruch bemerkbar. Der Versuch wurde darauf in folgender Weise angestellt. Ein mit einer Lösung von Veratrin in Eisessig beschicktes Siedekölbchen, durch dessen Hals ein Chromsäure in Eisessig enthaltender Tropftrichter eingeführt war, wurde mit einem Kühler verbunden, dessen Destillationsrohr mit zwei Kölbchen verbunden war, so dass etwa entweichende Gase dieselben nach einander passiren mussten. In dem ersten Kölbchen befand sich Wasser, im zweiten Barytlösung, zu deren Schutze noch ein Natronkalkrohr mit der zweiten Vorlage combinirt war. Zu Anfang des Versuchs wurde die Veratrinlösung erwärmt, darauf die Flamme entfernt und nun tropfenweise Chromsäurelösung zufliessen gelassen. Jeder Tropfen erzeugte eine heftige Reaction, die Flüssigkeit wurde tiefgrün und bald zeigte die Barytlösung eine starke, mehr und mehr zunehmende Trübung. Nach Beendigung der Einwirkung wurde die wässrige Lösung, die stark nach Aldehyd roch, mit ammoniakalischer Silberlösung, sowie mit durch Schwefeldioxyd entfärbter Fuchsinlösung geprüft; in beiden Fällen trat starke Aldehydreaction ein. Schliesslich wurde die Aldehydlösung mit Kaliumpermanganat oxydirt und dadurch in Essigsäure übergeführt.

Ausser Acetaldehyd und Kohlendioxyd lieferte die Oxydation mit Chromsäure Nichts.

Trockne Destillation des Veratrins.

Um das Veratrin in einfachere Producte zu zerlegen, die vielleicht einen Schluss für die Constitution dieses Alkaloids zu ziehen gestatteten, wurde dasselbe der trockenen Destillation unterworfen. Die Ausführung derselben nimmt man am geeignetsten aus kleinen Retorten vor, die mit Kupferdrahtnetz oder Asbest ganz eingehüllt sind, um eine gleichmässig schnelle Erhitzung zu ermöglichen; es wird möglichst schnell abdestillirt. Es treten zuerst wässrige Destillate auf, dann zeigen sich im Kühlrohre Krystalle, die in der Regel von den darauf folgenden öligen Producten wieder gelöst werden. Das ganze Destillat wurde, da bei einem diesbezüglichen Versuche von Brom nichts aufgenommen wurde, in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Die salzsaure Lösung wurde mit Aether sorgfältig ausgeschüttelt;

der ätherische Auszug reagirte stark sauer; er wurde entweder mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt, oder nach dem Abdunsten des Aethers mit Kalkmilch gekocht. In ersterem Falle ging bei 197—200° eine farblose Säure über, die bei 64,5° schmolz; im letzteren wurde ein Kalksalz erhalten, das nach mehrfachem Umkrystallisiren weisse Wärzchen bildete. Wurden dieselben in concentrirter Lösung mit concentrirter Salzsäure übergossen, so schieden sich nach einiger Zeit wohlausgebildete, farblose, durchsichtige, kleine Krystalle vom Schmp. 64° ab. Die Säure zeigte alle Eigenschaften der Tiglinsäure.

0.1175 g Säure lieferten bei der Verbrennung 0.2584 g Kohlensäure und 0.0881 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_8O_2$
C	59.97	60.00 pCt.
H	8.4	8.00 »

Die wässerige, salzsaure Lösung wurde, zur Zerstörung von Ammoniak und Abscheidung etwa entstandener secundärer Base, mit Natriumnitrit behandelt, darauf mit Aether ausgeschüttelt (die geringe Menge Nitrosoverbindung, die entstanden war, wurde hier nicht weiter untersucht; s. u.), mit Kali übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Dabei ging eine Base über, welche einen milden, unverkennbaren Picolingeruch zeigte; dieselbe schwamm zunächst als ölige Schicht auf dem Wasser und löste sich erst allmählich in grösserer Wassermenge vollständig auf. Die Base war in kaltem Wasser beträchtlich löslicher als in warmem, so dass die kalt gesättigte Lösung sich bereits in der warmen Hand milchig trübte. Die Base wurde in das Platindoppelsalz übergeführt. Dasselbe schied sich nach dem Umkrystallisiren aus salzsaurem Wasser in sehr charakteristischen, rothen Rhomben mit abgestumpfter Ecke und stark glänzenden Flächen aus und wurde beim Stehen über Schwefelsäure unter Wasserabgabe matt. In diesem Zustande zeigten die Krystalle den Schmelzpunkt 196—197° unter Zersetzung.

0.1061 g Chloroplatinat gaben bei der Verbrennung 0.0950 g Kohlensäure und 0.0336 g Wasser.

0.1598 g Chloroplatinat hinterliessen beim Glühen 0.0524 g Platin.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_4CH_3NHCl)_2PtCl_4$
C	24.42	24.21 pCt.
H	3.16	2.69 »
Pt	32.72	32.7 »

Analyse und die charakteristischen Formen und Eigenschaften des Salzes weisen zweifellos auf β-Picolinchloroplatinat hin.

Es mag hier noch besonders darauf hingewiesen werden, dass die Eigenschaften dieses β-Picolins, das allerdings nicht in chemisch reinem Zustande vorgelegen hat, völlige Analogie mit denen des von

Stoehr[1]) aus Strychnin dargestellten β-Picolins aufweisen und in einigen Punkten von denen des synthetischen β-Methylpyridins auffällige Verschiedenheit zeigen.

Schliesslich wurde auch noch eine

Destillation des Veratrins mit Kalk

ausgeführt und zwar wurde das Alkaloïd mit der dreifachen Menge Kalk in Verbrennungsröhren auf nicht zu hohe Temperatur erhitzt. Mit dem Destillationsrohr war eine doppelt tubulirte Vorlage und zwei Liebig'sche Kaliapparate verbunden, von denen der eine verdünnte Salzsäure, der andere Brom enthielt. Diesen ganzen Apparat passirte während der Destillation ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas.

Die entstandenen Basen wurden, wie oben angegeben, isolirt. Auch hier wurde β-Picolin erhalten. Da eine etwas reichlichere Menge Nitrosoverbindung sich abgeschieden hatte, wurde dieselbe in concentrirter Salzsäure gelöst und mit Chlorwasserstoff zerlegt. Das Chlorhydrat wurde nun mit Kali zersetzt, mit Wasserdampf die secundäre Base abdestillirt und in das Platindoppelsalz verwandelt. Dasselbe wurde in in Wasser leicht löslichen, orangen Nadeln vom Schmp. 193° unter Zersetzung erhalten.

0.1852 g Chloroplatinat hinterliessen nach dem Glühen 0.0604 g Plätin.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_{13}NHCl)_2PtCl_4$
Pt	32.6	32.34 pCt.

Dadurch war dieses Salz als β-Pipecolinchloroplatinat identificirt.

Der Inhalt der Bromvorlage wurde mit Sodalösung und verdünnter Natronlauge entfärbt, mit Wasser gewaschen und das gelbliche, schwere, angenehm ätherisch riechende Oel nach dem Trocknen über Chlorcalcium destillirt.

Es ging zwischen 147 und 150° über.

0.1642 g gaben bei der Brombestimmung nach Carius 0.3028 g Bromsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_8Br_2$
Br	77.95	77.77 pCt.

Analyse und Siedepunkt identificiren die Substanz mit Isobutylbromid, $(CH_3)_2CBrCH_2Br$.

Breslau, im August 1890.

[1]) Diese Berichte XX, 2727.

480. Felix B. Ahrens: Rhombischer Schwefel aus Schwefelwasserstoff.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Es ist eine allbekannte Erscheinung, dass aus den meisten schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeiten sich, in der Regel durch den Einfluss des Luftsauerstoffs, Schwefel abscheidet und zwar in Gestalt eines feinen gelben Pulvers. Dass in solchen Fällen auch krystallisirter Schwefel entstanden ist, ist meines Wissens bisher nicht beobachtet worden.

Leitet man getrockneten Schwefelwasserstoff in Pyridin oder Picolin (andere Pyridinbasen sind wahrscheinlich ebenso geeignet, wurden aber nicht daraufhin geprüft), so bemerkt man, dass grosse Mengen des Gases von den Basen absorbirt werden. Ist die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so wird aus derselben durch Hinzufügen von Wasser Schwefel in der gewöhnlichen Pulverform ausgeschieden. Lässt man hingegen die mit Gas gesättigte Base ruhig in nicht oder lose verschlossenen Gefässen einige Zeit stehen, so werden sich nach einigen Tagen kleine glänzende Krystalle absetzen, die sich nun rasch vermehren und wachsen. Die Krystalle sind Schwefel; aus Pyridin wurden sie in ausgezeichnet ausgebildeten rhombischen Oktaëdern mit scharfen Kanten und glänzenden Flächen gewonnen; die Krystalle aus Picolin waren zwar grösser, aber weniger gut ausgebildet.

Die Basen waren feucht geworden, sonst aber nicht verändert.

Die einfachste Erklärung für die Bildung des krystallisirten Schwefels ist nun wohl die, dass Schwefelwasserstoff Dank seinem sauren Character mit den Pyridinbasen lockere Verbindungen bildet, die allmählich durch den Luftsauerstoff zersetzt werden unter Abscheidung von Schwefel; dieser wird zunächst von den Basen gelöst und krystallisirt dann allmählich aus diesen Lösungen aus.

Für die Wahrscheinlichkeit dieser Erklärung spricht einmal der Umstand, dass die Pyridinbasen stets wasserhaltig wurden und dann, dass wenn man nach Abscheidung der Schwefelkrystalle die Basen destillirte, noch bedeutende Mengen Schwefel sich aus dem Destillationsrückstande abschieden.

Breslau, im August 1890.

431. A. Matzdorff: Ueber α-Picolyläthylalkin und einige seiner Derivate.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Nachdem es Ladenburg gelungen war, eine Methode zur Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin und Piperidinbasen zu finden, indem er nämlich die Bedingungen ermittelte, unter denen sich Formaldehyd und Acetaldehyd ohne Wasserabspaltung mit α-substituirten Pyridinbasen verbinden [1]), habe ich auf seine Veranlassung die Einwirkung von Propionaldehyd auf α-Picolin bei Gegenwart von Wasser untersucht. Ich erhielt so das

α-Picolyläthylalkin, $C_5H_4NCH_2.CHOH.C_2H_5$.

Molekulare Mengen von Propionaldehyd und α-Picolin — Siedepunkt 126—132° — werden bei Gegenwart von Wasser — etwas mehr als die Hälfte des angewendeten Picolins — 10 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 160—170° erhitzt. Der vorher farblose Röhreninhalt ist nach dem Erhitzen gelb gefärbt. Beim Oeffnen der Röhren zeigt sich kein Druck. Man spült den Röhreninhalt mit Wasser in einen Rundkolben, giebt wenig Natriumhydroxyd zu und destillirt mit Wasserdampf, bis alles nicht an der Reaction betheiligte Picolin in die Vorlage gegangen ist, was leicht durch den Geruch constatirt werden kann. Die Lösung der Base, welche mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, macht man salzsauer, und schüttelt sie zur Entfernung anderer Producte längere Zeit und wiederholt mit Chloroform aus. Dann setzt man überschüssiges Natriumhydroxyd zu, filtrirt von etwa sich ausscheidendem Chlornatrium ab und schüttelt das Filtrat wiederholt — etwa 4 mal je 10 Minuten — mit Chloroform. Den Auszug trocknet man 24 Stunden über geschmolzener Pottasche und destillirt nun das Chloroform ab. Es hinterbleibt ein rothbraunes Oel. Durch Destillation desselben im Vacuum gewinnt man das Picolyläthylalkin.

Entstanden ist es nach der Gleichung:

$$C_5H_4NCH_3 + C_2H_5COH = C_5H_4NCH_2.CHOH.C_2H_5.$$

Dasselbe stellt in reinem Zustande ein farbloses, an der Luft etwas gelb werdendes Oel dar, welches unter 18 mm Druck bei 125—127° siedet. Die Base ist in Wasser, Alkohol, Chloroform leicht, in Aether schwer löslich. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Getrocknet kann sie nur über geschmolzenem kohlensaurem Kali werden, da sie mit Aetzkali zusammengebracht Wasser abspaltet.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2583.

Bei der Destillation kalihaltiger Base zerfällt dieselbe selbst unter niederem Druck in Wasser und Crotylpyridin.

Die Ausbeute ist eine sehr geringe; sie beträgt aus 16 Röhren mit zusammen 256 g Picolin 22 g Picolyläthylalkin, d. h. 8.6 pCt. von der Menge des angewandten Picolins. Sie kann nur dadurch etwas gebessert werden, dass man das nicht an der Reaction betheiligte Picolin wiedergewinnt.

Die Analysen führten zur Formel $C_9H_{13}NO$.

I. 0.1545 g Substanz gaben 0.4045 g Kohlensäure und 0.1268 g Wasser.

II. 0.2175 g Substanz gaben 0.57 g Kohlensäure und 0.1749 g Wasser.

III. 0.1871 g Substanz gaben 15.5 ccm Stickstoff bei 15.5° C. und 742.8 mm Druck.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
C	71.4	71.46	—	71.52 pCt.
H	9.17	8.93	—	8.61 »
N	—	—	9.48	9.27 »

Alle Versuche, die Base krystallisirt zu erhalten, waren ohne Erfolg. Wahrscheinlich besitzt sie ebenso wie das Picolylmethylalkin die Eigenschaft, sehr lange im Zustande der Ueberschmelzung zu bleiben. Das von Ladenburg dargestellte α-Picolylmethylalkin [1]), welches derselbe als eine nie farblose, sondern immer etwas gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten hatte, wurde bei meinen Versuchen fest und krystallisirte in schönen grossen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 32° liegt. Auch der Siedepunkt letzterer Base ist früher [2]) zu hoch angegeben, sie siedet unter 13 mm Druck bei 113.5°.

Das Platindoppelsalz des Picolyläthylalkins fällt aus der salzsauren Lösung der Base nicht sofort aus, sondern krystallisirt nach kurzer Zeit in schönen, würfelähnlichen Krystallen aus, die bisweilen eine beträchtliche Grösse erreichen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 154°. Die Analysen gaben mit der Formel $(C_9H_{13}NOHCl)_2PtCl_4$ übereinstimmende Zahlen.

I. 0.1527 g Substanz gaben 0.1693 g Kohlensäure und 0.0568 g Wasser.

II. 0.1022 g Substanz gaben 0.028 g Platin.

III. 0.1527 g Substanz gaben 0.0432 g Platin.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
C	30.22	—	—	30.25 pCt.
H	4.13	—	—	3.92 »
Pt	—	27.39	27.46	27.59 »

[1]) Diese Berichte XXII, 2583.

[2]) Diese Berichte XXII, 2583.

Das Golddoppelsalz ist ziemlich schwer löslich und fällt beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Goldchlorid als feinkörniger Niederschlag aus, welcher beim Stehen lange Nadeln bildet. Es schmilzt bei 97.5 — 99°. Die Analysen bestätigen die Formel $C_9H_{13}NOHCl.AuCl_3$.

I. 0.1441 g Substanz gaben 0.1162 g Kohlensäure und 0.0389 g Wasser.
II. 0.1321 g Substanz gaben 0.053 g Gold.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	21.99	—	22.03 pCt.
H	3.00	—	2.85 »
Pt	—	40.12	40.12 »

Crotylpyridin, $C_5H_4NCH = CH.C_2H_5$.

Dasselbe entsteht aus dem α-Picolyläthylalkin durch Abspaltung von Wasser. Um dies zu erreichen, wurden folgende Versuche gemacht.

Man giebt zum α-Picolyläthylalkin etwas festes Kali und einige Tropfen Wasser und destillirt im Vacuum so, dass man den Druck nicht allzusehr vermindert und dafür die Temperatur höher hält. Dieses Destilliren wiederholt man. Da die wasserärmere Base in Wasser fast gar nicht löslich ist, so scheidet sie sich im Destillat als ein auf dem Wasser schwimmendes, farbloses Oel aus. Neben dem Abspaltungsprozess von Wasser scheint ein Regenerationsprocess vor sich zu gehen, da neben dem Conyringeruch des Crotylpyridins auch deutlich Picolingeruch wahrzunehmen ist. Man hebt die Base im Scheidetrichter ab, trocknet sie mit Kali, wobei sie sich und das Kali röthet und destillirt unter normalem Druck. Bei 204—207° geht eine kleine Menge eines farblosen Oeles über, während vorher das Thermometer andauernd steigt und die einzelnen Fractionen stark nach Picolin riechen. Sie bestehen wahrscheinlich aus Gemengen von α-Picolin und Crotylpyridin.

Der bei 204—207° übergehende Theil zeigt starken Conyringeruch. Analysen ergaben aber, dass auch er noch nicht reines Crotylpyridin war, sondern wahrscheinlich noch Wasser enthielt. Versuche, dasselbe durch Kali zu entfernen, blieben erfolglos, indem der Conyringeruch immer mehr verschwand und Picolingeruch auftrat.

Um bessere Resultate zu erzielen, wurde die Wasserabspaltung auf anderem Wege versucht.

1 Theil Picolyläthylalkin wurde mit 3—4 Teilen concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 160 — 170° 4 Stunden erhitzt. Dann wurde der Röhreninhalt mit Natriumhydroxyd übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Es schied sich auf dem Wasser des

Destillats ein farbloses Oel ab. Das Destillat wurde in einen Scheidetrichter gebracht, mit einem dem Oelvolumen gleichen Volumen Aether versetzt und einmal ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde, da sich andere Trockenmittel als unzureichend erwiesen, mit Natrium getrocknet; dann wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt.

Das Crotylpyridin ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Conyringeruch, in Wasser fast unlöslich, in Choroform, Alkohol, Aether leicht löslich. Der Siedepunkt liegt unter 75 mm Druck bei 147—149°.

Ausbeute: Aus 10 g α-Picolyläthylalkin 1 g Crotylpyridin. Die Analyse gab Zahlen, welche auf die Formel $C_9H_{11}N$ stimmten.

I. 0.1267 g Substanz gaben 0.3767 g Kohlensäure und 0.0952 g Wässer.

II. 0.1077 g Substanz gaben 10 ccm Stickstoff bei 20° und 751.2 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	81.08	—	81.2 pCt.
H	8.35	—	8.27 »
N	—	10.54	10.52 »

Das Platindoppelsalz fällt fast momentan beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid aus. Es krystallisirt in schönen Nadeln und in Tafeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 140°. Die Analysen gaben folgende Zahlen.

I. 0.1436 g Substanz gaben 0.2247 g Kohlensäure und 0.0633 g Wasser.

II. 0.1041 g Substanz gaben 0.0298 g Platin.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	42.67	—	42.75 pCt.
H	4.89	—	4.75 »
Pt	—	28.62	28.63 »

Das Golddoppelsalz krystallisirt in schönen Nädelchen. Es fängt bei längerem Stehen im Exsiccator und beim Erhitzen auf 100° an, sich etwas zu schwärzen und schmilzt bei 127.5—130°.

Eine Goldbestimmung lieferte folgende Zahl.

0.1328 g Substanz gaben 0.055 g Gold.

	Gefunden I.	Ber. für $C_9H_{11}NHClAuCl_3$
Au	41.41	41.65 pCt.

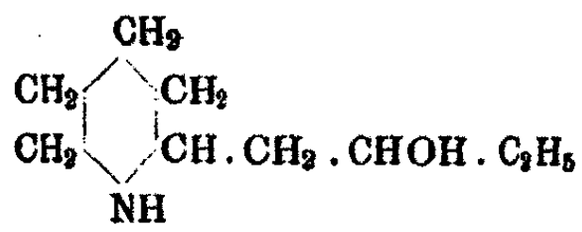
α-Pipecolyläthylalkin, $C_9H_{19}NO$.

Nach der Ladenburg'schen Methode wurde das α-Picolyläthylalkin mit Natrium und absolutem Alkohol bei Siedehitze schnell reducirt. Die alkoholische Lösung färbte sich nur schwach gelb, Ab-

spaltung von Ammoniak war weder durch Geruch noch durch Lakmuspapier wahrzunehmen. Nach Beendigung der Reduction und Abdestilliren des durch Zersetzen des Natriumäthylats entstandenen Alkohols wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde mit Salzsäure gewaschen; dadurch ging die Base in salzsaure Lösung, andere Producte blieben im Aether gelöst. Die salzsaure Lösung wurde mit Natriumhydroxyd übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer Auszug wurde mit geschmolzenem kohlensaurem Kali 24 Stunden getrocknet, dann wurde der Aether abdestillirt, der Rückstand fractionirt.

Das α-Pipecolyläthylalkin ist eine fast farblose, bei 242—243° unter normalem Druck siedende Flüssigkeit, in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich.

Die Analysen führten zur Formel $C_9H_{19}NO$.



I. 0.115 g Substanz gaben 0.2895 g Kohlensäure und 0.1273 g Wasser.
II. 0.1413 g Substanz gaben 11.8 ccm Stickstoff bei 22° und 750.5 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	68.65	—	68.78 pCt.
H	12.29	—	12.1 »
N	—	9.02	8.91 »

Mit den üblichen Reagentien gab die Base keine Salze.

Zum Schlusse gestatte ich mir noch darauf hinzuweisen, dass ich auch das Crotylpyridin nach der Ladenburg'schen Methode reduciren werde. Ich hoffe so ein Homoconiin zu erhalten, das Butylpiperidin, dessen physiologische Eigenschaften untersucht werden sollen.

Breslau, im Juli 1890. Chemisches Universitäts-Institut.

---

432. Hans Alexander: Versuche einer Synthese des Conydrins.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Als Ladenburg durch geeignete Einwirkung von Acetaldehyd auf α-Picolin und nachherige Reduction des zunächst entstandenen α-Picolylmethylalkins das α-Pipecolylmethylalkin, $C_5H_9(CH_2 . CHOH . CH_3)NH$ erhalten hatte[1]), sprach er bereits die Ansicht aus, dass das dieser Base isomere und in seinen Eigenschaften nahestehende Conydrin gleichfalls ein Alkin sein müsse. Dem Conydrin konnte dann, falls eine physikalische Isomerie nicht vorlag, sehr wahrscheinlich nur die Formel eines α-Lupetidylalkins, $C_5H_9(CH_2 . CH_2 . CH_2OH)NH$ oder eines α-Piperidyläthylalkins, $C_5H_9(CHOH . CH_2CH_3)NH$ zukommen.

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Ladenburg versuchte ich zunächst die Darstellung des α-Lupetidylalkins. Dasselbe liess sich voraussichtlich durch Vereinigung von α-Picolin mit Aethylenoxyd nach derselben Methode gewinnen, nach welcher aus α-Picolin und Acetaldehyd schliesslich α-Pipecolylmethylalkin erhalten wurde.

Da die Darstellung grösserer Mengen Aethylenoxyd mit Schwierigkeiten verbunden ist, versuchte ich die Einwirkung von Glycolmonacetat auf α-Picolin, ohne jedoch so die gewünschte Reaction zu erzielen. Diese trat erst ein, als ich α-Picolin mit Glycolchlorhydrin in Röhren 8 Stunden lang etwa auf 140° erhitzte. Der Röhreninhalt wurde nach Entfernung unveränderten Picolins mit viel Chloroform wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Chloroforms hinterblieben nur geringe Mengen eines rothbraunen, zähflüssigen Oeles, das alkalisch reagirte und sich leicht in Wasser, Alkohol und Säuren löste. Es lieferte ein in heissem Wasser leicht lösliches Platindoppelsalz, das sich beim Erkalten des Lösungsmittels in kleinen, schön ausgebildeten, gelbrothen Krystallen ausschied. Dieselben schmolzen bei 200° unter stürmischer Gasentwicklung und gaben bei der Analyse auf die erwartete Formel stimmende Werthe.

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$
C	28.35	28.12 pCt.
H	3.47	3.50 »
Pt	28.31	28.47 »

Das Platinsalz des isomeren α-Picolylmethylalkins schmilzt bei 189°. Bei der Destillation zersetzte sich das Oel, selbst bei dem geringen Luftdruck von 9 mm, unter Wasserabspaltung.

Da die mit Chloroform ausgeschüttelte Flüssigkeit noch das Platindoppelsalz der Base gab, versuchte ich andere Extractionsmittel.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2588.

Doch wurde die Base von keinem der üblichen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, wie: Benzol, Ligroïn, Aether, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol u. a. aufgenommen. Wollte man sie direct mit kohlensaurem Kali oder Kalihydrat abscheiden, so trat Verharzung ein. Es erschien daher am zweckmässigsten aus dem Röhreninhalt, nach Entfernung des nicht in Reaction getretenen Picolins, das Platindoppelsalz darzustellen und aus diesem die Base zu gewinnen. Durch wiederholtes Unkrystallisiren des Platindoppelsalzes gelang es mir schliesslich aus 20 g Glycolchlorhydrin und 25 g α-Picolin, 40 g reines Salz vom Schmelzpunkt 200° zu erhalten, dessen Platingehalt sich zu 28.62 pCt. ergab, während $(C_8H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$ 28.47 pCt. Platin erfordert. Das Salz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelplatin wurde, da Alkalien die Verharzung zu bewirken schienen, mit der berechneten Menge frisch gefällten, gut ausgewaschenen Silberoxyds, in der Kälte so lange geschüttelt, bis die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit keine Reaction auf Chlor mehr zeigte. Die wässrige Lösung der Base wurde auf dem Wasserbade abgedunstet. Jedoch trat sowohl hierbei, als auch beim Verdunsten des Wassers über Schwefelsäure im Vacuum, Verharzung ein und es hinterblieb nur das rothbraune, zähflüssige, nicht destillirbare Oel, welches auch nicht zum Erstarren zu bringen war. Dass die wässrige Lösung in der That die reine Base enthielt, erwies die Darstellung des Platindoppelsalzes, welches, ohne nochmalige Umkrystallisirung, sofort bei 200° schmolz und seinen Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren auch nicht erhöhte. Das Quecksilberdoppelsalz ist in Wasser leicht löslich, Jodcadmiumsalz und Jodwismuthdoppelsalz bilden amorphe Niederschläge. Das Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten einer heissen, wässrigen Lösung in glänzenden, gelben Kryställchen aus, die bei 99—100° unzersetzt schmelzen. Die Analyse ergab folgenden Werth für Gold.

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{11}NOHCl)AuCl_3$
Au	41.11	41.26 pCt.

Da es mir auf diesem Wege nicht gelang, die Base, welche bei der Reduction das α-Lupetidylalkin, $C_5H_9(CH_2CH_2CH_2OH)NH$ liefern musste, selbst zu fassen, reducirte ich zuerst das α-Picolin und liess auf das so erhaltene α-Pipecolin, Glycolchlorhydrin einwirken. Es fand jedoch hierbei die gewünschte Reaction nicht statt.

Gegenwärtig bin ich noch mit Versuchen beschäftigt, auf einem anderen Wege zu dem α-Lupetidylalkin zu gelangen.

433. A. Schuftan: Ueber *m*-Nitro-*α*-stilbasol, seine Reductionsproducte und über Anisilidenpyridylalkin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Ladenburg habe ich es unternommen, die Einwirkung von *m*-Nitrobenzaldehyd auf Picolin zu studiren. Das hierbei entstandene Reactionsproduct, eine dicke, ölige, schwarze Flüssigkeit, wurde mit Salzsäure angesäuert, zur Entfernung des unverändert gebliebenen Aldehyds sowie des grössten Theiles der Schmieren stark mit Wasser verdünnt, filtrirt, mit Aether ausgeschüttelt (um auch die letzten Spuren von Aldehyd wegzubringen) und mit Kaliumhydroxyd zerlegt. Es schieden sich braune Flocken ab, die nach öfterem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und Kochen mit Thierkohle fast rein weisse, atlasglänzende Blättchen bildeten, die bei 120° einen constanten Schmelzpunkt zeigten. Die Analyse ergab, dass die Base unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden war, wodurch eine Doppelbindung der Seitenkette veranlasst wurde, wie dies auch das Verhalten gegen Brom bestätigte.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_6H_4(NO_2)CH=CH.C_5H_4N$
C	68.83	—	69.03 pCt.
H	4.72	—	4.43 »
N	—	12.57	12.39 »

Die Base ist in kaltem Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Ihre Lösung reagirt neutral.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in schönen, gelben Nädelchen, welche bei 240° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab die Zusammensetzung:

$$(C_6H_4(NO_2)CH=CH.C_5H_4NHCl)_2PtCl_4.$$

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	36.04	—	36.22 pCt.
H	2.83	—	2.55 »
N	—	22.48	22.56 »

Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt in schwach gelblich gefärbten, büschelförmig gruppirten Nädelchen, die bei 211° unter Zersetzung schmelzen. Es ist in verdünnter Salzsäure ziemlich schwer löslich. Das bei 110° getrocknete Salz ergab folgende Analysenresultate:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $HgCl_2 . C_6H_4(NO_2)CH . C_5H_4N . HCl$
C	29.12	—	29.24 pCt.
H	2.18	—	2.06 »
Hg	—	37.475	37.49 »

Das Pikrat stellt goldgelbe, glänzende Blättchen dar, die beim Erhitzen verkohlen. Es ist in heissem Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol, aus dem es auch umkrystallisirt wurde. Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
N	15.49	15.38 pCt.

Das Bromadditionsproduct entsteht sehr leicht beim Eintragen berechneter Mengen von Brom in die verdünnte salzsaure Lösung der Base, zunächst als gelblich-weisse Flocken, die in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt in rein weisse Nadeln übergehen und bei 145° schmelzen. Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	40.72	40.41 pCt.
H	2.87	2.59 »

Der Körper löst sich in concentrirter Salzsäure, wird aber durch Zusatz von Wasser wieder gefällt.

m-Amido-*α*-stilbazol.

Durch Reduction mittelst Eisens und Salzsäure wird in der ursprünglichen Base nur die Nitrogruppe reducirt, während die doppelte Bindung und der Pyridinkern unverändert bleiben. Das Reactionsproduct wird, nachdem es filtrirt, partiell mit kohlensaurem Natron gefällt, wobei zuerst die Hauptmenge der Base abgeschieden wird. Der abgesaugte Niederschlag wird am Rückflusskühler mit Aether-Alkohol auf dem Wasserbade ausgezogen. Dieser Auszug wird nun zur Trockne eingedampft, mit Alkohol aufgenommen (wobei vorher gelöstes Eisen fast vollständig zurückbleibt) und die Base nach dem Entfärben der Lösung mittelst Thierkohle durch Wasser ölig gefällt. Nach einiger Zeit setzen sich ziemlich lange, schwach gelblich gefärbte Nadeln an, die nach öfterem Umkrystallisiren bei 85° constant schmelzen. Unter dem luftleer gepumpten Exsiccator verwittern die Krystalle, und es bleibt nur so viel Krystallwasser zurück, dass auf 2 Moleküle der Base 1 Molekül Wasser kommt. Demgemäss ergab die Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $2(C_6H_4NH_2 . CH = CH . C_5H_4N) + H_2O$
C	75.9	76.09 pCt.
H	6.65	6.34 »

Die Base ist zweisäurig, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Lösung reagirt alkalisch.

Das Platindoppelsalz stellt schöne, röthlich gelbe, büschelförmig gruppirte Nadeln dar, die in heissem mit etwas Salzsäure versetztem Wasser sehr leicht löslich sind. Die Nadeln verkohlen beim Erhitzen. Das Salz enthält 1 Molekül Wasser. Demgemäss ergab die Analyse:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $PtCl_4(C_6H_4(NH_2)CH = CHC_5H_4N.2HCl) + H_2O$
C	24.88	—	25.03 pCt.
H	2.94	—	2.57 »
Pt	—	31.04	31.17 »

Das Quecksilberdoppelsalz fällt aus der salzsauren Lösung der Base bei Zusatz einer Lösung von Quecksilberchlorid als weisser, voluminöser Niederschlag aus, der in heissem Wasser sehr leicht löslich ist und bei langsamem Abkühlen dieser Lösung in büschelförmig gruppirten Nadeln auskrystallisirt.

Die Bildung eines Bromadditionsproducts aus der salzsauren Lösung durch Eintragen von Brom erhalten, bewies, dass die doppelte Bindung noch nicht gelöst war. Es krystallisirt in weissen Nadeln. Bei weiterem Eintragen von Brom und Erhitzen tritt Substitution ein.

m-Amido-*α*-stilbazolin.

Durch Reduction der ursprünglichen Base nach der von Ladenburg angegebenen Methode mit Natrium und absolutem Alkohol gewinnt man ein dickflüssiges, gelbes Oel, welches intensiv den Geruch nach Piperidin zeigt und sich als Iminbase durch die Nitrosoreaction charakterisirt. Sie siedet bei gewöhnlichem Druck unzersetzt über 360°, bei 25 mm Druck bei 200—205°. Das Oel, welches mir nicht gelungen ist krystallisirt zu erhalten, reagirt stark alkalisch. Die Analyse ergab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_6H_4(NH_2)CH_2.CH_2.C_5H_{10}N$
C	76.32	—	76.42 pCt.
H	10.2	—	9.8 »
N	—	14.22	13.72 »

Es ist demnach sowohl die doppelte Bindung gelöst, als auch der Pyridinkern reducirt.

Es gelang mir nicht Krystalle des salzsauren oder schwefelsauren Salzes zu erhalten. Das Goldsalz, Quecksilberdoppelsalz und Jodcadmiumsalz fallen ölig aus. Das Platindoppelsalz krystallisirt in gelben Blättchen, die sich aber sehr bald zersetzen. Die Jodwismuthverbindung entsteht aus der salzsauren Lösung der Base auf

Zusatz von Jodkaliumjodwismuthlösung als körniger Niederschlag. Das Salz ist aber sehr zerfliesslich.

Die Base selbst ist in heissem Wasser, sowie in Alkohol, Aether und Chloroform löslich.

Anisilidenpyridylalkin.

Durch Einwirkung von Anisaldehyd auf Picolin erhielt ich rein weisse, seidenglänzende, sich fettig anfühlende Blättchen, deren wässrige Lösung schwach alkalische Reaction zeigte. Das erste Product der directen Einwirkung, eine gelbbraune Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und der unzersetzt gebliebene Aldehyd durch Destillation mit Wasserdampf entfernt. Das nicht in Wirksamkeit getretene Picolin wurde, nachdem die Lösung alkalisch gemacht, ebenfalls abdestillirt. Beim Erkalten schied sich dann ein fester Körper ab, der theilweise mit Wasserdampf übergetrieben werden konnte, während der übrige Theil mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dem Abdunsten des Aethers wurde der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt und zeigte dann einen constanten Schmelzpunkt bei 97°. Die Base selbst habe ich nicht analysiren können, da die Ausbeute eine äusserst geringe war; doch habe ich ihre Constitution durch die Analyse des Platindoppelsalzes festgestellt. Die Base ist in kaltem Wasser fast unlöslich, dagegen leichter löslich in heissem Wasser, leicht in Aether und Chloroform. Das Platindoppelsalz fällt bei Zusatz von Platinchloridlösung zu einer verdünnten Lösung der Base in gelben Flocken aus, die aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden können und dann gelbe Blättchen darstellen, die bei 184° schmelzen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$(C_6H_4(OCH_3)CH = CH . C_5H_4NHCl)_2PtCl_4.$$

	Gefunden	Berechnet
C	40.47	40.41 pCt.
H	3.71	3.37 »
Pt	23.33	23.37 »

Die Base war demnach ein Condensationsproduct von je einem Molekül Anisaldehyd und 1 Molekül Picolin unter Austritt von einem Molekül Wasser, so dass wiederum eine doppelte Bindung der Seitenkette eintreten musste. Es kommt ihr demnach die Formel zu

$$C_6H_4(OCH_3)CH = CH . C_5H_4N.$$

434. E. Dittrich: Einwirkung von Pikrylchlorid auf Natriumacetessigsäureester.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. v. Richter im Anschluss an seine Untersuchungen über den Dinitrophenylacetessigsäureester begonnen und unter Leitung des Hrn. Prof. Dr. Ladenburg zu Ende geführt[1]).

Trägt man in molecularer Menge in ein Gemisch von Acetessigsäureester mit einer Auflösung von Natrium in absolutem Alkohol in kleinen Portionen, nachdem die Natriumacetessigsäureesterlösung noch vorher mit absolutem Alkohol verdünnt worden ist, Pikrylchlorid ein, so färbt sich die Flüssigkeit sofort dunkel rothbraun und erwärmt sich bald gelinde von selbst. Um das Verschwinden der alkalischen Reaction zu erreichen, erwärmt man die Flüssigkeit ½ Stunde lang mässig auf dem Wasserbade, oder lässt das Ganze besser 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es scheidet sich dann neben Chlornatrium ein sandiger, krystallinischer, gelber Körper in reichlicher Menge aus. Dieser wird abgesaugt, durch Wasser vom beigemengten Chlornatrium befreit und aus heissem Eisessig umkrystallisirt, wobei er in kleinen gelben Nadeln ausfällt.

Das alkoholische Filtrat enthält nichts mehr von diesem Körper, da derselbe in Alkohol vollkommen unlöslich ist; in dem schmierigen Rückstand, welchen das alkoholische Filtrat beim freiwilligen Verdunsten hinterlässt, lassen sich deutlich Krystalle erkennen. Wird dieser Rückstand mehrmals mit Wasser behandelt und dann in heissem Alkohol gelöst, so erhält man kleine, lancettförmige, noch etwas braunroth gefärbte Krystalle, welche umkrystallisirt und mit Thierkohle gereinigt rein gelb erscheinen und bei 98° schmelzen.

Auf Grund mehrerer Analysen und der weiter unten beschriebenen Ueberführung dieser Substanz in jenen bereits genannten Körper, welcher in Alkohol vollständig unlöslich ist, darf dieser Körper als der Trinitrophenylacetessigsäureester angesehen werden.

$C_{12}H_{11}N_3O_9$.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	42.03	42.68	42.22 pCt.
H	3.41	3.48	3.22 »
N	12.6	12.2	12.31 »

[1]) Diese Berichte XX, 2470.

Diese Substanz löst sich leicht in heissem Alkohol, in Aether und Benzol; aus Schwefelkohlenstoff erhält man bei langsamer Verdunstung grosse, bis $^1/_2$ cm lange, krystallographisch messbare Krystalle von honiggelber Farbe. In kaltem wässrigem oder alkoholischem Alkali löst sich der Körper leicht mit dunkelrothbrauner Farbe auf und wird durch verdünnte Mineralsäuren unverändert wieder ausgeschieden; erwärmt man seine wässrige alkalische Lösung, so wird er vollständig zersetzt und man erhält durch Zusatz von verdünnten Säuren nur braune Flocken.

Löst man den Trinitrophenylacetessigsäureester in absolutem Alkohol auf und setzt dazu die moleculare Menge Natriumalkoholat, so färbt sich die Lösung sofort intensiv rothbraun und es bleibt bei freiwilliger Verdunstung die Natriumverbindung des Körpers als rothbraunes Pulver zurück.

Wird zu der Lösung dieser Natriumverbindung in absolutem Alkohol die moleculare Menge Pikrylchlorid hinzugesetzt und das Ganze auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde lang erwärmt oder, um etwas bessere Ausbeute zu erzielen, 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so scheidet sich jener bereits oben erwähnte, in Alkohol unlösliche gelbe Körper ab.

Diese sandige Substanz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löslich, sondern lässt sich nur aus heissem Eisessig umkrystallisiren. Die erhaltenen gelblichen Nadeln schmelzen bei 205° unter gleichzeitiger Zersetzung.

Die Analyse dieser Substanz und ihre eben beschriebene Entstehungsweise aus dem Trinitrophenylacetessigsäureester lassen sie als den Bi(trinitrophenyl)acetessigsäureester erkennen.

$$C_{18}H_{12}N_6O_{15}.$$

	Gefunden	Berechnet
C	39.04	39.13 pCt.
H	2.45	2.17 »
N	15.3	15.2 »

In Folge des gleichzeitigen Entstehens dieser beiden Substanzen bei der Einwirkung von Pikrylchlorid auf Natriumacetessigsäureester in molecularen Mengen muss der Process unter Regeneration von Acetessigsäureester nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} COCH_3 \\ | \\ HCNa \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + ClC_6H_2(NO_2)_3 = NaCl + \begin{array}{c} COCH_3 \\ | \\ HC-C_6H_2(NO_2)_3. \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{c} COCH_3 \\ | \\ HCNa \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{c} COCH_3 \\ | \\ HC-C_6H_2(NO_2)_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{c} COCH_3 \\ | \\ NaC-C_6H_2(NO_2)_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{c} COCH_3 \\ | \\ HCH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}.$$

$$\text{III.}\quad \begin{array}{c} COCH_3 \\ | \\ NaC-C_6H_2(NO_2)_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + ClC_6H_2(NO_2)_3 = \begin{array}{c} COCH_3 \\ | \\ (NO_2)_3H_2C_6-C-C_6H_2(NO_2)_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + NaCl.$$

Es lässt sich erreichen, dass diese Reaction nur bis Gleichung II vorschreitet, indem man weniger als die moleculare Menge Pikrylchlorid zu der Natriumacetessigsäureesterlösung hinzufügt. Nimmt man nur $^2/_3$ der molecularen Menge Pikrylchlorid, so scheidet sich Nichts von dem Bi(trinitrophenyl)acetessigsäureester aus, und in der alkoholischen Lösung befindet sich nur der monosubstituirte Ester und seine Natriumverbindung.

Behandelt man nach dem Verdunsten des Alkohols den Rückstand mit Wasser, so geht die Natriumverbindung leicht in Lösung, und der Trinitrophenylacetessigsäureester bleibt in Krystallen zurück, während man aus der wässrigen Lösung der Natriumverbindung durch Zusatz von verdünnter Salzsäure den andern Theil des Esters ausscheiden kann.

Verhalten des Bi(trinitrophenyl)acetessigsäureesters gegen Alkalien.

In kalten wässrigen Alkalien ist dieser Körper unlöslich, auch wirken sie nicht auf ihn ein; erwärmt man ihn dagegen damit, so geht er zwar auch mit dunkelrothbrauner Farbe in Lösung, lässt sich aber durch verdünnte Säuren nicht wieder ausscheiden, sondern man erhält nach Zusatz der Säure nur ein Zersetzungsproduct als dunkle schmierige Flocken. Behandelt man dagegen den Ester mit 10 pCt. alkoholischer Kalilauge und lässt denselben unter öfterem Umschütteln 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so geht er ebenfalls mit rothbrauner Farbe in Lösung, aus welcher dann durch Zusatz von verdünnten Säuren der monosubstituirte Ester ausfällt.

Diese Abspaltung des einen Trinitrophenyls als Pikrinsäure geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$(NO_2)_3H_2C_6-\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{\overset{\overset{COCH_3}{|}}{C}}-C_6H_2(NO_2)_3 + 2KHO$$

$$= K\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{\overset{\overset{COCH_3}{|}}{C}}-C_6H_2(NO_2)_3 + C_6H_2(NO_2)_3OK + H_2O.$$

Bei dieser Reaction bildet sich nebenbei in ganz geringer Menge eine in Wasser schwer lösliche Kaliumverbindung eines zweiten Spaltungsproductes. Lässt man die rothbraune alkoholische Lösung des disubstituirten Esters abdunsten und nimmt dann den Rückstand mit Wasser auf, so geht die Kaliumverbindung des gebildeten Trinitrophenylacetessigsäureesters in Lösung, während kleine grünlichschimmernde Krystalle zurückbleiben. Diese liefern, mit verdünnter Salzsäure übergossen, einen aus Alkohol in bandartig verwachsenen Nadeln leicht krystallisirenden Körper, welcher bei 80° schmilzt.

Diese Substanz konnte wegen der ganz geringfügigen Quantitäten, in denen sie erhalten wurde, nicht weiter untersucht werden.

Die Analyse weist auf den Bi(trinitrophenyl)essigsäureester hin.

$$C_{16}H_{10}N_6O_{14}.$$

	Gefunden	Berechnet
C	37.52	37.64 pCt.
H	2.81	1.95 »
N	16.3	16.47 »

Ketonspaltung des Trinitrophenylacetessigsäureesters.

Es wurden 10 g Trinitrophenylacetessigsäureester in 100 g Eisessig gelöst, dazu 20 g concentrirte Schwefelsäure, welche mit 30 g Wasser verdünnt worden war, gesetzt; die Lösung wurde darauf bei aufgesetztem Rückflussrohr anfangs schwach erwärmt, später 8 Stunden lang gekocht. Aus der aufgesetzten Röhre liess sich das Entweichen beträchtlicher Mengen Kohlensäure nachweisen. Das Reactionsproduct wurde in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein weisser Niederschlag bildete, der nach einiger Zeit krystallinisch erschien. Die Substanz wurde abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt; die erhaltenen gelblichweissen, centimeterlangen Nadeln schmolzen bei 89°. Die Analyse ergab das vermuthete Trinitrobenzylmethylketon,

$$C_6H_2(NO_2)_3CH_2COCH_3.$$

	Gefunden	Berechnet
C	40.42	40.14 pCt.
H	2.91	2.60 »
N	15.8	15.61 »

Diese Spaltung verläuft in folgender Weise:

$$C_6H_2(NO_2)_3\begin{array}{l}COCH_3\\ |\\ CH\\ |\\ COOC_2H_5\end{array} + H_2O = C_6H_2(NO_2)_3CH_2COCH_3 + C_2H_5OH + CO_2.$$

Noch ein weiteres Spaltungsproduct, nämlich die Trinitrophenylessigsäure, aufzufinden gelang nicht.

Das erhaltene Trinitrobenzylmethylketon besitzt noch immer die Eigenschaft, sich in Alkalien mit rothbrauner Färbung zu lösen und wird durch Säuern wieder abgeschieden. Es scheint, dass der Wasserstoff des zwischen der Ketongruppe und dem Trinitrophenyl befindlichen Kohlenstoffs noch die Eigenschaft besitzt, durch Alkalimetalle vertretbar zu sein.

Sehr leicht liefert das Keton mit Phenylhydrazin ein Condensationsproduct. Wird dasselbe mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade kurze Zeit bis ungefähr 60° erhitzt, darauf mit heissem Alkohol aufgenommen, so scheiden sich beim Erkalten des Alkohols schöne ziegelrothe Stäbchen aus. Die Krystalle schmolzen bei 125° unter gleichzeitiger Zersetzung.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{13}N_5O_6$
C	50.01	50.13 pCt.
H	3.52	3.62 »
N	19.61	19.49 »

Reduction des Trinitrobenzylmethylketons.

Bei den in der verschiedensten Weise ausgeführten Reductionsversuchen gelang es nur eine der Nitrogruppen des Trinitrobenzylmethylketons zu reduciren; bei weiterer Reduction trat immer weiter gehende Zersetzung des Ketons ein. Am besten verfährt man bei der Reduction in folgender Weise:

Die für eine Nitrogruppe erforderliche Menge Zinnchlorür wird in concentrirter alkoholischer Salzsäure gelöst; in diese Lösung trägt man das Keton in kleinen Mengen unter Abkühlung ein. Nach kurzer Zeit wird dann das Reductionsproduct mit Wasser aus der alkoholischen Lösung als gelber schwammiger Niederschlag ausgeschieden. Diese Substanz ist in kaltem Alkohol ungemein leicht löslich; kry-

stallisirt erhält man sie nur, wenn man dieselbe in einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser in der Wärme auflöst und ganz langsam dieselbe sich ausscheiden lässt. Die zu Büscheln vereinigten, schönen, goldgelben Nadeln schmolzen bei 214° unter gleichzeitiger Zersetzung.

Bei dieser Reduction könnte, falls die Nitrogruppe in der Orthostellung reducirt worden wäre, unter Wasserabspaltung eine Condensation mit dem Ketonsauerstoff eingetreten sein. Allein die Analyse ergab, dass diese Condensation nicht stattgefunden habe.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_9H_9N_3O_5$
C	44.7	45.10	45.18 pCt.
H	3.9	3.72	3.76 »
N	17.8	—	17.57 »

Mit Pikrylchlorid wurde ebenfalls auf Natriummalonsäureester unter verschiedenen Bedingungen einzuwirken versucht, jedoch immer ohne Erfolg; es bildete sich stets pikrinsaures Natrium neben schmierigen Zersetzungsproducten des Malonsäureesters.

---

435. Gotthold Prausnitz: Ueber das Methyläthylpyridylalkin, $C_5H_3N.CH_2CH_2OHC_2H_5$.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

In seiner Arbeit »Ueber die Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- und Piperidinbasen [1])« veröffentlichte Ladenburg Resultate, in denen er nachwies, dass Aldehyde sich direct, das heisst ohne Wasserabspaltung, mit α-substituirten Pyridinbasen verbinden. Es wurden die Verbindungen beschrieben, die durch Behandlung von α-Picolin mit Formaldehyd und Acetaldehyd gewonnen waren.

Hr. Geheimrath Ladenburg übertrug mir die Untersuchung, ob analoge Resultate auch bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Collidine erhalten werden, was sich, wie nachgewiesen werden wird, bestätigte.

Es wurde hierbei das Aldehydcollidin (Aldehydin) $CH_3.C_5H_3NC_2H_5$ angewandt, nach der Methode von Dürkopf [2]) dargestellt durch Erhitzen von 1 Molekül Aldehydammoniak mit 1 Molekül Paraldehyd in zugeschmolzenen Röhren auf 220—230°.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2583.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 247, 42.

Es wurden je

8 g Collidin,
6 g Formaldehyd,
4 g einer einhalbprocentigen Natronlösung

in Röhren eingeschmolzen und ca. 10—12 Stunden auf 160—170° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser ausgespült und mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen.

Das Destillat enthielt unverändertes Collidin, welches mit Chloroform ausgezogen wurde.

Aus dem Rückstande wurde ebenfalls durch Chloroform der neu entstandene Körper gewonnen, in der Weise, dass das Oel, welches nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückblieb, über geschmolzenem kohlensaurem Kali getrocknet und unter vermindertem Druck der Destillation unterworfen wurde.

Die so entstandene Base ist schwach gelb gefärbt und siedet unter 18 mm Druck bei 147—149°; sie ist leicht lösslich in Wasser und Alkohol, schwieriger löslich in Aether.

Ihr spec. Gewicht beträgt bei 0° = 1.066.

Die Analysen des Methyläthylpyridylalkins ergeben die Formel $C_9H_{13}NO$.

	Gefunden	Berechnet
C	71.46	71.5 pCt.
H	9.23	9.1 »
N	9.0	9.2 »

Von Salzen der Base wurde das Platinsalz analysirt; dasselbe krystallisirt in sehr schönen rothen würfelförmigen Krystallen, die bei 159° unter Aufschäumen schmelzen.

Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel:

$$(C_9H_{13}NO)_2PtCl_6H_2.$$

	Gefunden	Berechnet
C	30.31	30.36 pCt.
H	4.08	3.93 »
Pt	27.3	27.3 »

Ausser dem Platinsalz wurde das Goldsalz und das Pikrat dargestellt; ersteres krystallisirt in sehr schönen, gelben, glänzenden Blättchen, letzteres in kleinen säulenförmigen Krystallen, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ungemein leicht löslich sind.

Das Jodcadmiumsalz schied sich ölig aus und konnte nicht fest erhalten werden.

Derivate des Methyläthylpyridylalkins werden demnächst beschrieben werden.

436. A. Ladenburg und J. Sieber: Ueber Trimethylenimin und eine neue Synthese der β-Picoline.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war, das bisher unbekannte Trimethylenimin darzustellen, und zwar sollte es nach der bereits mehrfach mit Erfolg benutzten Methode, d. h. durch Destillation des Chlorhydrats eines Diamins, gewonnen werden.

So war aus salzsaurem Pentamethylendiamin ganz glatt Piperidin [1]), aus salzsaurem Tetramethylendiamin etwas schwieriger, doch noch in verhältnissmässig guter Ausbeute, Pyrrolidin [2]) entstanden, während das Aethylendiamin nur in sehr geringen Mengen das Aethylenimin liefert [3]).

Für uns handelte es sich also zunächst um die Gewinnung von Trimethylendiamin, das nach der von E. Fischer und Koch angegebenen Methode, aus Trimethylenbromid und alkoholischem Ammoniak, dargestellt wurde [4]).

Das Chlorhydrat dieser Base wurde in Portionen von 5—10 g aus schwer schmelzbaren Rundkolben der trockenen Destillation unterworfen. Das Salz schmilzt sehr bald unter Bräunung und Ausstossen weisser Dämpfe, während sich am oberen Theile des Kolbens und im Halse feste hellbraune Massen absetzen und in die Vorlage eine kleine Menge Flüssigkeit übergeht. Wird die Operation möglichst rasch ausgeführt, so hinterbleibt nur eine Spur eines kohligen Rückstandes.

Die Destillationsproducte werden mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und filtrirt. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, worauf durch Abkühlung die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Das Salz wird durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und bleibt nach dem Waschen mit Alkohol rein weiss zurück. Dasselbe besteht fast nur aus Salmiak, wir hatten also das wesentliche Product der Reaction im Filtrat zu suchen.

Dasselbe wurde mit concentrirter Natronlauge aus einer Kupferblase destillirt. Zuerst ging Ammoniak über, später als das Thermometer 35° zeigte, condensirte sich eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit. Bei 80° wurde die Vorlage gewechselt und zwischen 80 und 120° ging fast alle Base über, die sich wenigstens theilweise

---

[1]) Ladenburg, diese Berichte XVIII, 3100.
[2]) Ladenburg, ibid. XX, 442.
[3]) Ladenburg und Abel, ibid. XXI, 758.
[4]) Diese Berichte XVII, 1799.

als Oel auf der mitübergegangenen wässerigen Flüssigkeit abschied. Ueber 120° erhält man kaum mehr bemerkenswerthe Mengen von Base.

Die ersten Destillate rochen stark ammoniakalisch, die späteren hatten einen ausgesprochenen Picolingeruch.

Aus den Destillaten wurden die Basen durch festes Kali abgeschieden, über Kali getrocknet und mehrfach fractionirt. Sie konnten so in 3 Theile von annähernd constantem Siedepunkt getrennt werden:

I. Von 66— 70°.
II. Von 140—143°.
III. Von 148—151°.

Diese 3 Fractionen wurden einer genauen Untersuchung unterworfen, während die bei den dazwischen liegenden Temperaturen übergegangenen sehr geringen Substanzmengen vernachlässigt werden mussten.

I. Fraction, 66—70°.

In diesem Theile, der gegen die beiden anderen etwas zurücktrat, musste das Trimethylenimin vermuthet werden, da das Piperidin $C_5H_{11}N$ bei 105—106°, das Pyrrolidin C_4H_9N bei 86—88° siedet. Da derselbe noch viel Ammoniak enthielt, das durch Destillation nicht entfernt werden konnte, so stellten wir das schwer lösliche Jodwismuthdoppelsalz dar; Chlorammonium wird durch Jodkaliumwismuth gar nicht, das salzsaure Trimethylendiamin erst durch einen sehr grossen Ueberschuss des Reagenzes theilweise gefällt.

Die Fraction I wurde daher in ihr Chlorhydrat übergeführt und die Lösung desselben langsam unter Umrühren mit einer verdünnten Jodkalium-Jodwismuthlösung versetzt, wodurch ein schön rother krystallinischer Niederschlag entstand, der mit wenig Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Exsiccator analysirt wurde, wobei er sich als reines Trimethylenimindoppelsalz zu erkennen gab.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $(C_3H_7NHJ)_3$, $2BiJ_3$
C	—	—	6.76	6.73 pCt.
H	—	—	1.55	1.49 »
Bi	25.77	25.87	—	25.92 »

Wird dieses Doppelsalz mit einem Ueberschuss von Jodwismuthkalium, das grosse Mengen von Jodkalium enthält, versetzt, so löst es sich auf und krystallisirt aus der Lösung in sternförmig gruppirten Nadeln.

Durch Destillation dieses Doppelsalzes mit Natron wurde die Base regenerirt. Dieselbe siedet bei 66—70°, hat einen piperidinähnlichen, ammoniakalischen Geruch, mischt sich mit Wasser und Alkohol, ist sehr hygroskopisch und bildet an feuchter Luft Nebel.

Das Chlorhydrat erstarrt unter dem Exsiccator nur sehr langsam zu einer farblosen Krystallmasse. Das Platindoppelsalz erhält man rasch in schönen, gelben Nadeln, die bei 196° schmelzen. Die Platinbestimmung ergab einen auf das Trimethylenimindoppelsalz stimmenden Werth.

	Gefunden	Berechnet für $(C_3H_7NHCl)_2PtCl_4$
Pt	37.02	37.14 pCt.

II. Fraction 140 — 143°.

Da schon Geruch und Siedepunkt auf das namentlich von Hesekiel[1]) näher untersuchte β-Picolin aus Glycerin hinwies, so untersuchten wir die für dieses charakteristischen Quecksilber- und Platindoppelsalze.

Das Quecksilbersalz wurde in langen, weissen Nadeln, welche büschelförmig aneinanderliegen, erhalten. Aus neutraler Lösung fällt dasselbe als weisses Pulver fast quantitativ aus, lässt sich aber leicht aus heissem, mit einer kleinen Menge Salzsäure versetzten Wasser umkrystallisiren. Es zeigt dann den Schmelzpunkt 141 — 142° und eine dem Picolinquecksilber entsprechende Zusammensetzung.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_7NHCl, 2HgCl_2$
C	10.67	10.72 pCt.
H	1.30	1.19 »
Hg	59.54	59.57 »

Das Platindoppelsalz bildet nach dem Umkrystallisiren die für β-Picolin so charakteristischen vierseitigen, monoklinen Tafeln. Der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Salzes lag bei 197 — 198°. Die Analyse des lufttrockenen Salzes stimmte genau auf die Formel:

$$(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4, H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4, H_2O$
H_2O	2.81	2.93 pCt.
Pt	31.72	31.69 »
C	23.54	23.48 »
H	2.99	2.61 »

Dass wirklich β-Picolin vorlag, wurde überdies durch die Oxydation bewiesen, welche mit 2 g Base und 6.8 g Permanganat in 2procentiger Lösung auf dem Wasserbad ausgeführt wurde. Das Oxydationsproduct wurde wie gewöhnlich nach Entfernung des Braunsteins in Kupfersalz verwandelt, welches als blaugrüner, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten wurde. Die daraus gewonnene Säure war in Alkohol löslich und schmolz bei 228°, war also unzweifelhaft Nicotinsäure.

[1]) Diese Berichte XVIII, 3091.

III. Fraction 148 — 151°.

In dieser Fraction musste nach dem Geruch und dem Siedepunkt β'-Picolin aus Strychnin[1]) vermuthet werden, weshalb auch hier wieder Quecksilber- und Platinsalz einer näheren Untersuchung unterworfen wurden.

Die Eigenschaften derselben wurden ganz ähnlich denen der entsprechenden Salze des niedriger siedenden Picolins gefunden. Die Schmelzpunkte fanden wir allerdings etwas niedriger, nämlich den des Quecksilbersalzes bei 137°, den des Platinsalzes bei 194 — 195°.

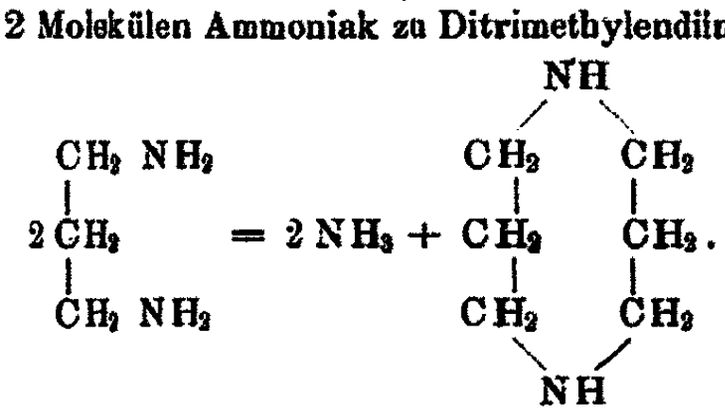
Die Analyse des letzteren ergab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $(C_6H_7NHCl)_2PtCl_4, H_2O$
Pt	31.75	31.72	31.69 pCt.

Die Oxydation, die in ähnlicher Weise wie die der II. Fraction mit 2.2 g Base ausgeführt wurde, lieferte auch hier Nicotinsäure vom Schmelzpunkt 229°.

Wir glauben aus diesen Beobachtungen schliessen zu sollen, dass beide β-Picoline entstanden sind, denn nur so erklärt sich, dass zwei nahezu constante Siedepunkte beobachtet und dass aus beiden Fractionen Salze mit fast übereinstimmenden Eigenschaften und gleicher Zusammensetzung gefunden wurden. Dass ein vollständiger Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht nicht erbracht ist, geben wir freilich zu. Der Grund dafür ist namentlich darin zu suchen, dass eine Trennung der beiden β-Picoline vorläufig nicht möglich ist, dass, als wir diese Versuche ausführten, die prägnanten Unterschiede der zwei β-Picoline uns noch nicht bekannt waren und dass unser Material verbraucht war, als der Eine von uns dieselben gefunden hatte.

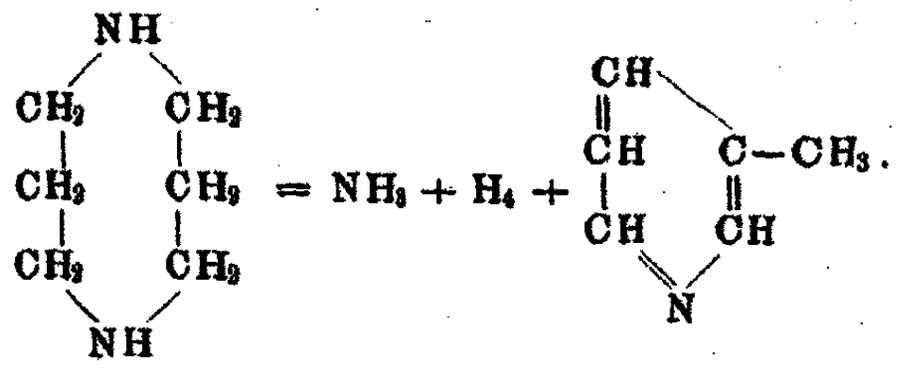
Unzweifelhaft bewiesen ist aber das Auftreten von β-Picolin bei der Destillation von salzsaurem Trimethylendiamin. Diese Reaction, die jedenfalls bemerkenswerth ist, lässt sich vielleicht in folgender Weise erklären: 2 Moleküle Trimethylendiamin treten zunächst unter Austritt von 2 Molekülen Ammoniak zu Ditrimethylendiimin zusammen:



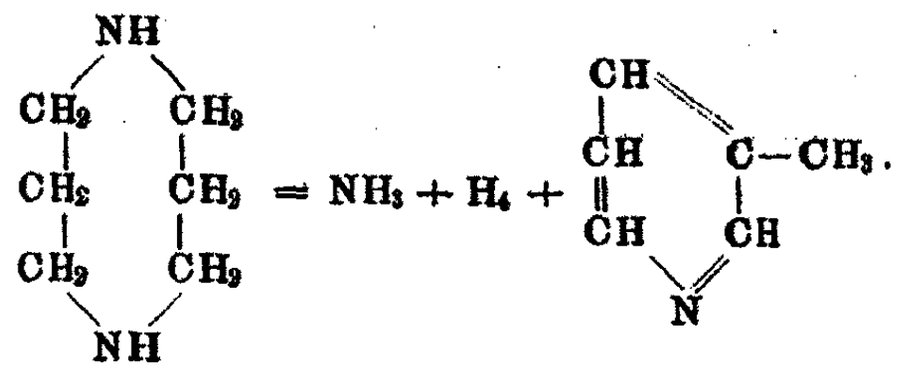
---

[1]) Vergl. die vorhergehende Abhandlung von Ladenburg: »Ueber zwei β-Picoline u. s. w.« und auch Stöhr, diese Berichte XX, 2727.

Das Letztere verliert abermals ein Molekül Ammoniak und vier Atome Wasserstoff und geht durch Wanderung eines Atoms Wasserstoff in β-Picolin über:



Man begreift aber mindestens ebenso gut die Entstehung des anderen β-Picolins:



---

437. Julius Tafel: Ueber Strychnin I.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Das Strychnin addirt, wie schon vor etwa 20 Jahren C. Stahlschmidt[1]) gefunden hat, mit Leichtigkeit Jodmethyl und aus dem Producte lässt sich eine sehr gut krystallisirende Base erhalten, das »Methylstrychnin«. Ich habe neuerdings die nähere Untersuchung dieses Körpers aufgenommen, in der Hoffnung, durch dieselbe einen Einblick in die Constitution des Strychnins selbst zu gewinnen. Wenngleich dieses Ziel bisher noch nicht erreicht ist, will ich doch über die gewonnenen Resultate berichten, weil ich gezwungen bin, die Arbeit einige Monate zu unterbrechen und ich mir die ungestörte Fortsetzung derselben sichern möchte.

Stahlschmidt hat die Zusammensetzung des Jodmethyl-Strychnins $C_{22}H_{25}N_2O_2J$ richtig ermittelt, aber er fasste dasselbe als Hydro-

[1]) Poggendorff's Annal. CVIII, 513.

jodat auf und gab ihm die Formel $C_{22}H_{24}N_2O_4$, HJ, trotzdem es von Kali nicht zersetzt wird. Durch Einwirkung von Silberoxyd auf die Lösung des Salzes konnte Stahlschmidt nur geringe Mengen der krystallisirten Base erhalten, er erhielt vielmehr dabei als Hauptproduct eine amorphe, sehr oxydable, alkalisch reagirende Substanz, von der er annahm, dass sie durch Oxydation aus dem primär gebildeten Methylstrychnin entstanden sei. Bessere Ausbeute an letzterem erhielt er, wenn er erst das Jodmethyl-Strychnin mit Silbersulfat in das schwefelsaure Salz verwandelte und dieses mit Baryt zersetzte. Die diesbezüglichen Beobachtungen Stahlschmidt's kann ich vollauf bestätigen, aber seine Auffassung des Zusammenhangs der Producte ist unrichtig.

Das Jodmethylstrychnin besitzt voll und ganz den Charakter eines Ammoniumjodids, es reagirt neutral, wird von Natronlauge nicht zersetzt und liefert in wässeriger Lösung mit Silberoxyd eine alkalisch reagirende Base. Letztere giebt beim Neutralisiren mit Jodwasserstoffsäure wieder das ursprüngliche Jodmethylat, an der Luft oxydirt sie sich aber unter intensiver Färbung. Sie ist ohne Zweifel das dem Strychninjodmethylat entsprechende Ammoniumhydroxyd. Die Isolirung ist mir jedoch nicht gelungen.

Aus dieser Ammoniumbase entsteht durch Umlagerung das neutral reagirende »Methylstrychnin«, $C_{22}H_{26}N_2O_3$. Letzteres geht bei der Behandlung mit Säuren wieder in die Ammoniumbase über, so dass dabei, wie schon Stahlschmidt angiebt, dieselben neutral reagirenden, gegen Alkali beständigen Salze erhalten werden, welche auch bei der Umsetzung des Jodmethylats mit Silbersalzen entstehen.

Trotz aller Vorsicht gelang es mir nicht, ein dem Methylstrychnin entsprechendes Salz herzustellen, dass aber solche, wenigstens kurze Zeit, existenzfähig sind, lässt sich aus folgender Beobachtung schliessen: Das Methylstrychnin liefert nach Stahlschmidt in wässeriger Lösung zuerst mit Kaliumbichromat und dann mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt einen braunen Niederschlag. Die Reaction gelingt nun auch, wenn man die Base in kalter, verdünnter Schwefelsäure löst und dann sofort Kaliumbichromat zusetzt. Lässt man aber die saure Lösung einige Zeit stehen oder erwärmt man dieselbe, so bleibt sie auf Zusatz von Kaliumbichromat vollkommen klar. Das Salz des Methylstrychnins ist in das der Ammoniumbase übergegangen, welche jene Reaction nicht mehr zeigt.

Das Methylstrychnin vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur nochmals mit Methyljodid unter Bildung eines Jodmethylats der Formel $C_{23}H_{29}N_2O_3$,J. Aus diesem entsteht mit Silberoxyd wieder eine alkalisch reagirende Substanz, als secundäres Product aber eine sehr schön krystallisirende, neutral reagirende Base der Formel $C_{23}H_{28}N_2O_3$,

welche ich Dimethylstrychnin nenne. Dieser Körper bildet zum Unterschied vom Monomethylstrychnin selbständige Salze.

Auch das Dimethylstrychnin hat noch die Fähigkeit, sich mit Jodmethyl zu vereinigen. Das Product hat die Zusammensetzung $C_{24}H_{31}N_2O_3J$ und ist ein richtiges Jodmethylat, das von Silberoxyd unter Bildung einer alkalisch reagirenden Base zersetzt wird, beim Versuche, dieselbe zu isoliren, wurde aber ausschliesslich Dimethylstrychnin zurückgebildet:

$$C_{24}H_{31}N_2O_3(OH) = C_{23}H_{28}N_2O_3 + CH_3OH.$$

Die Versuche, aus den Methylirungsproducten des Strychnins Stickstoff abzuspalten, haben bisher nur ein unvollkommenes Resultat geliefert, beim Erhitzen von Monomethylstrychnin mit Wasser über 200° werden flüchtige Basen erhalten, deren Natur aber noch nicht sicher aufgeklärt ist.

Gleichzeitig mit der Methylirung des Strychnins habe ich die Untersuchung seiner Hydrate aufgenommen. Beim Erhitzen von Strychnin mit Barytwasser erhielten Gal und Etard[1]) eine Verbindung $C_{21}H_{26}N_2O_4$, welche in Alkali löslich ist und welches Dihydrostrychnin genannt wird. Später haben Loebisch und Schoop[2]) einen Körper von angeblich derselben Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften durch Einwirkung von alkoholischem Natron auf Strychnin dargestellt und als »Strychnol« beschrieben. Das letztere ist aber nach meinen Beobachtungen um Wasser ärmer, hat die Formel $C_{21}H_{24}N_2O_3$ und ich nenne es daher Strychninmonohydrat, das Product von Gal und Etard Strychnindihydrat.

Aus dem Natronsalz des Strychnindihydrats habe ich durch Einwirkung von Methyljodid das Jodmethylat eines Tetramethylstrychnindihydrats erhalten, welches in Alkali unlöslich ist und wohl als Tetramethyläther aufgefasst werden muss. Auf die Bedeutung dieser Beobachtung für die Constitutionsfrage des Strychnins werde ich erst eingehen, wenn die betreffenden Substanzen einer ausführlichen Untersuchung unterzogen sind.

Monomethylstrychnin.

Zur Herstellung grösserer Mengen des Strychninjodmethylats wird das feingepulverte Strychnin am besten in derselben Menge Methylalkohol suspendirt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Methyljodid versetzt. Nach kurzer Zeit erwärmt sich die Masse von selbst, durch zweistündiges Erwärmen am Rückflusskühler wird die Reaction zu Ende geführt, der Krystallbrei abgesaugt und mit Aether gewaschen. Die Ausbeute ist fast gleich der theoretisch berechneten.

---

[1]) Bulletin de la Soc. chimique 31, 98.

[2]) Monatshefte für Chemie VII, 83.

Zur Darstellung des Methylstrychnins wird das Jodmethylat in heissem Wasser gelöst und unter Umschütteln die berechnete Menge Silbersulfat allmählich eingetragen. Das jod- und silberfreie Filtrat wird heiss mit reinem Barythydrat gefällt und ein geringer Ueberschuss des letzteren mit Schwefelsäure entfernt. Das Filtrat färbt sich beim Abdampfen an der Luft dunkelbraun, es wird daher am besten rasch im luftverdünnten Raum abdestillirt. Aus dem zurückbleibenden Syrup krystallisirt das Methylstrychnin in derben Krystallen, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser mitunter völlig farblos sind, meist aber einen Stich ins Gelbliche zeigen. Zur Analyse wurde der Körper mehrmals aus Wasser umkrystallisirt. Stahlschmidt giebt an, dass die krystallisirte Substanz erst bei 100° verwittere, er analysirte die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung fand infolge dessen einen zu hohen Kohlenstoffgehalt und stellte eine unrichtige Formel auf. In der That verliert der Körper schon über Schwefelsäure allerdings sehr langsam Wasser. Ich habe ihn daher zwischen Papier getrocknet.

	Gefunden			Ber. für $C_{22}H_{24}N_2O_7$
C	60.49	60.62	60.07	60.27 pCt.
H	7.73	8.02	7.82	7.83 »

Wenn man das krystallisirte Methylstrychnin zuerst im Vacuum über Schwefelsäure und dann vorsichtig bei 108° trocknet, bis es eben nicht mehr abnimmt, so bleibt es völlig farblos und zeigt die Zusammensetzung $C_{22}H_{26}N_2O_3$.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{26}N_2O_6$
C	71.80	72.13 pCt.
H	7.49	7.10 »

Die solchermaassen getrocknete Substanz ist äusserst hygroskopisch und nimmt sogar über Chlorcalcium Wasser auf. Nach mehrstündigem Stehen an der Luft blieb ihr Gewicht constant. Die Gewichtszunahme, sowie die Zusammensetzung des Products entsprechen der Bindung von zwei Molekülen Wasser:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{26}N_2O_3 + 2H_2O$
H_2O	9.69	9.84 pCt.
C	65.23	65.67 »
H	7.73	7.46 »

Stahlschmidt trocknete seine Substanz bei 140°. Dabei wird sie aber unter Braunfärbung zersetzt, sodass seine Zahlen, sowie die daraus berechnete Formel der wasserfreien Base nicht richtig sind. Dagegen kann ich die Angaben Stahlschmidt's über die Eigenschaften des Methylstrychnins im Allgemeinen bestätigen mit Ausnahme derjenigen über die Löslichkeit des Körpers in Alkohol. Wird nämlich das Methylstrychnin mit Methyl- oder Aethylalkohol übergossen, so

löst es sich wohl im ersten Moment auf, aber alsbald erstarrt das Ganze zu einem weissen Brei, indem sich ein wasserärmeres Product ausscheidet.

Wird das Methylstrychnin mit Wasser auf 200—220° erhitzt, so scheidet sich in reichlicher Menge ein braunes Harz aus, während flüchtige Basen in Lösung gehen und mit Wasserdampf abgetrieben werden können. Beim Eindampfen des mit Salzsäure angesäuerten Destillates bleibt ein Salz zurück, aus welchem Natron ein piperidinähnlich riechendes Oel frei macht, das sich in Wasser leicht zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit löst, mit demselben aber nicht in allen Verhältnissen mischbar ist. Neben diesem Product ist noch eine leichter flüchtige Base vorhanden, vermuthlich Trimethylamin, sodass die Reindarstellung der ersteren nicht gelang. Der Versuch soll mit grösseren Mengen Methylstrychnin wiederholt werden.

Methylstrychninjodmethylat, $C_{23}H_{29}N_2O_3J$.

10 Theile krystallisirtes Methylstrychnin werden fein zerrieben mit 20 Theilen Methylalkohol geschüttelt und zu dem steifen Brei 6 Theile Methyljodid zugegeben. Bei mehrstündigem Stehen wird die Masse deutlich krystallinisch, zur Vervollständigung der Reaction wurde einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde filtrirt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Das Product ist farblos, die Ausbeute beträgt 90 pCt. der theoretisch berechneten. Zur Analyse wurde es aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 108° getrocknet.

	Gefunden	Ber. für ($C_{23}H_{29}N_2O_3J$
C	54.45	54.33 pCt.
H	6.13	5.91 »
N	5.56	5.51 »
J	25.05	25.00 »

Das Strychninjodmethylat ist in Aether unlöslich, löst sich wenig in heissem Alkohol, leichter (etwa in 30 Theilen) in siedendem Wasser. Aus letzterem krystallisirt es in dünnen Blättchen. Beim Erhitzen über 280° zersetzt es sich, ohne zu schmelzen. In mässig concentrirter Salpetersäure löst sich das Salz mit intensiv blutrother Farbe.

Dimethylstrychnin.

Die Zersetzung des Methylstrychninjodmethylats wurde genau wie die des Strychninjodmethylats mittelst Silbersulfat und Barythydrat bewerkstelligt. Man erhält eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche direct auf dem Wasserbade eingedampft werden kann. Der zurückbleibende Syrup erstarrt beim Erkalten krystallinisch und durch scharfes Absaugen und Waschen mit wenig Wasser lässt sich das Product leicht fast vollkommen farblos erhalten. Seine Menge ist

halb so gross als die des angewandten Jodmethylats, es enthält aber noch zurückgebildetes Methylstrychnin, das am besten durch Behandeln mit kaltem absolutem Alkohol entfernt wird, welcher nur das Dimethylderivat löst. Nach Verdunsten des Alkohols wurde der Körper nochmals aus Wasser umkrystallisirt und zwischen Papier getrocknet. Er hat dann die Zusammensetzung $C_{23}H_{40}N_2O_9$:

	Gefunden		Berechnet
C	56.68	56.31	56.56 pCt.
C	8.39	8.42	8.20 »

Die Substanz verliert im Vacuum 19 bis 20 pCt. Wasser, während für den Verlust von $5H_2O$ sich 18.51 pCt. von $6H_2O$ 22.13 pCt. berechnen. Demnach nehme ich an, dass der wasserfreien Substanz die Formel $C_{23}H_{28}N_2O_3$ zukommt, dass sie im Vacuum aber noch etwas Wasser zurückhält. Der Versuch, das letztere durch Trocknen bei 100° zu entfernen, gelingt nicht. Die Substanz nimmt an Gewicht wieder zu und der Kohlenstoffgehalt fand sich bei einer grossen Zahl von Bestimmungen um 4 bis 5 pCt. niederer, als der Formel $C_{23}H_{28}N_2O_3$ entspricht.

Das Dimethylstrychnin ist in Alkohol und Holzgeist leicht löslich, in Aether löst es sich kaum, dagegen leicht in heissem Wasser, aus dem es beim Erkalten in glänzenden Prismen krystallisirt. Die wässrige Lösung des Körpers reagirt neutral, durch Oxydationsmittel z. B. Salpetersäure, Chromsäure oder Eisenchlorid entsteht eine intensiv blutrothe Färbung.

Mit Säuren bildet das Dimethylstrychnin Salze, welche von den aus Methylstrychninjodmethylat mit Silbersalzen gewonnenen, verschieden sind.

Das Dimethylstrychninhydrojodat ist schon in 15 Theilen heissen Wassers löslich und krystallisirt daraus in Blättchen. Es wird schon von kaltem Alkali zersetzt und liefert in wässeriger Lösung mit Silberoxyd eine neutral reagirende Flüssigkeit.

Dimethylstrychninjodmethylat.

Löst man Dimethylstrychnin in der gleichen Menge Methylalkohol und setzt dann Jodmethyl zu, so krystallisirt bei längerem Stehen ein farbloses Salz aus. Dasselbe ist erst in etwa 100 Theilen kochenden Wassers löslich und krystallisirt daraus in prächtigen, farblosen Nadeln von der Zusammensetzung $C_{24}H_{31}N_2O_3J$.

	Gefunden		Berechnet
C	54.61	54.75	55.17 pCt.
H	6.29	6.23	5.94 »
N	5.35	—	5.36 »
J	24.14	24.15	24.33 »

Das Salz liefert mit Silberoxyd und Wasser eine alkalisch reagirende Base, wird es aber mit Silbersulfat und Barythydrat, wie beim Methylstrychnin beschrieben, behandelt, so hinterbleibt beim Abdampfen ein krystallisirter Rückstand von Dimethylstrychnin, welches nach Umkrystallisiren aus Wasser und Trocknen zwischen Papier analysirt wurde:

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{29}N_2O_3J$
C	56.68	56.56 pCt.
H	8.39	8.20 »

Im Vacuum und bei 100° verhielt sich die Substanz genau wie Dimethylstrychnin und endlich gab sie mit Jodmethyl wieder das Dimethylstrychninjodmethylat.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{31}N_2O_3J$
J	24.43	24.33 pCt.

Strychnindihydrat.

Gal und Etard [1]) haben zur Darstellung ihres Dihydrostrychnins das Strychnin mit kalt gesättigtem Barytwasser im Rohr auf 130 bis 140° erhitzt, das Product in viel Wasser gegossen, mit Kohlensäure gefällt, filtrirt und das Filtrat im Vacuum eingedampft; es krystallisiren dann Dihydrostrychnin und angeblich Trihydrostrychnin. Das letztere habe ich nicht finden können, die Gewinnung des ersteren gestaltet sich viel einfacher, wenn man mit concentrirter Barytlösung operirt.

15 g Strychnin werden mit 30 g krystallisirtem Barythydrat und 40 ccm Wasser im Rohr 12 Stunden auf 140° erhitzt. Dabei bleibt stets ein Theil des Strychnins unverändert und kann durch Filtriren der heissen mit etwa dem doppelten Volumen Wasser verdünnten Reactionsflüssigkeit wiedergewonnen werden. Aus dem gelbbraunen Filtrate fällt beim Ansäuern mit Essigsäure direct das Strychnindihydrat als bräunliches Krystallpulver nieder. Zur Reinigung wird es mit Wasser und Alkohol gewaschen, in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Kohlensäure gefällt. Es werden so fast farblose Nädelchen erhalten, deren Menge 1/3 des angewandten Strychnins beträgt. Sie haben, im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung $C_{21}H_{26}N_2O_4$ und verlieren bei 110° kein Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{26}N_2O_4$
C	68.01	68.11 pCt.
H	6.66	6.49 »
N	7.62	7.57 »

Das Strychnindihydrat zeigt alle Eigenschaften, welche Gal und Etard angegeben haben, es liefert ferner mit verdünnter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure dieselbe Rothfärbung, welche Loebisch und Schoop [2]) beim »Strychnol« beobachteten, und theilt mit letzterem

[1]) Bulletin de la soc. chim. 31, 98.
[2]) Monatshefte für Chemie VII, 88.

auch die Löslichkeit in concentrirtem Salmiakgeist, aus dem es beim Verdunsten des Ammoniaks in farblosen Nadeln krystallisirt.

Tetramethyl-Strychnindihydrat-Jodmethylat, $C_{21}H_{22}N_2O_4(CH_3)_4CH_3J$.

5 g Strychnindihydrat wurden in einer Lösung von 1.25 g Natrium in 40 ccm Methylalkohol gelöst und im Rohr mit 12 g Jodmethyl eingeschlossen. Nach kurzer Zeit erwärmte sich die Flüssigkeit ziemlich stark und es schied sich ein krystallisirtes Salz aus, das sich in Wasser leicht löste. Wird dagegen 12 Stunden im Wasserbade erhitzt, so hat sich nach dem Erkalten ein schweres Salz in derben Krystallen ausgeschieden, welches sich in kaltem Wasser und in Natronlauge nur wenig löst. Es wurde mit verdünnter Natronlauge verrieben, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeute betrug 6 g. Das Salz löst sich in heissem Wasser ziemlich schwer und krystallisirt bei langsamem Erkalten in centimeterlangen dünnen Nadeln, welche zwischen Papier getrocknet die Zusammensetzung $C_{26}H_{37}N_2O_4J, 2H_2O$ haben.

	Gefunden	Berechnet
C	51.59	51.66 pCt.
H	6.57	6.79 »

Im Vacuum verliert die Substanz rasch ihr Krystallwasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{37}N_2O_4J, 2H_2O$
H_2O	23.04	23.27 pCt.

Strychninmonohydrat.

Verfährt man genau so, wie Loebisch und Schoop[1]) die Darstellung des Strychnols beschrieben, so erhält man einen Körper, welchem alle von jenen Forschern beobachteten Eigenschaften zukommen, der sich vom Strychnindihydrat durch eine grössere Löslichkeit in Wasser sowie dadurch unterscheidet, dass er bei 215° (uncorr.) schmilzt, während sich das Dihydrat, ohne zu schmelzen, zersetzt.

Die Substanz lässt sich aus siedendem Wasser in hübschen, fast vollkommen farblosen Nadeln erhalten, wenn man sie fein zerrieben mit kochendem Wasser schüttelt, sofort filtrirt und erkalten lässt. Einerlei, ob aus Wasser krystallisirt oder aus der ammoniakalischen Lösung nach der Vorschrift von Loebisch und Schoop durch Verdunsten über Schwefelsäure gefällt, enthält die zwischen Papier getrocknete Substanz 4 Moleküle Krystallwasser, welche sie schon im Vacuum verliert.

	Gefunden		Ber. für $C_{21}H_{24}N_2O_3, 4H_2O$
H_2O	16.68	16.96	16.98 pCt.

[1]) Monatshefte für Chemie VII, 83.

Die im Vacuum getrocknete Substanz ist sehr hygroskopisch und daher mag es rühren, dass Loebisch und Schoop ihren Wassergehalt zu hoch fanden. Vorsichtig getrocknet liefert die Substanz Zahlen, welche unzweideutig auf die Formel $C_{21}H_{24}N_2O_3$ stimmen.

	Gefunden		Berechnet
C	70.10	71.74	71.59 pCt.
H	7.01	6.83	6.82 »
N	7.92	7.90	7.95 »

Das Strychninmonohydrat liefert mit alkoholischem Natron und Jodmethyl behandelt ebenfalls ein Jodmethylat, welches noch genauer untersucht werden soll.

---

438. Eug. Lellmann und F. Mack: Ueber Dinitrodimethylamidodiphenylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laborat. der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. August.)

Eine kürzlich erschienene Mittheilung von Nietzki und Otto[1]) über die Umsetzung von *o-p*-Dinitrochlorbenzol mit *p*-Phenylendiamin veranlasst uns zu der Bemerkung, dass wir uns gelegentlich einer später ausführlich mitzutheilenden Arbeit mit etwas Analogem, nämlich mit der Einwirkung von demselben Dinitrochlorbenzol auf *p*-Amidodimethylanilin beschäftigt haben.

Vereinigt man beide Substanzen in alkoholischer Lösung, so fällt das Reactionsproduct, *o-p*-Dinitro-*p*-dimethylamidodiphenylamin,

$$\begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagup \\ NH \\ \diagdown \\ C_6H_3(NO_2)_2 \end{array},$$

in bronzefarbenen Blättchen aus. Die Ausbeute ist indessen nach diesem Verfahren gering; besser und bequemer übergiesst man moleculare Mengen Dinitrochlorbenzol und salzsaures Amidodimethylanilin mit Alkohol und giebt in sehr concentrirter wässriger Lösung die zur Bindung von drei Molekülen Salzsäure erforderliche Quantität Soda hinzu. Erwärmt man dieses Gemisch auf dem Wasserbade, so erhält man eine gute Ausbeute an dem neuen Körper, der nach dem Ab-

[1]) Diese Berichte XXIII, 1852.

filtriren und Auswaschen erst mit Alkohol und dann mit Wasser bronzeglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 168° darstellt. In viel kochender verdünnter Salzsäure löst sich die Verbindung auf, und die Lösung scheidet beim Erkalten das Chlorhydrat in kleinen gelben Krystallen ab, die durch Wasser sofort dissociirt werden.

0.3140 g des Salzes gaben 0.1280 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{14}H_{14}O_4N_4 . HCl$		Gefunden
Cl	10.45	10.07 pCt.

Uebergiesst man die Base mit verdünnter Salzsäure und trägt unter Erwärmen Zinkstaub ein, so geht die Flüssigkeit durch Roth und Blau und wird schliesslich wasserhell. Sie enthält offenbar jetzt das Dimethyltriamidodiphenylamin, d. i. die Leukobase desjenigen blauen Indamins, welches durch gleichzeitige Oxydation von *p*-Amidodimethylanilin und *m*-Phenylendiamin gebildet wird,

$$\begin{array}{l} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \diagup \\ NH \\ \diagdown \\ C_6H_3 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} \end{array} ,$$

denn lässt man die neutral oder schwach alkalisch gemachte Lösung an der Luft stehen, so scheidet sich an der Oberfläche bald ein blauer Farbstoff ab, der jenem Homologon des Toluylenblaus in jeder Beziehung ähnlich ist und auch wie dieser beim Kochen in das violette Azinderivat übergeht.

---

439. Heinrich Goldschmidt und Heinrich W. Ernst: Ueber *o*-Anisamin und Salicylamin.

(Eingegangen am 14. August.)

Schon vor einigen Jahren hat der Eine von uns [1]) Versuche angestellt, das *o*-Oxybenzylamin oder Salicylamin, $C_6H_4 < \begin{matrix} OH & (1) \\ CH_2 . NH_2 & (4) \end{matrix}$ darzustellen. Als Ausgangsmaterial wurde damals Salicylaldoxim, $C_6H_4 < \begin{matrix} OH & (1) \\ CH . NOH & (2) \end{matrix}$ benutzt. Dieses wurde der Reduction mit Natriumamalgam und Essigsäure unterworfen. Während aber bei dieser Methode die meisten Oxime in guter Ausbeute primäre Amine liefern, verhielt sich das Salicylaldoxim anders. Nur in ganz geringer Menge

[1]) H. Goldschmidt, diese Berichte XX, 729.

entstand die erwartete Base; durch verschiedene Modificationen des Reductionsverfahrens konnte die Ausbeute nicht erheblich verbessert werden.

Um das Salicylamin in grösseren Quantitäten darstellen zu können, schien uns der Weg geeignet, den auch H. Salkowski[1]) eingeschlagen hat, um zum *p*-Oxybenzylamin zu gelangen. Derselbe ging vom Anisamin, $C_6H_5<^{OCH_3\ (1)}_{CH_2.NH_2(4)}$ aus. Durch Erhitzen mit Salzsäure wurde die Methylgruppe abgespalten, so dass *p*-Oxybenzylamin, $C_6H_4<^{OH\ (1)}_{CH_2.NH_2(4)}$ entstand. In ähnlicher Weise musste sich das Salicylamin gewinnen lassen, vorausgesetzt, dass es gelang, das noch unbekannte *o*-Methoxybenzylamin oder *o*-Anisamin, $C_6H_4<^{OCH_3\ (1)}_{CH_2.NH_2(2)}$ darzustellen.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Base diente der Methyläther des Salicylaldehyds oder *o*-Anisaldehyd, $C_6H_4<^{OCH_3(1)}_{CHO\ (2)}$, den wir aus Salicylaldehyd nach den Angaben von Perkin[2]) bereiteten. Dieser wurde in das Oxim übergeführt und letzteres reducirt, wobei *o*-Anisamin entstand.

o-Anisaldoxim, $C_6H_4<^{OCH_3\ (1)}_{CHNOH(2)}$.

o-Anisaldehyd geht beim Erwärmen mit einer neutralen Hydroxylaminlösung schnell in das Oxim über. Dieses wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 92° erhalten.

0.1968 g gaben 16.9 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_9NO_2$
N	9.38	9.27 pCt.

Das Oxim bildet beim Einleiten von Salzsäuregas in seine ätherische Lösung ein salzsaures Salz, das beim Zerlegen mit Sodalösung kein Isooxim, sondern den ursprünglichen, bei 92° schmelzenden Körper liefert.

Carbanilido-*o*-Anisaldoxim, $C_6H_4<^{OCH_3\ (1)}_{C\ .NO.CONH.C_6H_5(2)}$.

Der Phenylcarbaminsäureester des *o*-Anisaldoxims entsteht leicht bei Vereinigung gleicher Moleküle von Oxim und Phenylcyanat in Benzollösung. Die Mischung wird kurze Zeit erwärmt und sodann im Vacuum eingedunstet. Die zurückbleibende Krystallmasse wird aus

[1]) Diese Berichte XXII, 2142.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 146, 372.

Alkohol umkrystallisirt. So erhält man weisse, drusenförmig angeordnete Nädelchen, welche bei 105° ohne Gasentwickelung schmelzen.

0.1923 g gaben 18.9 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 724 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$
N	10.67	10.37 pCt.

Das Carbanilido-*o*-anisaldoxim zerfällt nach Art derartiger Verbindungen beim Erwärmen mit Alkali leicht in Oxim, Kohlensäure und Anilin.

Reduction des *o*-Anisaldoxims.

o-Anisamin, $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 & (1) \\ CH_2 . NH_2 & (2). \end{matrix}$

Die Reduction des Oxims wurde in folgender Weise vorgenommen: Zu der auf ca. 60° erwärmten Lösung des Oxims in wenig Alkohol wurden successive die berechneten Mengen $2^1/_2$ procentiges Natriumamalgam und Eisessig eingetragen, wobei darauf geachtet wurde, dass die Mischung stets schwach sauer reagirte. Nach Beendigung der Reduction wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt, wobei die Base überging. Das Destillat wurde mit Salzsäure versetzt und eingedampft. Aus der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes wurde die Base in Freiheit gesetzt.

Das *o*-Anisamin ist in reinem Zustande eine farblose Flüssigkeit, welche bei 224° (Barometerstand 724 mm) destillirt. Die Base ist in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. Die Base zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an und erstarrt bald zu einer weissen Krystallmasse, einem Carbonat. Um ihre Zusammensetzung festzustellen, wurde das salzsaure Salz analysirt.

Salzsaures *o*-Anisamin, $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 & (1) \\ CH_2 . NH_2, HCl & (2). \end{matrix}$

Dieses Salz wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, prismatischen Kryställchen erhalten. In Wasser ist es sehr leicht löslich. Es schmilzt bei 150°.

I. 0.1521 g gaben 0.3071 g Kohlensäure und 0.0985 g Wasser.

II. 0.2023 g gaben 15.9 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 720 mm Druck.

III. 0.1854 g gaben 0.153 g Chlorsilber.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_8H_{12}ClNO$
C	55.06	—	—	55.34 pCt.
H	7.19	—	—	6.92 »
N	—	8.62	—	8.07 »
Cl	—	—	20.38	20.46 »

Das aus dem salzsauren Salze gewonnene Platindoppelsalz stellt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser goldgelbe, glänzende Blättchen vor, welche bei 187° schmelzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_8H_{11}NO, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

0.1318 g verloren beim Trocknen bei 120° 0.0066 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{24}N_2O_2PtCl_6 + 2H_2O$
H_2O	5.01	4.96 pCt.

0.1252 g des getrockneten Salzes gaben 0.036 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{24}N_2O_2PtCl_6$
Pt	28.75	28.45 pCt.

o-Anisylacetamid, $C_6H_4 < {OCH_3 \atop CH_2 . NH . C_2H_3O} {(1) \atop (2)}$.

Dieser Körper wurde bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf o-Anisamin gewonnen. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet er lange, farblose Nadeln, welche bei 97° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

0.1868 g gaben 13.7 ccm feuchten Stickstoff bei 19.5° und 728 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}NO_2$
N	8.05	7.83 pCt.

o-Anisylharnstoff, $C_6H_4 < {OCH_3 \atop CH_2 . NH . CONH_2} {(1) \atop (2)}$.

Wird eine concentrirte wässerige Lösung von salzsaurem o-Anisamin mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat erwärmt, so scheidet sich beim Erkalten der Harnstoff als weisse, krystallinische Masse aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird er gereinigt.

0.1536 g gaben 21.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}N_2O_2$
N	15.71	15.56 pCt.

Der o-Anisylharnstoff bildet lange, durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkt 127°.

o-Anisylphenylharnstoff, $C_6H_4 < {OCH_3 \atop CH_2 . NH . CONH . C_6H_5} {(1) \atop (2)}$.

Dieses Einwirkungsproduct äquivalenter Mengen o-Anisamin und Phenylcyanat stellt, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 145° vor. Der Körper ist in Alkohol und Aether leicht, in Benzol weniger löslich.

0.2341 g gaben 23.5 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 725 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_2$
N	10.99	10.94 pCt.

o-Oxybenzylamin oder Salicylamin, $C_6H_4<^{OH\ (1)}_{CH_2.NH_2}$.

Zur Gewinnung dieser Base wurde salzsaures *o*-Anisamin mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich ein mit grüner Flamme brennendes Gas, Chlormethyl. Der Röhreninhalt wurde eingedampft, wobei salzsaures Salicylamin auskrystallisirte. Die wässerige Lösung wurde mit Ammoniak versetzt. Zur Isolirung der Base wurde mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine schwach gelblich gefärbte Krystallmasse. Zur Reinigung wurde mehrmals aus Aether, worin die neue Verbindung nicht allzuleicht löslich ist, umkrystallisirt. So wurden weisse, büschelförmig angeordnete Nädelchen erhalten, welche bei 121° schmolzen und einen an Aldehydammoniak erinnernden Geruch besassen. Aus der Analyse ging hervor, dass das gesuchte *o*-Oxybenzylamin oder Salicylamin vorlag.

I. 0.1906 g gaben 0.4768 g Kohlensäure und 0.1288 g Wasser.

II. 0.1803 g gaben 18.3 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 724 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für C_7H_9NO
C	68.21	—	68.29 pCt.
H	7.51	—	7.32 »
N	—	11.28	11.32 »

Das Salicylamin zeigt nicht nur basischen, sondern auch phenolartigen Charakter. Es löst sich in kaustischen Alkalien und die Lösungen seiner Salze geben mit Eisenchlorid Blaufärbung.

Die Entstehung des Körpers aus dem salzsauren *o*-Anisamin wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_6H_4<^{OCH_3\ (1)}_{CH_2.NH_2,\ HCl\ (2)} + HCl = CH_3Cl + C_6H_4<^{OH\ (1)}_{CH_2.NH_2,\ HCl\ (2)}.$$

Salzsaures Salicylamin, $C_6H_4<^{OH\ (1)}_{CH_2.NH_2,\ HCl\ (2)}$.

Durch langsames Verdunsten der weingeistigen Lösung wird das Salz in strahlenförmig angeordneten, farblosen Nadeln erhalten.

0.3427 g gaben 0.3052 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für C_7H_9NO, HCl
Cl	22.03	21.94 pCt.

Das Salz ist in Wasser äusserst leicht löslich.

Das **Platindoppelsalz** entsteht beim Fällen einer sehr concentrirten Lösung des salzsauren Salzes als ein aus goldgelben Nädelchen bestehender Niederschlag. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Bei 197° schmilzt es unter Zersetzung. Der Analyse zufolge besitzt es 2 Moleküle Krystallwasser.

0.1862 g verloren beim Erhitzen auf 110° 0.0105 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2O_2PtCl_6 + 2H_2O$
H_2O	5.63	5.20 pCt.

o-Oxybenzylacetamid, $C_6H_4<^{OH\ (1)}_{CH_2.NH.C_2H_3O\ (2)}$.

Wird Salicylamin mit Essigsäureanhydrid gekocht, so tritt rasch Reaction ein. Das aus Aether umkrystallisirte Reactionsproduct ist der Analyse zufolge o-Oxybenzylacetamid.

0.1292 g gaben 9.9 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 728 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}NO_2$
N	8.40	8.48 pCt.

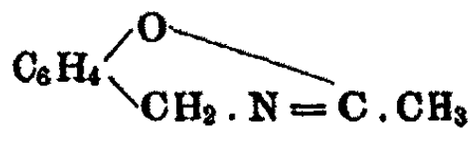
Der Körper bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. Er ist in Alkalien löslich und zeigt mit Eisenchlorid Blaufärbung. Daraus, dass er sich noch als Phenol verhält, geht hervor, dass die Acetylgruppe nicht den Hydroxylwasserstoff, sondern einen Amidwasserstoff ersetzt hat. Die Formel der Verbindung ist demnach:

$$C_6H_4<^{OH\ (1)}_{CH_2.NH.C_2H_3O\ (2)}.$$

Es wurden auch Versuche angestellt, eine zweite Acetylgruppe einzuführen. Zu dem Zweck wurde Salicylamin mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat anhaltend gekocht. In dem Reactionsproduct war der bei 140° schmelzende Acetylkörper vorhanden, sowie eine kleine Menge einer öligen Verbindung, welche schwach basische Eigenschaften aufwies. Das Diacetylderivat,

$$C_6H_4<^{OC_2H_3O}_{CH_2.NH.C_2H_3O},$$

konnte kaum vorliegen. Eher war anzunehmen, dass vielleicht der Monoacetylkörper unter Wasserabspaltung in eine Anhydrobase



übergegangen war. Dies soll später näher untersucht werden.

o-Oxybenzylharnstoff, $C_6H_4<^{OH\ (1)}_{CH_2.NH.CONH_2\ (2)}$.

Dieser Körper wird beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Salicylamin mit Kaliumcyanat erhalten. Das aus Alkohol

umkrystallisirte Product bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 170°. Der Körper löst sich leicht in heissem Wasser, in Alkohol und in Alkalien.

0.1329 g gaben 20.5 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 716 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$
N	16.76	16.87 pCt.

o-Oxybenzylphenylharnstoff,

$$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH_2.NH.CONH.C_6H_5\end{matrix}\begin{matrix}(1)\\(2)\end{matrix}.$$

Gleiche Moleküle Salicylamin und Phenylcyanat wurden in Benzollösung erwärmt. Die nach dem Verdunsten des Benzols hinterbleibende Krystallmasse wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden kleine, sternförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 155° gewonnen. Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Benzol löslich.

0.1311 g gaben 13.4 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$
N	11.31	11.56 pCt.

Der Körper ist in Alkalien löslich und zeigt die Blaufärbung mit Eisenchlorid. Demnach enthält er noch eine Hydroxylgruppe. Das Cyanat hat also auf die Amidgruppe eingewirkt, und dem Körper kommt die oben angegebene Formel zu.

Die Untersuchung des Salicylamins wird fortgesetzt.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

---

440. Heinrich Goldschmidt: Einige Beobachtungen über die Oxime.

(Eingegangen am 14. August.)

1. Zur Umlagerung der Ketoxime.

Bei der von Beckmann entdeckten interessanten Umlagerung der aromatischen Ketoxime in Säureanilide ist ein Punkt noch nicht aufgeklärt. Es ist nämlich noch nicht erwiesen, ob nach der Lostrennung des einen Benzolkerns vom Carbonylkohlenstoff der Eintritt des Stickstoffatoms gerade an der Stelle erfolgt, an der sich vorher der Carbonylkohlenstoff befunden hat, oder an einer anderen. Beckmann hat diese Frage zu lösen gesucht, indem er von Wegerhoff[1]) die Umlagerung von *p*-Chlorbenzophenoxim und von *p*-Tolylphenyl-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 252, 1.

ketoxim prüfen liess. Die Lösung gelang indessen auf diesem Wege nicht, indem gerade der nicht substituirte Benzolkern vom Kohlenstoff abgetrennt wurde. Chlorbenzophenoxim lieferte *p*-Chlorbenzoësäureanilid, $C_6H_4Cl.CONH.C_6H_5$, *p*-Tolylphenylketoxim *p*-Toluylsäureanilid, $CH_3.C_6H_4CO.NH.C_6H_5$.

Aus gewissen Gründen interessirte es mich, über diese Frage ins Klare zu kommen. Ein Weg, der zur Lösung führen konnte, war der, ein symmetrisch disubstituirtes Ketoxim umzulagern. Ich wählte das *p*-Ditolylketoxim, $\overset{4}{C}H_3.C_6H_4.\overset{1}{C}(NOH).C_6H_4.\overset{4}{C}H_3$. Wenn der Eintritt des Stickstoffs da erfolgt, wo sich vorher der Carbonylsauerstoff befunden hat, so musste bei der Umlagerung *p*-Toluylsäure-*p*-toluid, $\overset{4}{C}H_3.C_6H_4.\overset{1}{C}O.\overset{1}{N}H.C_6H_4.\overset{4}{C}H_3$, resultiren. Andernfalls müsste ein *o*- oder *m*-Toluid der *p*-Toluylsäure erhalten werden.

Das meines Wissens noch nicht beschriebene *p*-Ditolylketoxim bereitete ich mir aus *p*-Ditolylketon, welches aus *p*-Toluylsäurechlorid und Toluol mittelst Chloraluminium dargestellt war. Die Einwirkung des Hydroxylamins musste in stark alkalischer Lösung vorgenommen werden. Das rohe Oxim wurde als weisse Krystallmasse vom Schmelzpunkt 159° erhalten. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist stieg der Schmelzpunkt auf 163°. Weiteres Umkrystallisiren veränderte ihn nicht mehr. Das Oxim bildet glänzende, durchsichtige Prismen.

0.2107 g gaben 11.8 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 728 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}NO$
N	6.36	6.22 pCt.

Dieses Oxim ist weit beständiger als das *p*-Tolylphenylketoxim. Im reinen Zustand liess es sich mehrere Monate aufbewahren. Erst dann trat plötzliche Zersetzung des Präparates unter Entwicklung salpetriger Dämpfe ein, wie dies Auwers[1]) beim *p*-Tolylphenylketoxim beobachtet hat.

Die Umlagerung wurde in der Weise vorgenommen, dass das Oxim kurze Zeit mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Dann wurde in Wasser gegossen und der sich ausscheidende weisse Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden centimeterlange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 160° erhalten. Von dem Ketoxim unterschied sich die neue Verbindung sehr wesentlich durch ihre Unlöslichkeit in Alkalien.

Die Analyse ergab, dass ein Isomeres des *p*-Ditolylketoxims vorlag.

0.1718 g gaben 10.3 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 723 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}NO$
N	6.61	6.22 pCt.

[1]) Diese Berichte XXIII, 399.

In der Verbindung musste ein Toluid der *p*-Toluylsäure vorliegen, die Verseifung musste ergeben, welches. Zu dem Zweck wurde der Körper mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 200° erhitzt. Im Rohr fand sich eine Ausscheidung von langen Nadeln vor, welche als *p*-Toluylsäure erkannt wurden. Aus der sauren Flüssigkeit wurde eine feste Base isolirt, die sich durch den Schmelzpunkt und die Ueberführung in das charakteristische Acetylderivat als *p*-Toluidin zu erkennen gab. Der bei 160° schmelzende Körper ist also das *p*-Toluid der *p*-Toluylsäure.

Demnach geht die Umlagerung der Ketoxime wirklich so vor sich, dass der Stickstoff in den Benzolkern direct an die Stelle des Kohlenstoffs tritt:

$$\overset{4}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{1}{C}(NOH) . C_6H_4 . \overset{4}{C}H_3 = \overset{4}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{1}{C}O . \overset{1}{N}H . C_6H_4 . \overset{4}{C}H_3.$$

2. Einwirkung von Phenylcyanat auf den *N*-Benzyläther des Isobenzaldoxims.

Nachdem ich die grosse Reactionsfähigkeit der Oxime gegen Phenylcyanat gefunden hatte, untersuchte ich im letzten Winter, wie sich die Aether der Oxime gegen dieses Reagens verhalten. Hierbei zeigte es sich, dass der Stickstoffbenzyläther des Isobenzaldoxims sich leicht mit dem Cyanat zu einem Additionsproduct vereinigt.

Werden äquivalente Mengen des Aethers $C_6H_5 . CH\begin{cases} N . C_7H_7 \\ | \\ O \end{cases}$, und Phenylcyanat in Benzollösung zusammengebracht und einige Zeit gekocht, so beobachtet man Verschwinden des Cyanatgeruchs. Dunstet man dann die Lösung ein, so hinterbleibt ein Syrup, aus dem sich nach längerem Stehen kleine Mengen weisser Krystalle ausscheiden. Diese schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 167° und besassen einen Stickstoffgehalt von 12.2 pCt.

Vermuthlich lag Benzylphenylharnstoff, $\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_7H_7NH \end{matrix}\!\!>\!CO$, vor. Dieser schmilzt bei 168° und enthält 12.39 pCt. Stickstoff.

Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man den Benzyläther und das Phenylcyanat in Benzollösung ohne Erwärmung reagiren lässt. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterbleibt eine weisse Krystallmasse.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man das Reactionsproduct in weissen, drusenförmig angeordneten Nädelchen vom Schmelzpunkt 121°. Die Analyse ergab, dass sich gleiche Moleküle des Benzyläthers und des Cyanats additionell vereinigt hatten.

I. 0.1939 g gaben 0.5423 g Kohlensäure und 0.0954 g Wasser.

II. 0.1546 g gaben 11.6 ccm feuchten Stickstoff bei 12.5° und 733 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{14}H_{18}N_2O_2$
C	76.28	—	76.36 pCt.
H	5.46	—	5.45 »
N	—	8.56	8.48 »

Während die aus Oximen und Isooximen und Phenylcyanat gewonnenen Additionsproducte durch Alkalien äusserst leicht in Oxim, Kohlensäure und Anilin gespalten werden, kann man die oben beschriebene Verbindung mit starker Natronlauge kochen, ohne eine wesentliche Veränderung zu beobachten.

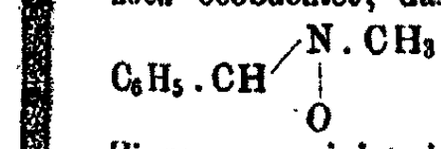
Ebensowenig wird auch durch Kochen mit Salzsäure ein Zerfall bewirkt. Eine vollständige Spaltung des Körpers $C_{14}H_{18}N_2O_2$ wurde erzielt, als er kurze Zeit mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt wurde. Im Rohr war Kohlensäure enthalten, ferner hatte sich Benzaldehyd und salzsaures Anilin gebildet, welche in Form des von Elbers[1]) beschriebenen krystallisirten Additionsproductes, $C_7H_6O + C_6H_7N . HCl$, auftraten.

β-Benzylhydroxylamin, $C_7H_7 . NHOH$, das als Spaltungsproduct des *N*-Benzyläthers des Isobenzaldoxims zu erwarten gewesen wäre, konnte ich nicht nachweisen, hingegen war Ammoniak entstanden. Der Verlauf der Spaltung soll noch eingehender studirt werden.

Ich hätte diese unvollendete Arbeit noch nicht veröffentlicht, wenn nicht Beckmann[2]) kürzlich angeführt hätte, dass auch er das hier beschriebene Additionsproduct beobachtet habe.

Beckmann scheint in der Existenz dieses Körpers einen Grund zu sehen, die Richtigkeit meiner aus dem Verhalten von Oximen und Isooximen gegen Phenylcyanat auf die Constitution der Isoaldoxime gefolgerten Schlüsse anzuzweifeln. Hält man sich aber vor Augen, wie völlig analog sich die Phenylcarbaminsäureester der Aldoxime einerseits, der Isoaldoxime andererseits verhalten, und wie gänzlich verschieden das Additionsproduct $C_{14}H_{18}N_2O_2$ reagirt, so ergiebt sich das Hinfällige einer derartigen Deduction.

Ich hoffe im nächsten Semester Gelegenheit zu haben, die Constitution des Körpers $C_{14}H_{18}N_2O_2$ aufzuklären. Einstweilen habe ich noch beobachtet, dass auch der *N*-Methyläther des Isobenzaldoxims,



$C_6H_5 . CH(N . CH_3)(O)$, mit Phenylcyanat ein Additionsproduct liefert. Hingegen vereinigt sich der analoge Dimethyläther des β-Benzildioxims nicht mit Cyanat.

Zürich, chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 227, 358.

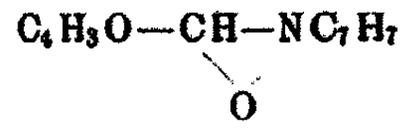
[2]) Diese Berichte XXIII, 1683.

441. Robert Behrend und Ernst König: Ueber zwei verschiedene Modificationen des Paranitrobenzylisobenzaldoxims.

[Mittheilung aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 8. August.)

Vor Kurzem[1]) veröffentlichte A. Werner die Beobachtung, dass der bei 88° schmelzende Benzyläther des Furfuraldoxims



$$C_4H_3O-\underset{\underset{O}{\diagdown\diagup}}{CH}-NC_7H_7$$

durch Behandlung mit ätherischer Salzsäure in einen isomeren Aether vom Schmelzpunkt 65° übergeht, welcher sich seinerseits leicht in den bei 88° schmelzenden Aether zurückverwandelt. Werner vermuthet, dass es sich hier um das Vorliegen stereochemisch-isomerer Verbindungen handelt. Seine Mittheilung veranlasst uns, kurz über eine ganz ähnliche Beobachtung zu berichten, die wir vor einiger Zeit gelegentlich der Oxydation alkylsubstituirter Hydroxylamine gemacht haben.

Bei der Oxydation des β-Benzylparanitrobenzylhydroxylamins[2]) $N(C_7H_7)(C_7H_6NO_2)OH$ mit Ferridcyankalium entstehen zwei verschiedene Verbindungen. Krystallisirt man das Product aus Alkohol um, so gewinnt man zunächst breite glänzende, gelblich gefärbte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 117—118° liegt. Dieselben stellen den Benzyläther des Isoparanitrobenzaldoxims *) dar.

	Berechnet für $C_6H_4NO_2-\underset{\underset{O}{\diagdown\diagup}}{CH}-NC_7H_7$	Gefunden
C	65.60	65.47 pCt.
H	4.69	4.73 »
N	10.97	11.22 »

[1]) Diese Berichte XXIII, 2336.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 257, 245.

*) Anmerkung. Wir möchten den Vorschlag machen, für die beiden Benzaldoxime, bis die Constitution des β-Benzaldoxims endgültig festgestellt sein wird, die von Beckmann gebrauchte Bezeichnung α- und β-Benzaldoxim beizubehalten, für die structurisomere Verbindung $C_6H_5-\underset{\underset{O}{\diagdown\diagup}}{CH}-NH$, die ja den an Stickstoff alkylirten Aethern unzweifelhaft zu Grunde liegt, und möglicherweise mit β-Benzaldoxim identisch ist, den Namen Isobenzaldoxim zu benutzen.

Beim Erwärmen mit Salzsäure wird der Aether glatt in *p*-Nitrobenzaldehyd und *β*-Benzylhydroxylamin gespalten. Umgekehrt lässt er sich aus den Spaltungsproducten wiederherstellen, wenn man dieselben in alkoholischer Lösung zusammenbringt.

Als zweites Product der Oxydation des Benzylnitrobenzylhydroxylamins scheiden sich aus den alkoholischen Mutterlaugen vom Benzylisonitrobenzaldoxim warzenförmige Aggregate undeutlich begrenzter Blättchen ab, deren Schmelzpunkt bei 92.5—93.5° liegt. Erhitzt man dieselben mit Salzsäure, so erhält man Benzaldehyd, *p*-Nitrobenzaldehyd, *β*-Benzylhydroxylamin und *β*-Nitrobenzylhydroxylamin. Durch dieses Verhalten wird es wahrscheinlich gemacht, dass der bei 93° schmelzende Körper eine Doppelverbindung von Benzylisonitrobenzaldoxim und Nitrobenzylisobenzaldoxim darstellt. In der That erhält man, wenn man gleiche Theile der synthetisch dargestellten Verbindungen in alkoholischer Lösung zusammenbringt, ausschliesslich die Warzen vom Schmelzpunkt 93°, welcher sich beim Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht ändert. In Eisessiglösung ist die Doppelverbindung vollständig dissociirt; das Moleculargewicht wurde mit Hülfe des Beckmann'schen Apparates gleich 269 und 282 gefunden, während sich für $C_{14}H_{12}N_2O_3$ 256 berechnet. Wenn man die Eisessiglösung mit Wasser oder Aether fällt, erhält man die weitaus grösste Menge der Verbindung vom Schmelzpunkt 93° wieder. Ein kleiner Theil geht allerdings in Folge secundärer Umsetzung in Nitrobenzylisonitrobenzaldoxim (Schmelzpunkt 226—228° unter Zersetzung) und Benzylisobenzaldoxim über.

Das für die synthetischen Versuche nöthige *p*-Nitrobenzylisobenzaldoxim wurde durch Zusammenbringen von salzsaurem *β*-Nitrobenzylhydroxylamin [1]) mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat leicht in der berechneten Menge erhalten.

Die Analyse eines bei 106—112° schmelzenden, in Blättchen krystallisirten Productes ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_6H_5CH(O)-N-C_7H_6NO_2$	Gefunden
C	65.60	65.45 pCt.
H	4.69	4.71 »
N	10.97	10.99 »

Das rohe aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällte Product erweicht bei 100° und schmilzt bei 104—106°. Nach dem

[1]) Es sei hier erwähnt, dass das reine *β*-Paranitrobenzylhydroxylamin bei 122—125° schmilzt, und nicht, wie in den Annalen der Chemie 257, 243 angegeben bei 112°.

Erstarren liegt der Schmelzpunkt unscharf bei 107—112°. Löst man den Körper in kaltem Chloroform und überschichtet mit Aether oder Petroläther, so scheiden sich Blättchen ab, die bei 105—106° schmolzen. Nach dem Erstarren schmilzt die Substanz auch hier wieder zwischen 107—112°.

Löst man dagegen in warmem Alkohol, so krystallisiren beim Erkalten zunächst spröde Nadeln, denen sich allmählich Blättchen zugesellen, welche allmählich die Nadeln völlig aufzehren. Rein erhält man die Nadeln, wenn man in möglichst wenig heissem Alkohol löst und dann rasch abkühlt. Die so gewonnenen Nadeln schmelzen bei 113.5—114.5°, nach dem Erstarren wieder unscharf zwischen 107° bis 112°. Es scheint sich somit beim Erstarren des Schmelzflusses immer dasselbe Gemisch der beiden Modificationen zu bilden. In trockenem Zustande aufbewahrt, behalten die Nadeln Form und Schmelzpunkt unverändert bei, lässt man sie dagegen in der alkoholischen Lösung stehen, so verwandeln sie sich allmählich vollständig in Blättchen, deren Schmelzpunkt unscharf zwischen 106—112° liegt.

Aus den reinen Nadeln kann man durch Lösen in kaltem Chloroform und Ueberschichten mit Aether wieder die bei 105—106° schmelzenden Blättchen erhalten und aus diesen durch schnelles Abkühlen einer concentrirten alkoholischen Lösung die bei 114° schmelzenden Nadeln.

Der Vorgang stellt sich dem von Werner am Benzylisofurfuraldoxim beobachteten als völliges Analogon an die Seite. Die Art der Isomerie würde man mit einem gebräuchlichen Ausdruck als »physikalische« bezeichnen. Dass physikalische Isomerie wenigstens in vielen Fällen in letzter Linie auf eine verschiedenartige Anordnung der Atome im Molekül zurückzuführen ist, kann wohl nicht bezweifelt werden. Auch wir möchten Werner darin beipflichten, dass es in den von uns beobachteten Fällen wahrscheinlich die verschiedene räumliche Configuration der Gruppe $\begin{array}{c} \diagdown \\ \cdot\!\!\diagup C-N- \\ \diagdown\diagup \\ O \end{array}$ ist, welche das Auftreten der verschiedenen, so leicht in einander überführbaren Modificationen die betreffenden Verbindungen bedingt. Eines strengen Beweises ermangelt diese Ansicht allerdings zur Zeit noch.

Leipzig, den 7. August 1890.

442. J. Messinger und G. Vortmann: Maassanalytische Bestimmung der Phenole.

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

(Eingegangen am 14. August.)

Vor einiger Zeit haben wir eine neue Körperklasse jodirter Phenole beschrieben (diese Berichte XXII, 2312), welche bei der Einwirkung von Jod auf die alkalische Lösung der Phenole entstehen. Schon damals erwähnten wir, dass dieses Verhalten der Phenole zur quantitativen Bestimmung derselben benutzt werden kann.

Wir haben die Methode bisher für Phenol, Thymol, Naphtol und Salicylsäure ausgearbeitet.

Bestimmung des Phenols.

Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkalische Lösung von Phenol werden auf 1 Mol. Phenol 6 Atome Jod verbraucht. Die Bestimmung geschieht in folgender Weise: 2—3 g des zu untersuchenden Phenols werden in Natron gelöst, so dass auf 1 Mol. Phenol mindestens 3 Mol. Natron vorhanden sind. Die Lösung wird auf 250 oder 500 ccm verdünnt; von dieser Lösung bringt man 5 oder 10 ccm (genau gemessen) in ein Kölbchen, erwärmt auf circa 60° und lässt nun von einer $^1/_{10}$ normalen Jodlösung so viel hinzufliessen, bis die Flüssigkeit durch überschüssiges Jod stark gelb gefärbt ist, worauf beim Umschütteln ein hochroth gefärbter Niederschlag entsteht. Nach dem Erkalten säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, verdünnt auf 250 oder 500 ccm und filtrirt einen aliquoten Theil (etwa 100 ccm) ab und titrirt denselben mit $^1/_{10}$ normaler Natriumthiosulfatlösung, wodurch man den Ueberschuss an Jod erfährt. Die verbrauchte Menge Jod, mit dem Factor 0.123518 multiplicirt, ergiebt die Menge an reinem Phenol.

Der Factor berechnet sich aus dem Verhältnisse:

$$\frac{1 \text{ Mol. Phenol}}{6 \text{ Atome Jod}} = \frac{93.78}{759.24} = 0.123518.$$

Beleganalysen:

1.8873 g Phenol wurden in 3.3 g Natron gelöst und auf 250 ccm Wasser verdünnt.

Angewandt		Verbraucht Jod	Gefunden Phenol	Differenz
ccm	g	g	g	g
5.05	0.03777	0.30800276	0.0380	+ 0.0003
6	0.0448	0.36495862	0.0450	+ 0.0007
5	0.0374	0.3048890	0.0376	+ 0.0002
7	0.0522	0.42399032	0.0523	+ 0.0001
5	0.0374	0.3048890	0.0376	+ 0.0002
8	0.0598	0.47820162	0.0591	— 0.0008

Bestimmung des Thymols.

Aus einer alkalischen Thymollösung wird schon in der Kälte durch Jod sämmtliches Thymol in Form eines braunrothen, flockigen Niederschlages ausgefällt. Hierbei werden auf 1 Mol. Thymol 4 Atome Jod verbraucht. Der Factor, mit dem die verbrauchte Jodmenge multiplicirt werden muss, um die Menge des Thymols zu berechnen, ist also gleich:

$$\frac{1\,\text{Mol. Thymol}}{4\,\text{Atome Jod}} = \frac{149.66}{506.16} = 0.2956772;$$

die Bestimmung geschieht in der Weise, dass man 0.1 bis 0.3 g in Natron löst (1 Mol. Thymol, 4 Mol. Natron), die Lösung mit $^1/_{10}$ normaler Jodlösung im Ueberschuss versetzt, hierauf ansäuert und im Uebrigen genau so verfährt, wie bei der Phenolbestimmung.

Beleganalysen:

Angewandt g	Verbrauchtes Jod g	Gefunden g	Differenz g
0.2874	0.96951192	0.2902	+ 0.0028
0.1964	0.658442232	0.1947	— 0.0017
0.3878	1.307096809	0.3863	— 0.0015
0.3832	1.285106364	0.3798	— 0.0034
0.1293	0.4357413072	0.1288	— 0.0005

Bestimmung des β-Naphtols.

β-Naphtol giebt unter denselben Bedingnissen wie Phenol einen schmutziggrünen Niederschlag. Auch hier müssen auf 1 Mol. Naphtol 4 Mol. Natron genommen werden.

Der Factor ist gleich:

$$\frac{1\,\text{Mol. Naphtol}}{3\,\text{Atome Jod}} = \frac{143.66}{379.62} = 0.37843106.$$

Beim Naphtol muss ebenfalls die alkalische Lösung, bevor Jod zugegeben wird, auf etwa 50—60° erwärmt werden. Sonst verfährt man genau so, wie beim Phenol.

Beleganalysen:

Angewandt g	Verbrauchtes Jod g	Gefunden g	Differenz g
0.1663	0.438662	0.16600	— 0.00030
0.1102	0.281641	0.10658	— 0.00362
0.1394	0.358407	0.13563	— 0.00377
0.2082	0.540851	0.20467	— 0.00353
0.1738	0.457355	0.17307	— 0.00073

Bestimmung der Salicylsäure.

Salicylsäure haben wir sowohl für sich, als auch gemischt mit Benzoësäure volumetrisch bestimmt. Auch hier müssen auf 1 Mol. Salicylsäure mindestens 4 Mol. Natron angewendet werden. Wird zu der 50—60° warmen Lösung $^1/_{10}$ normale Jodlösung zugefügt, so darf nicht sofort ein Niederschlag entstehen, erst nachdem Jodlösung im Ueberschuss vorhanden ist und man wieder schwach erwärmt hat, entsteht ein lebhaft rothgefärbter Niederschlag, dessen Menge nach dem Ansäuern zunimmt. War zu wenig Alkali vorhanden, so entsteht, noch bevor Jod im Ueberschuss zugesetzt wurde, ein gelblichweisser Niederschlag; in diesem Falle fügt man noch so viel Alkali hinzu, dass sich dieser noch eben löst und fährt mit dem Zusatz der Jodlösung fort. Die Ausführung der Titration geschieht wie oben.

Der Factor ist gleich:

$$\frac{1 \text{ Mol. Salicylsäure}}{6 \text{ Atome Jod}} = \frac{137.67}{759.24} = 0.18132606.$$

Beleganalysen:

Angewandt		Verbrauchtes Jod	Gefunden Salicylsäure	Differenz
Salicylsäure g	Benzoësäure g	g	g	g
0.05	—	0.271820	0.0493	— 0.0007
0.05	—	0.270259	0.04902	— 0.00098
0.1085	—	0.599328	0.10867	+ 0.00017
0.0560	—	0.305907	0.05547	— 0.00053
0.0841	—	0.453866	0.08231	— 0.00169
0.1980	—	1.083160	0.19665	— 0.00135
0.1100	0.1	0.626922	0.11367	+ 0.00367
0.1437	0.15	0.791987	0.14360	— 0.00010

Zum Schlusse möchten wir noch erwähnen, dass das angewandte Alkali frei von Nitrit sein muss, oder man bestimmt die Jodmenge, welche durch eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter der Alkalilauge beim Ansäuern in Freiheit gesetzt wird, in welchem Falle man stets mit einer genau gemessenen Alkalilauge arbeiten muss.

Um ferner Rechnungen zu ersparen, ist es gut folgendes zu berücksichtigen: Bezeichnen wir mit f = den Factor,

mit t = den Titer der Jodlösung,

so ergiebt das Product $f \cdot t$ sofort die Menge des betreffenden Phenols in Grammen, welche einem Cubikcentimeter der Jodlösung entspricht.

Was die Zusammensetzung der erhaltenen Niederschläge bei der Titration anbetrifft, verweisen wir auf unsere oben erwähnte Abhandlung, welche wir in nächster Zeit ergänzen werden.

Aachen, am 12. August 1890.

---

443. Josef Messinger: Zur Kohlenstoffbestimmung organischer Substanzen auf nassem Wege.

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

(Eingegangen am 14. August.)

Die Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff in organischen Substanzen mit Chromsäure und concentrirter Schwefelsäure, ist von mir in diesen Berichten XXI, 2910 ausführlich beschrieben worden. Obzwar ich seitdem sowohl aus diesen Berichten, als auch aus Privatmittheilungen ersehen konnte, dass auch Andere nach meinem Verfahren befriedigende Resultate erhalten haben, war ich dennoch bemüht, die Mannichfaltigkeit der organischen Substanzen in Betracht genommen, Verbindungen verschiedener Körperklassen in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen.

In der That stiess ich auf Substanzen, bei denen constant 0.8—1 pCt. zu wenig Kohlenstoff erhalten wurde[1]), also ein ganz geringer Theil des Kohlenstoffes nicht als Kohlendioxyd, sondern als Kohlenoxyd, beziehungsweise in Form von Kohlenwasserstoffen entwich. Der Versuch, das entweichende Gasgemenge durch ein zweites Kölbchen von Chromsäure und Schwefelsäure streichen zu lassen, führte nicht zu dem gewünschten Resultate, da das einmal gebildete Kohlenoxyd durch Chromsäure und Schwefelsäure nicht mehr zu Kohlendioxyd oxydirt wird. Es blieb nichts anderes übrig, als das Gasgemisch durch ein schwach erhitztes Röhrchen mit Kupferoxyd, welches mit Bleichromat gemischt wurde, streichen zu lassen, wobei man durchgehends gute Resultate erzielt. Es genügt eine 15 cm lange Schicht, welche von einem Dreibrenner schwach erhitzt wird. Das Verbrennungsrohr wird auf beiden Enden ausgezogen und braucht so zu sagen nie erneut zu werden, mag die Substanz ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor

---

[1]) Hr. Prof. Kjeldahl theilte mir privatim mit, dass er nach meiner Methode bei einigen Substanzen wohl den richtigen Gehalt an Kohlenstoff erhielt, bei einigen anderen nicht.

oder Halogen enthalten. Bei halogenhaltigen Substanzen kann zur grösseren Vorsicht nach dem Rohr eine kleine Waschflasche mit Jodkalilösung eingeschaltet werden, obzwar selbst bei raschen Zersetzungen kaum eine schwache Gelbfärbung der Jodkalilösung beobachtet werden konnte.

Das Kohlendioxyd wird behufs Trocknung durch ein U-Rohr geleitet, in dessen einem Schenkel concentrirte Schwefelsäure, in dem anderen glasige Phosphorsäure sich befindet. Von hier gelangt das Gas in den Kaliapparat, dessen angeschliffenes Röhrchen mit Natronkalk und glasiger Phosphorsäure gefüllt ist. Da die Gasentwicklung zuweilen eine schnellere wird, ist es nöthig noch ein gewogenes U-Röhrchen mit dem Kaliapparat zu verbinden, welches ebenfalls in der einen Hälfte mit Natronkalk, in der anderen mit glasiger Phosphorsäure gefüllt wird. Das Gas kommt also phosphorsäuretrocken in den Kaliapparat und verlässt auch phosphorsäuretrocken denselben. Am Schlusse folgt, wie bei der gewöhnlichen Elementaranalyse ein ungewogenes, mit Chlorcalcium gefülltes Rohr.

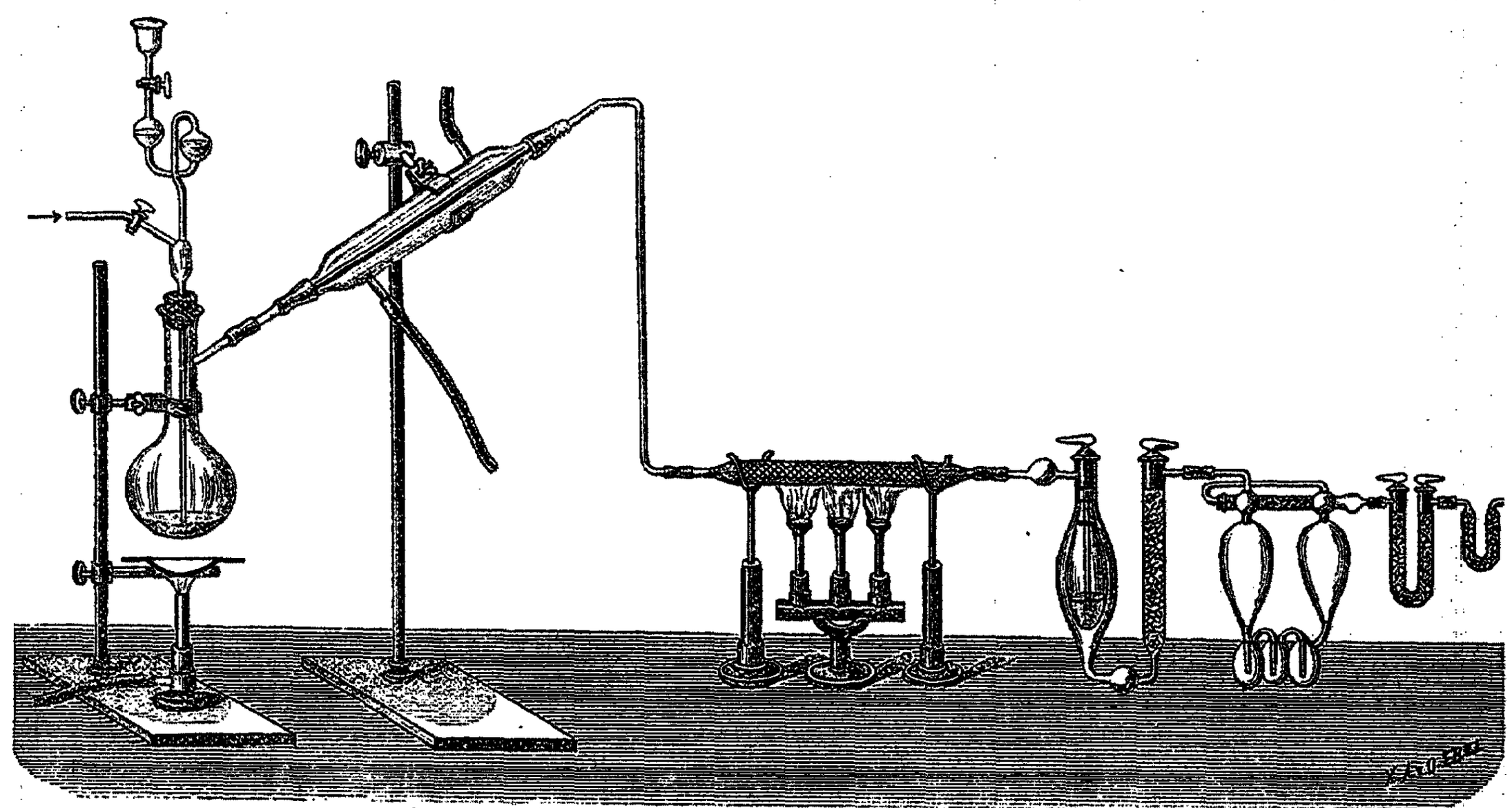
Ausführung der Analyse.

Die zu untersuchende Substanz wird in einem 24 mm langen und 11 mm breiten Röhrchen[1]) abgewogen und wird in das 200 ccm fassende Zersetzungskölbchen, in welchem sich bereits 6—8 g Chromsäure befinden, vorsichtig hineingelassen, so dass die Substanz mit der Chromsäure nicht in Berührung kömmt. Das Zersetzungskölbchen wird, nachdem das Trichterrohr mittelst Kautschukstopfen mit demselben verbunden ist, an den schiefstehenden Kühler befestigt, der mit dem bereits erwärmten Rohr in Verbindung steht. Nun werden die gewogenen Apparate an das U-förmige Trockenrohr geschaltet und 50 ccm concentrirte Schwefelsäure zur Chromsäure fliessen gelassen. Während der ganzen Operation wird ein langsamer kohlensäurefreier Luftstrom durch den Apparat geleitet. Nun erwärmt man den Asbestteller, der sich unter dem Zersetzungskölbchen befindet, mit demselben aber nicht in directer Berührung steht, so dass nur die strahlende Wärme die Temperatur so weit erhöht, dass sich die Chromsäure[2]) löst und die Schwefelsäure eine dunkle Färbung annimmt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird die Flamme ganz entfernt, da jetzt die Zersetzung der organischen Substanz beginnt. Nach etwa 20 Minuten kann das Erwärmen in oben angeführter Weise fortgesetzt

---

[1]) Nach verschiedenen Umänderungen fand ich obenangeführte Dimensionen für das Wägeröhrchen am praktischsten.

[2]) Das von Kahlbaum als reine, krystallisirte Chromsäure bezeichnete Präparat ist hier nicht anwendbar, sondern die sogenannte »käufliche Chromsäure«, welche frei von Essigsäure und viel billiger ist.



Apparat zur Bestimmung von Kohlenstoff in organischen Substanzen [1]).

[1]) Cornelius Heinz in Aachen fertigt obigen Apparat ganz nach meiner Vorschrift an.

werden, nur am Schlusse der Operation, nach etwa $2^1/_2$ Stunden, wird der Asbestteller direct unter das Zersetzungskölbchen gebracht und mit einer grösseren Flamme erwärmt.

Die ganze Operation ist sehr leicht ausführbar, bedarf keiner Aufsicht und ist man in derselben einigermaassen eingeübt, kann neben der Kohlenstoffbestimmung bequem eine andere Arbeit versehen werden, was bei der gewöhnlichen Elementaranalyse sehr schwer ist. Bei schwer verbrennbaren Substanzen, bei stickstoffhaltigen Verbindungen, wo man Stickstoff und Wasserstoff zusammen bestimmen kann[1]), ferner dort wo die Zeit zur Beaufsichtigung einer gewöhnlichen Elementaranalyse mangelt, oder in all den Fällen, wo der Kohlenstoffgehalt allein genügenden Aufschluss über die Zusammensetzung der betreffenden Verbindung giebt, ist die Methode mit Chromsäure und Schwefelsäure zu empfehlen.

Beleganalysen:

1. Cinchonidin.

I. 0.1840 g Substanz lieferten 0.5224 g Kohlendioxyd.
II. 0.1625 g Substanz lieferten 0.4608 g Kohlendioxyd.

Ber. für $C_{19}H_{22}N_2O$		Gefunden I.	II.
C	77.56	77.42	77.25 pCt.

2. Dibromanthracen.

I. 0.2074 g Substanz gaben 0.3792 g Kohlendioxyd.
II. 0.2279 g Substanz gaben 0.4182 g Kohlendioxyd.
III. 0.2451 g Substanz gaben 0.4485 g Kohlendioxyd.
IV. 0.2710 g Substanz gaben 0.4970 g Kohlendioxyd.

Ber. für $C_{14}H_8Br_2$		Gefunden I.	II.	III.	IV.
C	50.00	49.92	50.10	49.90	50.01 pCt.

3. Dinitrobenzol.

I. 0.1251 g Substanz gaben 0.1974 g Kohlendioxyd.
II. 0.1307 g Substanz gaben 0.2064 g Kohlendioxyd.

Ber. für $C_6H_4N_2O_4$		Gefunden I.	II.
C	42.85	43.07	43.06 pCt.

4. Acetanilid.

I. 0.1871 g Substanz lieferten 0.4872 g Kohlendioxyd.
II. 0.1955 g Substanz lieferten 0.5094 g Kohlendioxyd.

Ber. für $C_6H_5NH.CO.CH_3$		Gefunden I.	II.
C	71.11	71.03	71.06 pCt.

[1]) Diese Berichte XXII, 1694.

5. Dithymol.

0.1001 g bei 100° getrocknete Substanz ergaben 0.2950 g Kohlendioxyd.

	Ber. für $C_{20}H_{26}O_2$	Gefunden
C	80.53	80.37 pCt.

6. Benzoylester des Dithymols.

0.1910 g Substanz lieferten 0.5649 g Kohlendioxyd.

	Ber. für $C_{34}H_{34}O_4$	Gefunden
C	80.63	80.66 pCt.

7. Acetylester des Dithymols.

I. 0.3272 g Substanz gaben 0.9017 g Kohlendioxyd.
II. 0.2325 g Substanz gaben 0.6422 g Kohlendioxyd.

	Ber. für $C_{24}H_{30}O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	75.39	75.16	75.33 pCt.

8. Thymochinondioxim.

0.1891 g Substanz lieferten 0.4297 g Kohlendioxyd.

	Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C	61.85	61.97 pCt.

9. Dinitrosocymol.

I. 0.2453 g Substanz lieferten 0.5600 g Kohlendioxyd.
II. 0.2044 g Substanz lieferten 0.4660 g Kohlendioxyd.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	62.50	62.26	62.17 pCt.

10. Diamidocymolchlorhydrat[1]).

I. 0.2318 g Substanz gaben 0.4288 g Kohlendioxyd.
II. 0.3510 g Substanz gaben 0.6490 g Kohlendioxyd.

	Ber. für $C_{10}H_{18}N_2Cl_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	50.67	50.45	50.42 pCt.

Aachen, am 12. August 1890.

---

[1]) Die unter 8, 9 und 10 analysirten Substanzen werden demnächst beschrieben.

444. J. Messinger und N. Pickersgill: Ueber Reductionsproducte jodirter Phenole.

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

(Eingegangen am 14. August.)

Der Eine von uns hat mit G. Vortmann in diesen Berichten [1]) eine neue Körperklasse jodirter Phenole beschrieben. Es hat sich gezeigt, dass ein Theil dieser Verbindungen nicht mehr Jodide der angewandten Phenole sind, sondern dass bei der Jodirung in alkalischer Lösung grösstentheils jodirte Diphenole entstehen.

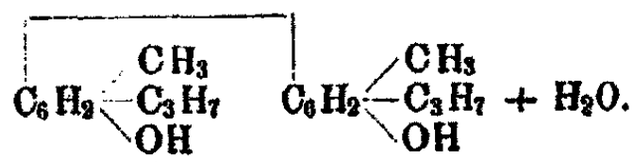
Im Folgenden möge das Reductionsproduct des jodirten Thymols, wie auch einige seiner Derivate beschrieben sein.

Wird gelbes oder rothes Thymoljodid in der genügenden Menge Aether gelöst, zu der ätherischen Lösung alkoholisches Kali und eine zur Reduction ungenügende Menge Zinkstaub gegeben, so tritt schon in der Kälte Wasserstoffentwickelung ein. Es ist deshalb von Vortheil, nur grammweise Zinkstaub zuzufügen, da sonst die heftig eintretende Reaction ein Ueberschäumen der Flüssigkeit verursacht. Nach einigen Stunden ist die Reaction so weit eingeleitet, dass man einen Ueberschuss von Zinkstaub zusetzen und das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmen kann. Es wurden zu einer Reduction 30—50 g Thymoljodid genommen. Diese Menge von Jodid muss wenigstens zwei Tage am Wasserbade kochen, wobei sich noch immer ein Theil der Reduction entzieht. Die alkoholische Lösung wird vom Zinkstaub abfiltrirt, der grösste Theil des Alkohols wird unter allmählicher Zugabe von Wasser verdampft. Es wird mit dem Verdampfen des Alkohols unterbrochen, sobald sich eine harzige Schicht an der Oberfläche bildet. Die Lösung wird vom Harze getrennt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es scheidet sich alsbald ein flockiger, sehr voluminöser, bräunlich gefärbter Niederschlag aus, der sich in concentrirter Lösung zu einem Klumpen zusammenballt. Das Harz löst sich in Alkohol auf; wird die Lösung mit viel Wasser verdünnt, so fällt ebenfalls ein flockiger Niederschlag aus. Die vereinigten Niederschläge werden mehrmals mit Wasser gewaschen und hierauf mit verdünnter Natronlauge gekocht, wobei ein Theil ungelöst bleibt, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach nicht reducirtes Jodid ist. Nach dem Abfiltriren wird die alkalische Lösung angesäuert, wobei man schon einen heller gefärbten Niederschlag erhält. Nun leitet man durch die Flüssigkeit, welche den Niederschlag suspendirt enthält, einen Wasserdampfstrom, um demselben Spuren von Thymol

[1]) Diese Berichte XXII, 2312.

und Jodthymol zu entziehen. Das so gereinigte Product wird am Thonteller getrocknet, in Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung wird einige Minuten mit Thierkohle gekocht, abfiltrirt und mit viel Wasser gefällt. Das Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser wird zwei- bis dreimal wiederholt, wobei man die Substanz ganz weiss erhalten kann. Aus verdünnter Essigsäure oder, was noch besser ist, aus wässerigem Alkohol, krystallisirt die Verbindung in kleinen Nädelchen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 160°.

Die Eigenschaften sowie die Resultate der Analyse ergaben, dass dieser Körper Dithymol von der Zusammensetzung ist:



0.2850g lufttrockene Substanz ergaben 0.7920g Kohlendioxyd und 0.2280g Wasser.

	Ber. für $C_{20}H_{26}O_2 + H_2O$	Gefunden
C	75.94	75.79 pCt.
H	8.86	8.88 »

Das lufttrockene Dithymol wurde bei 100° getrocknet, aus dem Gewichtsverluste wurde das Krystallwasser bestimmt.

I. 0.3139 g lufttrockene Substanz ergaben 0.0185 g Wasser.
II. 0.8715 g lufttrockene Substanz ergaben 0.0537 g Wasser.

	Ber. für $C_{20}H_{26}O_2 + H_2O$	Gefunden I.	II.
H_2O	5.73	5.92	6.16 pCt.

0.1001 g bei 100° getrocknete Substanz ergaben nach Messinger 0.2950 g Kohlendioxyd.

	Ber. für $C_{20}H_{26}O_2$	Gefunden
C	80.53	80.37 pCt.

Benzoylester des Dithymols.

1 Molekül reines Dithymol, aus dem Jodid dargestellt, wurde in 2 Molekülen 10procentiger Natronlauge gelöst, die Lösung mit zwei Molekülen Benzoylchlorid versetzt und tüchtig geschüttelt. Es scheidet sich alsbald am Boden des Gefässes ein schmutzig weisser Niederschlag aus, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemische von Benzol mit wenig Alkohol rein erhalten werden kann. Der Ester krystallisirt in Form weisser, dicker Täfelchen, die bei 209—210° schmelzen. Diese Verbindung löst sich mit Leichtigkeit in Benzol und Chloroform, ist aber in Alkohol, Aether und Ligroïn sehr schwer löslich.

0.1532 g Substanz ergaben 0.4521 g Kohlendioxyd und 0.0950 g Wasser.
0.1910 g Substanz ergaben nach Messinger 0.5649 g Kohlendioxyd.

Ber. für $C_{24}H_{34}O_4$		Gefunden I.	II.	
C	80.63	80.48	80.66	pCt.
H	6.71	6.88	—	»

Acetylester des Dithymols.

Durch Kochen von Dithymol mit Acetylchlorid konnte kein Acetylderivat erhalten werden. Wird neben Acetylchlorid auch entwässertes Natriumacetat benutzt, so erhält man unbedeutende Mengen des Acetylesters. Viel glatter verläuft die Reaction, wenn man Dithymol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Stunden kocht. Hierbei wird sämmtliches Dithymol in den entsprechenden Ester überführt. Nach Verdampfen des Anhydrids hinterbleibt eine schwarze, ölige Masse, die in warmem, wässerigen Alkohol aufgenommen wird. Aus dieser Lösung krystallisirt das Acetylderivat in Form platter Nädelchen aus. Bei nochmaligem Umkrystallisiren erhält man den Ester analysenrein, der bei 113—114° schmilzt.

I. 0.2500 g Substanz lieferten 0.6892 g Kohlendioxyd und 0.1800 g Wasser.

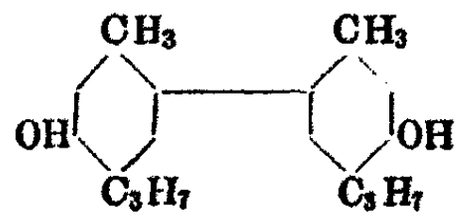
II. 0.3272 g Substanz lieferten nach Messinger 0.9017 g Kohlendioxyd.

III. 0.2325 g Substanz lieferten nach Messinger 0.6422 g Kohlendioxyd.

Ber. für $C_{24}H_{30}O_4$		Gefunden I.	II.	III.	
C	75.39	75.18	75.16	75.33	pCt.
H	7.85	8.00	—	—	»

Der Acetylester löst sich mit Leichtigkeit in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform.

Wir versuchten aus dem Dithymol das entsprechende Nitrosoderivat darzustellen, indem wir eine mit Wasser stark verdünnte, alkalische Lösung von Dithymol mit der berechneten Menge Kaliumnitrit versetzten und mit Schwefelsäure ansäuerten. Es scheidet sich hierbei ein gelber, flockiger Niederschlag ab, ähnlich wie dieses beim Ausfällen von Nitrosothymol wahrnehmbar ist. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol erwiesen sich die Krystalle als unverändertes Dithymol. Da kein Nitrosoderivat dargestellt werden konnte, ist wahrscheinlich die Constitution des Dithymols folgende:



da bekanntlich Nitrosoderivate mit Leichtigkeit nur dort entstehen, wo die Parastellung zu der Hydroxylgruppe frei ist.

Die Versuche mit den Reductionsproducten des Resorcin- und Naphtoljodids sind im Gange.

Aachen, am 12. August 1890.

---

445. A. Hantzsch und Alfred Werner: Bemerkungen über stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen.

(Eingegangen am 15. August.)

Die Isomerieverhältnisse der Oxime sind im Sinne unserer Theorie, theils von H. Goldschmidt, theils von uns selbst, bereits früher wiederholt entwickelt und vollständig befriedigend erklärt worden; eine kurze Wiedergabe derselben sei uns indessen deshalb gestattet, damit wir auf einige Punkte im Verlaufe dieser Abhandlung bequemer Bezug nehmen können.

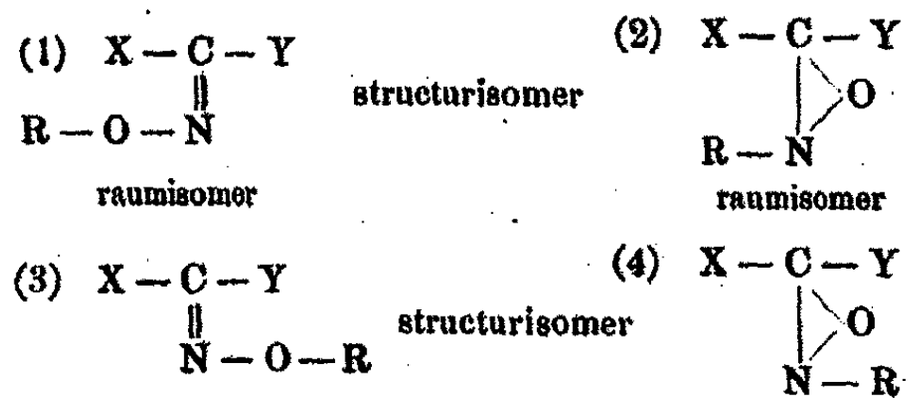
1) Die Oxime reagiren als Tautomere; d. i. der für dieselben typische Atomcomplex $>CNOH$ verhält sich ganz ähnlich, wie die ihm isomeren Verbindungen der Cyansäure oder Cyanursäure; zu einem jeden, auch symmetrischen Oxim gehören also zwei structurverschiedene Alkylderivate, die im Sinne ihrer Structurformeln $>C{=}N{-}O.R$ und $\begin{array}{c} O \\ \diagup\ \diagdown \\ C - N - R \end{array}$ als »Sauerstoffäther« und als »Stickstoffäther« unterschieden werden.

2) Gewisse asymmetrische Oxime existiren in gesonderten, stereochemisch verschiedenen Isomeren; die zwei Formen der asymmetrischen Monoxime werden nach unserer Theorie dargestellt durch die Symbole:

$$\begin{array}{c} X - C - Y \\ \| \\ HO - N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} X - C - Y \\ \| \\ N - OH \end{array}$$

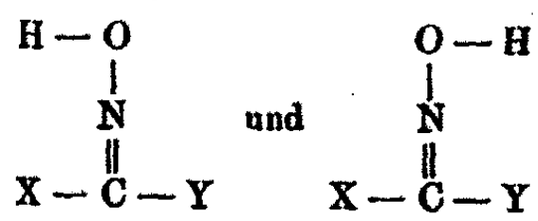
3) Da von jedem dieser Raumisomeren unter 2) natürlich wieder zwei structurisomere Alkylderivate nach 1) abgeleitet werden können,

so sind von einem asymmetrischen Monoxim $\frac{X}{Y}>CNOH$ im ganzen vier isomere Derivate von der Form $\frac{X}{Y}>CNOR$ denkbar:



Dieser ideale Fall ist allerdings bisher noch nicht an einem einzigen Oxim beobachtet worden; so sind in der Regel höchstens drei derartig isomere Alkylderivate, die zwei Sauerstoffäther und nur ein Stickstoffäther, bekannt; dagegen existiren zwei stereochemisch isomere Stickstoffäther beim Furfuraldoxim und so ergänzen sich die Thatsachen derartig, dass sie die obige Ausführung indirect beweisen. Und wenn Auwers und V. Meyer das unbestrittene und weit grösste Verdienst haben, zuerst die Existenz einer neuen, durch die bisherigen Annahmen unerklärbaren Art der Isomerie einwurfsfrei bewiesen zu haben, so möchten wir nur für unsere Hypothese in Anspruch nehmen, dass durch dieselbe die Existenz structuridentischer Isomeren von der Form $\frac{X}{Y}>CNOR$ aufgefunden und bewiesen worden ist. Und gleichviel, welche speciellen Annahmen zur Erklärung derselben gemacht werden, dieselben müssen sämmtlich auf die von uns zuerst gegebene Auffassung zurückkommen, dass derartige Moleküle asymmetrisch sein müssen und dass diese Asymmetrie die Ursache der betreffenden Isomerie ist. In sofern befinden wir uns auch zu unserer Freude nunmehr in Uebereinstimmung mit Auwers und V. Meyer, welche ihre ursprüngliche Hypothese von der beschränkten Drehbarkeit der C—C Gruppe zur Erklärung dieser Isomeriefälle zu Gunsten der obigen Auffassung aufgegeben haben. Vorläufig allerdings noch mit einem Unterschiede und über diesen sei uns eine möglichst kurze Meinungsäusserung gestattet.

Nach uns besteht bei den fraglichen Oximen Asymmetrie in Bezug auf den Stickstoff im Sinne obiger Raumformeln; nach Auwers und V. Meyer dagegen Asymmetrie im Sinne der Formeln

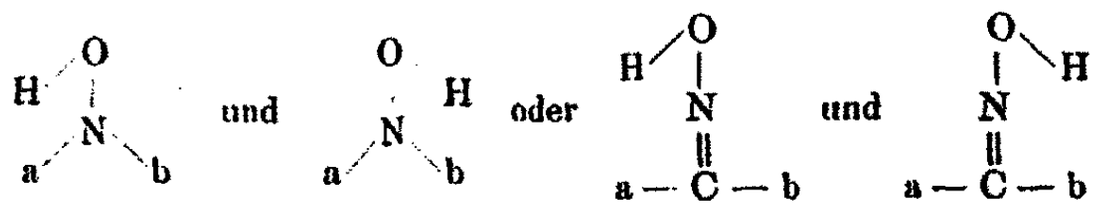


d. i. es sei nicht der Stickstoff als solcher, sondern die eigenartige Natur des Hydroxylamins Ursache dieser Isomerien, weil dieselben eben nur bei Hydroxylaminderivaten beobachtet worden sind.

Nun ist diese von V. Meyer mit Recht hervorgehobene Thatsache sogar durch unsere eigenen Versuche (s. die folgenden Mittheilungen) bisher nur in weiterem Umfange bestätigt worden. Auch uns ist dieselbe bereits bei Aufstellung unserer Hypothese nicht entgangen und unsere bereits damals angestellten Betrachtungen[1]) scheinen uns auch jetzt noch ungezwungener als obige Hydroxylaminformeln zu erklären, warum gerade bei den Oximen das Auftreten stereochemischer Isomerie begünstigt wird.

Zu ihrer räumlichen Formel des Hydroxylamins $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}>N-\overset{H}{O}$ bzw. von Hydroxylaminderivaten bemerken Auwers und V. Meyer selbst: »es wäre möglich, dass ein so constituirtes Hydroxylamin optisch active Derivate liefert, was bis jetzt nicht beobachtet ist.« Dieser Einwand gelte indess in gleichem Maasse für die Hypothese von Hantzsch und Werner. Allein es will uns scheinen, dass diese Thatsache, die sich nach einer freundlichen Privatmittheilung von Behrend und auch entsprechend den sogleich mitzutheilenden Versuchen von F. Kraft zu bestätigen scheint, gegenüber unserer Hypothese doch nur eine secundäre Bedeutung besitzt — es tritt danach eben hier wie in vielen anderen Fällen keine Asymmetrie in Bezug auf den Stickstoff ein — dass sie aber eine Anschauung, welche auf der obigen Hydroxylaminformel basirt, vielmehr erschüttern muss.

Zweitens dürften doch wohl nach unseren bisherigen Kenntnissen und Vorstellungen durch Formeln wie:

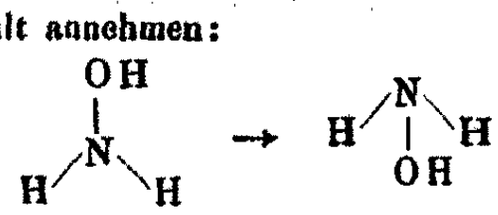


höchstens mehr oder minder begünstigte Phasen einer intermolecularen Atombewegung, nicht aber gesonderte Isomere dargestellt werden. Warum sollte nicht das aus der Ebene herausgedrängte Wasserstoffatom des Hydroxyls um die Verbindungsaxe $\overset{O}{\underset{N}{|}}$ rotiren können, sich also nicht sofort in die nach den specifischen Affinitätsverhältnissen begünstigtere Lage begeben können?

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 29.

Drittens begründen Auwers und V. Meyer ihre räumlich gedachte Hydroxylaminformel $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}>N-\overset{H}{O}$ dadurch, dass das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch die Anziehung nicht nur des Sauerstoffs, sondern auch des Stickstoffs veranlasst werde, eine Lage zwischen diesen beiden Atomen anzunehmen. Diese Ausführungen erscheinen auch uns durchaus plausibel; wie denn auch unsere Entwickelungen nicht gegen diese Vorstellung, sondern nur dagegen gerichtet sind, dass eine derartige Atomgruppirung Veranlassung zu räumlicher Isomerie geben soll. Aber gerade im Sinne derartiger Anschauungen würde doch dasselbe, was für den Hydroxylwasserstoff gilt, auch für den Hydroxylsauerstoff und in noch höherem Grade gelten. Derselbe würde auch von den beiden Amidowasserstoffatomen angezogen werden und dadurch aus der Ebene ebenfalls heraustreten; das bedeutet aber mit anderen Worten, dass das Hydroxylaminmolekül tetraëdrische Gestalt annehmen:



und somit nur einen Specialfall unserer Hypothese darstellen müsste.

Endlich ist die Existenz verschiedener Stickstoffäther von derselben Constitution, welche im Sinne der Formeln 2 und 4 auf S. 2765 nach unserer Hypothese einfach erklärt werden, mit derjenigen von Auwers und V. Meyer nicht in Einklang zu bringen; denn zwei Verbindungen von derselben Formel $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}>\overset{O}{C}-NR$ lassen sich überhaupt nicht als Raumisomere Hydroxylaminderivate von einem Körper $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}>N-\overset{H}{O}$ ableiten.

Nach alledem müssen wir die Modification, mit welcher Auwers und V. Meyer unsere Ansicht gleichzeitig annehmen und umgestalten, für weniger geeignet erachten als unsere ursprüngliche Form der Hypothese; es mag ja möglich sein, dass der Stickstoff wirklich nur in Oximen, also im Verein mit Sauerstoff, stereochemische Isomerien bildet — es mag, wie wir stets angedeutet haben, die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff in diesem Falle vielleicht noch wesentlicher sein — alle künftige Weiterentwicklung dieses Gebietes wird doch auf die Stereochemie des Stickstoffs gegründet sein.

Nach Behrend werden die fraglichen Isomerien durch die Annahme erklärt, dass das Ammoniakmolekül einen positiven und einen

negativen Pol, das dreiwerthige Stickstoffatom also zwei von vornherein fixirte Anheftestellen für die vierte und fünfte Valenz besitze. Allein diese Annahme muss bereits von Behrend selbst modificirt werden, weil eine der einfachsten Consequenzen derselben mit der Beobachtung nicht übereinstimmt. Die Ammoniumverbindungen aus Dimethylamin und Jodäthyl sollten nach derselben eigentlich verschieden sein von denjenigen aus Diäthylamin und Jodmethyl, und können nach Behrend nur durch die Annahme einer Umlagerung und Herstellung eines neuen Gleichgewichtszustandes identisch gemacht werden. Behrend meint ferner[1]), »da das Phenanthrenchinon keine stereochemisch verschiedenen Oxime liefert, so dürfte es auch unwahrscheinlich sein, dass der Benzaldehyd solche giebt. Die Verschiedenheit der Atomgruppirung (welche an der citirten Stelle durch zwei Symbole verdeutlicht wird) dürfte zu geringfügig sein, um in leicht erkennbaren Unterschieden der physikalischen Eigenschaften ihren Ausdruck zu finden« — während die beiden Benzaldoxime inzwischen mit Sicherheit als Raumisomere erkannt worden sind, und sich in ihren physikalischen Eigenschaften sehr stark unterscheiden. Ebenso soll diese Anschauung erklären, »weshalb nur solche Ketone verschiedene strukturidentische Oxime bilden, in welchen die Oximidgruppe mit einem von zwei frei beweglichen Kohlenstoffatomen verbunden ist« — während sich auch diese Voraussetzung inzwischen als unzutreffend herausgestellt hat. Dagegen kann umgekehrt nach Behrend's Hypothese die Neigung der Isoaldoxime, unter Bildung von Nitril zu zerfallen[2]), nicht erklärt werden.

Dieselbe stimmt also, obgleich sie complicirter ist, mit den Thatsachen viel weniger gut überein als, die unsrige.

Wenn wir auf Bischoff's »Beiträge zur Stereochemie des Stickstoffs«[3]) nicht eintreten, so geschieht dies nur, weil denselben, gleich denjenigen Willgerodt's nach den Worten V. Meyer's, »vor der Hand nur ein geometrisches Interesse zukommt«[4]).

Dagegen möchten wir nochmals hervorheben, dass sich unsere Auffassung vollständig an die Principien von van't Hoff und Wislicenus anlehnt, dass sie von der bekannten Ersetzbarkeit von (CH''') durch N''' ausgeht; dass in diesen Fällen, worin auch Auwers und V. Meyer beistimmen, die drei Stickstoffvalenzen nicht in einer Ebene gelegen sein können; dass bei Verfolgung dieses Gedankens Körper von der Form $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}>C=NZ$, also auch die asymmetrischen Oxime, mit Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff vergleichbar sind den

[1]) Diese Berichte XXIII, 457.
[2]) Diese Berichte XXIII, 2165.
[3]) Diese Berichte XXIII, 1967.
[4]) Diese Berichte XXIII, 613.

Körpern mit Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen; dass hiernach die ersteren gleich den letzteren in zwei Raumisomeren existiren können und dass diese in gewisser, natürlich nur formeller Beziehung stehen zu den fumaroïden und maleïnoïden Formen der letzteren — eine Anschauung, die durch verschiedene Reactionen der stereochemisch isomeren Oxime gestützt wird.

Auch bemerken wir, dass die Form, in welche wir unsere Hypothese gekleidet und entwickelt haben, wonach z. B. »die drei Valenzen des Stickstoffatomes bei gewissen Verbindungen nach den Ecken des Tetraëders hin gerichtet sind, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird« u. s. w., nur als eine anschauliche Darstellungs- und Ausdrucksweise im Gewande der üblichen chemischen Vorstellungen aufzufassen ist. Die Hypothese selbst lässt sich, wie wohl nicht ausgeführt zu werden braucht, ebenso gut, nur weitläufiger, auch ganz unabhängig von dem schwankenden Begriffe der Valenz und den noch mehr schwankenden Vorstellungen über »Richtung«, »Ablenkung« und »Bindung« der Valenz entwickeln und vielmehr, auch hier im Gegensatz zu derjenigen Behrend's, auf allgemeine Symmetrieverhältnisse zurückführen, gerade wie die fundamentalen Entdeckungen von van 't Hoff und Wislicenus. Aber für das wesentlichste Ergebniss erachten wir, in vollster Uebereinstimmung mit Auwers und V. Meyer, die durch unsere Theorie ermittelte und festgestellte Thatsache der Asymmetrie gewisser stickstoffhaltiger Moleküle.

---

446. A. Hantzsch: Versuche zur Stereochemie des Stickstoffs.

(Eingegangen am 15. August.)

Nachdem die Existenz stereochemisch isomerer Stickstoffverbindungen über allen Zweifel festgestellt ist, handelt es sich darum, die Bedingungen aufzufinden, unter welchen diese Isomerie auftritt. In dieser Richtung habe ich schon vor geraumer Zeit Versuche angestellt, welche z. Th. denen ähnlich sind, welche V. Meyer in seiner neuesten Mittheilung [1]) andeutet, z. Th. noch allgemeinerer Art sind. Dieselben sollen zur Umgrenzung der »Interessensphäre« zunächst nur in allgemeinen Umrissen angegeben werden und, soweit sie negativ

[1]) Diese Berichte XXIII, 2408.

ausgefallen sind, was leider nur all zu häufig der Fall war, möglichst kurz behandelt werden.

1. Die Frage nach dem »asymmetrischen« Stickstoffatom, d. i. nach stereoisomeren Derivaten von der Form $NR_1R_2R_3$, ist an Ammoniak, Hydrazin- und Hydroxylaminderivaten bisher ohne positiven Erfolg studirt worden. Hierüber wird in der nachfolgenden Abhandlung durch Hrn. F. Kraft berichtet werden.

2. Die Versuche, stereochemische Isomerie auch bei anderen Körpern mit Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff als bei Oximen aufzufinden, sind bisher ebenfalls resultatlos geblieben.

a) Dies gilt zuerst für Versuche zur Darstellung von Körpern von der Form:

$$\begin{array}{c} N.COOR \\ \| \\ CX.Y \end{array} \quad \text{und besonders} \quad \begin{array}{c} N.COOR \\ \| \\ CX.COOR \end{array}$$

welche als Fumar- und Maleinsäure hätten aufgefasst werden können, in welchen (CH) durch (N) vertreten wäre. In dieser Richtung wurden besonders zahlreiche Versuche mit dem Urethan unternommen; dasselbe sollte mit Carbonylverbindungen folgendermaassen reagiren:

$$\diagdown CO \diagup + H_2N.COOR = H_2O + \diagdown C{=}N.COOR \diagup,$$

bildete aber, wenn es überhaupt einwirkte, stets nur Verbindungen von der Form $\diagdown C\begin{smallmatrix}NH.COOC_2H_5\\NH.COOC_2H_5\end{smallmatrix}\diagup$, und diese, z. B. das bekannte Product aus Benzaldehyd, $\begin{smallmatrix}C_6H_5\\H\end{smallmatrix}>C(NHCOOC_2H_5)_2$, liessen sich ebenfalls nicht indirect in Substanzen von der geforderten Zusammensetzung überführen. Auch die Condensation des Urethans mit Phenylglyoxylsäure und ihrem Aether, mit Dichloressigäther, Benzotrichlorid u. s. w. erzeugte keine gut definirten Körper.

b) Derivate von der Form $R-\overset{\overset{X}{N}}{\|}{C}-C_6H_5$, also gewissermaassen Analoga der raumisomeren Oxime, in welchen das Hydroxyl durch eine andere Gruppe ersetzt ist, wurden auch bisher vergeblich auf stereochemische Isomerie geprüft. Versuche dieser Art, am Benzylidenanilin $\begin{smallmatrix}C_6H_5\\H\end{smallmatrix}>C{=}NC_6H_5$ ausgeführt, finden sich in der folgenden Notiz. Doch fragt es sich, ob die Modificationen des Hydrazons der

Orthonitrophenylglyoxylsäure[1]) und diejenigen des *p*-Nitroacetacettoluids[2]) nicht vielleicht Beispiele dieser Kategorie darstellen.

c) Versuche, eine Addition an Nitrilen im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{ccccc} N & & Y & & N-Y \\ \| & + & | & = & \| \\ XC & & Z & & X-C-Z \end{array}$$

herbeizuführen und damit nach Wislicenus eine Methode zur Bestimmung des stereochemischen Ortes auszubilden, waren auch ganz erfolglos; mit Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren, Natriumäthylat, Zinkäthyl, Unterchlorigsäureäther u. s. w. entstanden entweder gar keine gut isolirbaren Producte, oder sogleich solche vom Typus der Säureamide.

3. Die weitergeführten Versuche über stereochemisch isomere Oxime betreffen zunächst die Bedingungen, unter welchen diese Isomerie überhaupt auftritt. Andeutungen hierüber finden sich bereits in meinen letzten Mittheilungen[3]); mit Bezug auf eine inzwischen erschienene Notiz von Kehrmann[4]) sollen dieselben indess etwas ausführlicher gegeben werden. Es zeigt sich immer deutlicher, dass nur gewisse Carbonylverbindungen zwei Oxime, andere nur ein, noch andere aber überhaupt kein Oxim liefern.

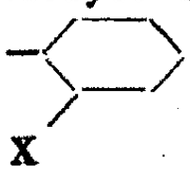
a) Von Carbonylverbindungen, von welchen sich 2 Monoxime resp. Derivate von Oximen ableiten, sind bisher bekannt Benzaldehyd, Furfurol, Anisaldehyd, Cuminol, Metanitrobenzaldehyd, Parachlor- und Parabrombenzophenon, *p*-Tolylphenylketon, Phenylthienylketon u. s. w., also wahrscheinlich die meisten einfachen aromatischen Aldehyde und asymmetrischen Ketone mit ihren Meta- und Parasubstitutionsproducten; ferner die aromatischen Diketone vom Typus des Benzils und die Phenylglyoxylsäure; es existiren also zwei stereochemisch Isomere $\frac{X}{Y}>C=NOH$ für den Fall, dass X und Y die Radicale H, C_6H_5, C_4H_3O, C_4H_3S, CO. COOH, CNOH (zufolge der Existenz isomerer Benzildioxime) und ein in Meta- oder Parastellung substituirtes Phenyl bedeuten.

b) Carbonylverbindungen, welche nur ein einziges Oxim liefern, sind: *α*) Die Aldehyde und Ketone der Fettreihe, sowie überhaupt alle Substanzen, welche im Sinne der Formel $\frac{C_nH_{2n+1}}{R}>CO$ auch nur ein einziges Alkoholradical in Verbindung mit Carbonyl enthalten. Von besonderer Wichtigkeit sind in dieser Hinsicht zahlreiche erfolglose Versuche, aus

---

[1]) Fehrlin, diese Berichte XXIII, 1574.
[2]) Gattermann, diese Berichte XXIII, 1733.
[3]) Diese Berichte XXIII, 2323.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. 42, 134.

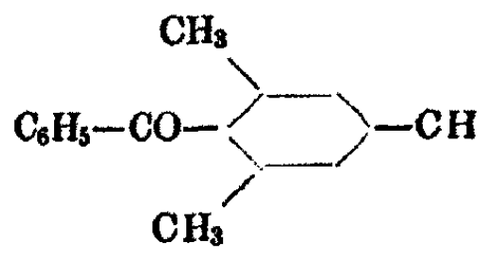
Acetophenon, aus Brenztraubensäure und aus Brenztraubenäther ähnlich wie aus Benzaldehyd und Phenylglyoxylsäure ein dem gewöhnlichen isomeres Oxim direct oder durch Umlagerung darzustellen.

β) Zufolge gewisser Beobachtungen Goldschmidt's und eigener später folgender Versuche die in Orthostellung substituirten aromatischen Aldehyde und Ketone, also Verbindungen von der Form R—CO—  , welche Regel allerdings noch näher

und besonders auch für den Fall, dass X = Cl, Br oder J, zu prüfen ist.

γ) Die ringförmig constituirten Carbonylverbindungen, soweit dieselben überhaupt Oxime liefern (s. unter c). Unter diese Kategorie fällt natürlich auch das Phenanthrenchinon mit seinem einzigen Dioxim.

c) Carbonylverbindungen, welche überhaupt keine Oxime zu bilden vermögen, sind bereits mehrere bekannt; den von Kehrmann genannten Beispielen könnte man noch verschiedene, von Zincke und mir entdeckte, ebenfalls ringförmige Ketone, sowie nach Beckmann das Benzpinakolin $C_6H_5CO.C(C_6H_5)_3$ [1]) hinzufügen. Und nach Versuchen von Hrn. A. Miolati vermag das dem Phenyl-*p*-Tolylketon doch scheinbar recht ähnliche Phenyl-Mesitylketon:



ebenfalls unter keinen Umständen in ein Oxim überzugehen. Wahrscheinlich werden sich alle in beiden Orthostellungen alkylirten aromatischen Carbonylverbindungen genau so verhalten.

Nach diesen, natürlich noch zu vervollständigenden Versuchen zeigt sich der bekannte Einfluss der Alkoholradicale wieder von einer etwas anderen Seite. Es wird zunächst die Bildung von zwei isomeren Oximen aus Carbonylverbindungen verhindert, wenn ein Alkyl direct an Carbonyl gebunden ist oder wenn es ein demselben benachbartes Wasserstoffatom des Phenyls vertritt; es wird aber die Bildung von Oximen überhaupt verhindert, sobald die beiden dem Carbonyl benachbarten Wasserstoffatome des Phenyls durch Alkyle vertreten sind.

Sodann ist gegenüber der bereits erwähnten Mittheilung Kehrmann's »über den Einfluss der Raumerfüllung auf den chemischen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 252, 14.

Process« hervorzuheben, dass viel weniger die Moleculargrösse, deren Einfluss übrigens damit nicht bestritten werden soll, sondern vielmehr die allerdings noch ganz unbekannte räumliche Configuration der Radicale das wesentliche ursächliche Moment für die Existenzfähigkeit der in Rede stehenden Isomerien ist. Denn, um nur ein Beispiel anzuführen, das Oxim des Benzaldehyds besteht in zwei, das des Acetophenons nur in einer Form, trotzdem letzteres an Stelle des Aldehydwasserstoffs das grössere Methyl enthält.

Die Darstellung Kehrmann's auf S. 138 seiner Abhandlung, wonach Werner und ich nicht selbständig darauf gekommen zu sein scheinen, dass räumliche Lagerungsverhältnisse das Auftreten oder Fehlen stereochemischer Isomerie veranlassen können, ist zwar, wie die Fussnote auf S. 1248 unserer Abhandlung [1]) zeigt, nicht ganz correct; allein ich lege auf eine Prioritätsfrage in vorliegendem Falle kaum einen Werth; es ist wohl gegenwärtig stillschweigend von allen Seiten allgemein angenommen, dass die räumliche Configuration der Moleküle ihr Verhalten in weitestem Sinne beeinflusst.

Zürich, im August 1890.

---

447. A. Hantzsch: Zur Kenntniss der Condensationsproducte aromatischer Aldehyde mit aromatischen Aminen.

(Eingegangen am 15. August.)

Diese Condensationsproducte, deren bekanntester Repräsentant das Benzylidenanilin $\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\!\!>C = N . C_6H_5$ ist, sollten mit den analog aus aromatischen Aldehyden und Hydroxylamin gebildeten Producten, also mit den Aldoximen verglichen und daraufhin untersucht werden, ob sie gleich diesen vielleicht in einer isomeren Form auftreten oder sich in eine solche umlagern können. Diese Versuche waren allerdings bisher ganz vergeblich, haben aber doch einige mittheilenswerthe Ergebnisse geliefert.

1. Versuche zur Umlagerung des Benzylidenanilins in eine isomere Form wurden zunächst nach Analogie der bekannten Umwandlung des plansymmetrischen Tolandibromids in das axialsymmetrische Isomere, d. i. durch Vermittelung des Broms, unternommen: es konnte vielleicht zuerst ein Additionsproduct (dem Tolan-

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1243.

tetrabromid entsprechend) und aus diesem durch Entziehung von Brom ein von dem ursprünglichen verschiedenes Benzylidenanilin entstehen.

Dibromid des Benzylidenanilins $C_6H_5CH = N.C_6H_5, Br_2$.

Brom wirkt auf Benzylidenanilin direct äusserst heftig ein. Lässt man eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung von Benzylidenanilin in Benzol zutropfen, so fällt unter augenblicklicher Entfärbung, aber ohne dass auch nur eine Spur Bromwasserstoff entwiche, sofort eine gelbe, scheinbar amorphe Substanz aus, welche das Additionsproduct darstellt. Dasselbe schmilzt, rasch abgesogen und über Chlorcalcium getrocknet, nicht ganz scharf und unter Zersetzung bei 142°, und zersetzt sich bereits beim Stehen, besonders an feuchter Luft allmählich unter Verbreitung des Geruches nach Benzaldehyd. Wendet man zu seiner Darstellung gleichmoleculare Mengen seiner Componenten an, so zeigt das in quantitativer Ausbeute entstandene Product bei der sofort ausgeführten Analyse annähernd die Zusammensetzung des Dibromids:

	Ber. für $C_{13}H_{11}NBr_2$	Gefunden
Br	48.3	48.9 pCt.

Allein bei Zusatz von mehr Brom steigt auch der Bromgehalt des Niederschlages, so dass wahrscheinlich auch ein — allerdings noch viel unbeständigeres — Tetrabromid existirt.

Das Benzylidendibromid löst sich in Aether, Benzol und Wasser gar nicht, sehr schwer in kaltem Eisessig und nur etwas leichter in kaltem Alkohol. Beim Erwärmen mit Alkohol zersetzt es sich sehr leicht, lässt sich aber daraus auch zum Theil unverändert und alsdann in Form kleiner Nädelchen krystallisirt erhalten. Ueberhaupt spaltet sich das Dibromid sehr leicht, regenerirt hierbei indess meist nicht Benzylidenanilin, sondern zerfällt vorwiegend in Benzaldehyd und Parabromanilin, wahrscheinlich unter vorheriger Bildung des Condensationsproductes dieser beiden Spaltungsproducte:

$$C_6H_5CH = NC_6H_5, Br_2 = HBr + C_6H_5CH = N.C_6H_4Br;$$
$$C_6H_3CH = N.C_6H_4Br + H_2O = C_6H_5CHO + C_6H_4Br.NH_2.$$

Diese Reaction erfolgt durch wässriges Ammoniak, Natriumcarbonat und Natriumacetat, am glattesten aber beim Zusammenbringen des Dibromids mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat und beim Erwärmen mit freiem Pyridin. Beim Verdunsten der Lösungen und nachherigem Zusatz von Wasser fällt eine Krystallmasse aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 63° schmilzt, bromhaltig ist und sich in verdünnten Säuren löst, also nur Parabromanilin sein kann.

Auch Reductionsmittel entzogen dem Dibromid immer nur Bromwasserstoff, und nie Brom. Trägt man es in Natriumbisulfit oder

auch in wässrige schweflige Säure ein, so verwandelt sich die gelbe Masse allmählich in ein weisses, krystallinisches Pulver; dasselbe enthält aber nicht nur Brom, sondern auch Schwefel, und ist jedenfalls das dem von Schiff[1]) zuerst beobachteten sonderbaren Additionsproduct von Benzylidenanilin mit schwefliger Säure: $2C_6H_5CHO + 2C_6H_5NH_2 + SO_2$ analoge Derivat des Parabromanilins. Die Substanz zeigt auch vollständig das von Schiff beschriebene Verhalten: sie ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 124—125°, reagirt neutral und entwickelt erst beim anhaltenden Kochen mit verdünnten Säuren neben schwefliger Säure Benzaldehyd, mit verdünnten Alkalien auch Bromanilin.

Dem Benzylidenanilindibromid ist sicher ganz analog ein von Mazzara[2]) auf dieselbe Weise aus Paratoluidin erhaltenes Bromderivat, obgleich dasselbe nicht als ein Additionsproduct, sondern als ein Substitutionsproduct von der Formel $C_6H_5CH = N.C_6H_2Br_2CH_3$ aufgeführt wird.

Auch ein Jodadditionsproduct des Benzylidenanilins wird mit Leichtigkeit, am besten durch Vermischen der Benzollösungen der Componenten, erhalten. Es krystallisirt in deutlich ausgebildeten, dunkelbraunen Nadeln, welche gegen 110° unter Zersetzung schmelzen, bei der Behandlung mit Pyridin kein jodirtes Anilin erzeugen und bei der Reduction das ursprüngliche Benzylidenanilin zurückbilden.

Das bereits bekannte Chlorhydrat des Benzylidenanilins, welches mit Wasser sofort in Benzaldehyd und salzsaures Anilin zerfällt, liefert beim Eintragen in eine Lösung von Kaliumcarbonat ebenfalls nur das unveränderte Ausgangsmaterial zurück.

Dass die Versuche zur Umlagerung des Benzylidenanilins in ein Isomeres von vornherein wenig Aussicht auf Erfolg haben mussten, dass hier die Verhältnisse doch wesentlich anders liegen, als bei dem oben angeführten Beispiel der Tolanbromide, lässt sich leicht zeigen, soll aber zur Vermeidung von Weitläufigkeiten unterbleiben.

2. Versuche, aus substituirten Benzaldehyden und substituirten Anilinen zwei verschiedene Producte zu erzeugen, welche den von Bischoff entdeckten stereo-isomeren Dinitrostilbenen[3]) zu vergleichen gewesen wären, sind ebenso erfolglos geblieben und daher nur ganz kurz anzudeuten.

Metanitrobenzaldehyd und Metanitranilin vereinigen sich beim Erwärmen ihrer alkoholischen Lösungen zu einem Körper von der Formel $\begin{matrix} C_6H_4NO_2 \\ N \end{matrix}\!\!>C = N.C_6H_4NO_2$, welcher sich auch bei ver-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 210, 128.
[2]) Jahresber. f. Chem. 1880, 560.
[3]) Diese Berichte XXI, 2070.

schiedenartig ausgeführter fractionirter Krystallisation als einheitlich erwies und bei 153° schmolz. Symmetrisches Tribromanilin und Trinitranilin (Pikramid) lassen sich überhaupt nicht mit Benzaldehyd condensiren. Auch alle ähnlichen Versuche mit dem leicht veränderlichen Imidchlorid $\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\!\!>C = NC_6H_5$ sind fehlgeschlagen.

Die Ausführung dieser bereits im Wintersemester beendigten Versuche habe ich noch Hrn. Dr. E. Hagenbach zu verdanken.

---

448. A. Hantzsch: Die stereochemisch-isomeren Oxime des *p*-Tolylphenylketons.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf *p*-Tolylphenylketon entstehen, wie ich vor Kurzem mitgetheilt habe[1]), zwei stereochemisch isomere Oxime, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Essigsäure von einander getrennt werden können: ein schwerer lösliches = α-Oxim vom Schmelzpunkt 154° und ein leichter lösliches = β-Oxim vom Schmelzpunkt 115—116°. Beide Oxime liefern zwei verschiedene Benzyläther von derselben Constitution

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C = NO.C_7H_7;$$

dieselben sind also ebenfalls stereochemisch isomer.

Dass sich das höher schmelzende Oxim beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin auf 140° in das niedriger schmelzende Isomere umwandelt, wurde ebenfalls bereits kurz angegeben. Diese Umlagerung des α-Oxims in das β-Oxim erfordert noch einige Bemerkungen. Zunächst ist festgestellt worden, dass diese Reaction auch ohne Anwesenheit von Hydroxylamin, also nur durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des α-Oxims, allerdings unter erheblicher Zersetzung und Rückbildung von Keton, vor sich geht. Damit wird die Angabe von Auwers[2]) berichtigt, wonach »dieser Versuch, wie zu erwarten war, negativ verlaufen« sollte.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2325.

[2]) Diese Berichte XXIII, 403.

Am besten vollzieht sich die betr. Umlagerung, wenn man die dem Oxim gleiche Gewichtsmenge von Hydroxylaminchlorhydrat anwendet. Keinesfalls ist sie aber vollständig; denn wenn man reines α-Oxim vom Schmelzpunkt 154° verwendet hat, so schmilzt das in der erwähnten Weise behandelte, direct auskrystallisirte Product allerdings unter 120°, indess nur unscharf und unter Bildung einer trüben Flüssigkeit; und in Uebereinstimmung mit dieser Beobachtung lässt es sich auch durch fractionirte Fällung seiner Eisessig-Lösung mit Wasser in α- und β-Oxim zerlegen, wobei freilich ersteres nur in geringer Menge vorhanden ist. Verschiedenartig abgeänderte Versuche, das α-Oxim vollständig glatt in das β-Derivat umzulagern, hatten keinen Erfolg. Trotzdem geht aus denselben natürlich hervor, dass das β-Oxim die bei höherer Temperatur begünstigtere Configuration darstellt, und dementsprechend wird auch bei der directen Behandlung des Tolylphenylketons mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung um so mehr β-Oxim erhalten, je mehr man bei diesem Processe erwärmt.

Auch über die Benzyläther, wenigstens über denjenigen des β-Oxims, sind einige Nachträge zu machen. Wie damals bemerkt, ätherificirt sich das β-Oxim mit Benzylchlorid nur langsam und unvollständig; der so erhaltene Benzyläther erstarrte nur schwierig und schmolz nicht ganz scharf bei 45—47°. Viel glatter und nahezu vollständig verläuft der Process mit Benzylbromid, und liefert auch einen viel leichter krystallisirenden Aether; derselbe lässt sich am besten aus Amylalkohol umkrystallisiren und schmilzt alsdann scharf und constant bei 51°. Im Unterschiede von dem bei 85° schmelzenden α-Benzyläther, dem er im Uebrigen sehr ähnlich ist, löst er sich in kaltem Alkohol erheblich leichter und krystallisirt daraus nicht wie der α-Aether, in grossen durchsichtigen Nadeln, sondern in feinen, seideglänzenden Nädelchen. Während der noch unreine β-Benzyläther beim Aufkochen mit Wasser, zur Vertreibung des Benzylchlorids, einmal hierbei in den α-Aether übergegangen war, bleibt der reine β-Aether beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol, und auch beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung völlig unverändert.

Sehr merkwürdig und gerade entgegengesetzt wie die freien Oxime verhalten sich die Acetylderivate derselben. Das α-Acetylderivat ist bereits von Auwers beschrieben; es krystallisirt, und zwar sehr leicht aus der Lösung des α-Oxims in Essigsäureanhydrid in Form glänzender Prismen vom Schmelzpunkt 124—125°, ist völlig unzersetzt in Alkohol löslich und regenerirt mit Alkali schon in der Kälte das α-Oxim vom Schmelzpunkt 154°.

Löst man das β-Oxim unter gleichen Bedingungen in Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur, so scheidet sich zunächst gar

nichts ab, und erst beim starken Eindunsten — unter Vermeidung jeder Erwärmung — krystallisirt das

Acetylderivat des β-Oxims.

Die Krystalle desselben sind zwar denen des α-Isomeren recht ähnlich, unterscheiden sich indessen von den letzteren doch ganz deutlich dadurch, dass die pinakoïdische Begrenzungsfläche der Prismen viel schiefer angesetzt ist, die Nadeln des β-Acetylkörpers also viel spitzer erscheinen. Die direct abgepresste und mit etwas Wasser gewaschene Substanz besass allerdings genau die Zusammensetzung des acetylirten Oxims:

Ber. für $C_6H_5.CN(OCOCH_3).C_7H_7$		Gefunden
N	5.53	5.61 pCt.

Allein es ist nahezu unmöglich, dieselbe völlig zu reinigen und von constanten Eigenschaften zu erhalten: das β-Acetylderivat geht bei den Reinigungsversuchen allmählich, gewissermaassen unter den Händen des Untersuchenden, in das α-Acetylderivat über, und zwar je nach den Bedingungen mehr oder minder rasch.

Der Schmelzpunkt des analysirten Productes, wie überhaupt aller rein und einheitlich aussehenden Präparate liegt zwischen 118° und 122°, also nur wenig unter dem des α-Derivates vom Schmelzpunkt 124—125°. Er ist auch stets unscharf, was wahrscheinlich durch partielle Umwandlung in dieses Isomere bedingt ist. In Eisessig ist das β-Derivat viel leichter löslich als das der α-Reihe, und lässt sich daraus in den meisten Fällen unverändert wieder erhalten; aber auch hier wurde bisweilen, ohne dass indessen die genaueren Bedingungen angegeben werden konnten, beobachtet, dass statt der spitzen, leichter löslichen Nädelchen die stumpferen Krystalle des schwerer löslichen α-Acetylkörpers erschienen; ja, in zwei Fällen bildete sich bei Acetylirung des β-Oxims direct das Acetylderivat des α-Oxims. Diese Umwandlung erfolgt viel leichter in alkoholischer Lösung; fast augenblicklich beim Erwärmen, allmählich aber auch sogar bei gewöhnlicher Temperatur. So z. B. wurde bei einer derartig umkrystallisirten Probe des β-Acetylkörpers zuerst ein sehr tiefer, unter 60° liegender Schmelzpunkt beobachtet, wie er dem Gemische der beiden Acetylderivate zukommt und erst bei weiterer »Reinigung« erschien das reine α-Derivat vom Schmelzpunkt 124—125°.

Da sich dieser Uebergang indess an den Acetylkörpern direct, wegen ihrer grossen Aehnlichkeit und nahe bei einander liegenden Schmelzpunkte, nicht genügend scharf beobachten liess, so wurden aus denselben die Oxime zurückgebildet und verglichen. Auch hierbei entstand aus einem mit reinem β-Oxim vom Schmelzpunkt 115 bis 116° bereiteten Acetylkörper nach dem Umkrystallisiren aus

warmem Alkohol durch Fällung mit Natronlauge sogleich ein über 140° schmelzendes Product, also ein bereits ziemlich reines α-Oxim.

Diese hier mitgetheilten, allerdings sehr merkwürdigen, weil an den übrigen stereochemisch isomeren Oximen bisher noch nie beobachteten Erscheinungen erklären auch, warum Auwers das β-Oxim übersehen hat. Derselbe beobachtete bei dem direct dargestellten Oxim zwar auch keinen scharfen Schmelzpunkt, führte derartige Producte aber in die Acetylderivate über, krystallisirte dieselben aus Alkohol um, und musste daher auch aus dem β-Oxim das nach ihm ausschliesslich vorhandene α-Oxim erhalten.

Ganz ähnlich wie die Acetylkörper scheinen sich auch die Additionsproducte der beiden Oxime mit Phenylisocyanat zu verhalten. Durch Behandlung von α- und von β-Oxim mit diesem Reagens entstehen in absolut ätherischer oder benzolischer Lösung ursprünglich Fällungen, welche etwas verschiedenes Aussehen und Löslichkeit besitzen. Allein beide Producte geben beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, der einzigen Flüssigkeit, in der sie einigermaassen löslich sind, ein und denselben gegen 180° schmelzenden Körper. Dass derselbe dem α-Oxim zugehört, dass also auch hier das β-Derivat in das α-Derivat umgewandelt worden ist, geht daraus hervor, dass das aus dem β-Oxim erzeugte Product beim Zerlegen mit Natron — was erst durch anhaltendes Kochen in wässrig-alkoholischer Lösung eintrat — und beim nachherigen Fällen mit Säure ein Oxim regenerirte, welches direct abgepresst über 140°, und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol über 150° schmolz — also reines α-Oxim darstellte.

Nach diesen Untersuchungen lassen sich also die beiden stereochemisch isomeren Phenyltolylketoxime in einander umwandeln: Liegen die freien Oxime vor, so lässt sich das α- in das β-Derivat überführen, ein Process, der in dieser Form freilich weder vollständig noch umkehrbar ist; sind umgekehrt die Acetyl-Derivate oder die Additionsproducte mit Phenylcyanat vorhanden, so können die Derivate des β-Oxims in die des α-Oxims verwandelt werden; und zwar so vollständig und so leicht, dass man die ersteren kaum in reinem Zustande zu isoliren vermag.

Diese merkwürdige Reaction wird indess im Allgemeinen nur für solche Derivate des β-Tolylphenylketoxims gelten, bei welchen in der Formel $C_6H_5 . CNOX . C_6H_4CH_3$ dieses X einen negativen Substituenten bedeutet; denn für $X = CH_2C_6H_5$, d. i. in Form der Benzyläther sind ja beide Isomere stabil, und der β-Aether nur sehr schwierig in den α-Aether überführbar.

Ferner beachte man, dass bei allen bisher bekannten raumisomeren Oximen, und gerade auch bei denen des Parabrombenzo-

phenone[1]), die Acetylderivate und auch die Additionsproducte mit Phenylisocyanat viel beständiger sind. Man wird daher das abweichende Verhalten der Oxime des in *p*-Stellung methylirten Benzophenons (des *p*-Tolylphenylketoxims) jedenfalls auf den bereits mehrfach hervorgehobenen hemmenden Einfluss des Methyls zurückzuführen haben.

Endlich sind die Beziehungen zwischen diesen beiden Isomeren noch in einer Hinsicht von Interesse; sie zeigen, dass sich die isomeren Aldoxime und Ketoxime (speciell also auch die Benzaldoxime und die Benziloxime) hinsichtlich ihrer Umwandlungsfähigkeit nicht principiell, sondern nur graduell unterscheiden. Es lassen sich nicht nur stereoisomere Aldoxime, sondern auch stereoisomere Ketoxime gegenseitig in einander umwandeln, und damit wird wohl auch bei den anfänglichen Gegnern unserer Auffassung der letzte Zweifel an der Gleichheit der Isomerie der Benzaldoxime und der übrigen raumisomeren Oxime schwinden.

Auch bei diesen Versuchen bin ich durch Hrn. Dr. C. Hoffmann sehr wesentlich unterstützt worden; ich spreche demselben hierfür meinen besten Dank aus.

Zürich, im August 1890.

---

449. Friedrich Kraft: Zur Frage des »asymmetrischen Stickstoffatomes«.

(Eingegangen am 15. August.)

Nach der Hypothese von Hantzsch und Werner erschien es als möglich, obgleich nicht als nothwendig, dass auch in gewissen Derivaten der Form $N\begin{cases}x\\y\\z\end{cases}$ die drei an Stickstoff gebundenen Radicale mit dem Stickstoffatome selbst nicht in einer Ebene liegen und dass daher solche Körper in zwei geometrisch isomeren, vielleicht nur durch entgegengesetzt gleiches Drehungsvermögen unterschiedenen Formen existiren könnten. Auf Anregung von Hrn. Prof. Hantzsch unternahm ich die experimentelle Prüfung dieser Frage nach der Existenz des »asymmetrischen Stickstoffatomes«, oder richtiger, eines in Bezug auf das Stickstoffatom asymmetrischen Atomcomplexes von der Form NXYZ. Meine Untersuchungen sollten sich erstrecken: erstens auf

[1]) Auwers und V. Meyer, diese Berichte XXIII, 2063.

einen hierher gehörigen Repräsentanten der eigentlichen Ammoniake, zweitens auf einen solchen der Hydrazinbasen und drittens auf einen solchen der Hydroxylaminreihe.

Nach den bisherigen Erfahrungen war es durchaus unwahrscheinlich, dass von vornherein Verschiedenheiten bei derartigen nach den üblichen Methoden dargestellten Basen aufgefunden würden; es konnte danach überhaupt nur ein einziger Weg vielleicht zum Ziele führen, der zuerst von Ladenburg bei seiner berühmten Synthese des activen Coniins [1]) und sodann auch von Bamberger [2]) mit Erfolg beim Tetrahydronaphtylamin beschritten worden ist: die Spaltung von Basen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatome in die beiden optischen Isomeren vermittelst Weinsäure war auf Stickstoff-Verbindungen von der Form NXYZ zu übertragen. Hierbei konnten natürlich die Tartrate, also Derivate des fünfwerthigen Stickstoffes, nicht umgangen werden; allein dieselben wurden nur als Mittel zum Zweck betrachtet und nicht als solche näher untersucht, weil Le Bel und in neuerer Zeit auch Behrend bereits mit derartigen Versuchen beschäftigt sind.

Ein geeignetes Object aus der Reihe der eigentlichen Ammoniakbasen schien das leicht zugängliche Benzylanilin zu sein; allein dasselbe erwies sich als viel zu schwach basisch; es bildet weder ein neutrales noch ein saures Tartrat in fester Form, löst sich nicht einmal in der berechneten Menge wässriger Weinsäure auf und wird aus der kalt gesättigten, stark sauren Lösung bereits bei gelindem Erwärmen unter Trübung ausgeschieden. Es wurde also eine stärkere Base gewählt, und zwar das bisher nur ganz flüchtig untersuchte, aber noch nicht rein dargestellte [3]) Aethylbenzylamin, $N\begin{cases} C_2H_5 \\ CH_2C_6H_5 \\ H \end{cases}$.

Eine 30 pCt. wässrige Lösung von Aethylamin wurde im geschlossenen Rohre mit der berechneten Menge Benzylchlorid und etwas Alkohol einen Tag lang auf 110° erhitzt. Nach Verjagung des Alkohols wurde die saure Lösung zur Entfernung von unverändertem Benzylchlorid mit Aether extrahirt, dann alkalisch gemacht und die Basen mit Aether aufgenommen. Zur Isolirung und Reinigung der entstandenen Imidbase versetzte ich anfangs die salzsaure Lösung der Basen mit Natriumnitrit und versuchte das als gelbes Oel ausgeschiedene Nitrosamin mit concentrirter Salzsäure zu zerlegen. Indess ohne günstigen Erfolg; wahrscheinlich weil die hierbei in Freiheit gesetzte salpetrige Säure oxydirend auf das Benzyl einwirkte. Bei einem weiteren Versuche wurde daher die Reactionsmasse einfach alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt, wobei die Basen anfangs reichlich, später

[1]) Diese Berichte XIX, 2582.
[2]) Diese Berichte XXIII, 291.
[3]) Ladenburg, Struve, diese Berichte X, 47.

aber sehr langsam übergingen. Die mit Aether gesammelten Destillate ergaben nach dem Trocknen über Kali bei der Fractionirung das Aethylbenzylamin ohne Schwierigkeit als eine bei 194° (corr.) siedende farblose Flüssigkeit von schwach ammoniakähnlichem Geruch und geringer Wasserlöslichkeit, deren Zusammensetzung durch die Analyse ihres in Prismen krystallisirenden Platinsalzes bestätigt wurde.

Ber. für $(C_9H_{13}N)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	28.6	28.3 pCt.

Neben dieser gesuchten Base war indess, und zwar in ganz erheblicher Menge, noch eine höher siedende vorhanden. Diese charakterisirte sich als Nitrilbase durch ihr schwerlösliches, saures ferrocyanwasserstoffsaures Salz sowie durch ihre Indifferenz gegen Essigsäureanhydrid und war, wie zu erwarten, das schon von Limpricht[1]) erhaltene Aethyldibenzylamin $N\begin{cases} C_2H_5 \\ (CH_2C_6H_5)_2 \end{cases}$. Es bildet eine ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 306° (corr.), ist in Wasser so gut wie unlöslich, besitzt keinen ammoniakalischen Geruch und ist durch die für eine tertiäre Base auffallende Schwerlöslichkeit seines salzsauren Salzes in Wasser ausgezeichnet.

Das in Wasser unlösliche, amorphe Platindoppelsalz von hellgelber Farbe wurde vollständig analysirt.

Ber. für $(C_{16}H_9N)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
C	44.6	44.4 pCt.
H	4.6	4.6 »
Pt	22.6	22.6 »

Bei den Versuchen zur Spaltung des Aethylbenzylamins wurde das neutrale Tartrat aus abgewogenen Mengen von Säure und Base dargestellt und in dessen concentrirte Lösung Splitterchen von Coniintartrat[2]) eingesät, wobei jedoch keine Krystallisation eintrat. Sodann wurde die Trennung vermittelst fractionirter Krystallisation versucht, welche aber die grosse Löslichkeit des Salzes sehr erschwerte. Indessen liessen die verschiedenen Fractionen selbst keine abweichenden Eigenschaften erkennen und die aus denselben in Freiheit gesetzten Basen erwiesen sich bei der Prüfung gegen polarisirtes Licht absolut indifferent.

Dasselbe negative Resultat ergab sich auch bei einer Hydrazinbase. Das für die Untersuchung am nächsten liegende Phenylhydrazin musste alsbald verworfen werden, weil seine Tartrate zu schlecht krystallisirten und zu leicht verharzten; viel besser eignete sich das *p*-Tolylhydrazin, dessen neutrales und saures Tartrat in sehr

[1]) Ann. Chem. Pharm. 144, 315.

[2]) Das krystallisirte Coniintartrat verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Bamberger.

schönen Prismen krystallisiren. Allein auch hier hatte das Einsäen von Coniintartrat in die concentrirten Lösungen beider Tartrate keinen Erfolg, schon deshalb, weil das Coniintartrat weit löslicher ist als jene. Ich liess dann beide Tartrate fractionirt krystallisiren und zwar am besten aus heisser alkoholischer Lösung, da diese das lästige Verharzen in geringerem Grade zeigte als eine wässrige Lösung. Die Fractionen wurden nochmals umkrystallisirt, um sie von einem bei 223° schmelzenden, schwerlöslichen Nebenproduct zu befreien, welches sich beim Kochen der alkoholischen Lösung bildet und wahrscheinlich das Tolylhydrazid der Weinsäure ist. Indessen zeigten die so behandelten aus warmem Alkohol abgeschiedenen Fractionen beider Tartrate alle dieselben Prismen vom gleichen Schmelzpunkt; das neutrale Tartrat schmolz stets bei 104°, das Bitartrat bei 108°.

Die bereits angefangene Untersuchung einer Hydroxylaminbase, $N\begin{cases}H\\R\\OH\end{cases}$, in demselben Sinne wurde eingestellt, da Hr. Prof. Behrend sich mit ähnlichen Versuchen beschäftigt; doch darf man seinen bereits veröffentlichten und seinen Hrn. Prof. Hantzsch freundlichst zugestellten, privaten Mittheilungen entnehmen, dass auch hier dieselben negativen Resultate sich ergeben werden. Immerhin zeigt sich aus diesen Versuchsreihen, dass entsprechend den bisherigen Anschauungen keine stereochemische Isomerie bei Stickstoffverbindungen vom Typus des Ammoniaks, d. i. von der Form $NR_1R_2R_3$ zu bestehen scheint, ein Resultat, das natürlich nur die geringe Sicherheit der auf negativen Versuchen beruhenden Schlüsse besitzt; ja, der sogleich zu beschreibende Versuch macht es sogar sehr zweifelhaft, ob das hier angewandte Verfahren überhaupt zur Trennung stereochemisch und speciell optisch isomerer Basen unter allen Umständen geeignet ist. Es wurde nämlich in Anschluss an diese Versuche festgestellt, dass auch inactive Basen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom nicht immer durch die Tartratmethode gespalten werden können.

Von den Basen, welche zwar ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, jedoch analog den oben untersuchten Stickstoffderivaten eine einfache, nicht ringförmige Structur zeigen, ist zu Spaltungsversuchen sehr geeignet das

$$\alpha\text{-Phenyläthylamin},\quad C_6H_5CH(NH_2)CH_3 = C\begin{cases}H\\NH_2\\CH_3\\C_6H_5\end{cases}.$$

Dasselbe ist zuerst von Tafel [1]) durch Reduction des Acetophenonhydrazons erhalten worden; ich stellte es etwas bequemer durch

[1]) Diese Berichte XXIII, 1856.

Reduction des Acetophenonoxims mittelst Natriumamalgam in essigsaurer Lösung dar. Die reine Base wurde in der berechneten Menge wässriger Weinsäure gelöst, die concentrirte Lösung des so erhaltenen, sehr leicht löslichen neutralen Tartrates mit etwas Coniintartrat verrührt und im Vacuum verdunsten gelassen. Nachdem ein dicker Krystallbrei entstanden war, wurde dieser auf einer starken Lage Fliesspapier unter einer Filterpresse scharf abgepresst. Die Menge des so erhaltenen fast ganz trockenen Salzes betrug fast genau die Hälfte der Gesammtmasse. Die mit Natron abgeschiedene Base wurde in trockener ätherischer Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas als Chlorhydrat gefällt; allein die Lösung des Salzes zeigte keine Drehung. Das in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer lösliche Bitartrat erzeugte bei fractionirter Krystallisation ebenfalls stets nur ein und dieselbe inactive Base.

Endlich war noch zu untersuchen, ob die Reduction stereochemisch isomerer Oxime verschiedene, d. i. stereochemisch isomere Basen liefert oder nicht. Diese Versuche sind zwar noch nicht abgeschlossen, haben aber, wenigstens bei den zwei Benzilmonoximen, ebenfalls nur ein negatives Resultat ergeben. Die Reduction des α-Benzilmonoxims zu Diphenyloxäthylamin,

$$C_6H_5 - CH(NH_2) - CH(OH)C_6H_5$$

ist bereits von Polonowska [1]) ausgeführt worden. Auch ich arbeitete mit beiden stereoisomeren Oximen nach derselben Methode, jedoch mit dem Unterschiede, dass ich nicht bei 60°, sondern in Eiswasserkühlung, dafür aber auch nicht mit der berechneten Menge, sondern mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam reducirte und auch sonst jede Temperaturerhöhung vermied, um alle Umlagerungen möglichst auszuschliessen. Ich erhielt so aus den beiden Oximen zuerst eine Rohbase, welche sehr unscharf gegen 145° schmolz. Durch Auswaschen mit Aether konnte derselben eine kleine Menge einer ebenfalls basischen Verunreinigung entzogen werden, die beim Verdunsten des Aethers als schmierige Masse hinterblieb und nicht weiter untersucht wurde. Der Schmelzpunkt der in Aether schwerlöslichen Base wurde dann, gleichviel ob ich von α- oder von β-Oxim ausgegangen war, bei 161° gefunden, wie er von Polonowska für das Diphenyloxäthylamin angegeben wird. Die vollständige Identität erwies sich aus Folgendem: Beide Basen lieferten ein Chlorhydrat von gleicher Krystallform, von demselben Schmelzpunkt von 110° und ohne optische Activität. Auch die daraus dargestellten Platindoppelsalze besassen dieselbe Krystallform und schmolzen beide unter Zersetzung bei 186°.

---

[1]) Diese Berichte XX, 492.

450. Friedrich Kraft: Ueber Synthesen mit Natriumurethan.

(Eingegangen am 15. August.)

Nicht in directem Zusammenhange mit der Frage nach dem asymmetrischen Stickstoffatom, wohl aber mit derjenigen nach stereochemisch isomeren Stickstoffverbindungen im Allgemeinen, stehen einige mit Urethan angestellte Versuche, welche bezweckten, gewissen stereochemisch isomeren Kohlenstoffverbindungen analoge, d. h. durch Ersatz von CH durch N aus denselben ableitbare, stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen darzustellen.

Da indess ein positives Resultat auch hier bisher ausblieb, so sollen einfach nur die aufgefundenen Thatsachen mitgetheilt werden.

Natriumurethan, $N\begin{cases}COOC_2H_5\\Na\\H\end{cases}$

Nach einer mir mitgetheilten Beobachtung von Prof. Hantzsch löst sich Natrium sehr leicht in einer absolut ätherischen Lösung von Urethan auf. Hierbei bildet sich, wie zu vermuthen, eine Natriumverbindung von obiger Zusammensetzung. Zu ihrer Darstellung löst man Urethan in Aether und giebt die berechnete Menge fein granulirtes Natrium hinzu; sofort tritt lebhafte Wasserstoffentwickelung ein, es schlägt sich ein amorpher weisser Körper nieder und in einigen Stunden ist der Process auch bei gewöhnlicher Temperatur vollständig beendet. Das mit Aether gewaschene und getrocknete Product ist eine hygroskopische, aber nicht allzu zerfliessliche Masse von alkalischer Reaction, die mit verdünnten Säuren sofort Urethan regenerirt.

Der Natriumgehalt wurde bestimmt als Natriumsulfat; es ergab sich:

	Ber. für $COOC_2H_5NHNa$	Gefunden
Na	20.7	20.6 pCt.

Natriumurethan und Jodmethyl.

Die Ersetzung des Natriums durch Alkyle erfolgt ziemlich schwierig. Mit Jodmethyl reagirt die Natriumverbindung überhaupt erst beim Erhitzen des mit Aether verdünnten Gemisches im zugeschmolzenen Rohr auf 110°; was so lange fortgesetzt wurde, bis eine Probe des Röhreninhaltes auf Zusatz von Wasser nur noch schwach alkalisch reagirte. Da das Methylurethan in Wasser nicht unlöslich ist, so wurde die ätherische Lösung einfach von dem gebildeten Jodnatrium abgesaugt. Bei der Fractionirung der getrockneten ätherischen Lösung sammelte sich die Hauptmenge des Destillates gegen 170° an. Dann stieg die Temperatur wieder und von 180° an ging

eine Partie über, die beim Abkühlen erstarrte und aus regenerirtem Urethan bestand.

Die niedriger siedende Fraction wurde nochmals destillirt und lieferte nun das reine Methylurethan vom Siedepunkt 170°, jedoch blos mit einer Ausbeute von ca. 30 pCt. der theoretischen Menge.

Die Reactionsfähigkeit dieser Natriumverbindung ist also in Vergleich mit derjenigen des Natriumformanilids oder auch des Natriumacetanilids sehr gering.

Natriumurethan und Chloressigsäureester,

welche eine Verbindung von der Formel $\begin{array}{l} NHCOOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array}$ liefern sollten, reagirten noch weniger glatt. Nach der Digestion im Einschmelzrohr bei 100° war zwar in Menge Chlornatrium gebildet, allein der gesuchte Ester liess sich weder durch Krystallisation noch durch Destillation isoliren.

Nur mit Chlorkohlensäureäther und wahrscheinlich überhaupt mit allen Säurechloriden, erhält man günstigere Resultate.

Natriumurethan und Chlorkohlensäureester.

Imidodicarbonsäurediäthylester, $NH<\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array}$.

Die Reaction zwischen diesen beiden Substanzen tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Man lässt zu dem direct dargestellten, noch in der ätherischen Suspension befindlichen, Natriumurethan die berechnete Menge Chlorkohlensäureester hinzufliessen, wobei die Flüssigkeit lebhaft aufsiedet. Nach einiger Zeit reagirt die feste Masse nicht mehr alkalisch, ist also vollständig in Chlornatrium umgewandelt worden.

Das Reactionsproduct wird hierauf mit so viel Wasser versetzt, dass sich das Kochsalz gerade löst, der Ester mit Aether extrahirt und die trockene ätherische Lösung fractionirt. Bei 110° begann die Flüssigkeit einen festen Körper auszuscheiden, dessen Menge sich mit zunehmender Temperatur vermehrte; trotzdem ging bei 210—215° eine ölige Flüssigkeit über, während die feste Substanz zurückblieb. Diese letztere löste sich in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer, reagirte sauer und besass alle Eigenschaften der Cyanursäure, deren Entstehung ja aus einem Amidoderivate der Kohlensäure unschwer zu begreifen ist.

Auch bei nochmaligem Fractioniren des Destillates trat Cyanursäure auf; der grösste Theil ging jedoch bei 215° unverändert über und erstarrte nach einigem Stehen zu einer Krystallmasse, welche sehr grosse Aehnlichkeit mit Urethan, sowohl hinsichtlich der Krystallform,

als auch hinsichtlich des Schmelzpunktes von 50° besitzt. Die Substanz unterscheidet sich aber ausser durch den um 35° höher liegenden Siedepunkt noch in folgenden Eigenschaften vom Urethan: beim Stehen im Exsiccator verflüchtigt sie sich nicht, in kaltem Wasser löst sie sich zwar nur wenig schwerer als Urethan, scheidet sich jedoch beim Abdampfen als schweres Oel wieder aus, ohne sich mit den Wasserdämpfen merklich zu verflüchtigen, während das Urethan unter gleichen Umständen nur theilweise zurückbleibt, dann aber erst nach völliger Entfernung des Wassers krystallisirt.

Eine Verbrennung ergab die dem gesuchten Imidodicarbonsäurediäthylester entsprechenden Zahlen:

Ber. für $NH<^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5}$		Gefunden
C	44.7	44.3 pCt.
H	6.8	6.8 »

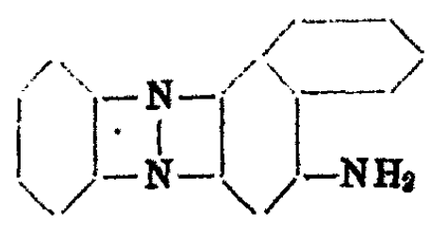
Zürich. Laboratorium des Prof. Hantzsch.

---

451. Otto Fischer und Eduard Hepp: Oxydationsproducte von Orthodiaminen und Orthoamidophenolen. III.

(Eingegangen am 15. August.)

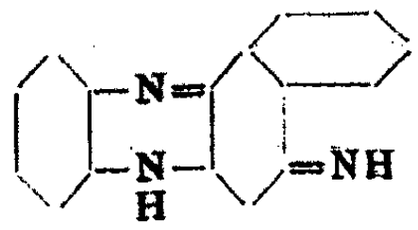
In unserer letzten Abhandlung über diesen Gegenstand (diese Berichte XXIII, 841) theilten wir Versuche mit über die Einwirkung von Amidoazokörpern auf *o*-Phenylendiamin. Speciell berichteten wir über die Synthese des *α*-Amido-*α*-naphtophenazins (Eurhodin) aus Benzol-azo-*α*-naphtylamin und *o*-Phenylendiamin. Wir haben für diese Substanz die Constitutionsformel:



aufgestellt.

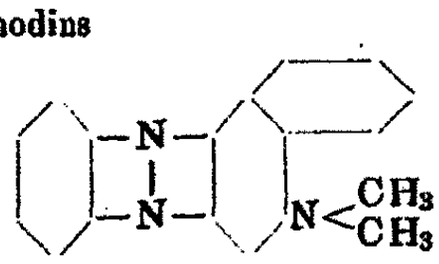
Im letzten Hefte dieser Berichte theilt nun Fr. Kehrmann eine Synthese dieser Substanz sowie des entsprechenden Eurhodols aus *o*-Phenylendiamin und Oxynaphtochinon resp. Oxynaphtochinonimid mit. Kehrmann hält es daher für möglich, dass in dem von uns zuerst erhaltenen Amidonaphtophenazin sowie dem analogen von

O. N. Witt erhaltenen Amidonaphtotolazin keine Amidogruppe, sondern eine Imidogruppe enthalten sei,



entsprechend dem von uns erhaltenen Rosindulin und Rosindon. Wir glauben, dass beide Formeln tautomer sind. Das Verhalten der Naphteurhodine ist jedoch der Annahme einer Amidogruppe entschieden viel mehr entsprechend, als der Imidformel.

Das Amidonaphtazin lässt sich diazotiren und lässt sich ferner durch Salzsäure in ein Phenol überführen, wie wir gezeigt, während das Rosindon alkaliunlöslich ist. Ferner hat auf unsere Veranlassung Hr. Carl Eicker im Erlanger Institut aus *o*-Phenylendiamin und Benzolazoäthylnaphtylamin sowie aus *o*-Phenylendiamin und Benzolazodimethylnaphtylamin die entsprechenden Eurhodine dargestellt und genauer untersucht. Diese Versuche werden demnächst beschrieben. Die Bildung des Eurhodins



beweist ebenfalls, dass das von uns erhaltene Amidonaphtophenazin die Amidogruppe NH_2 enthält. Bei dem Kehrmann'schen Versuch findet also entweder eine Umlagerung statt oder beide angegebenen Eurhodinformeln sind tautomer.

Was die Tragweite der von uns aufgefundenen Reaction von *o*-Diaminen mit Amidokörpern anbetrifft, so sei darüber noch bemerkt, dass die Reaction bei den verschiedenen Amidoazokörpern, je nach ihrer Reactionsfähigkeit, verschieden verläuft; die sehr reactionsfähigen Amidoazo-*α*-naphtalinderivate nehmen an der Reaction Theil, während die schwerfälligeren Amidoazobenzole hauptsächlich als wasserstoffentziehende Mittel wirken; so entsteht aus *o*-Phenylendiamin und salzsaurem Amidoazobenzol hauptsächlich Diamidophenazin, aus *o*-Amidophenol und salzsaurem Amidoazobenzol das von Paul Seidel (diese Berichte XXIII, 182) beschriebene Triphendioxazin. In beiden Fällen wirkt also der Amidoazokörper wie ein Oxydationsmittel.

2.5 g *o*-Phenylendiaminchlorhydrat wurden mit 3 g Amidoazobenzol und 30 g 75procentiger Essigsäure etwa 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct krystallisirt beim Erkalten

in schönen, metallglänzenden Nadeln oder Blättchen. Die daraus erhaltene Base erwies sich als Diamidophenazin.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4$
N	26.1	26.6 pCt.

3 Theile salzsaures Amidoazobenzol wurden mit 1 Theil Orthoamidophenol und 20 Theilen 75procentiger Essigsäure $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das abgeschiedene Reactionsproduct gab bei der Sublimation einen grünen Dampf und rothe Krystallprismen, welche sich in Säuren mit blauer Farbe lösen und schön grüne Fluorescenz zeigten. Kein Zweifel, dass hierbei Triphendioxazin entstanden war!

Erlangen und Biebrich.

---

452. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber die Fluorindine.

(Eingegangen am 15. August.)

Seitdem es durch unsere Versuche vollkommen klar gestellt ist, dass das Azophenin als Dianilidochinondianil von symmetrischer Stellung der Anilidogruppen zu betrachten ist[1]), musste der Blick auch auf jene merkwürdige Klasse von Körpern gelenkt werden, welche H. Caro mit dem treffenden Namen »Fluorindine« bezeichnet hat.

Sie entstehen theils durch Einwirkung von Hitze auf Azophenin (O. N. Witt), theils durch Einwirkung von salzsaurem *o*-Phenylendiamin auf dessen rothes Oxydationsproduct (H. Caro, siehe dessen Indulinartikel in Fehling's Handwörterbuch). Sie entstehen ferner bei allen Indulinschmelzen bei erhöhter Temperatur, und fast alle von uns bisher untersuchten Indulinbasen, wie $C_{24}H_{18}N_4$, $C_{36}H_{27}N_5$ etc. geben beim Erhitzen über den Schmelzpunkt fluorescirende Substanzen dieser Klasse.

Ueber die Zusammensetzung und Constitution dieser Körper ist bisher nichts bekannt geworden. Wir haben daher deren Studium aufgenommen.

I. Fluorindin aus Azophenin.

Dasselbe bildet sich beim andauernden Erhitzen des Azophenins, wobei als Zwischenproduct ein violetter Farbstoff bemerkt wird, es

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 256, 257.

bildet sich ferner, wie wir gefunden haben, beim Erhitzen des Azophenins mit 2 bis 3 Theilen Zinkstaub, wobei dasselbe, allerdings in geringer Ausbeute, in schönen cantharidengrünen Nadeln erhalten wird. Durch seine schwere Löslichkeit ist dasselbe leicht zu isoliren. Das Umkrystallisiren geschieht entweder durch tagelanges Auslaugen des Körpers mit Alkohol und Benzol im Extractionsapparat, oder aus siedendem Naphtalin.

Das so erhaltene reine Fluorindin aus Azophenin ist fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol und Chloroform, ertheilt aber dem Alkohol eine prächtige Fluorescenz. Die roth violette Lösung erscheint im auffallenden Lichte prächtig feuerroth (Magdalarothartig), während auf Zusatz von Säuren eine grünblaue Lösung entsteht mit prächtiger braunrother Fluorescenz. Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, bei höherer Temperatur sublimirt der Körper theilweise unter Ausstossung eines blauvioletten Dampfes.

Das Fluorindin gehört zu den schwerstverbrennlichen Substanzen, denen wir bisher begegnet sind, und verbrennt nur im Sauerstoffstrome.

	Gefunden		Ber. für $C_{30}H_{20}N_4$
C	82.2	82.1	82.5 pCt.
H	5.4	5.3	4.6 »
N	—	—	12.9 »

Der Stickstoffgehalt fiel in Folge der ungenügenden Verbrennbarkeit stets um 0.8—1 pCt. zu niedrig aus.

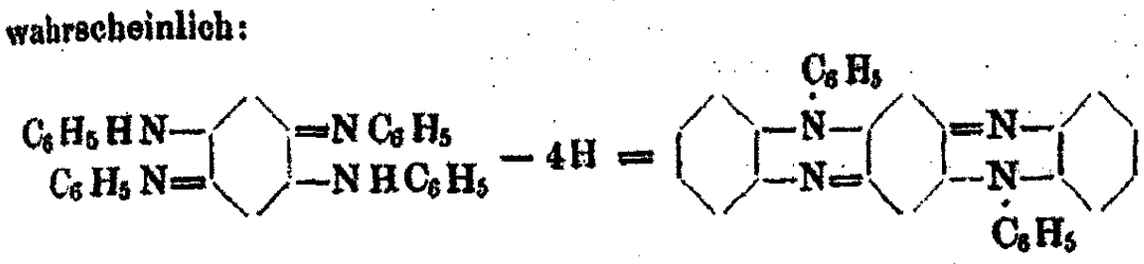
Die Salze, welche leicht dissociiren, krystallisiren meist in bronceglänzenden Blättchen, sind in Wasser unlöslich und nur sehr schwerlöslich in Alkohol und zwar mit blauer Farbe. Man erhält sie durch Auskochen des Fluorindins mit Alkohol und der entsprechenden Säure.

Das schön krystallisirende Golddoppelsalz, welches bronceglänzende Blättchen bildet, wurde erhalten durch Auskochen der Base mit verdünntem Alkohol und Salzsäure und Eingiessen der heissen Lösung in kochende Lösung von Goldchlorid in verdünntem Alkohol.

	Gefunden (lufttrocken)		Berechnet für $C_{30}H_{20}N_4HCl + AuCl_3 + H_2O$
C	45.4	—	45.3 pCt.
H	3.9	—	2.9 »
Au	24.2	24.2	24.7 »

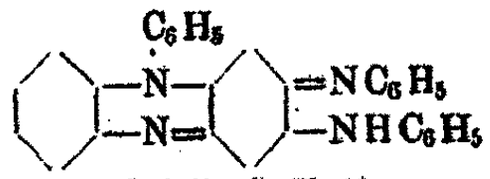
Das Fluorindin ist ein ungemein beständiger Körper, welcher der Einwirkung von concentrirter Salzsäure selbst bei 250° wiedersteht, auch von concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 200° nur theilweise verändert wird.

Diese Eigenschaften, im Verein mit den Resultaten der Analyse, machen für das Fluorindin aus Azophenin die folgende Bildung sehr wahrscheinlich:



Azophenin Fluorindin

Das Fluorindin ist demnach ein Abkömmling des Triphenazins, dessen enorme Beständigkeit durch die eigenthümliche Verkettung des Moleküls bedingt ist. Der Farbstoffcharakter ist nur schwach ausgeprägt wegen der geringen Basicität der Verbindung. Die Annahme obiger Constitutionsformel steht im befriedigenden Einklang sowohl zur Bildung des Fluoridins als auch zu seinen Eigenschaften, sowie zu seinen Beziehungen zur Indulingruppe. Der als Zwischenproduct bei der Fluorindinbildung auftretende violette Farbstoff dürfte das Indulin $C_{30}H_{22}N_4$ von folgender Constitution



Indulin $C_{30}H_{22}N_4$

sein.

II. Fluorindin aus Diamidophenazin.

Wie bereits erwähnt, hat H. Caro die Bildung eines dem Fluorindin aus Azophenin nahestehenden Körpers beobachtet, welcher entsteht, wenn salzsaures Orthophenylendiamin mit dessen rothem Oxydationsproduct erhitzt wird. Wir können dies vollkommen bestätigen und wollen noch erwähnen, dass derselbe Körper auch aus salzsaurem Orthophenylendiamin mit dessen Base, sowie auch in kleinen Mengen beim Erhitzen des salzsauren Diamins mit Anilin entsteht. Seitdem wir das rothe Oxydationsproduct des *o*-Phenylendiamins als Diamidophenazin erkannt haben, war die Deutung dieses Vorganges leicht.

4 Theile salzsaures Diamidophenazin wurden mit 3 Theilen *o*-Phenylendiamin verrieben und in ein auf 170° erhitztes Oelbad gebracht; die Temperatur wurde dann rasch auf 200—210° gesteigert und bei dieser Temperatur 10—15 Minuten gehalten. Die Masse war ein schwarzes zusammengebackenes Pulver, welches zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht wurde, wobei das schwefelsaure Salz des neuen Fluorindins als grünliches Pulver zurückblieb. Daraus wurde durch Kochen mit alkoholischem Ammoniak die Base als braunviolettes Pulver gewonnen. Sie ist in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, lässt sich aber durch tage-

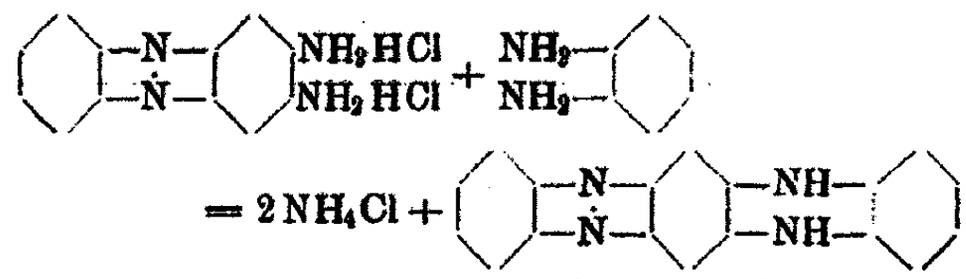
langes Extrahiren mit Benzolalkohol in Lösung bringen und scheidet sich daraus in feinen grünglänzenden Blättchen ab. Sie löst sich in Alkohol sehr schwer, mit rothvioletter Farbe und ertheilt diesem Mittel eine prächtige gelbrothe Fluorescenz. Die Lösungen der Salze sind schön blau und fluoresciren sehr stark braunroth. Es gleicht im Uebrigen vollkommen dem Fluorindin aus Azophenin.

	Gefunden (bei 140° getrocknet)	Ber. für $C_{18}H_{12}N_4$
C	75.75	76.05 pCt.
H	4.58	4.23 »
N	18	19.7 »

Auch hier gab der Stickstoff keine genügenden Werthe.

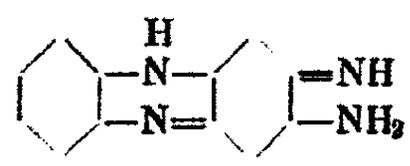
Wir wollen diesen Körper Homofluorindin nennen.

Seine Bildung erklärt sich in folgender Weise:

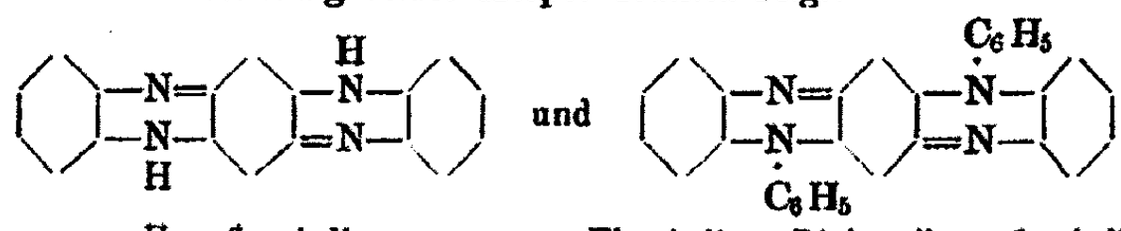


Homofluorindin

Seine Beziehungen zum Fluorindin werden noch klarer, wenn man die Substanz von der tautomeren Form des Diamidophenazins ableitet. Wir glauben nämlich, dass das Diamidophenazin auch die Form



annehmen kann, da die bisher erzielten Untersuchungen noch nicht genügend zwischen diesen Formeln die Entscheidung zulassen. Wahrscheinlich sind beide Formeln tautomer. Das Homofluorindin würde dann vollkommen dem Fluorindin analog erscheinen, wie die Nebeneinanderstellung beider Körper deutlich zeigt:



Homofluorindin und Fluorindin = Diphenylhomofluorindin

Die Fluorindine kommen daher auch in Beziehung zum Triphendioxazin von Seidel[1]) und verhalten sich zu dieser Substanz wie Phenazin zum Phenoxazin.

[1]) Diese Berichte XXIII, 182.

Die folgende Abhandlung von James Leicester, welche auf unsere Veranlassung unternommen wurde, zeigt, dass Fluorindinabkömmlinge auch aus Chinonen und Orthodiaminen entstehen können. Wir hatten diese und ähnliche Körper aus Diaminen und Chinonen schon vor längerer Zeit dargestellt, sind aber in einem Theile derselben durch die letzte Publication von Fr. Kehrmann [1]) überholt worden.

Hrn. Dr. Max Busch sind wir für Unterstützung der in dieser und der vorhergehenden Abhandlung erwähnten Versuche zu Dank verpflichtet.

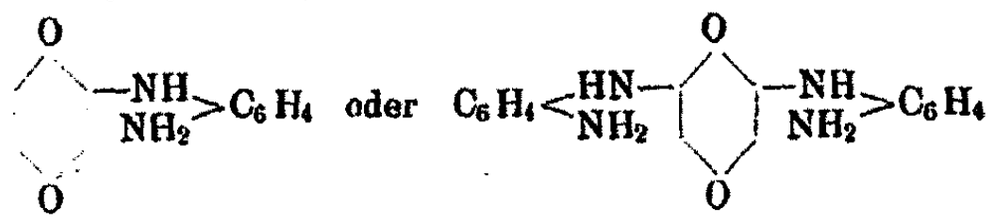
---

453. James Leicester: Ueber die Einwirkung von Chinonen auf *o*-Diamine und Orthonitranilin resp. Nitroparatoluidin.

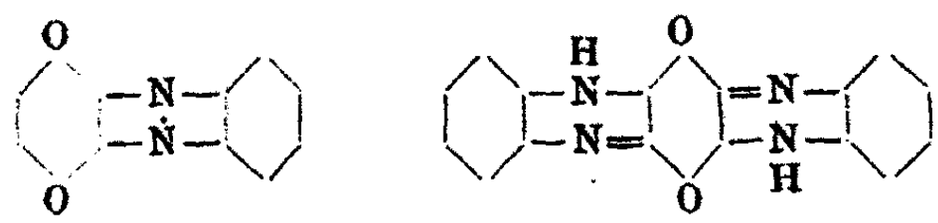
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Bekanntlich wirkt Chinon auf Anilin ein unter Bildung von Chinonanilid, dessen Constitution jetzt vollkommen sicher ist. Bei einer analogen Einwirkung von Chinonen auf Orthodiamine sollte man demgemäss Körper von folgenden Formeln erwarten:



oder es konnte der Process direct zu Chinonphenazinen resp. Chinonfluorindinen führen:



Chinonphenazin Chinonhomofluorindin

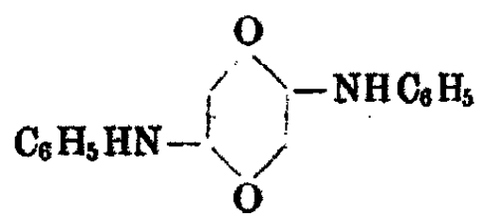
Die Einwirkung von Chinon auf Orthophenylendiamin führt in der That zu einem schwer trennbaren Gemenge von Substanzen, so dass ich, um die Reaction verfolgen zu können, auf Veranlassung von Prof. O. Fischer zunächst die Einwirkung von Chinonen auf Orthonitrobasen studirt habe.

[1]) Diese Berichte XXIII, 2446.

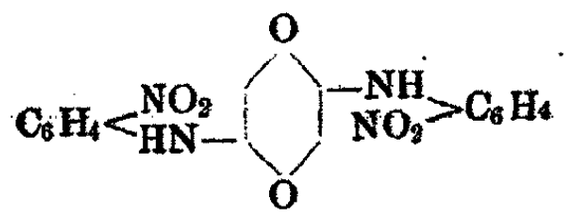
Chinonorthodinitranilid. Man erhitzt 3 Theile Chinon mit 2.5 Theilen *o*-Nitranilin in Eisessiglösung während etwa 2 Stunden zum gelinden Sieden. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich direct rothe Krystallnadeln ab, die mit wenig Essigsäure, sowie mit etwas Alkohol und Aether gewaschen und schliesslich aus heissem absolutem Alkohol in schönen rothen Nadeln rein erhalten wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 305°, wobei Zersetzung stattfindet.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{12}N_4O_6$
C	57.3	56.8 pCt.
H	3.1	3.1 »
N	14.8	14.7 »

Der Analogie mit Chinonanilid nach ist die Substanz als dessen Orthonitroverbindung zu betrachten:



Chinonanilid

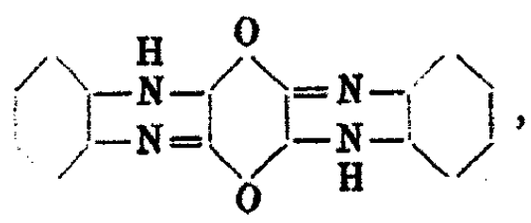


Chinonorthonitranilid

Chinonhomofluorindin. Wenn man das Orthonitrochinonanilid unter Druck mit alkoholischem Schwefelammonium bei 100° erhitzt, so erhält man in der geschlossenen Röhre farblose Krystalle, wahrscheinlich das entsprechende Orthoamidochinonanilid. Diese Krystalle färben sich, an die Luft gebracht, sofort wie eine Küpe blauschwarz. Die Masse wurde mit Wasser ausgekocht und aus einem Gemenge von Methylalkohol und Benzol umkrystallisirt. Man erhält so dunkelgrün gefärbte körnige Krystalle, welche sich zu einem violetten Pulver zerreiben lassen und dem in der vorigen Abhandlung von O. Fischer und E. Hepp beschriebenen Homofluorindin täuschend ähnlich sind. Dieselbe blaue Farbe und dieselbe Fluorescenz in Eisessiglösung, welche beim Verdünnen mit Alkohol besonders stark hervortritt, verrathen ein echtes Fluorindin. Jedoch ist die Substanz mit Homofluorindin nicht identisch, sondern enthält Sauerstoff.

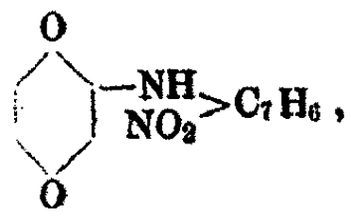
	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{10}N_4O_2$
C	68.5	68.7 pCt.
H	3.9	2.3 »
N	17.7	17.8 »

Die Substanz dürfte als ein Chinonhomofluorindin von folgender Constitution zu betrachten sein:

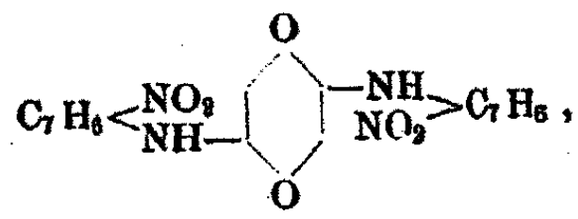


wonach die Verbindung durch weitere Oxydation des zuerst entstandenen Tetramins gebildet erscheint.

Orthonitrotoluidochinon. Bei der Einwirkung von Chinon auf Metanitroparatoluidin in Eisessiglösung entsteht als Hauptproduct ein Mononitrotoluidochinon,



welches aus absolutem Alkohol als rothe Krystallmasse sich abscheidet, während der Dinitrokörper,



welcher in broncefarbigen Blättchen krystallisirt, sich viel schwerer in Alkohol löst.

Der Orthonitrokörper zersetzt sich beim Erhitzen gegen 300°.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_4$
N	11.03	10.85 pCt.

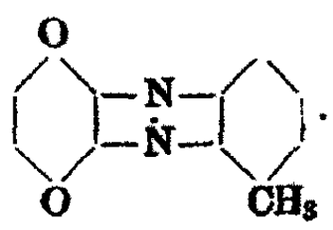
Das Dinitrotoluidochinon zersetzt sich bei 140°.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_4O_6$
N	13.6	13.7 pCt.

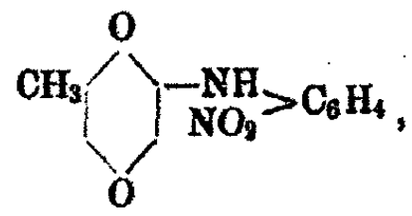
Chinon-α-Methylphenazin. Wird das Mononitrotoluidochinon mit alkoholischem Schwefelammonium bei 100° unter Druck reducirt und der Röhreninhalt mit Wasser ausgekocht, so hinterbleibt ein broncefarbiges, krystallinisches Pulver von sehr hohem Schmelzpunkt. Es löst sich in heissem Alkohol mit violetter Farbe; die Eisessiglösung ist grünlichblau und zeigt beim Verdünnen mit verdünnter Schwefelsäure eine schwachrothe Fluorescenz.

	Gefunden	Berechnet
C	69.2	69.6 pCt.
H	4.2	3.6 »
N	12.8	12.5 »

Ich halte die Substanz für Chinon-α-Methylphenazin,



Toluchinon und *o*-Nitranilin geben in analoger Weise Nitroanilidotoluchinon,

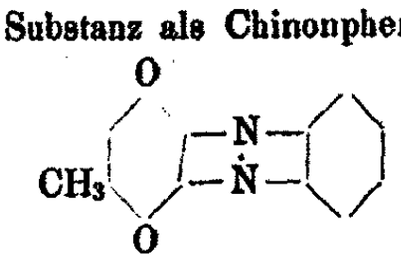


welches hübsche rothe Krystalle aus absolutem Alkohol bildet, welche sich bei 200° zersetzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_4$
N	10.9	10.85 pCt.

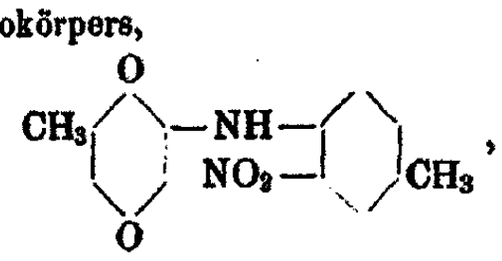
Durch Reduction des Nitrokörpers mit alkoholischem Schwefelammonium erhält man kleine rothe Blättchen, welche sich in Eisessig mit grüner Farbe lösen. Beim Verdünnen dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure tritt rothe Fluorescenz zum Vorschein.

Man kann diese Substanz als Chinonphenotolazin bezeichnen:



	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_8N_2O_2$
C	69.2	69.6 pCt.
H	4.4	3.6 »
N	12.9	12.5 »

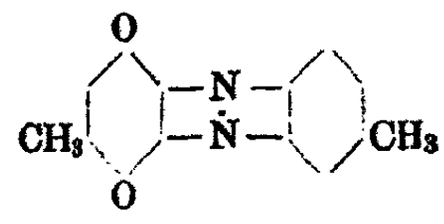
Bei der Einwirkung von Toluchinon auf Metanitroparatoluidin in Eisessig-Alkohollösung werden braune schwerlösliche Blättchen des entsprechenden Nitrokörpers,



erhalten, allerdings in schlechter Ausbeute.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_4$
N	10.7	10.3 pCt.

Das Reductionsproduct dieses Körpers wird aus Alkohol in dunkelroth schimmernden Blättchen gewonnen. Es löst sich mit grüner Farbe in Eisessig und zeigt diese Lösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure schwache rothe Fluorescenz. Wahrscheinlich liegt ein Chinontolazin,



vor.

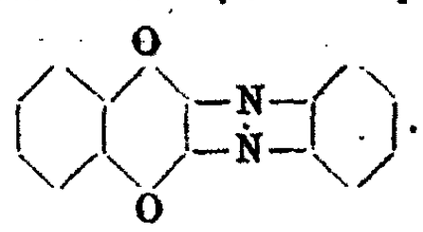
Erhitzt man Orthonitranilin mit α-Naphtochinon und etwas Eisessig 4 Stunden auf 120°, so scheiden sich besonders auf Zusatz von Alkohol beim Abkühlen Krystalle von strohgelber Farbe ab. Dieselben lösen sich orangefarben in heissem Alkohol und zersetzen sich bei hoher Temperatur. Das Pulver dieser Verbindung ist karminroth.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_4$
N	10.3	9.5 pCt.

Die Substanz ist also Orthonitranilidonaphtochinon. Auch diese Substanz liefert ein fluorescirendes Reductionsproduct, welches ein grünes krystallinisches Pulver bildet. Aus Alkohol krystallisiren grüne Blättchen.

Die Eisessiglösung, sowie die Alkohollösung ist braun gefärbt und zeigt schwache grüne Fluorescenz.

Ich halte die Substanz für Naphtochinonphenazin:

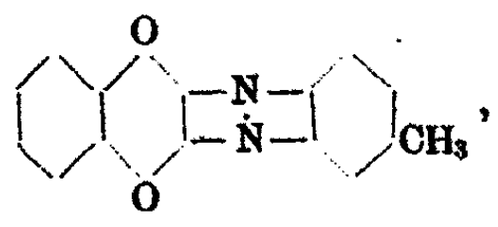


	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_8N_2O_2$
C	74.4	73.8 pCt.
H	3.9	3.1 »
N	11.1	10.7 »

Nitrotoluidonaphtochinon wird in derselben Weise aus Metanitroparatoluidin und α-Naphtochinon in Eisessiglösung gewonnen. Es bildet seidenglänzende orangerothe Nadeln. Die Lösung in Alkohol ist braungelb.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_2$
N	9.7	9.1 pCt.

Das Reductionsproduct dieses Nitrokörpers, welches man als α-Naphtochinontolazin,



bezeichnen kann, bildet ein olivengrünes Pulver, welches aus Alkohol in stahlblauen, grünschimmernden Blättchen krystallisirt.

Die Eisessig- sowie Alkohollösung ist grünlichgelb gefärbt mit schwacher moosgrüner Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz grün.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{10}N_2O_2$
C	74.4	74.45 pCt.
H	4.1	3.6 »
N	9.8	10.2 »

Die Untersuchung dieser Reactionen wird im Erlanger Laboratorium fortgesetzt und namentlich auf substituirte Chinone, wie z. B. Chlor- und Oxychinone, ausgedehnt werden.

---

454. G. Vortmann: Ueber die Anwendung der Elektrolyse bei der quantitativen Bestimmung der Salpetersäure.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Electrolyse hat bisher bei der quantitativen Bestimmung von elektro-negativen Elementen und Atomgruppen sehr beschränkte Anwendung gefunden, und doch dürften sich die Veränderungen, welche der galvanische Strom in Lösungen verursacht, sehr häufig auch zur Bestimmung der Metalloïde verwerthen lassen. Ich habe es versucht, die Elektrolyse zunächst bei der Bestimmung der Salpetersäure anzuwenden.

Es ist bekannt, dass der galvanische Strom bei seinem Durchgang durch saure Lösungen hauptsächlich reducirend wirkt, in alkalischen Flüssigkeiten hingegen Oxydationen veranlasst. Die Bildung von Ammoniak bei der Elektrolyse salpetersaurer Salze ist ebenfalls eine längst bekannte Thatsache. Ich ermittelte nun die Bedingungen, unter welchen diese Reduction erfolgt, und habe gefunden, dass die Salpetersäure durch den galvanischen Strom weit leichter und bequemer in Ammoniak übergeführt werden kann, als nach den bisher bekannten Methoden.

Wird durch verdünnte Salpetersäure oder die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung eines Alkalinitrats der galvanische Strom geleitet, so findet auch nach mehrtägiger Einwirkung keine Ammoniakbildung statt. Wohl aber wird die Salpetersäure stets zu Ammoniak reducirt, wenn gleichzeitig ein Metallsalz zugegen ist, das durch den Strom in saurer Flüssigkeit unter Abscheidung des Metalles zersetzt wird. Am besten eignet sich hierzu ein Kupfersalz, doch findet auch bei Anwesenheit eines Platin- oder Quecksilbersalzes vollständige Reduction statt. Wenn die Lösung nicht zu viel freie Säure enthält, kann auch bei Anwesenheit eines Zinksalzes die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak erfolgen, nur ist man dann nicht sicher, ob alle Salpetersäure reducirt wurde.

Die Bestimmung der Salpetersäure wird in der Weise ausgeführt, dass man die Lösung des salpetersauren Salzes in einer Platinschale mit einer genügenden Menge von reinem Kupfersulfat versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und elektrolysirt. Es ist vortheilhaft, die Abscheidung des Kupfers mittelst eines schwachen Stromes (1—2 ccm Knallgas pro Min.) zu bewerkstelligen; wenn alles Kupfer abgeschieden ist, dampft man die Flüssigkeit auf einen kleinen Rest ein und destillirt das Ammoniak wie üblich. Die Menge des Kupfersalzes richtet sich nach der Menge der vorhandenen Salpetersäure; bei der Bestimmung der letzteren im Kaliumnitrat muss man mindestens halb so viel krystallisirtes Kupfersulfat anwenden, als Kaliumnitrat genommen wurde. Uebrigens kann man auch mit einer geringeren Menge auskommen, nur muss man dann das Kupfer entsprechend langsamer abscheiden, während auch eine grosse Menge nicht hinreicht, wenn man dasselbe mit starkem Strome rasch abscheidet.

Zu den folgenden Beleganalysen wurde Kaliumnitrat angewandt; dieses enthält 13.88 pCt. Stickstoff. Das aus der Salpetersäure entstandene Ammoniak wurde nach Zusatz von Natronlauge abdestillirt und maassanalytisch bestimmt; hierzu dienten eine fünftelnormale Schwefelsäure und ebensolche Ammoniaklösung. Der Wirkungswerth der Schwefelsäure wurde in folgender Weise ermittelt:

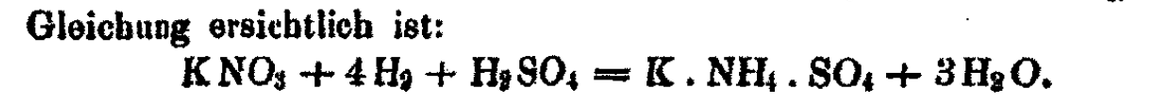
0.4876 g krystallisirtes Kupfersulfat wurden elektrolytisch zersetzt; die hierbei in Freiheit gesetzte Schwefelsäure wurde mit der Ammoniaklösung titrirt; als Indicator diente Cochenille. Es wurden verbraucht: 19.6 ccm Ammoniaklösung und da diese der fünftelnormalen Schwefelsäure vollkommen gleichwerthig war, ergiebt sich, dass von 1 ccm der letzteren 0.0028017 g Stickstoff in Form von Ammoniak gebunden werden.

	Angewandt		Durch das NH_3 neutralisirt	Gefunden	
	KNO_3	$CuSO_4 . 5H_2O$	$\frac{n}{5} H_2SO_4$	N	N
	g	g	ccm	g	pCt.
1.	0.4545	1.1453	22.4	0.0627581	13.81
2.	0.7220	0.3145	35.4	0.0991802	13.64
3.	0.4040	0.6290	20.0	0.056034	13.87
4.	0.6127	1.50	30.3	0.084891	13.85

Die folgenden Beleganalysen wurden in der Weise ausgeführt, dass das Kaliumnitrat in Wasser gelöst und die Lösung mit einer gemessenen Menge titrirter Schwefelsäure versetzt wurde. Die positive Elektrode war mit Kupfer überzogen worden. Der galvanische Strom wurde nun durch die Flüssigkeit geleitet, bis alles Kupfer auf

der negativen Elektrode sich abgeschieden hatte. War viel Nitrat zugegen oder war die positive Elektrode nur wenig mit Kupfer überzogen, so wurde die Stromrichtung gewechselt, sodass das Kupfer wieder von der einen Elektrode zur anderen wandern musste. Nach vollständiger Abscheidung des Kupfers wurde der Ueberschuss der zugesetzten Schwefelsäure sofort titrirt. Diese Modification der Methode lässt sich in allen Fällen anwenden, wo ein neutrales salpetersaures Salz vorliegt oder andere Salze zugegen sind, die durch den galvanischen Strom keine bleibende Zersetzung erleiden.

Wenn das Metall, dessen Nitrat zersetzt wird, in Lösung bleibt, so hat man zu berücksichtigen, dass durch dasselbe ein Theil der titrirten Schwefelsäure gebunden wird. Bei der Bestimmung der Salpetersäure im Kaliumnitrat ist nur die Hälfte der neutralisirten Schwefelsäure mit dem Ammoniak verbunden, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:



$$KNO_3 + 4H_2 + H_2SO_4 = K.NH_4.SO_4 + 3H_2O.$$

Will man sich das Ueberziehen der positiven Elektrode mit metallischem Kupfer ersparen, so kann man eine genau gewogene Menge Kupfersulfat anwenden und die aus demselben in Freiheit gesetzte Schwefelsäure bei der Titration in Rechnung ziehen. Auf jeden Fall muss aber eine genügende Menge freier Schwefelsäure zugesetzt werden und zwar soviel, dass sämmtliche Metalle, also auch das von der einen Elektrode zur anderen wandernde Kupfer gleichzeitig in Lösung gehalten werden können. Ist zu wenig Schwefelsäure vorhanden, so wird die Flüssigkeit während der Elektrolyse alkalisch und es scheidet sich Kupferhydroxyd aus, welches durch Zusatz von mehr Schwefelsäure sofort wieder in Lösung gebracht werden muss, will man nicht durch Verflüchtigung von Ammoniak Verlust erleiden.

	Angewandt		Durch das NH_3 neutralisirt	Gefunden	
	KNO_3	$CuSO_4$ krystallisirt	$\frac{n}{5}$ H_2SO_4	N	N
	g	g	ccm	g	pCt.
5.	0.6279	—	61.2	0.085732	13.65
6.	0.3811	—	37.0	0.0518314	13.60
7.	0.1184	—	11.8	0.016530	13.98
8.	0.2228	—	22.5	0.031519	14.14
9.	0.5570	—	53.8	0.075366	13.53
10.	0.6255	1.5562	—	0.08763	14.01
11.	0.4050	0.5362	18.7	0.0563897	13.92

Bei Analyse (9) wurde die Flüssigkeit alkalisch, so dass noch mehr Schwefelsäure zugesetzt werden musste.

Durch Hrn. Dr. C. Padberg liess ich noch folgende Analysen ausführen:

0.4925 g Kaliumnitrat wurden mit einer genügenden Menge Kupfersulfat und verdünnter Schwefelsäure elektrolysirt. Nach Abscheidung des Kupfers wurde das Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge und Auffangen in titrirter Schwefelsäure (1 ccm = 0.00664 g Stickstoff) bestimmt, wobei 10.2 ccm verbraucht wurden; diese entsprechen 0.0677 g = 13.74 pCt. Stickstoff.

In einem zweiten Versuche wurden 0.2483 g Kaliumnitrat in gleicher Weise behandelt; hierbei wurden durch das Ammoniak 5.2 ccm derselben Schwefelsäure neutralisirt; diese ergeben 0.0345 g = 13.89 pCt. Stickstoff. Ferner wurden 0.4725 g krystallisirtes Kupfernitrat nach Zusatz von titrirter Schwefelsäure der Elektrolyse unterworfen; durch das aus der Salpetersäure entstandene Ammoniak wurden 6.6 ccm der Schwefelsäure neutralisirt, woraus sich 0.0438 g oder 9.27 pCt. Stickstoff ergeben (ber. 9.51 pCt.).

Aachen, am 14. August 1890.

---

455. G. Vortmann: Eine neue Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Mangans.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die jodometrische Bestimmung des Mangans wurde bisher in der Weise ausgeführt, dass man es zunächst durch irgend ein Oxydationsmittel in Superoxyd überführte und dieses dann durch Behandlung mit Salzsäure und Jodkalium titrirte. Diese Methoden sind meist umständlich, erfordern eine sorgfältige Filtration und mitunter eine Destillation nach Bunsen's Verfahren. Ich versuchte nun das Mangan in der Weise zu bestimmen, dass ich es mit titrirter Jodlösung bei Gegenwart eines Alkalis oxydirte und die Jodmenge ermittelte, welche zur Ueberführung des Manganoxyduls in Mangandioxyd nothwendig war. Bei allen Versuchen, wo ich ein reines Mangansalz allein anwandte, erhielt ich zu niedrige Zahlen; auf 1 At. Mangan wurden nicht 2 At. Jod, sondern stets 1.84 bis 1.86 At. Jod

verbraucht. Der Zusatz eines Zinksalzes, wie bei dem Volhard'schen Verfahren, änderte nichts. Als aber zum Mangansalz das Salz eines Sesquioxyds (Aluminium- oder Eisenoxyd) zugesetzt wurde, ging die Oxydation glatt vor sich und auf 1 At. Mangan wurden 2 At. Jod verbraucht. Handelt es sich um die Bestimmung des Mangans allein, bei Abwesenheit anderer Metalle, so verfährt man folgendermaassen:

Die gewogene Menge des Mangansalzes wird mit der 2- bis 3fachen Menge Kalialaun in Wasser gelöst, die Lösung mit einer gemessenen Menge zehntelnormaler Jodlösung und reiner (nitritfreier) Natronlauge versetzt, hierauf im Wasserbade 5—10 Minuten lang erwärmt und nach dem Erkalten auf ein bestimmtes Volumen verdünnt. Man filtrirt von diesem durch ein trockenes Faltenfilter einen aliquoten Theil ab, säuert das Filtrat an und titrirt den Ueberschuss des Jods mit Natriumthiosulfatlösung; die verbrauchten Kubikcentimeter der letzteren werden auf das Gesammtvolum der Flüssigkeit umgerechnet und von der angewandten Menge Jodlösung in Abzug gebracht, wobei die Menge Jodlösung, welche zur Oxydation des Manganoxyduls nothwendig war, sich ergiebt.

1 ccm der angewandten Jodlösung entsprach 0.012462 g Jod = 0.002698422 g Mangan.

Zur Analyse wurde Mangankaliumsulfat (12.67 pCt. Mangan) genommen.

Angewandt $MnK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$	Verbrauchte Jodlösung ccm	Gefunden	
		Mangan g	Mangan pCt.
0.4670	21.4	0.057746	12.51
0.4792	22.45	0.0605796	12.64
0.2125	9.95	0.0268493	12.63
0.1793	8.38	0.022613	12.61
1.7645	82.5	0.22262	12.62

Ebenso gut, wie bei Anwesenheit eines Aluminiumsalzes, lässt sich das Mangan in Gegenwart eines Eisenoxydsalzes bestimmen.

Es wurde eine Eisenoxydsulfatlösung bereitet und die Menge des in derselben enthaltenen Eisens auf elektrolytischem Wege ermittelt.

10 ccm der Eisenoxydsulfatlösung ergaben 0.1852 g Eisen.

Von dieser Lösung wurde eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter zur Lösung des Mangansalzes gegeben und dann die Menge des Mangans wie oben ermittelt.

Angewandt			Verbrauchte Jodlösung	Gefunden	
Mangankaliumsulfat	Mangan	Eisen	ccm	Mangan g	Mangan pCt.
0.4509	0.05713	0.1852	21.25	0.0573383	12.71
0.5053	0.06402	0.3704	23.05	0.0621986	12.31
0.4440	0.05625	0.3704	20.7	0.055857	12.58
0.1825	0.023123	0.5556	8.45	0.0228016	12.49
0.5233	0.06630	0.9260	24.5	0.0661113	12.63
0.2816	0.03568	0.3704	13.2	0.03562	12.65
0.2031	0.025733	0.9260	9.6	0.025905	12.75
0.2694	0.034133	1.8520	12.7	0.034269	12.72

Wie aus diesen Beleganalysen ersichtlich ist, wird sich diese Methode sehr gut auch zur Bestimmung des Mangans im Roheisen eignen. Diesbezügliche Versuche sollen nach Ablauf der Ferien angestellt werden.

Es wird nicht überflüssig sein, am Schlusse zu erwähnen, dass bei der hier beschriebenen Methode Ammoniumsalze nicht vorhanden sein dürfen.

Aachen, am 14. August 1890.

---

456. G. Vortmann und E. Borsbach: Ueber Mercuri-Kobaltammoniumsalze.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Im vorigen Jahre hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit E. Morgulis[1]) eine Reihe von neuen Verbindungen beschrieben, welche als Kobaltammoniumchloride betrachtet wurden, deren Wasserstoff zum Theil durch die Atomgruppe —HgCl oder —HgOH ersetzt war. Als Fortsetzung dieser Arbeit wurden nun auch die entsprechenden Jodide dargestellt und geben wir die erhaltenen Resultate bekannt.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2644.

Versetzt man eine wässerige Lösung von Luteokobaltchlorid mit stark alkalischem Nessler'schen Reagens, so fällt ein voluminöser, flockiger, hellbrauner Niederschlag aus. Derselbe ist in Wasser unlöslich, in Säuren schwer löslich. Die Analyse ergab die Formel:

$$Co_2N_{12}H_{32}(HgOH)_4 . J_4 . (OH)_2.$$

	Berechnet	Gefunden			
Kobalt	6.78	6.08	6.23	5.91	pCt.
Quecksilber	46.32	46.20	46.32	46.60	»
Jod	29.30	29.21	29.59	29.10	»

In feuchtem Zustande zersetzt sich das Salz nach kurzer Zeit; in trockenem Zustande kann es lange ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

Wird die Lösung von 1 Mol. Luteokobaltchlorid mit 4 Mol. Quecksilberjodid (in Jodkalium gelöst) und 4 Mol. Natriumhydroxyd versetzt, so fällt ein schön rothes, krystallinisches Pulver aus von der Zusammensetzung:

$$Co_2N_{12}H_{33}(HgJ)_3J_6.$$

	Berechnet	Gefunden			
Kobalt	5.69	6.07	5.11	5.44	pCt.
Quecksilber	29.16	31.25	30.77	30.33	»
Jod	55.36	56.03	56.09	55.22	»

Verreibt man dieses Salz mit Natronlauge, so erleidet es eine Veränderung, indem Luteosalz in Lösung geht und folgende Verbindung entsteht:

$$Co_2N_{12}H_{32}(HgJ)_4 . J_6.$$

	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	4.93	5.22	pCt.
Quecksilber	33.56	33.73	»
Jod	53.10	53.73	»

Dieses Salz besitzt eine etwas hellere rothe Farbe, als das vorhergehende und entsteht auch, wenn man zu einem Gemenge der Lösungen von Luteokobaltchlorid und Quecksilberjodid sofort Natronlauge im Ueberschuss hinzufügt.

Bei Zusatz von Nessler'schem Reagens zu einer Lösung von Purpureokobaltdecaminchlorid entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, welcher sich jedoch während des Abfiltrirens zersetzt. Versetzt man aber das Gemisch einer Purpureokobaltchlorid- und einer Quecksilberjodidjodkaliumlösung mit wenig Natronlauge, so scheidet sich sofort ein gelber Niederschlag aus, welcher ohne Zersetzung abfiltrirt und getrocknet werden kann. Derselbe ist in Säuren schwer löslich und wird durch diese zunächst roth gefärbt. In Jod-

kaliumlösung ist er löslich; es muss daher bei seiner Darstellung ein Ueberschuss an diesem Salze vermieden werden. Die Analyse ergab die Formel:

$$Co_2N_{10}H_{20} . \left\{ \begin{matrix} (HgJ)_4 \\ (HgOH)_6 \end{matrix} \right\} J_6.$$

	Berechnet	Gefunden		
Kobalt	3.22	3.05	3.34	pCt.
Quecksilber	54.85	55.49	54.69	»
Jod	34.74	35.72	35.79	»

Diese Verbindung erhält man auch, wenn man das Doppelsalz, welches auf Zusatz von Quecksilberjodidjodkaliumlösung zu einer Purpureokobaltchloridlösung entsteht, mit Natronlauge digerirt.

Setzt man zur wässerigen Lösung von Roseokobaltdecaminchlorid eine solche von Quecksilberjodid in Jodkalium und ganz wenig Natronlauge (auf 1 g Roseosalz etwa 1—2 ccm einer 10 procentigen Lauge), so entsteht ein Salz von der Formel:

$$Co_2N_{10}H_{27} . (HgJ)_3 . J_6.$$

	Berechnet	Gefunden		
Kobalt	5.79	5.27	4.60	pCt.
Quecksilber	29.66	31.08	31.87	»
Jod	56.28	55.30	57.21	»

Durch Zusatz von überschüssiger Natronlauge (etwa 5 ccm 10 procentiger Lauge für 1 g Roseosalz), bildet sich ein Niederschlag, welcher die folgende Zusammensetzung besitzt:

$$Co_2N_{10}H_{26}(HgJ)_4 . J_6.$$

	Berechnet	Gefunden		
Kobalt	4.99	5.49	5.08	pCt.
Quecksilber	34.05	34.32	34.59	»
Jod	53.87	52.41	53.43	»

Bei Anwendung eines noch grösseren Ueberschusses an Natronlauge entsteht schliesslich das Salz:

$$Co_2N_{10}H_{26}(HgJ)_4 . J_4(OH)_2.$$

	Berechnet	Gefunden		
Kobalt	5.50	5.27	5.40	pCt.
Quecksilber	37.56	38.17	37.89	»
Jod	47.53	46.29	47.21	»

Diese Verbindung bildet ein gelbbraun gefärbtes Pulver.

Aus Purpureokobaltoctaminchlorid konnte nur eine Verbindung erhalten werden; ihre Formel ist:

$$Co_2N_8H_{18}(HgOH)_6J_6.$$

	Berechnet	Gefunden		
Kobalt	5.07	4.41	—	4.82 pCt.
Quecksilber	51.97	52.74	51.57	52.37 »
Jod	32.90	33.51	—	32.00 »

Dieses Salz ist gelbbraun gefärbt und besitzt dieselben Eigenschaften, wie die anderen hierher gehörigen Verbindungen.

Fällt man das Gemenge der Lösungen von Roseokobaltoctaminchlorid und Quecksilberjodidjodkalium mit wenig Natronlauge (auf 1 g Roseosalz 10 ccm einer 10 procentigen Lösung), so erhält man einen braun gefärbten, in Salzsäure oder Salpetersäure löslichen Niederschlag, dessen Analyse zu folgender Formel führte:

$$Co_2 N_8 H_{21} (HgJ)_3 J_6.$$

	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	5.89	6.02	6.14 pCt.
Quecksilber	30.16	30.32	30.64 »
Jod	57.25	57.05	57.10 »

Wendet man bei der Fällung auf 1 g Roseosalz etwa 15—20 ccm obiger Natronlauge an, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag von folgender Zusammensetzung:

$$Co_2 N_8 H_{20} (HgJ)_4 . J_6.$$

	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	5.06	4.98	5.14 pCt.
Quecksilber	34.56	34.26	34.68 »
Jod	54.66	54.68	54.45 »

Bei Anwendung eines noch grösseren Ueberschusses an Natronlauge entsteht schliesslich die Verbindung:

$$Co_2 N_8 H_{20} (HgJ)_4 . J_4 (OH)_2.$$

	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	5.59	5.71	5.67 pCt.
Quecksilber	38.17	37.43	38.03 »
Jod	48.30	48.51	48.41 »

Auch diese Verbindung besitzt eine braune Farbe.

Aachen, am 14. August 1890.

---

457. S. Gabriel und Robert Jansen: Zur Kenntniss der Chinazoline.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Labor. No. DCCLXXXXVIII.]

(Eingegangen am 15. August.)

Unmittelbar nach Auffindung des *o*-Amidobenzylamins (*o*-Benzylendiamins), $C_6H_4<^{CH_2NH_2}_{NH_2}$, ist bereits versucht worden[1]), ob dieses *o*-Diamin nach Art derjenigen *o*-Diamine, in welchen beide Amidogruppen direct am Benzolring haften, zur Bildung sogenannter Anhydrobasen befähigt wäre.

Wie man nämlich beispielsweise aus dem *o*-Nitroacetanilid durch Reduction nach der Gleichung:

$$C_6H_4<^{NH.COCH_3}_{NO_2} + H_6 - 3H_2O = C_6H_4<^{NH}_{N=}C.CH_3$$

oder aus dem *o*-Phenylendiamin und Eisessig im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4<^{NH_2}_{NH_2} + CH_3.CO_2H - 2H_2O = C_6H_4<^{NH}_{N=}C.CH_3$$

Aethenylphenylendiamin erhält, könnte aus

o-Nitrobenzylacetamid bezw. *o*-Benzylendiamin

$$C_6H_4<^{CH_2.NH.COCH_3}_{NH_2} \qquad C_6H_4<^{CH_2NH_2}_{NH_2}$$

durch Reduction bezw. durch Behandlung mit Eisessig

$$C_6H_4<^{CH_2-NH}_{N=C.CH_3}, \text{ Methyldihydrochinazolin,}$$

entstehen.

Die damaligen Versuche hatten aber ergeben: 1. dass *o*-Nitrobenzylacetamid bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, welche, wie nachträglich bemerkt werden mag, in der Hitze vorgenommen wurde, keine Anhydrobase liefert, sondern unter Abspaltung des Acetyls in *o*-Amidobenzylamin übergeht, und 2. dass aus *o*-Amidobenzylamin und Essigsäureanhydrid bezw. aus dem salzsauren Diamin, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid lediglich die Diacetylverbindung des Diamins resultirt.

Bei dem letztgenannten Versuche ist Essigsäureanhydrid statt der Säure angewandt worden, in der Absicht, die Wasserabspaltung zu befördern.

Nun hat aber Bistrzycki[2]) jüngst darauf aufmerksam gemacht, dass gerade bei Einwirkung von Säureanhydriden auf *o*-Diamine dia-

---

[1]) Gabriel, diese Berichte XX, 2230.

[2]) Diese Berichte XXIII, 1042 und 1876.

cylirte Diamine entstehen, während man zur Bereitung von Anhydrobasen die Säuren selber anwenden soll.

Hiernach dürfte es sich empfehlen, die Einwirkung der Essigsäure auf *o*-Amidobenzylamin zu studiren.

Wir haben indess vorläufig nur den erstgenannten Versuch, d. i. die Reduction des *o*-Nitrobenzylacetamids, wieder aufgenommen; dabei gelang es uns nun auch, unter geeigneten Bedingungen den Austritt der Acetylgruppe zu vermeiden, doch erwies sich das Product nicht als die erwartete Anhydrobase, sondern lediglich als die dem Nitrokörper entsprechende Verbindung, d. i. *o*-Amidobenzylacetamid.

Auch das *o*-Nitrobenzylbenzamid vermochten wir unter ganz ähnlichen Bedingungen überzuführen in *o*-Amidobenzylbenzamid.

Dagegen erhielten wir aus dem *o*-Nitrobenzylformamid durch Reduction nicht die Amidoverbindung, sondern die entsprechende Anhydrobase.

Aehnliche Unterschiede, wie wir sie an den Säurederivaten des *o*-Nitrobenzylamins beobachtet haben, sind nach älteren Versuchen bei der Reduction der entsprechenden Abkömmlinge des *o*-Nitrobenzylanilins (-toluidins) wahrzunehmen:

die einen werden nämlich, wie Söderbaum und Widman[1]) gezeigt haben, ähnlich dem *o*-Nitrobenzylbenzamid, lediglich zu den entsprechenden Amidokörpern reducirt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_7H_7\\ NO_2 \quad CO.CH_3\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_7H_7\\ NH_2 \quad CO.CCH_3\end{matrix}$$

o-Nitrobenzylacettoluid — *o*-Amidobenzylacettoluid

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_6H_5\\ NO_2 \quad CO.C_6H_5\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_6H_5\\ NH_2 \quad CO.C_6H_5\end{matrix}$$

o-Nitrobenzylbenzanilid — *o*-Amidobenzylbenzanilid,

die anderen gehen nach Paal und Busch[2]), ähnlich dem *o*-Nitrobenzylformamid, bei der Reduction direct in Anhydrobasen (Chinazolinkörper) über:

$$C_6H_3<\begin{matrix}CH_2-NX\\ NO_2 \quad COH\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NX\\ N=\!=\!=CH\end{matrix}$$

o-Nitrobenzylformanilid(-toluid) — Phenyl(tolyl)dihydrochinazolin

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_6H_5\\ NO_2 \quad COCH_3\end{matrix} \rightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-N.C_6H_5\\ N=\!=\!=CCH_3\end{matrix}$$

o-Nitrobenzylacetanilid — Phenylmethyldihydrochinazolin[3]).

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2187.

[2]) Diese Berichte XXII, 2683.

[3]) Busch, Inaug.-Diss. Erlangen 1890; S. 66.

Wenngleich nun die beiden monacylirten *o*-Benzylendiamine, das *o*-Amidobenzylbenzamid und *o*-Amidobenzylacetamid, keine Neigung zeigen, sich freiwillig zu anhydrisiren, so spalten sie doch, wie weiter unten gezeigt wird, unter dem Einfluss der Wärme Wasser ab: der Verlauf der Reaction ist indess bei beiden Körpern durchaus verschieden.

I. *o*-Nitrobenzylbenzamid, $NO_2C_6H_4.CH_2.NHCOC_6H_5$, wird erhalten, wenn man eine wässrige Lösung von salzsaurem *o*-Nitrobenzylamin (1 Mol.) mit wässerigem Natriumhydrat (2 Mol.) versetzt und nach Zusatz von Benzoylchlorid (1 Mol.) in einem zugepfropften Kolben heftig durchschüttelt. Dabei entsteht eine Emulsion, welche bald krystallinisch erstarrt und nach dem Abfiltriren und Auswaschen aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 110 bis 112° anschiesst.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_3$	Gefunden
N	10.94	10.90 pCt.

Zur Reduction löst man 5 g Nitroverbindung in 50 ccm 96procentigem, heissem Alkohol auf und fügt, wenn die Lösung nur noch lauwarm ist, 50 ccm Salzsäure von der Dichte 1.13 hinzu, worauf sich die Substanz grossentheils krystallinisch wieder abscheidet. Den Kolben, welcher den Krystallbrei enthält, taucht man zur Kühlung während der Reaction in kaltes Wasser, giebt Zinkschnitzel hinzu und lässt ihn über Nacht stehen. Die über dem ungelösten Zink stehende, klare Lösung wird abgegossen, mit 150 ccm Wasser verdünnt und die dadurch hervorgerufene, milchige Trübung, welche durch ein basisches Zinksalz verursacht ist, durch Zusatz von Salzsäure (10—15 ccm) fast völlig zum Verschwinden gebracht. Die von geringen Harzmengen abfiltrirte Lösung schüttelt man nunmehr in einem Scheidetrichter mit einem starken Ueberschuss von Natronlauge, wodurch die anfängliche Fällung von Zinkoxyd wieder in Lösung geht, während eine durch feine Oeltröpfchen bedingte Trübung bestehen bleibt. Zieht man jetzt die Flüssigkeit mit Aether aus, so bleibt beim Verdunsten der Aetherschicht ein farbloser Syrup (ca. 4 g), welcher bald zu einer radialfaserigen Krystallmasse erstarrt. Letztere löst sich leicht in Aether, Holzgeist, Alkohol, Chloroform und verdünnten Säuren, wenig in Ligroïn, und schiesst aus siedendem Benzol in Nadeln an, welche bei 108—190° schmelzen und der Analyse zufolge bestehen aus

o-Amidobenzylbenzamid, $NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.COC_6H_5$.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	74.34	74.64	—	pCt.
H	6.20	6.44	—	»
N	12.39	—	12.47	»

Destillation des *o*-Amidobenzylbenzamids. In der Erwartung, den genannten Amidokörper in der Hitze nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH\\NH_2\quad CO.C_6H_5\end{matrix} = H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH\\N=C.C_6H_5\end{matrix}$$

Phenyldihydrochinazolin

zerfallen zu sehen, wurde er in einem Fractionirkölbchen der Destillation unterworfen. In der That ging zunächst Wasser über, dann folgte oberhalb 300° ein gelbes Oel, welches in der Vorlage allmählich zu einer öldurchtränkten Krystallmasse erstarrte. Letztere lieferte nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus wenig siedendem Holzgeist gelbe, rhombische Nadeln, welche bei 100—101° unter vorangehendem Erweichen schmelzen und schwach basischen Charakter besitzen. Sie lösen sich in warmer, verdünnter Salzsäure, und aus dieser Lösung scheidet sich durch Zusatz überschüssiger Säure ein farbloses, krystallinisches Chlorhydrat ab, welches durch mehr Wasser wieder in Lösung geht; die wässrige Lösung des Chlorhydrates trübt sich aber beim Erwärmen unter Abscheidung der Base, und ebenso wird nach dem Eindampfen der Base mit überschüssiger Salzsäure ein Rückstand erhalten, welcher sich in Wasser nicht völlig löst.

Die Analyse der Base gab folgende Werthe:

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2$
C	80.77	80.97	81.19	—	81.55 pCt.
H	5.77	4.99	5.01	—	4.85 »
N	13.46	—	—	13.78	13.59 »

Die analytischen Zahlen stimmen also nicht auf das erwartete Phenyldihydrochinazolin:

$$C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH\\N=C.C_6H_5\end{matrix},$$

sondern auf das um 2 Wasserstoffatome ärmere

Phenylchinazolin, $C_6H_4<\begin{matrix}CH:N\\N=C.C_6H_5\end{matrix}$.

Dass die neue Verbindung nicht etwa ein höheres Molekül besitzt, als der Formel $C_{14}H_{10}N_2$ entspricht, geht aus einer, nach dem Raoult'schen Verfahren ausgeführten Bestimmung hervor, welche in benzolischer Lösung vorgenommen wurde und die Zahl 187 statt der berechneten 206 ergab.

Bei der Bildung des Phenylchinazolins muss aus dem *o*-Amidobenzylbenzamid nicht blos Wasser, sondern auch Wasserstoff ausgetreten sein:

$$NH_2.C_7H_6.NHCOC_6H_5 = H_2O + H_2 + C_{14}H_{10}N_2.$$

Dass Wasser bei der Destillation der Amidoverbindung entweicht, ist allerdings bereits oben erwähnt worden; dagegen mussten neue Versuche über den Verbleib der beiden Wasserstoffatome angestellt werden, wobei sich Folgendes ergab.

Erhitzt man *o*-Amidobenzylbenzamid (5 g) in einem Siedekolben allmählich über seinen Schmelzpunkt, bis die Schmelze gleichmässig aufwallt, so entweicht nachweislich kein Wasserstoff; dagegen geht gleichzeitig mit dem Wasser ein Oel (A) über, welches erheblich niedriger siedet als das Phenylchinazolin und daher keine wesentlichen Mengen des letzteren enthält, wenn man nicht zu stark erhitzt hatte. Geht bei unveränderter Flammenhöhe kein Oel mehr über, so wechselt man die Vorlage und gewinnt nun durch stärkeres Erhitzen ein gelbes, durchsichtiges Destillat (ca. 2.5 g), welches beim Erkalten zu einer harten Krystallmasse von Phenylchinazolin erstarrt und nur geringe Mengen flüssig bleibender Antheile enthält.

Das Oel (A) besitzt stark aromatischen, süsslichen Geruch und stellt ein Gemenge dar; beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure geht ein Theil in Lösung, der andere ist säureunlöslich und lässt sich durch Abblasen mit Dampf als farbloses Oel gewinnen, welches an seinem Geruch und durch Ueberführung in Thiobenzamid als Benzonitril erkannt wurde. Der in der sauren Lösung enthaltene basische, zweite Bestandtheil wurde mit Alkali in Freiheit gesetzt und dann mit Dampf übergetrieben; das so erhaltene, farblose Oel erwies sich durch die Farbenreactionen: Bläuung mit Schwefelsäure und Chromsäure, Orangefärbung mit Schwefelsäure und Salpetersäure u. s. w., ferner durch die Ueberführbarkeit in ein bei 108° schmelzendes Acetylderivat als *o*-Toluidin.

Die beiden Nebenproducte Benzonitril und *o*-Toluidin treten in etwa gleichen Mengen auf.

Für den Zerfall des *o*-Amidobenzylbenzamids in die vier genannten Producte ergiebt sich ungezwungen die folgende Reactionsgleichung:

$$2C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH\\NH_2\ \ CO\,C_6H_5\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH:N\\N:C\,C_6H_5\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}N\\\vdots\\C.C_6H_5\end{matrix} + 2H_2O.$$

Möglicherweise tritt intermediär nur Wasser und β-Phenyldihydrochinazolin auf und giebt je ein Molekül des letzteren 2 Wasserstoffatome ab, durch welche ein zweites Molekül der Base zu *o*-Toluidin und Benzonitril reducirt wird:

$$2C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH\\N=\!=C.C_6H_5\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}CH=N\\N=\!=C\,C_6H_5\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}N\\\vdots\\C.C_6H_5\end{matrix}.$$

II. *o*-Nitrobenzylacetamid.

Zur Reduction löst man 5 g *o*-Nitrobenzylacetamid[1]) in 100 ccm kochendem Wasser auf, lässt unter Umschütteln erkalten, giebt 50 ccm Salzsäure (d = 1.13) hinzu, versetzt den entstandenen Krystallbrei, während man den Kolben durch Einstellen in kaltes Wasser kühlt, mit Zinkstreifen und lässt das Ganze über Nacht stehen. Die klare Lösung wird alsdann vom Zink abgegossen, mit Natronlauge bis zur Wiederauflösung des ausfallenden Zinkoxyds versetzt und dann mehrmals mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten des Aethers bleiben schneeweisse Krystalle (ca. 2.5 g) zurück, welche aus heissem Wasser in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 112.5—113.5° anschiessen, sich leicht in verdünnter Salzsäure lösen, ein krystallisirtes Platinsalz liefern und von den üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. Der neue Körper ist der Analyse zufolge

o-Amidobenzylacetamid

$NH_2.C_6H_4.CH_2.NH.CO.CH_3$.

	Ber. für $C_9H_{12}N_2O$	Gefunden
C	65.86	65.89 pCt.
H	7.33	7.60 »

Destillation des Amidokörpers. Erhitzt man *o*-Amidobenzylacetamid langsam im Siedekolben, so entweicht unter Schäumen zunächst Wasser und gehen geringe Mengen eines gelblichen Oeles über, welche sich in dem übergegangenen Wasser lösen und demselben alkalische Reaction ertheilen. Bei stärkerem Erhitzen destillirt oberhalb 300° ein zähflüssiger, gelber Syrup über, welcher selbst nach längerem Stehen keine Anzeichen von Krystallisation zeigte. Er wurde deshalb in verdünnter Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade eingedampft, wobei eine krystallinische Masse verblieb, welche nach dem Umkrystallisiren aus wenig Holzgeist kurze, farblose Prismen ergab. Letztere schmelzen noch nicht bei 250°, lösen sich leicht in Wasser, schmecken stark und anhaltend bitter und sind der Analyse zufolge ein Chlorhydrat von der Formel $C_9H_{10}N_2$, HCl:

	Ber. für $C_9H_{11}N_2Cl$	Gefunden I.	II.	III.	
C	59.18	59.62	—	—	pCt.
H	6.03	6.23	—	—	»
N	15.34	—	15.56	—	»
Cl	19.45	—	—	19.32	»

Die Lösung des Chlorhydrates giebt 1) mit Pikrinsäure ein Pikrat, welches aus heissem Wasser in langen Nadeln anschiesst, bei ca. 180° erweicht und gegen 200° schmilzt; 2) mit Kaliumbichromat

[1]) Gabriel, diese Berichte XX, 2229.

ein in feinen, rothgelben Nadeln anschiessendes Chromat; 3) mit Platinchlorid ein Chloroplatinat $(C_9H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$ in gelblichen Nadeln, welche bei 100° getrocknet enthielten

		Ber. für $(C_9H_{11}N_2)_2PtCl_6$
Pt	27.57	27.67 pCt.

Giebt man zur Lösung des Chlorhydrates starke Kalilauge, so fällt die Base in Oeltröpfchen aus, lässt sich mit Aether ausziehen und bleibt nach Verdunsten desselben als farbloses, zähes Oel zurück; dasselbe schmeckt stark bitter und löst sich in Wasser; diese Lösung bläut Lakmus und lässt auf Zusatz von Kalilauge die Base in Oeltröpfchen wieder ausfallen.

Die neue Base, welche nach der Analyse ihrer Salze die Formel $C_9H_{10}N_2$ besitzt, unterscheidet sich demnach von dem *o*-Amidobenzylacetamid $C_9H_{12}N_2O$ durch einen Mindergehalt der Elemente des Wassers; man kann ihre Entstehung durch die Gleichung

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2-NH\\NH_2\quad COCH_3\end{matrix}-H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.NH\\N=CCH_3\end{matrix}$$

ausdrücken und sie demgemäss

β-Methyldihydrochinazolin

nennen.

Eine endgültige Entscheidung, ob die beiden in Form von Wasser ausgetretenen Wasserstoffatome von der Amidogruppe geliefert worden sind, oder ob von der Amido- und von der Imidogruppe je ein Wasserstoffatom geliefert worden ist, so dass die Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.N\\NH.CCH_3\end{matrix}$ zuträfe, wird sich hoffentlich durch die weitere Untersuchung erbringen lassen.

III. *o*-Nitrobenzylformamid.

$NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.COH$

wird erhalten, wenn man ein Gemisch von 6 g *o*-Nitrobenzylaminchlorhydrat mit 3 g trockenem Natriumformiat und 18 ccm krystallisirbarer Ameisensäure $1^1/_2$ Stunden lang am Rückflusskühler kocht und dann die überschüssige Säure durch Erhitzen auf etwa 120—130° im Luftbade verjagt. Den bräunlichen, von Kochsalzkrystallen durchsetzten Rückstand verrührt man mit kaltem Wasser, wobei ein bräunliches, bald krystallinisch erstarrendes Oel verbleibt. Letzteres wird in kochendem Wasser gelöst, worauf sich beim Erkalten der Lösung zunächst die unreineren, bräunlichen Antheile abscheiden, während später farblose, derbe, glänzende Krystalle anschiessen. Selbige lösen sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln, schmelzen bei 88—90° und bestehen aus *o*-Nitrobenzylformamid:

	Ber. für $C_8H_8N_2O_3$	Gefunden
C	53.33	53.51 pCt.
H	4.44	4.75 »

Die Reduction der neuen Nitroverbindung wurde in derselben Weise vorgenommen, wie es weiter oben bei dem Acetyl- und Benzoylderivat angegeben worden ist. Man versetzt eine Mischung von 3.5 g feingepulvertem *o*-Nitrobenzylformamid, 50 ccm Wasser und 35 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.13 unter Kühlung mit Zinkschnitzeln, lässt das Ganze über Nacht stehen, versetzt die klare, vom Zink abgegossene Lösung mit Natronlauge bis zur Wiederauflösung des abgeschiedenen Zinkoxyds und schüttelt die trübe, von Oeltröpfchen durchsetzte Flüssigkeit wiederholt mit Aether aus. Nach dem Verjagen des letzteren bleibt ein gelbes Oel zurück, welches von Wasser, besonders in der Wärme, gelöst wird, demselben alkalische Reaction ertheilt und anscheinend Kohlensäure anzieht. Die Base liefert beim Eindampfen ihrer salzsauren Lösung eine Salzmasse, welche sich aus wenig kochendem, absolutem Alkohol in kleinen, derben Krystallen erhalten lässt. Letztere haben einer Chlorbestimmung zufolge die Formel $C_8H_8N_2HCl$.

	Ber. für $C_8H_8N_2HCl$	Gefunden
Cl	21.07	21.28 pCt.

Die Lösung dieses Chlorhydrates giebt

1) mit wässriger Pikrinsäure ein schwerlösliches Pikrat $C_8H_8N_2 . C_6H_3N_3O_7$, welches nach dem Umkrystallisiren aus siedendem, absolutem Alkohol kleine, wohlausgebildete Individuen darstellt, gegen 200° erweicht, bei ca. 215° schmilzt und folgende Werthe ergab:

	Ber. für $C_{14}H_{11}N_5O_7$	Gefunden
C	46.54	46.73 pCt.
H	3.05	3.31 »

2) mit Platinchlorid ein schwerlösliches Chloroplatinat, welches nach dem Trocknen bei 100° enthielt:

	I.	II.	Ber. für $(C_8H_8N_2)_2H_2PtCl_6$
Pt	29.43	—	28.83 pCt.
N	—	8.77	8.32 »

3) mit Kaliumbichromat ein schwerlösliches, schön krystallisirendes Chromat.

Aus den mitgetheilten Analysen geht also hervor, dass eine sauerstofffreie Base $C_8H_8N_2$ bei der Reduction des *o*-Nitrobenzylformamids entstanden ist. Drückt man den Vorgang durch die Gleichung

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\,NH\,COH\\NO_2\end{matrix} + 6H - 3H_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\,.\,NH\\N{=}{=}CH\end{matrix} = C_8H_8N_2$$

aus, so wird man die Base als Dihydrochinazolin

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2{-}NH\\N{=}{=}CH\end{matrix}$$

zu bezeichnen haben.

459. F. Kehrmann und Josef Messinger: Ueber die Einwirkung von alkalischem Hydroxylamin auf Nitrosophenole.

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

(Eingegangen am 15. August.)

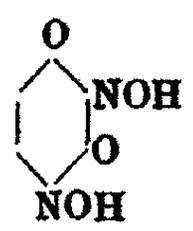
Vor längerer Zeit hat einer von uns beobachtet, dass durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrosophenol in alkalischer Lösung nicht Chinondioxim erhalten wird, welches in saurer Lösung so leicht entsteht. Da gleichwohl das Nitrosophenol unter gedachten Umständen verändert wird und vorläufige Versuche gezeigt hatten, dass dies auch für die Nitrosokresole, das Nitrosothymol und noch einige andere Substanzen verwandten Charakters gilt, so schien es nicht ohne Interesse, einen Versuch zur Aufklärung der Natur der entstehenden Producte zu machen. Obwohl nun dieses Ziel erst zum kleinen Theil, nämlich bei den Orthonitrosophenolen erreicht ist, da die aussergewöhnliche Unbeständigkeit der aus den *p*-Nitrosophenolen gebildeten Substanzen ihre Reindarstellung und Analyse bisher nicht ermöglicht hat, so scheinen uns doch die erhaltenen Resultate des Mittheilens insofern werth, als dieselben eine nothwendige Ergänzung unserer Kenntnisse betreffend das Verhalten der Diketonmonoxime gegenüber dem Hydroxylamin geliefert haben. Es zeigt sich, dass alle *o*-Diketonmonoxime durch alkalisches Hydroxylamin glatt oximirt werden, während die *p*-Chinonmonoxime ein ganz abweichendes eigenthümliches Verhalten zeigen. So werden nicht nur aus Diacetyl- und Benzilmonoxim, sondern auch aus Nitroso-β-naphtol, Dinitrosoresorcin und Dinitrosoorcin glatt Dioxime, resp. Tetroxime erhalten. Nitrosophenol, die Nitrosokresole, Nitrosothymol und dessen Bromderivat liefern dagegen mit alkalischem Hydroxylamin unter Stickstoffentwicklung farblose, undeutlich krystallinische Substanzen, welche nach dem Ansäuern der alkalischen Lösungen mit verdünnter Essigsäure zunächst fast farblos ausfallen, sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erwärmen in der weiter unten beschriebenen Art zersetzen, so dass es bisher nur gelungen ist, die Producte dieser Zersetzung einigermaassen zu charakterisiren.

A. Orthonitrosophenole und alkalisches Hydroxylamin.

H. Goldschmidt und seine Schüler haben bereits das Verhalten des Nitroso-β-naphtols zum Hydroxylamin in alkalischer Lösung studirt und beobachtet, dass das Anhydrid des β-Naphtochinondioxims in ziemlicher Menge entsteht, wenn die Reaction durch Erwärmen unterstützt wird. Dass beim Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur und

Anwendung einer stark alkalischen Lösung das Dioxim selbst in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden kann, scheint jenen Forschern deshalb entgangen zu sein, weil sie die Anwendung der Wärme nicht unterlassen haben. Löst man käufliches Nitroso-β-naphtol in der eben zureichenden Menge siedender Natronlauge, kühlt ab und vermischt mit einer kalten stark alkalischen Lösung von 2—3 Molekülen Hydroxylaminsalz, so macht die grüne Farbe der Lösung schnell einer gelblich braunen Platz, während nur ein schwacher Geruch nach dem Anhydrid des Dioxims auftritt, ohne dass eine Ausscheidung des letzteren stattfindet. Sobald sich die Farbe der Flüssigkeit nicht mehr ändert, was nach einer halben Stunde erreicht ist, giesst man die Flüssigkeit in die hinreichende Menge verdünnter Schwefelsäure, wobei sich das Dioxim alsbald abscheidet. Dasselbe wird sofort abgesaugt, ausgewaschen und ist in jeder Beziehung mit dem in saurer Lösung erhaltenen Product identisch. Kurzes Erwärmen seiner alkalischen Lösung verwandelt es quantitativ in das zugehörige Anhydrid, welches durch seinen charakteristischen nitrobenzolähnlichen Geruch, Leichtflüchtigkeit mit Wasserdampf, Schmelzpunkt u. s. w. leicht erkannt wurde. Den Schmelzpunkt fanden wir etwas höher als angegeben bei 180—181° liegend. Da sich durch Reduction des β-Naphtochinondioxims leicht das *o*-Naphtylendiamin darstellen lässt, so bietet die leichte Ueberführung des Nitroso-β-naphtols in das Dioxim ein bequemes Mittel zur Darstellung grösserer Mengen dieses *o*-Diamins.

Durch ein dem soeben beschriebenen ganz entsprechendes Verfahren erhält man aus dem Dinitrosoresorcin in kurzer Zeit beliebige Mengen des Dichinoyltetroxims, welches Goldschmidt und Strauss[1]) nur durch langes Kochen in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin erhalten konnten. Versetzt man eine concentrirte alkalische Lösung des Dinitrosoresorcins, Formel I,



welches, wie ein Blick auf die Formel lehrt, als ein binäres *o*-Nitrosophenol betrachtet werden kann, mit einer alkalischen Lösung von 2—3 Molekülen Hydroxylamin, so schlägt die Farbe in Zeit von einigen Minuten aus grün in rothbraun um, und beim Vermischen mit verdünnter Schwefelsäure fällt das Tetroxim schnell als schweres gelbbraunes, undeutlich krystallinisches Pulver aus. Zur Darstellung des benachbarten Tetramidobenzols ist dasselbe ohne weitere Reini-

[1]) Diese Berichte XX, 2025.

gung zu brauchen. Trägt man das Tetroxim portionenweise unter Kühlen in die 5fache Gewichtsmenge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.45, so löst es sich darin ohne Gasentwicklung zu einer intensiv braungelben Flüssigkeit. Nach kurzem Stehen wurde auf Eis gegossen und mit Kaliumcarbonat theilweise neutralisirt, wobei sich in ziemlicher Menge ein körnig krystallinisches, gelbbraunes Kaliumsalz ausscheidet, welches sich aus siedendem Wasser leicht umkrystallisiren lässt und daraus in hübschen braungelben Nadeln anschiesst. Den untenstehenden Analysen zufolge ist diese Verbindung wohl nicht als ein einfaches Benzolderivat anzusehen, da das gefundene Atomverhältniss von Kohlenstoff und Stickstoff ungefähr wie 5 : 4 ist. Wir enthalten uns daher vor Beendigung der Untersuchung dieser interessanten Verbindung jeder Speculation über ihre Natur und geben hier nur die bisherigen analytischen Daten.

I. 0.2048 g Substanz ergaben nach Messinger 0.1894 g Kohlensäure.
II. 0.3596 g Substanz ergaben nach Messinger 0.3291 g Kohlensäure.
III. 0.1144 g Substanz lieferten 22.9 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 747.5 mm Druck.
IV. 0.1083 g Substanz lieferten 21.5 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 745 mm Druck.
V. 0.2745 g Substanz lieferten 0.0808 g Kaliumsulfat.

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	25.22	24.96	—	—	—	pCt.
N	—	—	21.45	21.89	—	»
K	—	—	—	—	13.19	»

Ein ganz ähnliches Salz entsteht aus dem Tetroxim des Toluols, welches aus Dinitrosoorcin und alkalischem Hydroxylamin leicht erhalten werden kann.

Die glatte Bildung des Dichinoyltetroxims aus Dinitrosoresorcin durch alkalisches Hydroxylamin legte den Versuch nahe, aus dem Trinitrosophloroglucin das Trichinoylhexoxim darzustellen. Es stellte sich dabei heraus, dass alkalisches Hydroxylamin zwar auf Trinitrosophloroglucin einwirkt, aber bis jetzt ist es nicht gelungen, aus der entstandenen gelbbraunen Lösung das gesuchte Hexoxim des Benzols abzuscheiden, so dass diese Versuche abgebrochen wurden.

B. Einwirkung von alkalischem Hydroxylamin auf Paranitrosophenole.

Versetzt man eine stark alkalische Nitrosophenollösung mit wenigstens 3 Molekeln Hydroxylamin, so beginnt sehr bald Gasentwicklung, während sich die Flüssigkeit in kurzer Zeit nahezu entfärbt. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure entsteht nur eine geringe Trübung, aber das Reactionsproduct kann jetzt mit Aether entzogen werden. Der anfangs fast ungefärbte ölige Aetherrückstand vermag

zwar zu krystallisiren, färbt sich aber zusehends dunkler und verwandelt sich bald in eine theerige, schwarzgrüne Masse, die stark nach Phenol riecht, und auf deren weitere Untersuchung einstweilen verzichtet wurde.

Analoge Erscheinungen beobachtet man bei der Einwirkung von alkalischem Hydroxylamin auf Nitrosothymol, mit dem Unterschiede, dass die Entfärbung der mit wenigstens 3 Molekeln Hydroxylamin versetzten alkalischen Lösung viel längere Zeit, etwa 48 Stunden, erfordert. Die alsdann auf Zusatz von Essigsäure ausfallende, fast farblose, undeutlich krystallinische Substanz lässt sich zwar abfiltriren, färbt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur auf dem Filter, sehr schnell beim Erwärmen rothviolett, indem sie zugleich eine harzige Consistenz annimmt. Destillirt man, ohne den Niederschlag abzufiltriren, die mit Essigsäure versetzte Flüssigkeit mit Wasserdampf, so zersetzt sich zunächst der weisse Körper unter Aufblähen und stürmischer Gasentwicklung (Stickstoff!) und zerfliesst zu einem schwarzrothen Oel, während mit dem Wasserdampf beträchtliche Mengen von Thymol überdestilliren. Nach beendigter Destillation bleibt im Kolben ein hartes, asphaltartiges, tiefschwarzes Harz in nicht bedeutender Menge zurück, während aus der ebenfalls im Kolben verbliebenen, wenig gefärbten, wässerigen, essigsauren Flüssigkeit nach dem Neutralisiren mit Natronlauge geringe Mengen, mit etwas Harz verunreinigtes, Nitrosothymol ausfallen, die sich der Reaction wahrscheinlich entzogen haben.

Löst man den frisch gefällten, weissen Körper sofort in verdünnter Natronlauge und setzt das gleiche Gewicht eines Phenols, wie z. B. Phenol, Kresol, Thymol oder α-Naphtol, nicht dagegen β-Naphtol, hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit bei Luftzutritt, besonders schnell beim Schütteln, prachtvoll und intensiv berlinerblau. Bei hinreichender Concentration scheiden sich die entstandenen Farbstoffe in Gestalt lebhaft kupferglänzender, harziger Massen aus, welche sich in reinem Wasser leicht mit prächtig blauer Farbe lösen und auf Zusatz von Kochsalz ausgesalzen werden. Keiner derselben konnte bisher krystallisirt erhalten werden. Zusatz einer verdünnten Mineralsäure zu den blauen Lösungen bewirkt sofort Farbenumschlag in Fuchsinroth und sodann schon beim Stehen in der Kälte ziemlich rasch, momentan beim Kochen fast völlige Entfärbung. Versetzt man die noch rothe, sauere Flüssigkeit wieder mit Lauge, so wird sie wieder blau, nicht dagegen die entfärbte. Dies Verhalten deutet darauf hin, dass die blaue Verbindung ein Natronsalz der rothen ist. Leider mussten alle Versuche, einen Einblick in die Natur dieser interessanten, in ihrem Verhalten in mancher Beziehung an die Farbstoffe der Blumen erinnernden Körper an ihrer grossen Unbeständigkeit scheitern. Bemerkenswerth ist, dass derartige Farbstoffe nur bei Anwendung von Phenolen,

nicht dagegen von Aminen wie Anilin und den Naphtylaminen erhalten werden konnten.

Da aus einer Vergleichung des Verhaltens von Nitrosophenol und Nitrosothymol hervorzugehen schien, dass die Gegenwart von Substituenten im Benzolkern die Beständigkeit der mit alkalischem Hydroxylamin gebildeten Substanzen erhöhe, so haben wir noch das Verhalten des Bromnitrosothymols untersucht, in der Hoffnung, hier vielleicht zu einem beständigen, rein darstellbaren Product zu gelangen. Unsere Erwartung wurde jedoch nicht erfüllt, da sich zeigte, dass der aus Bromnitrosothymol entstandene Körper nahezu ebenso unbeständig ist, wie das Derivat des Nitrosothymols selbst, so dass wir uns auch hier auf die Untersuchung der Zersetzungsproducte beschränkt sahen. Das zu den Versuchen verwendete Bromnitrosothymol war durch Bromiren von Nitrosothymol nach einem bei anderer Gelegenheit zu beschreibenden Verfahren erhalten worden. Dasselbe ist identisch mit dem Monoxim des α-Bromthymochinons, welches Einer von uns aus diesem Chinon und salzsaurem Hydroxylamin erhalten und früher[1]) beschrieben hat.

Wir haben zunächst festgestellt, dass mindestens 3 Moleküle Hydroxylamin nöthig sind, um die Reaction, welche hier noch langsamer und unter sehr träger Gasentwicklung verläuft, zu Ende zu führen.

Der nach eingetretener Entfärbung mit Essigsäure ausgeschiedene Körper wurde abfiltrirt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es ging ein stark nach gebromtem Thymol riechendes, gelbes Oel über, während die Zersetzungserscheinungen die gleichen waren wie bei dem Nitrosothymolderivat. Das theilweise krystallinisch erstarrte Destillat wurde in Aether aufgenommen und einigemale mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt, so lange sich diese noch violett färbte. Auf Zusatz von Salzsäure entstand in der violetten Sodalösung ein dichter, goldgelber, krystallinischer Niederschlag, welcher aus siedendem Alkohol in rhombischen Täfelchen krystallisirte und überhaupt alle Eigenschaften des α-Oxythymochinons zeigte, welches aus Diamidothymol durch Destillation mit Wasser und Eisenchlorid entsteht. Die Ausbeute war jedoch sehr gering, indem aus 5 g Bromnitrosothymol circa 0.2 g erhalten wurden.

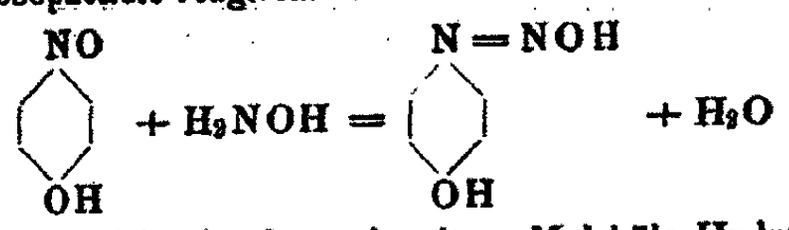
Der von der Sodalösung getrennte Aether gab an Aetznatron eine Substanz ab, welche beim Ansäuern sich ölig abschied, stark nach Bromthymol roch und durch einmalige Destillation mit Wasserdampf unter Zusatz von etwas Soda nahezu farblos erhalten wurde.

Die Analyse ergab einen für Monobromthymol um einige Procente zu niedrigen Bromgehalt. Die Eigenschaften des Körpers, in Zusammenhang gebracht mit den bei der Untersuchung des Nitrosothymols er-

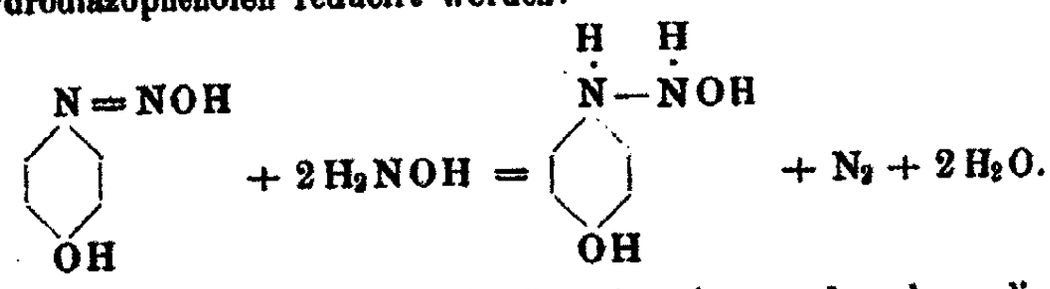
[1]) Diese Berichte XXII, 3266.

haltenen Resultaten, deuten jedoch mit Sicherheit darauf hin, dass Monobromthymol vorlag, welches durch geringe Mengen von Nebenproducten verunreinigt war. Die nach dem Abdestilliren des gelben Oeles im Kolben verbliebene Lösung enthielt neben ziemlichen Mengen Harz, Spuren von Bromnitrosothymol, sowie einen gelben, in viel Wasser löslichen krystallinischen Körper in zur Untersuchung nicht ausreichender Menge.

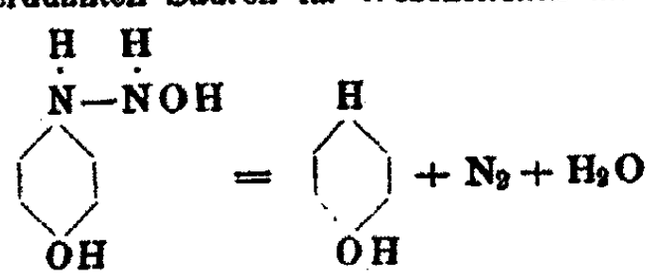
Versucht man, sich auf Grund der festgestellten Thatsachen ein Bild von der Constitution der zersetzlichen weissen Körper zu machen, so ist erstens in Betracht zu ziehen, dass die Einwirkung des alkalischen Hydroxylamins in allen Fällen unter Gasentwicklung verläuft, zweitens, dass wenigstens 3 Moleküle Hydroxylamin zur Entfärbung nöthig sind, und drittens, dass bei der Zersetzung in allen Fällen neben Harz Phenole als Hauptproducte entstehen. Als einfachste Hypothese bietet sich dann die Annahme, dass hier die Parachinonoxime als wahre Nitrosophenole reagiren. Es entstehen zuerst nach der Gleichung



Diazophenole, welche durch zwei weitere Moleküle Hydroxylamin zu Hydrodiazophenolen reducirt werden:



Letztere, nämlich die Hydrodiazophenole, werden dann die unbeständigen farblosen Körper sein, welche sich beim Erwärmen mit Wasser oder verdünnten Säuren im Wesentlichen nach der Gleichung



in Phenole, Stickstoff und Wasser zersetzen. Die ausserdem gebildeten Producte können ihre Entstehung Nebenreactionen verdanken, welche ja bekanntlich auch bei der Zersetzung des Diazobenzols in Phenol und Stickstoff aufzutreten pflegen.

Aachen, im August 1890.

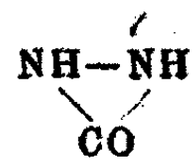
Anorgan. Laboratorium der königl. techn. Hochschule.

459. Martin Freund und Felix Kuh: Ueber die Constitution der sogenannten Carbizine.

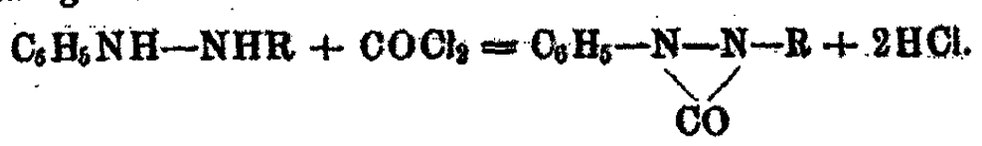
[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakolog. Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einigen Jahren ist der Eine von uns in Gemeinschaft mit Goldsmith[1]) durch die Einwirkung von Phosgen auf die Säurederivate des Phenylhydrazins zu einer Reihe schön krystallisirter Verbindungen gelangt, welche damals als Derivate des hypothetischen Carbizins

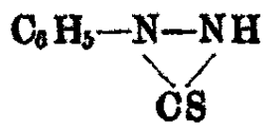


aufgefasst wurden, indem man die Reaction sich im Sinne folgender Gleichung verlaufend dachte:

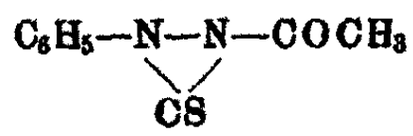


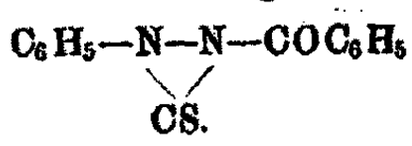
Aehnlich constituirte schwefelhaltige Substanzen hatte früher bereits E. Fischer[2]) beschrieben. Durch Erhitzen von Phenylsulfosemicarbazid

mit Salzsäure erhielt derselbe unter Abspaltung von Chlorammonium eine secundäre Base, für welche sich durch Analyse und Dampfdichtebestimmung die Formel $C_7H_6N_2S$ ergab. Fischer ertheilte dieser Verbindung, welche sich leicht methyliren und acetyliren liess, die Constitution



und stellte den Namen Phenylsulfocarbizin für diesen Körper auf. Dem Acetyl- resp. Benzoylderivat gab er hiermit folgende Formeln:





Nachdem Freund und Goldsmith die Einwirkung von Phosgen auf die Phenylhydrazide studirt hatten, schien es ihnen von Interesse, zu prüfen, ob auch das Thiophosgen in ähnlichem Sinne reagirt. Sie fanden dabei, dass in der Wirkungsweise beider Substanzen vollstän-

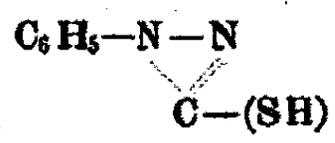
---

[1]) Diese Berichte XXI, 2456.

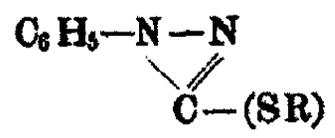
[2]) Ann. Chem. Pharm. 212, 326.

dige Uebereinstimmung herrscht. — Aber die Erwartung, dass die aus der Reaction von Thiophosgen auf Acetyl- resp. Benzoylphenylhydrazin hervorgehenden Verbindungen sich mit den von Fischer beschriebenen Körpern identisch erweisen würden, erfüllte sich nicht[1]; die Körper zeigten sich isomer.

Zur Erklärung dieser Isomerie konnte man annehmen, dass dem Phenylsulfocarbizin Fischer's die Formel



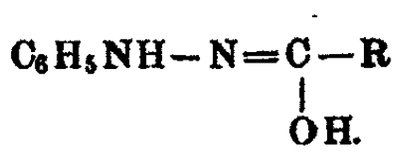
und den Derivaten die Formel



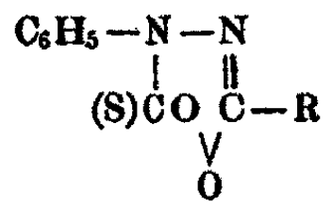
zukomme.

Bei den vielen in letzter Zeit bekannt gewordenen Fällen von Tautomerie[2]) war aber auch die Annahme zu prüfen, ob nicht die Säurederivate des Phenylhydrazins in zwei verschiedenen Formen reagiren könnten.

und



Die letztere Form würde bei der Einwirkung von Phosgen resp. Thiophosgen zu einem Fünfring führen:



womit die oben erwähnte Isomerie gleichfalls ihre Erklärung fände.

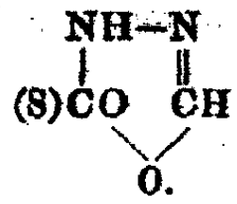
Wir haben es daher unternommen, Anhaltspunkte für eine derartige Auffassung zu suchen, und es hat sich — wie wir schon im Voraus bemerken möchten — dabei mit grösster Wahrscheinlichkeit ergeben, dass die früher von Freund und Goldsmith vertretene Auffassung zu verwerfen ist und den aus den Hydraziden und

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2467.

[2]) C. Laar, diese Berichte XVIII, 648; XIX, 730. V. Meyer, P. Jacobson, diese Berichte XX, 1732. Hantzsch, Hermann, diese Berichte XX, 2801. Goldschmidt, diese Berichte XX, 420. Jourdan, diese Berichte XVIII, 1444. Förster, diese Berichte XXI, 1857. Tafel und Enoch, diese Berichte XXIII, 103.

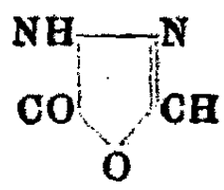
Phosgen resp. Thiophosgen entstehenden Verbindungen folgender Typus zu Grunde liegt:



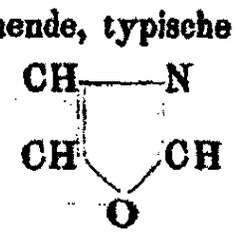
Dieser Wechsel in der Auffassung der Constitution hatte den Namenswechsel zur natürlichen Folge; es mögen daher einige Bemerkungen über die Nomenclatur hier eingeschoben werden.

Vor einiger Zeit hat Hantzsch[1]) für diejenigen stickstoffhaltigen Ringe, in denen eine $(CH)_2$ Gruppe durch ein zweiwerthiges Element ersetzt ist, den Namen »Azol« eingeführt.

Vergleicht man die hier in Frage kommende, typische Verbindung

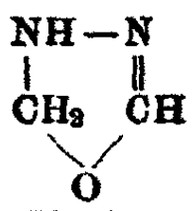


mit dem Azol

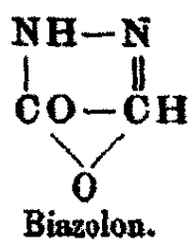


so springt die Aehnlichkeit beider sofort in's Auge. Führt man für die Verbindung

den Namen Biazol ein, welcher das Vorhandensein eines zweiten für die Methingruppe eingetretenen Stickstoffatoms ausdrückt, so ergeben sich, gemäss der in anderen Körperklassen durchgeführten Nomenclatur die Namen Biazolin und Biazolon für die Formen:



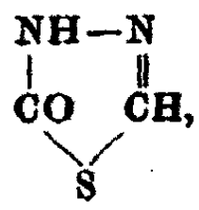
Biazolin



Biazolon.

Ein grosser Theil der weiter unten beschriebenen Substanzen leitet sich von der letzterwähnten Form ab.

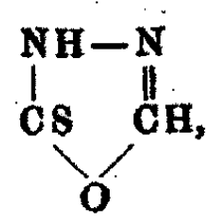
Ist in derselben das Ringsauerstoffatom durch Schwefel ersetzt, so derivirt das Thiobiazolon:



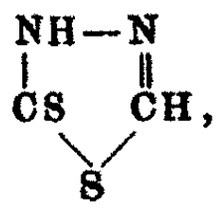
[1]) Ann. Chem. Pharm. 249, 1.

welches gleichfalls als Stammform einer Reihe von Verbindungen von Interesse ist.

Durch Substitution des Ketonsauerstoffs entsteht das isomere ψ-Thiobiazolon,



ein Typus, welchem viele der mittelst Thiophosgens gewonnenen Körper angehören. Zum Schluss sei noch des Dithiobiazolons gedacht: [1])



von welchem sich auch einige der weiter unten beschriebenen Verbindungen ableiten.

I. *Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf die Diphenylcarbazide.*

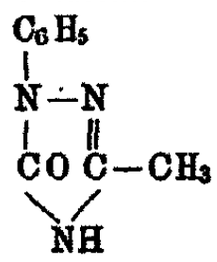
Zur Entscheidung der Frage, ob bei der Einwirkung von Phosgen auf die Hydrazide und Carbazide die Carbonylgruppe substituirend für den Wasserstoff zweier benachbarter Imidgruppen eintritt, oder ob dabei unter Vermittlung von Sauerstoff resp. Schwefel die Bildung eines fünfgliedrigen Ringes zu Stande kommt, erschien es von grösster Wichtigkeit, das Verhalten des Chlorkohlenoxyds gegen die Diphenylcarbazide zu untersuchen. Von diesen Körpern sind bis jetzt zwei bekannt; das eigentliche Diphenylcarbazid, welches Skinner und Ruhemann [2]) zuerst dargestellt haben:

$$CO\begin{cases}NH-NHC_6H_5\\NH-NHC_6H_5\end{cases}$$

---

[1]) Die Widman'schen Vorschläge sind hierbei nicht berücksichtigt worden, weil sich dieselben keinen Eingang in die Chemie zu verschaffen scheinen. Ferner sei darauf hingewiesen, dass die vorstehende Bezeichnungsweise eine Analogie in der Nomenclatur findet, welche Andreocci (diese Berichte XXII, Ref. 737) für die von ihm entdeckten Körper eingeführt hat.

Pyrrodiazol



Methylphenylpyrrodiazolon.

Wir haben den Ausdruck »Biazol« an Stelle von »Diazol« gewählt, um bei den geschwefelten Verbindungen den Gleichklang zu vermeiden.

[2]) Journ. of the Chem. Society 1888, 552.

und der entsprechende, von E. Fischer[1]) gefundene Sulfokörper

$$CS<\begin{matrix}NH-NH-C_6H_5\\NH-NH-C_6H_5\end{matrix}.$$

Wenn es jetzt gelang, in einen solchen Körper zwei Carbonylgruppen einzuführen, so war mit Sicherheit entschieden, dass in den Carbizinen der Atomcomplex

$$\begin{matrix}-N-N-\\ \diagdown\ \diagup\\ CO\end{matrix}$$

vorhanden ist. Man hätte dann zu Verbindungen folgender Zusammensetzung gelangen müssen:

$$(S)CO<\begin{matrix}CO\\ \diagdown\ \diagup\\ N-N-C_6H_5\\ N-N-C_6H_5\\ \diagdown\ \diagup\\ CO\end{matrix}.$$

Andererseits machte der Eintritt nur einer Carbonylgruppe es wahrscheinlich, dass das angewendete Carbazid in seiner tautomeren Form

$$\begin{matrix}C_6H_5NH-N\\ \|\\ C-NH-NHC_6H_5\\ |\\ OH(S)\end{matrix}$$

reagirt habe und dem entstehenden Körper somit folgende Constitution zuzuschreiben sei:

$$\begin{matrix}C_6H_5-N\text{———}N\\ CO\diagdown\ \ \|\ \ \diagup C-NH-NHC_6H_5.\\ O(S)\end{matrix}$$

Einwirkung von Phosgen auf Diphenylsulfocarbazid.

Das Diphenylsulfocarbazid wurde in der von E. Fischer[2]) angegebenen Weise dargestellt. Nachdem man durch vorsichtiges Einträufeln von Schwefelkohlenstoff in eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin das phenylsulfocarbazinsaure Phenylhydrazin von der Zusammensetzung $CS_2(C_6H_5N_2H_3)_2$ erhalten hatte, wurde der Körper in einer geräumigen Porzellanschale in dünnen Schichten ausgebreitet und auf dem Oelbade langsam bis auf 110° erhitzt. Ueber die Schale wurde ein weiter Trichter gedeckt, durch dessen Rohr man einen raschen Strom von Kohlensäure zur Entfernung der Zersetzungsgase

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 113.
[2]) loc. cit.

fliessen liess. Auf diese Weise gelang es, Mengen von 10 g mit recht befriedigender Ausbeute zu verschmelzen. Sobald deutlicher Ammoniakgeruch auftrat, wurde der Process unterbrochen und die grünliche Schmelze mit absolutem Alkohol zerrieben. Hierbei schied sich das Diphenylsulfocarbazid in fast völliger Reinheit ab.

Phenylazophenylthiobiazolon.

Das Carbazid wurde nun der Einwirkung von Phosgen ausgesetzt. Portionen von 2—3 g wurden mit etwas Benzol angerührt und in einem weithalsigen, etwa 200 ccm fassenden Stöpselgefäss mit einem grossen Ueberschuss einer 20 procentigen Phosgenlösung in Toluol übergossen. Die Menge des Phosgens wurde stets so gross genommen, dass auch bei der Annahme, zwei Moleküle Phosgen träten mit einem Molekül des Carbazids in Verbindung, noch ein Ueberschuss vorhanden war. Gleich nach dem Zusatz trat die Reaction ein; der Gefässinhalt färbte sich stark dunkel und es wurde deutlich eine Erwärmung wahrgenommen. Zur Vollendung der Reaction blieb das Gemenge etwa 12 Stunden stehen; dann wurde das Gefäss geöffnet und unter dem reichlich ausströmenden Phosgengas auch Salzsäure in bedeutender Menge constatirt. Hierauf wurde filtrirt und das Filtrat in der Kälte langsam verdunstet. Auf dem Filter blieb eine harzige Masse zurück, aus der auf keine Weise und durch kein Lösungsmittel ein krystallinischer Körper isolirt werden konnte. Dagegen schied sich aus dem Filtrat eine nicht unbeträchtliche Menge eines festen braungelben Körpers ab, auch noch untermischt mit viel verharzter Substanz. Behandelt man diese Masse mit verdünntem heissem Alkohol, so fallen beim Erkalten grosse Mengen prachtvoller, goldgelber Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel und durch Aufstreichen auf eine poröse Thonplatte leicht gereinigt wurden. Unter dem Mikroskop stellten sich diese Krystalle als Aggregate von astförmig gruppirten Nadeln dar. Der Körper schmilzt glatt bei 140°; er ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol ist er schwer löslich, leicht dagegen in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Die Elementaranalyse[1]) ergab folgende Zahlen:

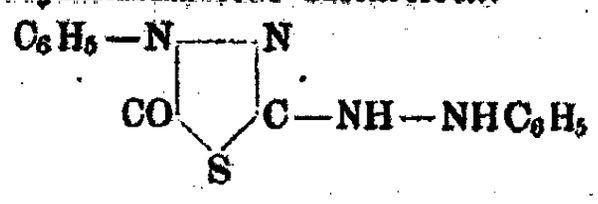
I. 0.2134 g ergaben 0.4609 Kohlensäure und 0.0885 Wasser.
II. 0.2202 g ergaben 0.479 Kohlensäure und 0.838 Wasser.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4OS$	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4OS$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	59.19	59.57	59.41	59.38 pCt.
H	4.22	4.114	4.28	4.19 »

Aus diesen Zahlen geht unzweifelhaft hervor, dass in die Verbindung nur eine Carbonylgruppe eingetreten ist.

[1]) Sämmtliche Verbrennungen wurden mit Bleichromat ausgeführt.

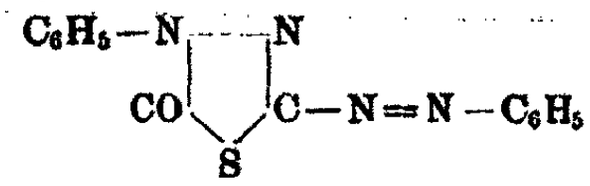
Man musste zunächst also dem Körper die Constitution des Phenylhydrazophenylthiobiazolons zuschreiben:



Nun liess aber die gelbe Farbe des Körpers, sowie der Umstand, dass die Analysenzahlen des Kohlenstoffs besser auf die um zwei Wasserstoffe ärmere Azoverbindung stimmen, die Vermuthung zu, dass man es mit dieser zu thun habe, dass also bei der Einwirkung des Phosgens gleichzeitig eine Oxydation stattgefunden habe.

Um diesen Punkt aufzuklären, wurde es versucht, den erhaltenen Körper zu reduciren.

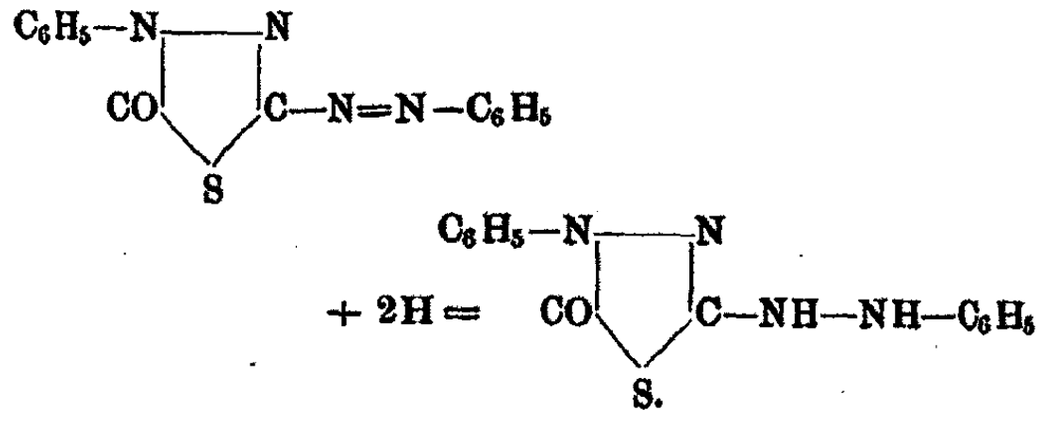
Wir wollen vorwegnehmen, dass der Versuch in bejahendem Sinne ausfiel, dass wir also der gelben Verbindung die Constitution des Phenylazophenylthiobiazolons zu ertheilen haben:



Verhalten des Azokörpers gegen Reductionsmittel.

Gegen schwache Reductionsmittel zeigt sich der gelbe Körper ausserordentlich empfindlich. Eine kleine Menge der Substanz wurde in alkoholischem Ammoniak gelöst und in die Lösung etwa 10 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Anfangs dunkelgelbe Lösung nahm hierbei eine immer heller werdende Färbung an. Aus dem beim Verdunsten des Alkohols erhaltenen Rückstande wurde zunächst das Schwefelammonium durch Waschen mit Wasser entfernt; es gelang darauf leicht, durch Aufnehmen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus demselben eine schöne, weisse Verbindung zu erhalten. Dieselbe stellt kleine, verfilzte Nadeln dar, welche bei 124° schmelzen und noch weit löslicher in Alkohol und Aether sind, als der vorhergehende Körper.

Aus der Bildungsweise konnte man schliessen, dass man das Phenylhydrazophenylthiobiazolon vor sich habe:



Diese Annahme wurde von der Analyse unterstützt:
0.2055 g Substanz ergaben 0.445 g Kohlensäure und 0.0785 g Wasser.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_4SO$		Gefunden
C	59.11	58.98 pCt.
H	4.22	4.24 »

Auf jede Weise wurde es nun versucht, diese Verbindung noch weiter mit Phosgen in Reaction treten zu lassen. Es gelang jedoch durchaus nicht, noch eine Carbonylgruppe einzuführen. Bei gelinder Einwirkung unter starker Kühlung blieb der Körper theilweise unverändert, theilweise wurde er in die gelbe Azoverbindung verwandelt, beim Stehenlassen in gewöhnlicher Temperatur ging er vollständig in den Azokörper über; beim Erwärmen verharzte die ganze Masse.

Die Ueberführung der Hydrazo- in die Azoverbindung geht auch sonst sehr leicht durch schwache Oxydationsmittel vor sich. In einem Reagenzglase wurde etwa 1 g der Hydrazoverbindung in kaltem Alkohol gelöst, einige Tropfen wässriger Eisenchloridlösung hinzugefügt und das Gemisch kurze Zeit schwach erwärmt. Darauf fällt bereits die in Alkohol schwerer lösliche Azoverbindung aus; kenntlich an ihrer gelben Farbe liess sie sich leicht durch den Schmelzpunkt identificiren.

Wir versuchten auch Thiophosgen auf Diphenylsulfocarbazid einwirken zu lassen, um so zu den Dithiobiazolonen zu gelangen, erhielten aber so wenig einladende Schmieren, dass die Untersuchung nicht fortgesetzt wurde. Es gelang aber, dieselben Verbindungen auf einem andern, unten beschriebenen Wege zu erhalten.

Einwirkung von $COCl_2$ und $CSCl_2$ auf den Fischer'schen Farbstoff.

Das Diphenylsulfocarbazid besitzt, wie Fischer festgestellt hat, die Eigenschaft, sich sehr leicht zu einem Farbstoff zu oxydiren, dem die Zusammensetzung

$$CS<\begin{matrix}N=N-C_6H_5\\NH-NH-C_6H_5\end{matrix}$$

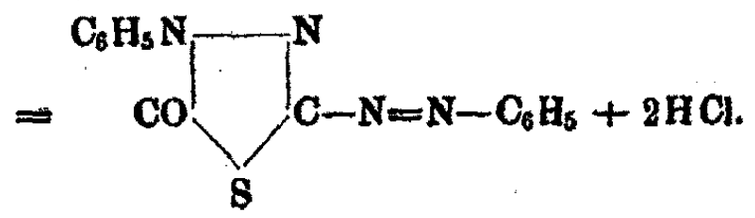
zugeschrieben wird.

Diesen blauen Farbstoff stellten wir nach der von seinem Entdecker angegebenen Methode dar. Zu diesem Zweck wurde das Carbazid eine Viertelstunde lang mit alkoholischer Kalilauge gekocht, dann über Glaswolle abfiltrirt und der Farbstoff im Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Durch mehrfaches Lösen in Alkali und Ausfällen mit Säure, schliesslich durch Lösen in warmem Chloroform und Ausfällen mit Alkohol wurde der Körper gereinigt.

Besitzt dieser Farbstoff in der That die Formel, welche ihm Fischer gegeben hat, so musste aus ihm durch Einwirken von

Phosgen derselbe Körper entstehen, den wir vorhin aus dem Sulfocarbazid erhalten hatten; das Phenylazophenylthiobiazolon:

$$CS<\begin{matrix}N=N-C_6H_5\\NH-NH-C_6H_5\end{matrix} + COCl_2 \quad .$$



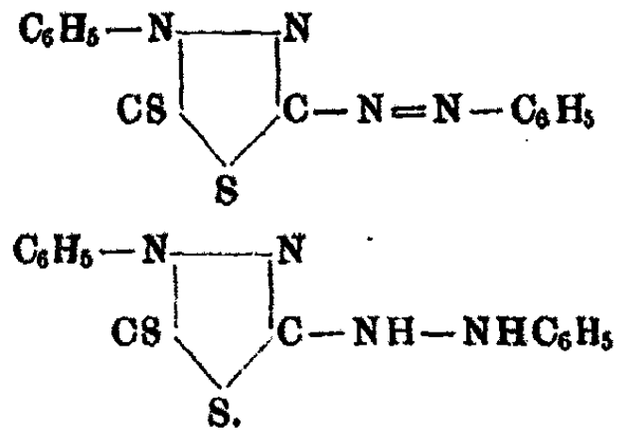
Der Versuch hat dies bestätigt. 5 g des Farbstoffs wurden in möglichst wenig Benzol gelöst und ein Ueberschuss von Phosgen in Toluol hinzugegossen. Sofort machte die tief dunkelblaue Färbung einer rothgelben Platz. Zur Vollendung der Reaction blieb das Gemisch einige Stunden sich selbst überlassen, worauf abfiltrirt und eingedampft wurde.

Aus der Lösung schied sich dann der gelbe Azokörper ab, der durch seinen Schmelzpunkt und seine leichte Reducirbarkeit als Phenylazophenylthiobiazolon erkannt wurde. Eine Elementaranalyse bestätigte das Ergebniss:

	Ber. für $C_{14}H_{10}N_4OS$	Gefunden
C	59.57	59.28 pCt.
H	4.114	4.35 »

Da nun Thiophosgen ebenso leicht auf den Farbstoff einwirkt, so war hiermit eine Möglichkeit geboten, die Dithiokörper darzustellen, die sich auf dem gewöhnlichen Wege aus dem Sulfocarbazid und Thiophosgen so schwer erhältlich gezeigt hatten.

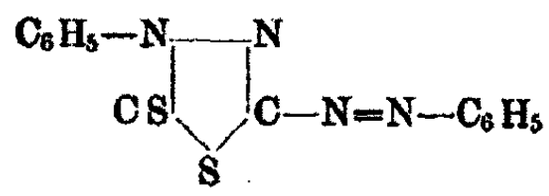
Phenylazo- und Phenylhydrazophenyldithiobiazolon.



Schüttelt man eine Benzollösung des Farbstoffs mit einigen Tropfen Thiophosgen, so beginnt auch hier sofort die Rothfärbung sich bemerklich zu machen. Die Einwirkung ist ausserordentlich heftig und wird zweckmässig durch Abkühlen mit Eiswasser gemildert. Ebenso darf auch das Thiophosgen nur vorsichtig und tropfenweise zugesetzt werden, bis die rothe Farbe beim Umschütteln nicht mehr

verschwindet. Dann wurde der Inhalt in eine Schale gegossen und auf dem Wasserbade verdunstet. Sogleich schiessen in grosser Menge — die Ausbeute ist unter den angegebenen Vorsichtsmaassregeln quantitativ — prachtvoll dunkelrothe Krystallmassen an, die sich durch Umkrystallisiren aus Benzol reinigen lassen. Der Körper schmilzt zwischen 160 und 165° unter theilweiser Zersetzung; er ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, etwas schwerer in Benzol und Ligroïn.

Die Analyse stimmte auf das gesuchte Phenylazophenyldithiobiazolon



I. 0.2145 g Substanz gaben 0.4415 g Kohlensäure und 0.0688 g Wasser.
II. 0.4245 g Substanz gaben 0.6615 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_{14}H_{10}N_4S_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	56.37	56.18	—	pCt.
H	3.35	3.52	—	»
S	21.47	—	21.22	»

Die Eigenschaften eines Farbstoffs zeigt dieser Körper nicht mehr; Reductionsmittel führen ihn in die entsprechende Hydrazoverbindung über.

Verhalten des Phenylazophenyldithiobiazolons bei der Reduction.

Kleine Mengen des zu reducirenden Körpers werden in Alkohol gelöst und einige Tropfen alkoholischen Ammoniaks hinzugefügt. Leitet man hierauf Schwefelwasserstoff ein, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich heller; die Reduction geht hier bedeutend langsamer als bei dem entsprechenden Monothiobiazolon vor sich. Nach einer Stunde ist die Einwirkung beendigt; man dampft ein und beseitigt das Schwefelammonium durch Waschen mit Wasser. Die neue Verbindung, das Phenylhydrazophenyldithiobiazolon, stellt sich in deutlichen Blättchen dar, die etwas braun gefärbt sind. Sie lösen sich schwer in Alkohol, leichter in Aether, Benzol und Ligroïn. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 142°; die Differenz der Schmelzpunkte zwischen dem Azo- und Hydrazokörper ist also für die Mono- und Dithioverbindungen nahezu dieselbe.

Bei der Sicherheit, mit der nach Analogie auf die Constitution dieses Körpers geschlossen werden konnte, wurde nur eine Schwefelbestimmung ausgeführt:

0.355 g Substanz gaben 0.5415 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_4S_2$		Gefunden
S	21.33	20.98 pCt.

Durch Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid zu der alkoholischen Lösung oder beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd wird der Körper wieder glatt in die Azoverbindung zurückverwandelt.

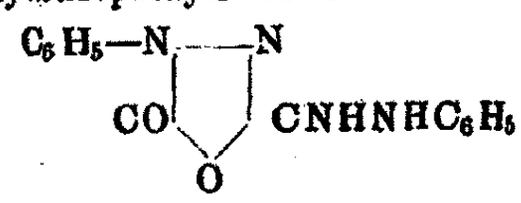
Verhalten von Diphenylcarbazid gegen $COCl_2$ und $CSCl_2$.

Das Ausgangsmaterial wurde nach der von Skinner und Ruhemann[1]) angegebenen Methode dargestellt. 20 g Phenylhydrazin wurden mit der entsprechenden Menge Urethan 5—6 Stunden lang über kleiner Flamme erhitzt, bis die Ammoniakentwicklung nachliess. Die resultirende zähflüssige Masse wurde ausgegossen und mit viel Aether versetzt. Bald darauf erstarrte dann das Ganze zu einem Brei von Krystallen, die den angegebenen Schmelzpunkt 151° und die Farbreactionen mit Ammoniak und Eisenchlorid zeigten.

Phenylhydrazophenylbiazolon.

Phosgen wirkt in der Kälte oder bei blossem Erwärmen nicht auf das Carbazid ein. Auch nach tagelangem Stehen mit Phosgen konnte das Ausgangsmaterial unverändert aufgefunden werden, obwohl sich Einiges verharzt hatte. Wenn man aber den Körper im Einschlussrohr 1—2 Stunden auf 100° erhitzte, so entwichen beim Oeffnen der Röhren reichliche Dämpfe von Salzsäuregas, und es fand sich neben viel harzigen Producten ein weisser krystallinischer Körper vor, der sich aus Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisiren liess und bei 180—181° schmolz.

Er ist in Benzol und Toluol unlöslich, in Aether und Chloroform löslich; die eigenthümlichen Farbreactionen des Ausgangsmaterials zeigt derselbe nicht mehr. Aus der Analyse ging hervor, dass man es mit dem Phenylhydrazophenylbiazolon



zu thun hatte.

I. 0.2245 g gaben 0.514 g Kohlensäure und 0.088 g Wasser.
II. 0.225 g gaben 40.1 ccm Stickstoff bei 19° und 762 mm.

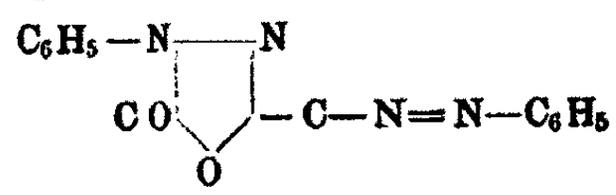
Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	62.68	62.45	—	pCt.
H	4.46	4.37	—	»
N	20.89	—	20.81	»

[1]) Journ. Chem. Soc. 1888, 552

Durch einen Oxydationsversuch, der weiter unten beschrieben ist, wurde bewiesen, dass wirklich auch der Hydrazokörper vorlag. Der Umstand nun, dass gerade dieser erhalten wurde, dass in ihm also die —NH—NH—Gruppe intact geblieben war, verdient besondere Aufmerksamkeit. Trotz der erhöhten Temperatur und des erhöhten Drucks, trotz des grossen Ueberschusses von Phosgen war hier dennoch keine weitere Substitution eingetreten, ein deutlicher Fingerzeig, dass die —NH—NH—Gruppe überhaupt keinen Angriffspunkt für das Chlorkohlenoxyd bildet.

Phenylazophenylbiazolon.

Löst man die vorhergehende Verbindung in Alkohol auf und fügt unter geringem Erwärmen tropfenweise Eisenchloridlösung hinzu, so tritt alsbald eine deutliche Gelbfärbung der Lösung auf. Die Reaction ist nach wenigen Minuten beendet. Die Flüssigkeit hinterlässt nach dem Verdampfen einen Rückstand, der aus überschüssigem Eisenchlorid und der gesuchten, neuen Verbindung besteht. Durch Waschen mit heissem Wasser, in dem das Biazolon so gut wie unlöslich ist, lässt sich das Eisenchlorid rasch entfernen; man nimmt darauf den Rückstand mit wenig heissem Alkohol auf und setzt einige Tropfen kalten Wassers hinzu. Sofort krystallisirt die neue Verbindung in schönen, gelben Krystallblättchen aus. Dieselben werden von kaltem Alkohol wenig, leichter von heissem, sehr leicht von Aether und Chloroform gelöst. Der Körper schmilzt zwischen 198 und 200°. Die Analyse gab gut stimmende Zahlen auf die Verbindung:



0.1985 g gaben 0.459 g Kohlensäure und 0.0683 g Wasser.

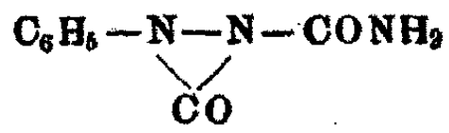
	Ber. für $C_{14}H_{10}N_4O_2$	Gefunden
C	63.15	63.04 pCt.
H	3.75	3.82 »

Verhalten des Phenylhydrazophenylbiazolons gegen starke Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure).

Lässt man auf das Phenylhydrazophenylbiazolon starke Reductionsmittel einwirken, so tritt eine Spaltung ein. Zu einem Gemenge von Zinn und Salzsäure, das am Rückflusskühler erwärmt wurde, liess man eine alkoholische Lösung des Hydrazokörpers allmählich hinzufliessen; das Ganze wurde darauf 3—4 Stunden stark gekocht. Dann wurde der Kolbeninhalt filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft.

Kaltes mit etwas Salzsäure versetztes Wasser nahm einen Theil des Verdampfungerückstandes auf, während eine weisse, krystallinische Masse ungelöst zurückblieb.

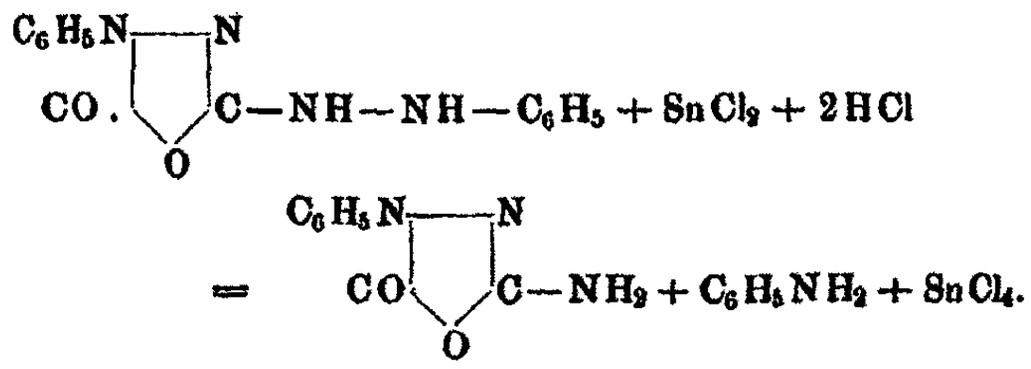
Nachdem aus dieser Lösung die Zinnsalze durch Schwefelwasserstoff ausgefällt waren, liess sich im Filtrat leicht salzsaures Anilin an der Abscheidung des Anilins durch Natronlauge und durch die Chlorkalkreaction nachweisen. Der weisse krystallinische, in Wasser unlösliche Rückstand wurde mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt und zeigte darauf den Schmelzpunkt 166—167° und die Eigenschaften des von Freund und Goldsmith[1]) dargestellten Phenylcarbizincarbonsäureamids, dem die Entdecker die Formel



gegeben haben.

Diese Umsetzung beansprucht deswegen ein besonderes Interesse, weil sie mit Sicherheit einen Schluss zulässt auf die Constitutionsanalogie der in dieser Arbeit geschilderten Verbindungen und der Körper, welche früher von Freund und Goldsmith dargestellt und als Carbizine bezeichnet wurden.

Denn die bei der Reduction sich abspielende Reaction kann nur in folgendem Sinne verlaufen sein:



Es wird also angebracht sein, die oben erwähnte Verbindung als ein Amidophenylbiazolon aufzufassen, und im Anschluss hieran kann man alle Körper dieser Gruppe als Biazolonderivate betrachten (s. Schlusstabelle).

Phenylazophenyl-ψ-thiobiazolon.

Thiophosgen wirkt auf das Carbazid nur schwierig ein. Bei zu niedriger Temperatur tritt gar keine Reaction ein, bei zu erhöhter wird der ganze Körper offenbar zerstört. Am glattesten vollzieht sich die Umsetzung bei einer Temperatur von etwa 45°. Portionen von 8 g wurden möglichst fein zertheilt, mit etwa 20 ccm Benzol übergossen und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf

[1]) Diese Berichte XXI, 2456.

wurde tropfenweise und unter sorgsamem Umschütteln die berechnete Menge Thiophosgen hinzugefügt, wobei jeder einfallende Tropfen sofort eine dunkle Färbung verursachte. Nachdem die ganze Menge hinzugegossen war, blieb das Gemisch noch etwa 2 Stunden in mässiger Wärme stehen. Darauf wurde von den trotz aller Vorsicht entstandenen harzigen Producten abfiltrirt und das Filtrat in der Kälte langsam verdunstet. Es blieb eine teigartige Masse zurück, aus der absoluter Alkohol einen krystallinischen Körper aufnahm.

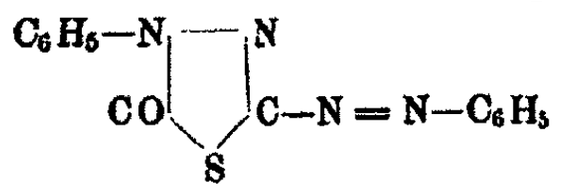
Derselbe liess sich durch Umkrystallisiren aus Eisessig reinigen und stellte dann gelbrothe, büschelförmig geordnete Krystalle dar, die bei 170° unter theilweiser Zersetzung schmolzen.

Sie sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Wasser leicht löslich, schwerer nur in Eisessig und Aceton. Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

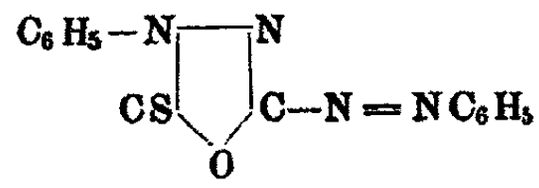
I. 0.1995 g gaben 0.4342 g Kohlensäure und 0.0685 g Wasser.
II. 0.2105 g gaben 35.9 ccm Stickstoff bei 18° und 760 mm.

Ber. für $C_{14}H_{10}N_4SO$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	59.57	59.36	—	pCt.
H	4.11	4.32	—	»
N	19.71	—	19.60	»

Der Körper ist also dem Phenylazophenylthiobiazolon isomer; die Constitution beider Verbindungen stellt sich folgendermaassen dar:



Phenylazophenylthiobiazolon

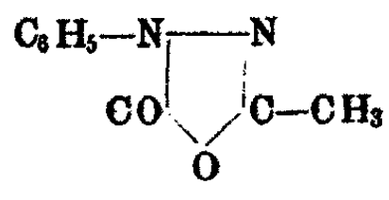


Phenylazophenyl-ψ-thiobiazolon

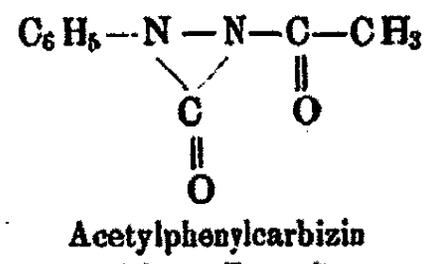
Ein Reductionsversuch unterblieb aus Mangel an Material.

II. *Derivate des »Acetylphenylcarbizins«.*

Vergleicht man die beiden Formen der Constitution, zwischen denen der Entscheid zu treffen ist, bei einem einfachen Vertreter dieser Körperklasse, bei der bisher den Namen des Acetylphenylcarbizins tragenden Verbindung:



Phenylmethylbiazolon
(neue Formel)



Acetylphenylcarbizin
(ältere Formel)

so sieht man einen wesentlichen Unterschied darin, dass in der älteren Formel zwei doppelt an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatome vor-

kommen, während die neuere Formel des Biazolons nur ein solches Atom zeigt, das andere hingegen in den Ring eingeschlossen enthält.

Doppelt an Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatome können verhältnissmässig leicht gegen Chlor ausgetauscht werden, während dies bei Sauerstoffatomen, die an der Ringbildung betheiligt sind, nicht der Fall ist.

Das Verhalten der sogenannten Carbizine gegen Phosphorchlorid musste daher einen Schluss auf die Constitution derselben zulassen. War die alte Auffassung die richtige, so stand zu erwarten, dass beide Sauerstoffatome substituirt werden würden; es musste dann ein Körper mit vier Chloratomen entstehen.

Erstreckte sich aber die Substitution nur auf ein Sauerstoffatom und liess sich ausserdem nachweisen, dass dies das Sauerstoffatom der »Kohlenoxyd«-Gruppe ist, so war für die Auffassung der Körper als Biazole eine neue Stütze gewonnen. Zur Anstellung dieser Versuche wurde das durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete »Acetylphenylcarbizin« gewählt.

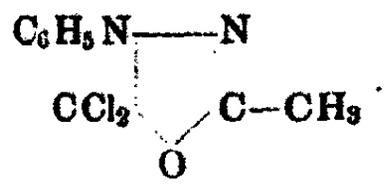
Phenylmethyldichlorbiazolin.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials erfolgte nach den Angaben von Freund und Goldsmith. Acetylphenylhydrazin, aus Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid gewonnen, wurde in Mengen von 15—20 g in Selterflaschen mit überschüssiger Phosgenlösung eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Der Inhalt wurde filtrirt und die Lösung verdunstet, worauf sich der Körper in reichlicher Ausbeute abschied.

Die so gewonnene Verbindung vom Schmp. 93—94° wurde mit Phosphorpentachlorid in den verschiedensten Mengenverhältnissen zusammengebracht. Zunächst ging man von der Annahme aus, es würden zwei Sauerstoffatome gegen vier Chloratome in Reaction treten und wandte eine dementsprechende Menge Phosphorpentachlorid an. Diese Versuche wurden stets im Schiessrohr bei einer Temperatur von 150° unternommen. Stets aber fand sich beim Oeffnen der Röhren noch unzersetztes Phosphorpentachlorid vor; es war unmöglich, aus dem allerdings schwer zu behandelnden Rückstande einen charakterisirten Körper zu gewinnen.

Ganz anders gestaltet sich der Versuch, wenn man nur ein Molekül des Phosphorpentachlorids anwendet. 2—3 g der zu chlorirenden ganz trockenen Substanz wurden in ein weites Einschlussrohr gebracht, darüber eine genau äquivalente Menge Phosphorpentachlorid geschüttet und einige Tropfen Phosphoroxychlorid hinzugefügt, um eine bessere Mischung zu ermöglichen. Die Röhren wurden möglichst rasch geschlossen und alsdann auf etwa 150°, nie aber höher erhitzt. Die Einwirkung wurde so lange fortgesetzt, bis der ganze Röhreninhalt

flüssig geworden war, was meist nach 6—8 Stunden eintrat. Die Röhren wurden geöffnet — Druck war nur wenig zu spüren —, die tiefdunkle Flüssigkeit rasch in einen trockenen Kolben gebracht und der Destillation unter vermindertem Luftdruck unterworfen. Bei 200 mm Druck und etwa 60° ging das gesammte Phosphoroxychlorid über. Der Kolbeninhalt erstarrte sogleich zu einer dunklen, sammtglänzenden Masse. Dieselbe wurde fein zerrieben und mit ganz absolutem Alkohol ausgezogen; durch häufiges Umkrystallisiren des Rückstandes aus wasserfreiem Aether liessen sich hieraus kleine weisse Nadeln, die sternförmig um einander gruppirt waren, erhalten. Dieselben hatten den Schmelzpunkt 120—122°, sie sind in Aether etwas schwer löslich, leicht dagegen in Benzol, Chloroform und Ligroïn. Der Körper gab eine deutliche Chlorreaction. Die Analyse zeigte, dass nur zwei Chloratome eingetreten seien; dass das Ketosauerstoffatom substituirt worden, geht unzweifelhaft aus den weiter unten beschriebenen Versuchen hervor. Es ist hiermit ein neuer Beweis für die Hinfälligkeit der früher angenommenen Formeln erbracht. Das »Phenylacetylcarbizin« ist daher in der Folge als »Phenylmethylbiazolon« zu bezeichnen, und dem neuen Körper kommt bei Zugrundelegung dieser Auffassung die Formel



und der Name Phenylmethyldichlorbiazolin zu. Die Chlorbestimmung wurde nach Carius ausgeführt:

I. 0.184 g gaben 0.310 g Kohlensäure, 0.0577 g Wasser.
II. 0.3555 g gaben 0.140 g Chlorsilber.
III. 0.3125 g gaben 0.1235 g Chlorsilber.

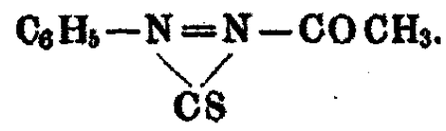
Ber. für $C_9H_8N_2OCl_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	46.75	46.52	—	—	pCt.
H	3.46	3.49	—	—	»
Cl	30.73	—	29.64	29.54	»

Die bei diesem Process erhaltene Ausbeute kann nicht sehr befriedigend genannt werden; sie beträgt im günstigsten Falle 10 pCt. der berechneten Menge, so dass man von 2.5 g 0.3 des Chlorids erhält. Wie zu erwarten stand, geht der Körper mit Wasser unter Salzsäureabspaltung in das ursprüngliche Biazolon über; dies geschieht in der Kälte nur sehr langsam, rascher beim Erwärmen und am schnellsten beim Kochen mit verdünnter Säure.

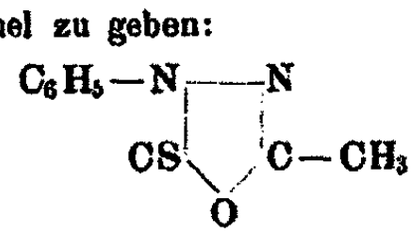
Auch sonst sind die beiden Chloratome äusserst beweglich; sie lassen sich gegen Schwefel, gegen die Imidgruppe und gegen Wasserstoff austauschen.

Verhalten des Dichlorbiazolins gegen Schwefelwasserstoff.

Bei der Einführung von Schwefel in das Phenylmethyldichlorbiazolin wurde ungefähr das Verfahren beobachtet, welches Gabriel zur Darstellung des Thiobenzamids angewendet hat. In eine mit etwas Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des Chlorids wurde 5—6 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Flüssigkeit deutlich danach roch. Darauf wurde das Ganze in einer verschlossenen Selterflasche auf 100° erhitzt. Nach etwa 1½ Stunden liess man erkalten und den Inhalt auf dem Wasserbade verdunsten. Alsbald schied sich etwas Chlorammonium ab, das durch kaltes Wasser entfernt wurde. Als der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt wurde, liessen sich prachtvolle Säulen vom Schmelzpunkt 72° erhalten. Hieraus und aus den übrigen Eigenschaften des Körpers, der deutlich auf Schwefel reagirte, ging evident hervor, dass sich dieselbe Verbindung gebildet hatte, welche Freund und Goldsmith durch Einwirkung von Thiophosgen auf Acetylphenylhydrazin gewonnen und der damals die Constitution gegeben worden war:



Nach der jetzt zur Geltung kommenden Auffassung hat man also dem Körper die Formel zu geben:



und ihn als Phenylmethyl-ψ-thiobiazolon zu bezeichnen.

Nachdem aus dem vorigen Versuch, der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylmethylbiazolon, hervorgegangen war, dass nur ein Sauerstoffatom gegen Chlor ausgetauscht wird, folgt aus diesem Versuch auch, welches Atom ersetzt worden ist, nämlich der aus dem Phosgen stammende Sauerstoff. Da nun der sonst verhältnissmässig bewegliche Sauerstoff der Acetylgruppe nicht mehr in Reaction zu bringen ist, so darf man den Schluss ziehen, dass er nicht mehr Acetylsauerstoff ist, sondern dass ihn die Stellung in einem Ringe seiner Beweglichkeit beraubt hat.

Versuche mit Schwefelphosphor.

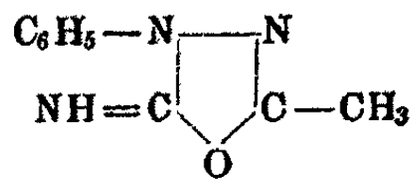
Es waren auch Versuche angestellt worden, das Phenylmethyl-ψ-thiobiazolon direct aus dem Phenylmethylbiazolon durch Erwärmen mit Phosphorpentasulfid zu erhalten. Sie blieben ergebnisslos. Erwärmte man vorsichtig auf dem Wasserbade, so trat keine Einwirkung ein; auch nach sehr langem Stehenlassen wurde unverändertes Ausgangsmaterial nachgewiesen. Bei stärkerem Erhitzen aber destillirte

sehr bald ein gelbes Oel über, das durch den Geruch als Phenylsenföl erkannt wurde. Dasselbe wurde dadurch identificirt, dass es sich mit Anilin in Phenylsulfoharnstoff überführen liess (Schmelzpunkt 154°).

Einwirkung von Ammoniak auf Phenylmethyldichlorbiazolin.

Ebenso leicht gelang die Einführung der Imidgruppe in das Phenylmethyldichlorbiazolin. 2 g des Körpers wurden mit ganz wasserfreiem alkoholischen Ammoniak 3—4 Stunden lang im Einschlussrohr auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt, eine durch abgeschiedenen Salmiak getrübte Flüssigkeit, wurde verdunstet und die organische Substanz mittelst Aether extrahirt.

Beim Verdunsten des Aethers blieb ein Oel zurück, das nach etwa 12 stündigem Stehen im evacuirten Exsiccator zu einer Krystallmasse erstarrt war. Durch absoluten Alkohol wurde der Körper gereinigt und stellte dann kleine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 112° dar. Die Verbindung ist in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroïn leicht löslich; sie ist gegen Wasser überaus empfindlich, indem sie sich leicht in das sauerstoffhaltige Biazolon zurückverwandelt. Die Substanz ist als ein Phenylmethylimidobiazol zu bezeichnen und erhält demnach die Formel:



I. 0.2205 g gaben 0.4965 g Kohlensäure und 0.1055 g Wasser.
II. 0.1885 g gaben 38.4 ccm Stickstoff bei 19° C. und 761 mm.

	Ber. für $C_9H_9N_3O$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	61.71	61.45	—	pCt.
H	5.14	5.32	—	»
N	24.0	—	23.31	»

Versuche, durch Einwirkung von Ammoniak Imid für Sauerstoff in das Molekül des Phenylmethylbiazolons einzuführen, hatten keinen Erfolg. Es wurde mit alkoholischem Ammoniak und auch mit Chlorzinkammoniak bis auf 24 Stunden im Einschlussrohr erhitzt, ohne dass auch nur der Beginn einer Reaction zu constatiren gewesen wäre.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Phenylmethyldichlorbiazolin; Phenylmethylbiazolin.

Schliesslich ist es auch möglich, das Sauerstoffatom des Phenylmethylbiazolons durch zwei Wasserstoffatome zu ersetzen. 2 g des Phenylmethyldichlorbiazolins wurden in absolutem Alkohol gelöst und

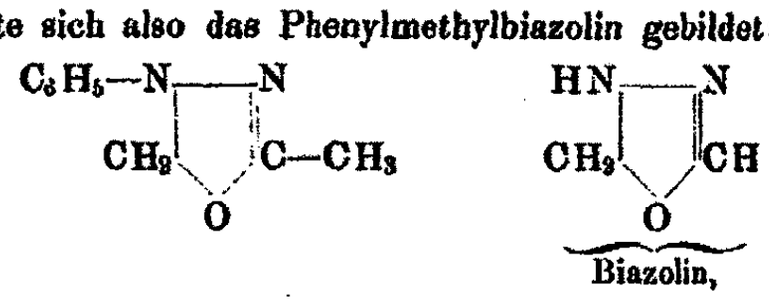
vorsichtig in kleinen Mengen zu einem bereits erwärmten Gemisch von ganz concentrirter Salzsäure und Zinn hinzugefügt. Nach einer halben Stunde wurde die Reaction unterbrochen, der Kolbeninhalt wurde filtrirt, das in Lösung befindliche Zinnsalz durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand schien zunächst nur aus zurückgebildetem Biazolon zu bestehen; behandelte man ihn aber mit kaltem verdünntem Alkohol, in dem das Biazolon sehr schwer löslich ist, so ging eine Substanz in Lösung, die sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel in deutlichen, schwach gelblich gefärbten Blättchen darstellte. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 140° und hatten nach der Kohlenwasserstoffbestimmung die Formel

$$C_9H_{10}N_2O.$$

0.1985 g Substanz gaben 0.4862 g Kohlensäure und 0.1148 g Wasser.

	Ber. für $C_9H_{10}N_2O$	Gefunden
C	66.66	66.82 pCt.
H	6.17	6.43 »

Es hatte sich also das Phenylmethylbiazolin gebildet:



das von den bis jetzt dargestellten Verbindungen dem eigentlichen Biazol am nächsten steht. Die Ausbeute war jedoch leider so gering, dass eine Untersuchung der weiteren Eigenschaften dieses interessanten Körpers nicht stattfinden konnte. Es scheint jedoch, dass derselbe gegen Alkalien beständig ist. Der Hauptfehler der Darstellung liegt in der Gegenwart von Wasser, wodurch stets ein grosser Theil des Bichlorids in die Oxyverbindung verwandelt wird.

Man kann diesem Uebelstande abhelfen, wenn man mit starker, alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub oder mit siedendem Alkohol und Natrium reducirt. Wir haben uns an kleinen Proben überzeugt, dass beide Wege zum Ziel führen und wahrscheinlich mit besserer Ausbeute. Den Versuch im Grossen zu wiederholen, verbot für jetzt der Mangel an dem nicht ganz leicht zu gewinnenden Ausgangsmaterial.

III.

Die neue Auffassung der Klasse von Körpern, welche durch Einwirkung von Phosgen auf Säurederivate oder Harnstoffe der Hydrazine entstehen, geht von der Idee aus, dass das Sauerstoff- resp. Schwefelatom sich an einer Ringbildung betheiligt. Diese Vorstellung ist nur dann möglich, wenn man annimmt, dass im Augenblicke des

Einwirkens von Phosgen eins der Hydrazinimidwasserstoffatome und zwar natürlich das nächststehende an das Sauerstoff- oder Schwefelatom herantritt. Ist dem in der That so, so dürfen Körper, welche zwar die —NH—NH—Gruppe, aber keinen Sauerstoff oder Schwefel enthalten, mit Phosgen entweder gar nicht, oder doch nicht in derselben Weise reagiren, wie dies bei den Hydraziden und Carbaziden beobachtet worden ist. Die in Folgendem mitgetheilten Resultate sind eine Vervollständigung der Versuche, welche zuerst angestellt wurden, um auf die Phenylhydrazophenylbiazolone noch ein zweites Molekül Phosgen wirken zu lassen. Zur Untersuchung kamen Parahydrazotoluol, Paradichlorhydrazobenzol und die von Fries dargestellten Phenylhydrazinderivate des Cyanurchlorids.

Die Anwendung von Hydrazobenzol war von vornherein ausgeschlossen, weil es sich unter dem Einfluss von Phosgen sofort in Benzidin umlagert.

p-Dichlorhydrazobenzol.

Die Darstellung dieses Körpers lehnt sich an eine nicht publicirte Arbeit von A. Rosenheim an. Das Verfahren von Calm und Heumann[1]) zeigte sich nämlich einer Modification bedürftig. Digerirte man Chlornitrobenzol (Schmelzpunkt 85°) mit Zinkstaub und wässriger Natronlauge, so wurde das Ausgangsmaterial wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser nur theilweise und auch dann nur in den entsprechenden Azoxykörper (Schmelzpunkt 155°) verwandelt. Die Masse ballte sich zu festen Klumpen zusammen, in denen sich der Körper unverändert erhielt. Löst man jedoch den Nitrokörper in Alkohol und wendet alkoholische Kalilauge an, so ist die Ausbeute nahezu quantitativ. Käufliches *p*-Dichlorazobenzol wurde mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler digerirt und ganz allmählich im Verlauf von 1—2 Stunden ein Ueberschuss von Zinkstaub eingetragen. Alsdann wurde die Digestion ca. 36 Stunden fortgesetzt, bis die anfänglich tiefrothe Lösung wieder heller wurde. Das Reactionsproduct wurde in wässriges Schwefelammonium eingetragen; dann wurde filtrirt und der auf dem Filter bleibende Niederschlag mit schwefelammoniumhaltigem Alkohol behandelt. Als zu der alkoholischen Lösung vorsichtig Wasser gefügt wurde, schied sich der Hydrazokörper in schönen Blättern ab und konnte leicht durch Umkrystallisiren aus schwefelammoniumhaltigem Alkohol gereinigt werden.

Einwirkung von $COCl_2$ auf *p*-Dichlorhydrazobenzol.

Die Einwirkung von Phosgen auf diese Körper wurde stets unter vier verschiedenen Bedingungen versucht; zunächst unter Abkühlung durch

[1]) Diese Berichte XIII, 1181.

ein Kältegemisch, dann bei gewöhnlicher Temperatur, indem die Zeit der Einwirkung bald abgekürzt, bald auf Tage verlängert wurde, drittens unter vorsichtigem Erwärmen an einem durch eine Quecksilbersäule abgesperrten Rückflusskühler; die Temperatur schwankte in diesem Fall zwischen 40 und 50°. Endlich wurden die beiden Substanzen im Schiessrohr eingeschlossen und 1—2 Stunden auf 100° erhitzt. Es wurde auch Phosgenlösung verschiedenster Concentration benutzt und das Hinzufügen bald plötzlich, bald tropfenweise vorgenommen.

Je nach der Einwirkungsart des Phosgens trat entweder überhaupt keine Reaction ein, oder der Körper wurde gänzlich zerstört. Löste man kleine Mengen des *p*-Dichlorhydrazobenzols in Toluol auf und fügte einige Tropfen Phosgen unter guter Abkühlung des Gefässes hinzu, so färbte sich die Flüssigkeit sofort dunkler. Ein Theil der Substanz verharzte auch und lieferte nachher ein Oel, aus dem sich kein einheitlicher Körper gewinnen liess. Die klare Flüssigkeit wurde abgegossen und hinterliess beim Verdunsten ausschliesslich *p*-Dichlorazobenzol, das durch seinen Schmelzpunkt (183.5) als solches erkannt wurde. Um den störenden Einfluss der Luft zu vermeiden, wurde auch ein Versuch in einer Atmosphäre von Kohlensäure unternommen; das Resultat war, dass sich trotz der mehrstündigen Gegenwart von Phosgen im Kolben noch Dichlorhydrazobenzol vorfand. Auch bei den im Schiessrohr angestellten Versuchen war eine Verbindung nicht zu erzielen; der grösste Theil des Hydrazobenzols wurde gänzlich zerstört; man gewann mit heissem Alkohol allerdings etwas krystallinische Substanz, die neben den gelben Nadeln des Dichlorazobenzols noch eine sehr geringe Menge eines weissen Körpers enthielt. Derselbe war in Alkohol leichter löslich, als das Chlorazobenzol und konnte auf diese Weise getrennt werden. Er vereinigte sich aber mit Salzsäure leicht zu einem Salz, aus dem er durch Natronlauge wieder abgeschieden wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 68.5°; es war also beim Erhitzen mit Phosgen wahrscheinlich etwas *p*-Chloranilin (Schmp. 70) entstanden.

Parahydrazotoluol.

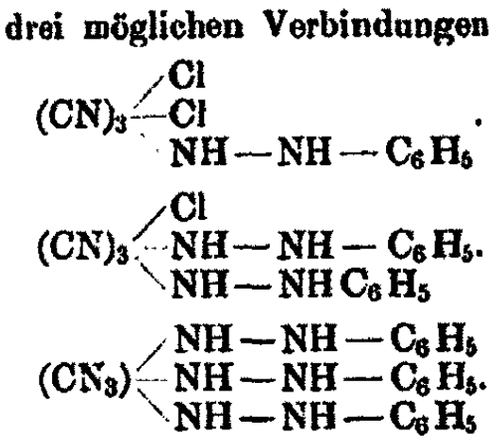
Diese Verbindung wurde auf folgende Weise erhalten. Eine alkoholische Lösung von Paranitrotoluol wurde mit einem starken Ueberschuss von Natriumamalgam auf dem Wasserbade digerirt. Durch einen raschen Strom von Kohlensäure wurde der Sauerstoff der Luft entfernt. Das weitere Verfahren war analog der Herstellung des vorigen Körpers; das Hydrazotoluol wurde hierbei in völliger Reinheit, aber in schlechterer Ausbeute erhalten.

$COCl_2$ und Hydrazotoluol.

Fügte man zu der Lösung dieses Körpers in Benzol einige Tropfen Phosgenlösung, so trat sofort ein Farbenumschlag und eine deutlich fühlbare Erwärmung ein. Die Versuche wurden mehrfach wiederholt und die Zeit der Einwirkung bisweilen auf wenige Minuten verkürzt. Trotzdem auch unter starker Abkühlung gearbeitet wurde, blieb doch immer beim Verdunsten der Benzollösung ein schmieriges Oel zurück, aus dem sich mit den verschiedensten Lösungsmitteln stets nur die orangegelben Krystalle von Azotoluol (Schmp. 143) gewinnen liessen. Phosgen hatte also auch hier nicht substituirend einwirken können.

Die Fries'schen Körper und $COCl_2$.

Gegen die bisherigen Versuchsreihen lässt sich einwenden, dass die äusserst leichte Oxydirbarkeit aller Substanzen einen sicheren Schluss darauf nicht zulasse, ob in der —NH—NH—Gruppe ein Angriffspunkt für Chlorkohlenoxyd läge oder nicht. Es wurden daher auch die schönen und beständigen Verbindungen herangezogen, welche H. H. Fries[1]) aus Cyanurchlorid und Phenylhydrazin erhalten hat. Die Herstellung des Cyanurchlorids geschah nach der dort angegebenen verbesserten Methode von Claesson. Durch Vereinigung der Lösung mit Phenylhydrazin unter den verschiedenen Reactionsbedingungen wurden darauf die drei möglichen Verbindungen erhalten:



In diesen Verbindungen nun, vor Allem in der letzten, dem tertiären Anilylmelamin, musste sich für das Phosgen eine grosse Fülle von Möglichkeiten der Substitution bieten, wenn dasselbe überhaupt befähigt war, durch seine Carbonylgruppe die Bindung zwischen zwei benachbarten Stickstoffatomen herzustellen.

Unter den verschiedensten Reactionsbedingungen wurde das Phosgen mit jedem der drei Körper zusammengebracht, aber immer vergeblich. Eine Schwierigkeit besteht allerdings darin, dass es nicht möglich ist, die Endproducte durch den Schmelzpunkt zu identificiren, denn die Körper schmelzen nicht bei bestimmter Temperatur. Indessen war bei der Einwirkung des Phosgens auf die beiden ersten Verbindungen

[1]) Diese Berichte XIX, 2055.

klar, dass keine Reaction stattgefunden hatte. So wenig Phosgen und einen so grossen Ueberschuss des Körpers man auch anwandte, es war doch noch beim Oeffnen des Gefässes deutlich die Anwesenheit von Phosgen zu constatiren. Eine Abspaltung von Salzsäure, die auf eine Reaction gedeutet hätte, war niemals wahrzunehmen. Bei dem Anilylmelamin schien zuerst eine Einwirkung stattgefunden zu haben. In der Kälte sowohl wie bei vorsichtigem Erhitzen trat eine Erwärmung und Dunkelfärbung der Lösung auf. Die Reactionsproducte wurden von harzigen Bestandtheilen befreit, sorgfältig gereinigt und durchanalysirt. Die erhaltenen Zahlen bewiesen die Abwesenheit von Sauerstoff; Phosgen hatte also auch hier nicht gewirkt.

Erhitzte man aber das Melamin mit Phosgen im Rohr auf 100°, so trat eine vollständige Zerstörung der Substanz ein.

Schluss.

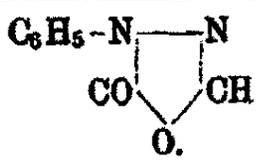
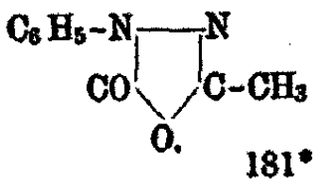
Aus drei Momenten ergiebt es sich, dass die von Freund und Goldsmith gewonnenen und als Carbizine (resp. Sulfocarbizine) bezeichneten Verbindungen einen aus zwei Kohlenstoff-, zwei Stickstoff- und einem Sauerstoffatom (resp. Schwefelatom) gebildeten Ring enthalten:

1. Auf Diphenylcarbazide wirkt, wie es mit der neuen Auffassung im Einklang steht, nur ein Molekül Phosgen ein. Die alte Auffassung des Reactionsverlaufs liess erwarten, dass zwei Carbonylgruppen in das Molekül eintreten würden.

2. Das Verhalten des Acetylkörpers gegen Phosphorpentachlorid beweist, dass in demselben nur ein bewegliches Sauerstoffatom vorhanden ist. Die ältere Auffassung musste deren zwei annehmen.

3. Es verhalten sich Körper gegen Phosgen neutral, in denen keine Ringbildung möglich ist, die aber nach der früheren Annahme reagiren müssten.

Auch die bereits früher dargestellten Verbindungen dürfen wir mit Bezugnahme auf die bewiesene Analogie im Lichte der neuen Auffassung betrachten und in die Klasse der Biazolderivate einreihen. Die folgende Tabelle wird die Uebersicht erleichtern:

Alter Name	Alte Formel	Neuer Name	Neue Formel
Formylphenylcarbizin	$C_6H_5-N-N-CHO$ $\vee$ CO	Phenylbiazolon	
Acetylphenylcarbizin	$C_6H_5-N-N-COCH_3$ $\vee$ CO	Phenylmethylbiazolon	

Alter Name	Alte Formel	Neuer Name	Neue Formel
Propionyl-phenyl-carbizin	$C_6H_5-N-NCOC_2H_5$ $\vee$ CO	Phenyl-äthyl-biazolon	C_6H_5-N — N CO — $C-C_2H_5$ $O.$
Benzoyl-phenyl-carbizin	$C_6H_5-N-N-COC_6H_5$ $\vee$ CO	Diphenyl-biazolon	C_6H_5-N — N CO — $C-C_6H_5$ $O.$
Oxalyl-diphenyl-dicarbizin	$C_6H_5-N-N-CO-CO-N-N-C_6H_5$ $\vee$ $\vee$ CO CO	Diphenyl-dibiazolon	C_6H_5-N — N N — $N-C_6H_5$ CO — $C-C$ — CO O $O.$
Phenyl-carbizin-carbon-säureamid	$C_6H_5-N-N-CONH_2$ $\vee$ CO	Phenyl-amido-biazolon	C_6H_5-N — N CO — $C-NH_2$ $O.$
Phenyl-carbizin-carbon-amid	$C_6H_5-N-N-CONHC_6H_5$ $\vee$ CO	Phenyl-anilido-biazolon	C_6H_5-N — N CO — $C-NHC_6H_5$ $O.$
Phenyl-carbizin-thio-carbon-säureamid	$C_6H_5-N-N-CSNH_2$ $\vee$ CO	Phenyl-amido-thio-biazolon	C_6H_5-N — N CO — $C-NH_2$ $S.$
Phenyl-carbizin-thio-carbon-anilid	$C_6H_5-N-N-CS-NHC_6H_5$ $\vee$ CO	Phenyl-anili-dothiobia-zolon	C_6H_5-N — N CO — $C-NH-C_6H_5$ $S.$
Acetyl-phenyl-sulfo-carbizin	$C_6H_5-N-N-COCH_3$ $\vee$ CS	Phenyl-methyl-ψ-thio-biazolon	C_6H_5-N — N CS — $C-C_6H_5$ $O.$
Benzoyl-sulfocar-bizin	$C_6H_5-N-N-COC_6H_5$ $\vee$ CS	Diphenyl-ψ-thio-biazolon	C_6H_5-N — N CS — $C-C_6H_5$ $O.$

460. Martin Freund und Paul Immerwahr: Ueber die Reduction einiger Nitrile.

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakol. Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 15. August.)

A. Reduction von Diphenylacetonitril.

Von den drei möglichen Diphenyläthylaminen ist bisher das symmetrische oder Benzylbenzylamin von R. Leuckart und H. Janssen[1]) dargestellt worden; dieselben erhielten es durch Einwirkung von Ammoniumformiat auf Desoxybenzoïn. Als Ausgangsmaterial für vorliegende Arbeit sollte das Diphenylacetonitril dienen. Dasselbe wurde theils aus Diphenylbrommethan[2]), theils aus der Diphenylessigsäure[3]) gewonnen. Letztere Methode gelang es nun ohne Verringerung der Ausbeute um ein Bedeutendes abzukürzen. Anstatt die Säure in ihr Ammoniumsalz zu verwandeln, dieses durch Erhitzen im Einschlussrohr in das Amid überzuführen und aus letzterem durch Destillation mit Phosphorpentoxyd das Nitril herzustellen, wurde die Säure mit Rhodanblei[4]) so lange auf etwa 190° erhitzt, bis nur noch Spuren von Schwefelwasserstoff entwichen.

Die Reaction erfolgt hierbei nach folgender Gleichung:

$$2(C_6H_5)_2CHCO_2H + Pb(CNS)_2 = 2(C_6H_5)_2CHCN + PbS + H_2S + 2CO_2.$$

Das so erhaltene Gemenge von Schwefelblei und Nitril wird mit Aether ausgezogen, und dieser Extract mit verdünnter Sodalösung zur Entfernung unveränderter Säure geschüttelt. Das nach Abdunsten des Aethers gewonnene und aus Alkohol umkrystallisirte Nitril zeigte den Schmelzpunkt 72—73°. An Ausbeute wurde von 10 g Säure etwa 3—3½ g Nitril erhalten.

Zur Reduction wurden 10 g des Nitrils in etwa der achtfachen Menge absoluten Alkohols gelöst, und diese Lösung auf Natrium gegossen, welches sich in einem Kolben befand. Vom Natrium wurde circa das Zweiundeinhalbfache der berechneten Menge angewandt. Die Reaction verläuft nach zwei Richtungen. Es wird erstens die Cyangruppe abgespalten und durch ein Wasserstoffatom ersetzt, wobei ein Kohlenwasserstoff gebildet wird; bei einem anderen Theile des Nitrils addirt die Cyangruppe vier Atome Wasserstoff unter Bildung eines Amins. Wenn die letzten Spuren von Natrium verschwunden

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1409.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 233, 349. Bl. 33, 590.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 250, 143.
[4]) Diese Berichte XVII, 1767 und XVI, 2291; XV, 978.

sind, wird mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit Salzsäure neutralisirt und der Kohlenwasserstoff am besten durch Ausschütteln mit Aether entfernt. Das aus diesem Auszuge gewonnene Oel konnte unschwer mit dem Diphenylmethan identificirt werden. Die Bildung des letzteren erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>CH-CN + 2H = HCN + \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>CH_2.$$

Die vom Kohlenwasserstoff befreite Lösung der salzsauren Base wird auf dem Wasserbade vorsichtig verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

Chlorhydrat des asym. β-Diphenyläthylamins,

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>CH-CH_2NH_2HCl.$$

Dasselbe krystallisirte aus alkoholischer Lösung in weissen, wohl ausgebildeten Nadeln. Beim nochmaligen Lösen in verdünntem Alkohol wurde es in grossen rhombischen Krystallplatten erhalten. Es scheint also dimorph zu sein. Der Schmelzpunkt der Krystalle beider Formen liegt bei 255°. Das Salz ist ziemlich beständig und wird durch einen Ueberschuss an Säure beim Eindampfen nicht zersetzt. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1654 g Substanz gaben 0.1056 g Wasser und 0.4359 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{16}NCl$
H	7.09	6.85 pCt.
C	71.87	71.04 »

Das Platindoppelsalz ist ein hellgelbes krystallinisches Pulver. Eine Platinbestimmung zeigte folgende Werthe:

Substanz 0.251 g. Glührückstand 0.0605 g.

Gefunden	Berechnet
24.10	24.18 pCt.

Die freie Base wurde aus einer kleinen Probe des Chlorhydrats mittelst concentrirter Kalilauge als farbloses Oel abgeschieden. Doch war die Menge zur Analyse oder Siedepunktsbestimmung viel zu gering.

Wegen der Schwierigkeit der Darstellung des Ausgangsmaterials wurde von weiterer Bearbeitung dieses Gegenstandes Abstand genommen.

B. Reduction des Condensationsproductes von Benzylcyanid und Furfurol.

Das zur Reduction dienende Condensationsproduct von Benzylcyanid und Furfurol wurde nach den Angaben[1]) von Howard

[1]) Ann. Chem. Pharm. 250, 157.

V. Frost hergestellt. Bringt man berechnete Mengen von Furfurol und Benzylcyanid unter geringer Kühlung mit einer kleinen Menge Natriumalkoholat zusammen, so tritt sofort lebhafte Reaction ein und die Körper vereinigen sich nach folgender Gleichung:

$$C_4H_3OCHO + H_2C{<}^{C_6H_5}_{CN} = C_4H_3OCH{=}C{<}^{C_6H_5}_{CN} + H_2O.$$

Das ölige Reactionsproduct erstarrt nach einiger Zeit zu einem gelben, harten Krystallkuchen. Aus alkoholischer Lösung wurde dasselbe in langen, büschelförmig gruppirten Nadeln gewonnen, welche den von Frost angegebenen Schmelzpunkt 42—43° zeigten.

Zur weiteren Verarbeitung wurde das Nitril in etwa der 10fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und auf das in dünne Scheiben geschnittene Natrium gegossen. Von letzterem wird etwa das $2^1/_2$fache der berechneten Menge angewandt. Nach den allgemeinen, für Körper mit Doppelbindung geltenden Regeln stand es zu erwarten, dass das verarbeitete Nitril bei der Reduction durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff zuerst die entsprechende gesättigte Verbindung geben würde. Letztere konnte alsdann entweder glatt in das Amin:

$$C_4H_3OCH_2-CH{<}^{C_6H_5}_{CH_2}{>}NH_2$$

übergehen, oder aber es konnte neben diesem noch ein stickstofffreier Körper

$$C_4H_3OCH_2-CH_2C_6H_5$$

auftreten. In der That ist nun die Bildung beider Verbindungen beobachtet worden.

Nach Beendigung der Reduction wurde mit Wasserdampf übergetrieben und das Destillat mit Salzsäure neutralisirt. Hierbei bleibt eine grosse Menge eines Oels, in welchem der weiter unten näher beschriebene Körper vorliegt, ungelöst. Nach Entfernung desselben durch Ausäthern wurde die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade abgedampft. Hierbei aber trat Zersetzung ein und man erhielt nur harzige Producte. Es musste also ein anderer Weg zur Gewinnung des Amins eingeschlagen werden. Wir haben bei den verschiedenen zu diesem Zweck angestellten Versuchen folgende Methode als am besten verwendbar gefunden.

Aus der bei der Reduction gewonnenen Reactionsmasse wird durch Erhitzen und gleichzeitiges Einleiten von Wasserdampf der grösste Theil des Alkohols entfernt. Mit ihm geht zwar eine ziemlich erhebliche Menge des stickstofffreien Körpers, aber fast kein Amin über. Sobald die übergehende Flüssigkeit trübe erscheint, wird die Destillation unterbrochen. Wird nun der Rückstand nach dem Erkalten 3—4 Mal mit Aether ausgeschüttelt, so geht sowohl der

stickstofffreie Körper wie die Base in den Aether. Aus diesem wird ersterer nach Entfernung des Amins durch Schütteln mit Salzsäure als dunkelgefärbtes Oel gewonnen. Zur Abscheidung der Base aus der salzsauren Lösung wurde mit Natronlauge übersättigt, und das freie Amin mit Aether extrahirt. Aus diesem Auszuge gewinnt man, nachdem derselbe über festem Aetznatron getrocknet worden, die Base als eine dunkelbraune, schwer bewegliche Flüssigkeit. Sowohl der stickstofffreie Körper wie das Amin werden zur Reinigung der Destillation unterworfen.

Benzylfurfuryl, $C_4H_3OCH_2-CH_2C_6H_5$.

Der bei der Reduction gewonnene nichtbasische Körper bildet nach mehrmaliger Destillation ein farbloses Oel von angenehm aromatischem Geruch, ähnlich dem des Diphenylmethans. Selbst in einer Kältemischung bleibt die neue Verbindung flüssig. Der Siedepunkt liegt bei 241°[1]). Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Die Ausbeute beträgt etwa 30—40 pCt. vom Gewicht des angewandten Nitrils. Wie schon früher angeführt, war zu erwarten, dass der neue Körper die Zusammensetzung

$$C_4H_3OCH_2-CH_2C_6H_5$$

besitze. Die Analyse bestätigte die Vermuthung:

I. 0.2192 g Substanz gaben 0.1497 g Wasser, 0.6682 g Kohlensäure.

II. 0.2262 g Substanz gaben 0.1472 g Wasser, 0.6926 g Kohlensäure.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{12}H_{12}O$
H	7.57	7.23	6.97 pCt.
C	83.18	83.51	83.72 »

Die neue Verbindung erinnert in ihrer Zusammensetzung an das Dibenzyl $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ und ist, wenn man die Gruppe »$C_4H_3O-CH_2$« mit dem Namen »Furfuryl« belegt als »Benzylfurfuryl«

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-C_4H_3O$$

zu bezeichnen.

Das Dibenzyl ist die Stammsubstanz einer Reihe von Verbindungen, welche, vom Benzaldehyd ausgehend, mit Leichtigkeit hergestellt werden können. In gleicher Weise hat man vom Furfurol eine Anzahl analoger Derivate gewonnen und endlich durch Verarbeitung eines molecularen Gemenges von Benzaldehyd und Furfurol auch gemischte Körper erhalten. Die bisher dargestellten Verbindungen sind folgende:

---

[1]) Diese wie alle folgenden Angaben verstehen sich als uncorrigirt.

In der Benzolreihe	In der Furfuranreihe [1])	In der gemischten Reihe
$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$ Dibenzyl		
$C_6H_5CHOHCHOHC_6H_5$ Hydrobenzoïn		
$C_6H_5CH_2-COC_6H_5$ Desoxybenzoïn		
$C_6H_5CHOHCOC_6H_5$ Benzoïn	$C_4H_3OCHOHCOC_4H_3O$ Furoïn	$C_6H_5COCHOHC_4H_3O$ Benzfuroïn
$C_6H_5COCOC_6H_5$ Benzil	$C_4H_3OCOCOC_4H_3O$ Furil	$C_6H_5COCOC_4H_3O$ Benzfuril

Fischer[2]) hat, wie er angiebt, Reductionsproducte von Furoïn einmal als gelbe Flocken, dann als ein gelbes Oel in Händen gehabt, aber nicht analysenrein erhalten können[3]). In der gemischten Reihe sind diese Reductionsversuche, wie es scheint, gar nicht angestellt worden. Die von uns erhaltene Verbindung füllt in dieser letzten Reihe die dem Dibenzyl entsprechende Stelle aus.

Alle Versuche, Hydrirungsproducte zu erhalten, misslangen; sowohl bei der Reduction des Nitrils mit Amylalkohol und Natrium, wie bei der Einwirkung derselben Reagentien auf den Kohlenwasserstoff selbst wurde keine Addition von Wasserstoff im Furfurankern erreicht.

Ebenso schlugen alle Bemühungen, andere Derivate zu erhalten, fehl. Mit Brom lieferte die Verbindung nur harzige Zersetzungsproducte.

Beim Nitriren bekam man zwar einen hellgelben, festen Nitrokörper, derselbe zersetzte sich aber nach kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, so dass keine Analyse ausgeführt werden konnte.

Ebenso erfolglos blieb der Versuch, den Furfuranring durch Salzsäure, wie dies Markwald[4]) bei der Furfuracrylsäure gelungen ist, aufzuspalten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 218.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 211, 218.

[3]) Bei Wiederholung dieser Versuche hat vor kurzem Macnair das Desoxyfuroïn, $C_4H_3O.CH_2.CO.C_4H_3O$, erhalten, siehe Ann. Chem. Pharm. 258, 223.

[4]) Diese Berichte XX, 2811.

γ-Furfur-β-phenylpropylamin (β-Furfurylphenäthylamin),

$$C_4H_3OCH_2-CH<^{C_6H_5}_{CH_2NH_2}.$$

Der bei der Reduction gewonnene basische Körper wurde nach mehrmaligem Fractioniren als farbloses Oel von stark alkalischer Reaction und eigenthümlichem aromatisch-basischem Geruch erhalten. Dasselbe siedet unzersetzt bei 282—283°. In Wasser löst es sich so gut wie nicht, in Alkohol und Aether dagegen leicht. Die Ausbeute beträgt etwa 10 pCt. des angewandten Nitrils. Die Analyse zeigte, dass die neue Verbindung aus diesem durch Aufnahme von 6 Atomen Wasserstoff entstanden war.

$$C_4H_3OCH = C<^{C_6H_5}_{CN} + 6H = C_4H_3OCH_2-CH<^{C_6H_5}_{CH_2NH_2}.$$

I. 0.2375 g Substanz gaben 0.1628 g Wasser, 0.6739 g Kohlensäure.
II. 0.3562 g Substanz gaben 0.2445 g Wasser, 1.0109 g Kohlensäure.
III. 0.293 g Substanz gaben 18.1 ccm Stickstoff bei 16° 755 mm. B.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{13}H_{15}ON$
H	7.61	7.62	—	7.46 pCt.
C	77.39	77.40	—	77.61 »
N	—	—	7.2	6.96 »

Die neue Base ist als ein substituirtes Propylamin zu betrachten, und, wenn man, von der Amidogruppe ausgehend, die Kohlenstoffatome der Kette mit α, β, γ bezeichnet, als γ-Furfur-β-Phenylpropylamin aufzufassen. Geht man von der Vorstellung aus, dass die Verbindung nur Phenäthylamin

$$C_6H_5CH_2-CH_2-NH_2$$

ist, in welches die Gruppe ($C_4H_3OCH_2$) eingetreten ist, so erscheint auch der Name β-Furfurylphenäthylamin zulässig.

Chlorhydrat des γ-Furfur-β-Phenylpropylamin.

$$C_4H_3OCH_2-CH<^{C_6H_5}_{CH_2NH_2}HCl.$$

Wie schon früher erwähnt, findet vollständige Zersetzung statt, wenn man eine salzsaure, wässrige Lösung des Amins einzudampfen versucht. — Zur Bereitung des Chlorhydrats wurde daher das reine Amin unter Kühlung mit concentrirter Salzsäure übergossen. Die Lösung erstarrt fast sofort zu einem Brei von Krystallen, die bei 176° schmelzen, in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind. Bei der Chlorbestimmung ergeben sich folgende Werthe:

Substanz 1.	0.305 g	Chlorsilber 0.1834 g
» 2.	0.712 g	» 0.4279 g

	Gefunden	Berechnet
Cl	14.90	14.94 pCt.
Cl	14.88	— »

Das Platindoppelsalz ist ein hellgelbes Pulver mikroskopischer Krystalle; es fing bei 150° an, sich zu zersetzen. Die Farbe wurde dunkler, bei etwa 175° war dieselbe schwarz und die Masse geschmolzen. An Glührückstand wurde erhalten

Substanz	1. 0.1872 g	Glührückstand	0.0445 g
»	2. 0.5030 g	»	0.1204 g
»	3. 0.2583 g	»	0.0617 g

	Gefunden	Berechnet
1.	23.77	23.94 pCt.
2.	23.93	— »
3.	23.89	— »

Das Golddoppelsalz bildet hellgelbe, metallglänzende Nadeln, die sich nach kurzer Zeit schwärzen und allmählich vollkommen zersetzen. Es wurde deshalb von einer Goldbestimmung Abstand genommen.

Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt in wohlausgebildeten, weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 175°.

Das Pikrat der Base ist ein hellgelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 152°.

Zur Charakterisirung der Base wurden einige ihrer Derivate hergestellt.

γ-Furfur-β-Phenylpropylharnstoff.

$$C_4H_3OCH_2 - CH(C_6H_5) - CH_2 - NH - CONH_2.$$

Das Chlorhydrat des Amins wurde in wässeriger Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Kaliumcyanat auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der klaren Flüssigkeit scheidet sich bald ein Oel ab, doch wurde, um vollkommener Umsetzung sicher zu sein, zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus dieser Lösung schied sich nach etwa 14 tägigem Stehen der Harnstoff in grossen glasglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 101° ab.

Analyse:

I. 0.2042 g Substanz gaben 0.1163 g Wasser und 0.517 g Kohlensäure.

II. 0.31 g Substanz gaben 30.81 ccm Stickstoff bei 14° und 754 mm.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{14}H_{16}O_2N_2$
H	6.32	—	6.17 pCt.
C	69.05	—	69.13 »
N	—	11.73	11.52 »

γ-Furfur-β-Phenylpropyl-Phenylsulfoharnstoff.

$$C_4H_3O - CH_2 - CH(C_6H_5) - CH_2 - NH\atop C_6H_5NH\Big>CS.$$

Das Amin wurde mit der berechneten Menge Phenylsenföl zusammengebracht. Es trat lebhafte Erwärmung ein. Durch kurzes Erhitzen wurde die Reaction beendet. Die ölige Masse erstarrte nach

kurzer Zeit. Aus Alkohol umkrystallisirt wurden schön ausgebildete weisse Krystalle erhalten, welche den Schmelzpunkt 113° zeigten. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.2176 g Substanz gaben 0.1179 g Wasser und 0.568 g Kohlensäure.
II. 0.2179 g Substanz gaben 16 ccm Stickstoff bei 18° und 744 mm.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{20}H_{30}OSN_2$
H	6.02	—	5.95 pCt.
C	71.23	—	71.42 »
N	—	8.42	8.33 »

γ-Furfur-β-Phenylpropylalkohol.

$$C_4H_3OCH_2 - CH < \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2OH \end{matrix}.$$

Das Chlorhydrat des Amins wurde in wässeriger Lösung mit etwa dem $1^1/_2$ fachen der berechneten Menge von Silbernitrit versetzt, und etwa 15 Minuten gut durchgeschüttelt. Nach Entfernung des gebildeten Chlorsilbers und überschüssigen Silbernitrits wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach angesäuert und erwärmt. Hierbei schied sich unter Gasentwicklung ein Oel ab. Dasselbe wurde mit Aether extrahirt, und der Auszug über geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Abdunstung des Aethers wurde der ölige Rückstand der Destillation unterworfen. Leider war die Menge des gewonnenen Alkohols so gering, dass die näheren Eigenschaften desselben nicht genau festgestellt werden konnten. Man erhielt eine wasserhelle Flüssigkeit, die auf Zusatz von Natrium ein Gas, wahrscheinlich Wasserstoff, entwickelte. Eine Probe auf Stickstoff ergab die Abwesenheit desselben. Ebenso ergab ein Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid keinen Niederschlag. Es lag also wohl der Alkohol vor. Hierauf stimmt auch die ausgeführte Analyse.

0.2245 g Substanz gaben 0.1465 g Wasser und 0.6339 g Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet
H	7.25	6.92 pCt.
C	77.01	77.2 »

Der neue Körper ist durch Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl entstanden und ist demnach als γ-Furfur-β-Phenylpropylalkohol zu bezeichnen.

p-Nitrobenzylcyanid und Furfurol.

α-Paranitrophenylfurfuracrylsäurenitril.

$$C_4H_3O - CH = C < \begin{matrix} CN \\ C_6H_4NO_2 \end{matrix}.$$

Paranitrobenzylcyanid wurde nach der von Gabriel angegebenen Methode [1]) in guter Ausbeute erhalten. Der Schmelzpunkt 114°

[1]) Diese Berichte XIV, 2342.

stimmte mit den vorhandenen Angaben. Diese Verbindung wurde in warmem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Furfurol versetzt. In dem Augenblicke, wo sich die ersten Spuren des wieder auskrystallisirenden Nitrobenzylcyanids zeigen, wird eine geringe Menge Natriumalkoholat eingetragen. Es tritt sofort lebhafte Reaction ein, die Flüssigkeit färbt sich dunkelgrün und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem dicken Brei. Es sei hier bemerkt, dass je niedriger die Temperatur vor Eintragen des Natriums ist, desto bessere Ausbeuten quantitativ wie qualitativ erhalten werden. Die Reactionsmasse wurde nun auf Thonteller gebracht und stellte nach Eintrocknen der dunkelgrünen alkoholischen Lösung ein hellgelbes Pulver dar. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Benzol in warzenförmigen Krystallaggregaten. Der Schmelzpunkt liegt bei 171—173°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.317 g Substanz gaben 0.0954 g Wasser und 0.755 g Kohlensäure.
II. 0.2083 g Substanz gaben 21.3 ccm Stickstoff bei 21° und 754 mm.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{13}H_8O_3N_2$
H	3.34	—	3.33 pCt.
C	64.98	—	65.00 »
N	—	11.77	11.66 »

Dieser Nitrokörper wurde nun der Reduction mit Natrium und Alkohol unterworfen, lieferte aber fast nur harzige Zersetzungsproducte, wahrscheinlich durch Bildung von Azo- und Azoxyverbindungen hervorgerufen. Um dies zu vermeiden, versuchte man zunächst nur die Nitrogruppe zu reduciren, um dann den zu erwartenden Amidokörper der Einwirkung von Natrium und Alkohol zu unterwerfen. Es wurden aber bei allen zu diesem Zwecke angestellten Versuchen nur so geringe Mengen eines Körpers von der Formel

$$C_4H_3OCH = C<^{C_6H_4NH_2}_{CN}$$

gewonnen, dass es praktischer erschien, die gewünschte Verbindung durch Condensation von *p*-Amidobenzylcyanid und Furfurol zu bereiten.

p-Amidobenzylcyanid und Furfurol.

Paraamidobenzylcyanid wurde nach der Vorschrift von Gabriel aus der entsprechenden Nitroverbindung erhalten. Bringt man dasselbe mit Furfurol zusammen, so entstehen je nach den Reactionsbedingungen zwei isomere Verbindungen. Die eine bildet sich, indem die Amidogruppe mit dem Sauerstoff des Aldehyds in Reaction tritt, während die andere durch Verkettung der beiden Kohlenstoffatome der Seitenketten erhalten wird.

Verbindung.

$C_4H_3O.CH = NC_6H_4CH_2CN$.

Zur Darstellung der ersterwähnten Verbindung wurden berechnete Mengen Furfurol und Amidobenzylcyanid kurze Zeit erhitzt. Die ölige Masse erstarrt bald und wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt so grosse perlmutterglänzende Krystallblätter vom Schmelzpunkt 93—94°. Dieselben röthen sich an der Luft, lösen sich leicht in Alkohol und Aether. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.3313 g Substanz gaben 0.1542 g Wasser und 0.9005 g Kohlensäure.
II. 0.265 g Substanz gaben 0.1151 g Wasser und 0.7209 g Kohlensäure.
III. 0.35 g Substanz gaben 40.9 ccm Stickstoff bei 15° und 755 mm.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{13}H_{10}ON_2$
H	5.16	4.83	—	4.76 pCt.
C	74.13	74.18	—	74.28 »
N	—	—	13.74	13.33 »

Die neue Verbindung erinnert an Körper, welche durch Vereinigung von Furfurol und Anilin oder Xylidin entstehen. Während diese durch ihre rothe Farbe zum Nachweise noch der geringsten Mengen von Furfurol dienen [1]), zeigt die vorliegende Verbindung, welche frisch bereitet farblos ist, die Analogie mit den oben angeführten Körpern wahrend, das Bestreben, an der Luft die rothe Farbe anzunehmen.

α-Paraamidophenylfurfuracrylsäurenitril.

$$C_4H_3OCH = C<^{C_6H_4NH_2}_{CN}.$$

Diese der vorigen isomere Verbindung wurde erhalten, indem man zu der alkoholischen Lösung von Amidobenzylcyanid unter Erhitzen das mit Natriumalkoholat versetzte Furfurol zufliessen liess. Es tritt bald lebhafte Reaction ein und nach einiger Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem dicken, hellgelben Brei, welcher auf Thontellern getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Krystallnadeln lag bei 111—112°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.1321 g Substanz gaben 0.0593 g Wasser und 0.3589 g Kohlensäure.
II. 0.261 g Substanz gaben 29.95 ccm Stickstoff bei 18° und 755 mm.

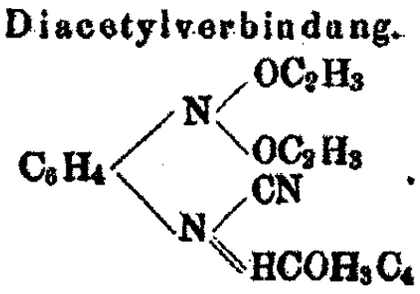
	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{13}H_{10}ON_2$
H	4.98	—	4.76 pCt.
C	74.11	—	74.28 »
N	—	13.35	13.33 »

[1]) Diese Berichte XX, 541.

Die zuerst beabsichtigte Reduction dieser Amidoverbindung unterblieb, da sich dieselbe in grösserer Menge nicht leicht beschaffen lässt. Zum Beweise der angenommenen Constitutionsformel dient einmal der Umstand, dass bei der Reduction der Nitrogruppe des α-Paranitrophenylfurfuracrylsäurenitrils derselbe Amidokörper erhalten wird. Ferner wurden einige Derivate dargestellt, aus deren Bildung sich eine analoge Entstehungsweise der einfachen Verbindung schliessen lässt. Man ging zu diesem Zweck vom Furfurol einerseits und in der Amidogruppe substituirten Benzylcyaniden andererseits aus. Die Reaction kann dabei nur in einer Richtung verlaufen.

$$R.CHO + \underset{\underset{CN}{|}}{CH_2} - C_6H_4 - NHR = H_2O + RCH = C\begin{matrix} C_6H_4 - NHR \\ CN \end{matrix}.$$

Diacetylverbindung.

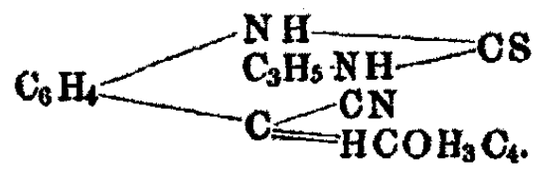


Die nach der Vorschrift von Gabriel hergestellte Diacetylverbindung des Amidobenzylcyanids [1]) wurde mit Furfurol und Natriumalkoholat zusammengebracht. Das Reactionsproduct ist ein hellgelbes Krystallpulver und zeigte nach Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmelzpunkt 203—204°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2499 g Substanz gaben 0.1129 g Wasser und 0.6347 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{14}O_2N_2$
H	5.00	4.76 pCt.
C	69.26	69.38 »

Harnstoff.



Amidobenzylcyanid wurde mit der berechneten Menge Allylsenföl kurze Zeit erhitzt und gab einen Harnstoff folgender Zusammensetzung:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2CN \\ NH \end{matrix} \quad SC < NHC_3H_5.$$

Derselbe wurde mit Furfurol condensirt. Hierbei erhielt man ein hellgelbes Pulver, welches allen Lösungsmitteln fast vollkommen

[1]) Diese Berichte XV, 885.

widersteht. In Eisessig löst es sich zwar in der Hitze, doch tritt Zersetzung ein. Es wurde daher dieser Körper nur mit heissem Alkohol ausgekocht; er zeigte dann den Schmelzpunkt 206—208°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.251 g Substanz gaben 0.1123 g Wasser und 0.6072 g Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet
H	4.96	4.85 pCt.
C	65.97	66.01 »

Harnstoff.

$$C_6H_5-NH>CS$$
$$C_6H_4<NH>CN$$
$$C=HCOH_3C_4.$$

Bei kurzem Erhitzen von Amidobenzylcyanid mit Phenylsenföl wird ein Harnstoff von nachstehender Zusammensetzung gewonnen:

$$C_6H_4<CH_2CN$$
$$SC<NH$$
$$NHC_6H_5.$$

Derselbe ist ein fester Körper und schmilzt bei 140—141°. Bei der glatt verlaufenden Condensation mit Furfurol erhielt man ein hellgelbes Reactionsproduct. Dasselbe ist leichter löslich als die Verbindung mit Allylsenföl und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 159—160°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2593 g Substanz gaben 0.1062 g Wasser und 0.6633 g Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet
H	4.55	4.34 pCt.
C	69.76	69.56 »

C. *Reduction des Condensationsproductes aus Zimmtaldehyd und Benzylcyanid.*

α-Phenyl-β-Cinnamenyl-Acrylsäurenitril,

$$C_6H_5CH=CH-CH=C<\begin{matrix}C_6H_5\\CN\end{matrix}.$$

Die Condensation von Zimmtaldehyd und Benzylcyanid vermittelst Natriumalkohols verläuft glatt und gut. Das ölige Reactionsproduct erstarrt nach einiger Zeit zu einer hellgelben harten Masse. Aus Alkohol umkrystallisirt wird die Verbindung in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 118—119° erhalten. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.252 g Substanz gaben 0.1304 g Wasser und 0.8158 g Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet
H	5.75	5.62 pCt.
C	88.25	88.31 »

Base.

Auch hier war bei der Reduction die Bildung zweier Substanzen, einer Base und eines Kohlenwasserstoffes, zu erwarten. Es wurde daher das Reactionsproduct mit Wasser versetzt, die grösste Menge des Alkohols abdestillirt und ausgeäthert. Durch Schütteln dieses Auszuges mit Salzsäure wurde die Base vom Kohlenwasserstoff zu trennen versucht. Es zeigte sich aber dabei, dass von ersterer nur äusserst geringe Mengen gebildet worden waren, so dass von der näheren Untersuchung Abstand genommen wurde. Dass aber in der That ein Amin auf diesem Wege erhalten werden kann, bewies eine Platinbestimmung, welche mit dem aus der stark concentrirten salzsauren Lösung auf Zusatz von Platinchlorid ausfallenden Salze angestellt wurde.

0.236 g Substanz gaben 0.0513 g Glührückstand.

	Gefunden	Berechnet
H	21.73	21.9 pCt.

Diphenylbutylen (Phenylcinnamenyläthan),
$C_6H_5CH = CH - CH_2 - CH_2C_6H_5$.

Der in dem ätherischen Auszuge befindliche Kohlenwasserstoff wurde nach Trocknen über Chlorcalcium und Abdunsten des Aethers der Destillation unterworfen. Hierbei erhielt man ein wasserhelles Oel, welches bald zu einem Krystallbrei erstarrte. Nach Abpressen der öligen Bestandtheile zwischen Fliesspapier wurden aus alkoholischer Lösung schön ausgebildete weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 39° erhalten. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, unlöslich in Wasser. Bei der Analyse zeigte es sich nun, dass nicht, wie zu erwarten, ein Körper der Formel $C_6H_5(CH_2)_4C_6H_5$, sondern eine um zwei Atome Wasserstoff ärmere Verbindung vorlag. Dies erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass eine der Doppelbindungen der Seitenkette ungelöst geblieben, und der Körper also ein ungesättigter sei, wie sein Verhalten gegen Brom es auch wirklich bestätigte. Der neue Kohlenwasserstoff repräsentirt sich somit als ein diphenylirtes normales Butylen, welches man auch mit dem Namen symmetrisches Phenylcinnamenyläthan belegen könnte. Die Analyse ergab folgende Werthe.

I. 0.310 g Substanz gefunden 0.2160 g Wasser und 1.048 g Kohlensäure.
II. 0.2513 g Substanz gefunden 0.1777 g Wasser und 0.8496 g Kohlensäure.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{16}H_{16}$
H	7.74	7.85	7.69 pCt.
C	92.25	92.20	92.30 »

Bromadditionsproduct des sym. Diphenylbutylens, $C_6H_5CHBrCHBrCH_2CH_2C_6H_5$.

Um das Vorhandensein einer Doppelbindung nachzuweisen, wurde der Kohlenstoff in Chloroform gelöst und eine gleiche Lösung von Brom in der Kälte so lange hinzugetropft, als noch Entfärbung eintrat. Beim Verdunsten des Chloroforms, hinterblieb eine weisse Masse, die aus alkoholischer Lösung in schönen, weissen Nadeln krystallisirte. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 83° und ergaben bei der Analyse folgende Zahlen.

I. 0.251 g Substanz gaben 0.0999 g Wasser und 0.4796 g Kohlensäure.
II. 0.235 g Substanz gaben 0.2394 g Bromsilber.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
H	4.42	—	4.35 pCt.
C	52.11	—	52.24 »
Br	—	43.27	43.40 »

Nitrokörper.

Beim Eintropfen des Kohlenwasserstoffs in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure und Eintragen des Reactionsproductes in Eiswasser wurde ein hellgelber, fester Körper gewonnen. Derselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Aceton, Auskochen mit Alkohol und nochmaligem Lösen in Aceton den Schmelzpunkt 191°. Eine Stickstoffbestimmung macht es wahrscheinlich, dass 4 Nitrogruppen eingetreten seien, doch konnte wegen Mangel an Substanz eine zweite genauere Bestimmung nicht ausgeführt werden.

0.0962 g Substanz gaben 12.8 ccm Stickstoff 17.7° 767 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
H	15.7	14.4 pCt.

Symmetrisches Diphenylbutan, $C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH_2C_6H_5$.

Um den gesättigten Kohlenwasserstoff, das symmetrische Diphenylbutan, zu erhalten, erhitzte man die bei 39° schmelzende Verbindung mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor etwa 4 Stunden im Einschlussrohr auf 250°. Die mit Wasser ausgewaschene Reactionsmasse wurde mit Alkohol ausgekocht. Aus diesem Auszuge schieden sich nach kurzer Zeit weisse, prachtvoll ausgebildete Krystalle ab. Dieselben zeigten nach nochmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 52°. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aether. Bromlösung wird von ihnen nicht entfärbt. Es lag also die gesättigte Verbindung vor; hierauf stimmt auch die ausgeführte Analyse.

0.2108 g Substanz gaben 0.1656 g Wasser und 0.7066 g Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet
H	8.72	8.57 pCt.
C	91.41	91.42 »

461. Martin Freund und Paul Remse: Ueber die Reduction einiger Nitrile.

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakolog. Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 15. August.)

A. *Reduction von α-Phenylzimmtsäurenitril.*

Das für die Untersuchung erforderliche α-Phenylzimmtsäurenitril wurde nach den Angaben von Howard V. Frost[1]) durch Condensation von Benzylcyanid und Benzaldehyd bereitet. Die sich ausscheidende Krystallmasse wurde abfiltrirt, erst mit Wasser, dann mit verdünntem Alkohol gewaschen und direct der Reduction unterworfen. Die Reaction verläuft nach zwei Richtungen, welche durch folgende beiden Gleichungen angedeutet werden:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5 . CH \\ \quad\quad \| \\ C_6H_5 . C . CN \end{array} + 6\,H = \begin{array}{l} C_6H_5 . CH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 . CH . CH_2NH_2. \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5 . CH \\ \quad\quad \| \\ C_6H_5 . C . CN \end{array} + 4\,H = \begin{array}{l} C_6H_5 . CH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 . CH_2 \end{array} + HCN.$$

Im ersten Falle werden 6 Wasserstoffatome addirt, die doppelte Bindung wird gesprengt und es entsteht ein Amin.

Im zweiten Falle dagegen werden nur 4 Wasserstoffatome verbraucht, die doppelte Bindung wird ebenfalls gesprengt und unter Abspaltung von Blausäure Dibenzyl gebildet.

Die Ausbeute an Amin ist um so grösser, je energischer der nascirende Wasserstoff einwirkt, während gleichzeitig diejenige an Dibenzyl abnimmt, doch wird letzteres bei jeder Reduction in grösserer Menge erhalten.

Dibenzyl, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C_6H_5$.

Das Dibenzyl wurde von Rossi und Cannizaro[2]) durch Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorid dargestellt. Silva[3]) erhielt es aus Aethylenchlorid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Zur Darstellung des Dibenzyls aus Phenylzimmtsäurenitril verfährt man folgendermaassen:

30 g Phenylzimmtsäurenitril werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben in Alkohol gelöst, in die siedende Lösung 70 g Natrium durch das Kühlrohr in Stückchen eingetragen, so dass immer eine rege, jedoch keine stürmische Wasserstoffentwicklung stattfindet;

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 250, 157.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 121, 250.

[3]) Jahresbericht Fortschr. der Chem. u. Phys. 1879, 380.

darauf wurde das gebildete Natriumalkoholat mit Wasser zersetzt, das Dibenzyl mit Wasserdampf übergetrieben und in salzsäurehaltigem Wasser aufgefangen, um Spuren von gleichzeitig gebildetem Amin zu entfernen; das abfiltrirte Dibenzyl wurde aus Alkohol umkrystallisirt, in schönen Prismen erhalten, die bei 52° schmolzen.

In der alkalischen Lösung wurde das Vorhandensein von Natriumcyanid nachgewiesen. Die Ausbeute an Dibenzyl betrug circa 75 pCt. der theoretischen.

0.1881 g Substanz gaben 0.6381 g Kohlensäure und 0.1324 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_{14}$	Gefunden
C	92.3	92.13 pCt.
H	7.69	7.87 »

Diphenylpropylaminchlorhydrat, $\begin{array}{l} C_6H_5 . CH_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 . CH . CH_2NH_2HCl. \end{array}$

Die Darstellung dieses Körpers wurde auf folgende Weise ausgeführt.

30 g Nitril wurden in Alkohol gelöst und diese Lösung heiss auf 75 g Natrium gegossen, welches sich, in Scheiben geschnitten, in einem Kolben mit Rückflusskühler befand. Es entstand eine stürmische Wasserstoffentwicklung, die durch Erhitzen des Gemisches in ihrer anfänglichen Lebhaftigkeit erhalten wurde, bis alles Natrium gelöst war. Darauf wurde das gebildete Natriumalkoholat mit Wasser zersetzt, die Reductionsproducte mit Wasserdampf übergetrieben und in Salzsäure aufgefangen. Zuerst ging Dibenzyl, welches schon im Kühlrohr erstarrte, in grosser Menge über, dann das Amin.

Das Dibenzyl wurde abfiltrirt und das Filtrat, welchem concentrirte Salzsäure im Ueberschuss zugefügt war, eingedampft, bis es eine gelbbraune Färbung angenommen hatte. Beim Erkalten schied sich das Chlorhydrat in schönen, weissen Nadeln aus, welche abgesaugt, aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt und im Vacuum über Kalk getrocknet wurden.

Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, heisser concentrirter Salzsäure, wenig löslich in kalter concentrirter Salzsäure. Es schmilzt bei 188—190°. Die Ausbeute an Chlorhydrat betrug 14 pCt. der theoretischen, die des Dibenzyls 60 pCt.

Versuche, eine bessere Ausbeute an Amin zu erhalten, waren erfolglos. Auch die Anwendung von Amylalkohol statt des Aethylalkohols bewährte sich nicht.

0.328 g Substanz gaben 0.8689 g Kohlensäure und 0.224 g Wasser.

	Ber. für $C_{15}H_{18}NCl$	Gefunden
C	72.72	72.26 pCt.
H	7.27	7.62 »

Das Platindoppelsalz, erhalten durch Zusatz von Platinchlorid zu einer wässrigen Lösung des Chlorhydrats, stellt eine gelblich-weisse Krystallmasse vor, die in heissem Wasser und Alkohol löslich ist. Das Salz fängt bei 153° an, sich zu zersetzen.

0.117 g Substanz gaben 0.0275 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.5	23.6 pCt.

Das Golddoppelsalz scheidet sich in schönen, goldgelben Blättchen auf Zusatz von Goldchlorid zur wässrigen Chlorhydratlösung aus. Es ist löslich in heissem Wasser und Alkohol und schmilzt bei 144—145°.

0.1439 g Substanz gaben 0.0509 g Gold.

	Berechnet	Gefunden
Au	35.51	35.37 pCt.

Setzt man zu einer Lösung des Chlorhydrats in Wasser Quecksilberchlorid, so scheidet sich ein weisser, krystallinischer Körper ab, der in heissem Wasser und Alkohol löslich ist. Der Körper schmilzt bei 107°.

Diphenylpropylamin, $\begin{array}{l} C_6H_5-CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5-CH-CH_2NH_2 \end{array}$.

Das Chlorhydrat wurde in wenig Wasser gelöst und mit festem Kali tüchtig geschüttelt; hierbei scheidet sich das Amin als gelbliches Oel ab, welches mit Aether ausgezogen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Aether abgedunstet und das zurückbleibende Amin fractionirt. Dasselbe stellt eine farblose, dickflüssige, aminartig riechende Flüssigkeit dar, die in Alkohol, Chloroform und Aether löslich ist. Die Base siedet bei 315—317°.

0.1705 g Substanz gaben 0.532 g Kohlensäure und 0.1278 g Wasser.

0.3082 g Substanz gaben 18 ccm Stickstoff bei 761 mm Druck und 21° C.

	Ber. für $C_{15}H_{17}N$	Gefunden
C	85.30	85.10 pCt.
H	8.06	8.32 »
N	6.64	6.63 »

Zur näheren Charakterisirung der Base wurden einige Derivate derselben hergestellt.

Diphenylpropylharnstoff, $CO\begin{cases} NH_2 \\ NH-CH_2-\begin{array}{l} CH_2-C_6H_5 \\ \quad | \\ CH-C_6H_5 \end{array} \end{cases}$.

1 g der salzsauren Base wurde mit 1 g Kaliumcyanat in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Den Rückstand kochte man mit heissem Alkohol aus, worauf aus dem Filtrat dann der Harnstoff nach längerem Stehen in feinen weissen Nadeln krystallisirte. Nach einmaligem Umkrystallisiren und Trocknen bei

90° wurde der Körper der Analyse unterworfen. Er schmilzt bei 112° und ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

0.2034 g Substanz gaben 0.5635 g Kohlensäure und 0.132 g Wasser.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O$	Gefunden
C	75.60	75.55 pCt.
H	7.08	7.27 »

Diphenylpropylphenylthioharnstoff,

$$CS\left\langle\begin{array}{l} NHC_6H_5 \\ NHCH_2-CH(CH_2-C_6H_5)-C_6H_5 \end{array}\right. .$$

1 g Phenylsenföl wurde mit 1.5 g der freien Base in Alkohol gelöst und eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht, darauf der Alkohol abdestillirt und der Rückstand wieder in Alkohol gelöst; beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich der Harnstoff in farblosen, würfelähnlichen Krystallen aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein waren und bei 129° schmolzen. Der Harnstoff ist leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Der Körper wurde bei 100° getrocknet.

0.3135 g Substanz gaben 0.877 g Kohlensäure und 0.193 g Wasser.

	Ber. für $C_{22}H_{23}N_2S$	Gefunden
C	76.08	76.26 pCt.
H	6.30	6.68 »

Zweifachdiphenylpropyl-oxamid,

$$C_2O_2\left\langle\left(NH-CH_2-CH(CH_2-C_6H_5)-C_6H_5\right)^2\right. .$$

2 g der freien Base wurden mit 0.3 g Aethyloxalat in Aether gelöst und unter Rückfluss 10 Minuten gekocht, darauf der Aether abgedunstet. Der Rückstand war ein Oel, welches nach längerem Stehen im Vacuum zu einer weissen Krystallmasse erstarrte; letztere wurde durch Aufstreichen auf Thon vom anhaftenden Oel befreit. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol stellte das Product einen weissen krystallinischen Körper vor, der bei 115—116° schmolz. Er ist löslich in Alkohol, Aether, unlöslich in Wasser.

0.1845 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0.546 g Kohlensäure und 0.1202 g Wasser.

	Ber. für $C_{32}H_{32}N_2O_2$	Gefunden
C	80.67	80.27 pCt.
H	6.70	7.24 »

Diacetyldiphenylpropylamin, $\begin{array}{l} C_6H_5-CH_2 \\ C_6H_5-CH-CH_2N(C_2H_3O)_2 \end{array}$.

2 g der salzsauren Base wurden mit einem Ueberschuss von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ungefähr 30 Minuten gekocht,

darauf die Masse in Wasser gegossen. Es setzte sich ein Oel zu Boden, welches durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser von der Essigsäure befreit wurde. Beim Verreiben mit wenig Ammoniak erstarrte es zu einer festen, schmutzig-grauen Masse, welche in Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt wurde. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich der Acetylkörper in feinen, weissen Nadeln ausgeschieden, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurden.

Der Körper ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und schmilzt bei 85°. Die Stickstoffbestimmung deutet darauf hin, dass zwei Acetylgruppen in das Molekül getreten sind.

0.3235 g Substanz gaben 14.8 ccm Stickstoff bei 22° und 765 mm Druck.

Ber. für $C_{19}H_{21}NO_2$	Gefunden
N 4.74	5.24 pCt.

Diphenylpropylalkohol, $\begin{array}{l} C_6H_5-CH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5-CH-CH_2OH \end{array}$.

10 g salzsaures Amin wurden in wenig Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von Silbernitrit tüchtig geschüttelt und das gebildete Chlorsilber abfiltrirt; darauf wurde das Filtrat erwärmt, wobei eine reichliche Stickstoffentwicklung stattfand. Das nach halbstündigem Kochen abgeschiedene gelbe Oel wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat vom Wasser befreit, der Aether abgedunstet und der zurückbleibende Alkohol fractionirt. Die Hauptmenge ging unzersetzt bei 300—302° über. Der Alkohol stellt ein schwach gelb gefärbtes Oel vor, welches in Alkohol und Aether löslich ist. Proben auf Stickstoff erwiesen sich resultatlos. Ein Stückchen Natrium, in den Alkohol geworfen, bewirkte Wasserstoffentwicklung.

0.1359 g Substanz gaben 0.4229 g Kohlensäure und 0.1001 g Wasser.

Ber. für $C_{15}H_{16}O$	Gefunden
C 84.9	84.87 pCt.
H 7.55	8.05 »

B. *Reduction von α-Phenylanisacrylsäurenitril.*

Das α-Phenylanisacrylsäurenitril wurde nach der von Howard V. Frost[1]) angegebenen Methode aus Anisaldehyd und Benzylcyanid bereitet.

$$CH_3O.C_6H_4.CHO + \overset{\overset{CN}{|}}{CH_2}-C_6H_5 = CH_3O.C_6H_4.CH = \overset{\overset{CN}{|}}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}} + H_2O.$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 250, 160.

β-Phenyl-γ-anisylpropylamin,
$(CH_3O.C_6H_4).CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.NH_2$.

30 g Nitril werden fein gepulvert mit 75 g Natrium gemischt, welches sich, in Scheiben geschnitten in einem grossen Kolben mit Rückflusskühler befindet; darauf lässt man schnell durch das Kühlrohr ungefähr 300 g absol. Alkohol hinzufliessen. Es entsteht eine stürmische Wasserstoffentwicklung, die durch allmählichen Zusatz von Alkohol in ihrer Lebhaftigkeit erhalten wird, bis alles Natrium gelöst ist. Das gebildete Alkoholat wurde mit Wasser zersetzt und der Alkohol abdestillirt, darauf das Product mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung wiederum mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und die salzsaure Lösung von der ätherischen getrennt. Erstere wurde dann mit Kali übersättigt und das Amin mit Aether extrahirt.

Die ätherische Lösung wurde mit festem Kali entwässert und der Aether verdunstet.

Das so gewonnene Amin stellt eine gelbgefärbte, aminartig riechende, dickflüssige Masse dar.

Bei dem Versuch der Destillation stieg das Thermometer schnell bis 253° und blieb hierselbst einige Sekunden stehen.

Bei dieser Temperatur gingen ungefähr 2 Tropfen der Basis farblos über; plötzlich trat Zersetzung ein, wobei das Thermometer über 360° stieg.

Die Base ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Sie ist schwer mit Wasserdampf destillirbar.

Die Ausbeute betrug 5—6 g.

Das salzsaure Salz konnte wegen seiner Zersetzlichkeit nicht erhalten werden. Beständig ist dasselbe nur in verdünnter, kalter, wässriger Lösung.

Das Platindoppelsalz

wurde in kleinen, gelben Nädelchen auf Zusatz von Platinchlorid zu einer wässrigen Lösung des Chlorhydrats gewonnen. Es ist löslich in Alkohol und heissem Wasser und schmilzt unter Zersetzung bei 195°. Der zur Analyse verwendete Theil wurde aus Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

0.1642 g Substanz gaben 0.259 g Kohlensäure, 0.0750 g Wasser und 0.0363 g Platin.

Ber. für $C_{32}H_{40}O_2N_2Cl_6Pt$		Gefunden
C	42.94	43.01 pCt.
H	4.50	5.06 »
Pt	22.07	22.10 »

Das Golddoppelsalz

scheidet sich in schönen, goldgelben Blättchen auf Zusatz von Goldchlorid zur wässrigen Chlorhydratlösung aus. Es ist löslich in Alkohol und heissem Wasser und schmilzt bei 87°.

0.321 g Substanz gaben 0.1084 g Gold.

	Berechnet	Gefunden
Au	33.83	33.74 pCt.

Phenylanisyläthan, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C_6H_4OCH_3$.

30 g Nitril wurden in 600 g Alkohol in einem Kolben unter Rückfluss auf dem Wasserbade gelöst, in die siedende Lösung 70 g Natrium durch das Kühlrohr in Stückchen eingetragen und zwar so, dass immer eine rege Wasserstoffentwicklung stattfand, darauf das gebildete Alkoholat mit Wasser zersetzt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und von der letzteren wieder getrennt. Nachdem der Aether verdunstet war, wurde das Phenylanisyläthan mittelst Wasserdampf übergetrieben, abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bildet schöne, farblose Blättchen, die bei 61° schmelzen und in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich sind.

0.2192 g Substanz gaben 0.6785 g Kohlensäure und 0.1572 g Wasser.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O$	Gefunden
C	84.90	84.60 pCt.
H	7.55	7.96 »

Die Ausbeute betrug 17 g.

---

462. Martin Freund und Friedrich Lenze: Ueber das Tertiärbutylcarbinol.

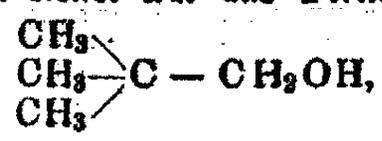
[Vorläufige Mittheilung.]

(Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakolog. Instituts zu Berlin.)

(Eingegangen am 15. August.)

Von den acht isomeren Alkoholen, welche die Structurchemie in der fünften Kohlenstoffreihe vorhersehen lässt, sind sechs in ihren Eigenschaften recht gut bekannt. Ueber ein siebentes Isomeres, den sogenannten activen Amylalkohol, liegen in der Literatur eine Anzahl von Beobachtungen vor, die zum Theil nicht mit einander in Einklang stehen.

Ganz unbekannt ist bisher nur das Tertiärbutylcarbinol,

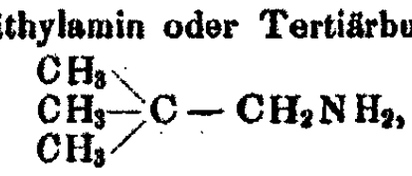


$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C - CH_2OH,$$

geblieben.

Wir haben es unternommen, diese Lücke auszufüllen und sind dabei auf keine grossen Schwierigkeiten gestossen, zumal der uns als Ausgangsmaterial dienende tertiäre Butylalkohol, $(CH_3)_3C-(OH)$ von der Firma Kahlbaum in den Handel gebracht wird.

Dieser Alkohol wurde nach einem von Butlerow[1]) angegebenen Verfahren über das Jodid, $(CH_3)_3C-J$ in das Cyanid, $(CH_3)_3C-CN$ verwandelt. Letzteres wurde alsdann in alkoholischer Lösung der Reduction mit Natrium unterworfen, wobei es in das bisher noch nicht dargestellte Trimethyläthylamin oder Tertiärbutylcarbinamin,



$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C - CH_2NH_2,$$

überging. — Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Amin wurde der Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl bewirkt und so der neue Alkohol gewonnen.

Tertiärbutylcyanid = Trimethylacetonitril, $(CH_3)_3C.CN$.

Das Trimethylacetonitril wurde nach Butlerow's Angaben bereitet. Da letzterer bei der Analyse keine stimmenden Zahlen erhalten hat, haben wir ein Quantum des Nitrils durch Abkühlung zum Erstarren gebracht, das flüssig Gebliebene abgegossen und von der wieder geschmolzenen Substanz eine Kohlenwasserstoffbestimmung ausgeführt.

0.1574 g Substanz gaben 0.4150 g Kohlensäure und 0.1588 g Wasser.

	Ber. für C_5H_9N	Gefunden
C	72.29	71.92 pCt.
H	10.84	11.2 »

Zur näheren Charakterisirung des Nitrils wurde dasselbe mit Hydroxylamin in das Amidoxim übergeführt. Dasselbe schmilzt bei 115—116° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2406 g Substanz gaben 0.4560 g Kohlensäure und 0.2319 g Wasser.

	Ber. für $C_5H_{12}N_2O$	Gefunden
C	51.72	51.70 pCt.
H	10.34	10.71 »

Ferner wurde durch Erhitzen des Nitrils mit salzsaurem Anilin das Chlorhydrat des phenylirten Amidins gewonnen und das oxalsaure Salz dieser Base, welches bei 192° schmilzt zur Analyse gebracht.

[1]) Ann. 170.

Tertiärbutylcarbinamin, $(CH_3)_3C.CH_2NH_2$.

Zur Reduction wird das Nitril in etwa der zwanzigfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und Natrium in kleinen Scheiben eingetragen. Nach vollendeter Reaction wird das Amin mit Wasserdämpfen übergetrieben, in verdünnter Salzsäure aufgefangen und diese Lösung zur Trockne gebracht. Das zurückbleibende Chlorhydrat gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1721 g Substanz gaben 0.3075 g Kohlensäure und 0.1767 g Wasser.

	Ber. für $C_5H_{13}N.HCl$	Gefunden
C	48.58	48.72 pCt.
H	11.33	11.41 »

Das Platindoppelsalz bildet gelbe Blättchen.

	Ber. für $(C_5H_{14}NCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	33.3	32.7 pCt.

Das Golddoppelsalz bildet citronengelbe Nädelchen.

	Ber. für $(C_5H_{14}NCl).AuCl_3$	Gefunden
Au	46.03	45.81 pCt.

Zur Gewinnung der freien Base wurde die concentrirte, wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Aether überschichtet und etwas festes Kalihydrat eingetragen. Nach dem Verdunsten des Aethers ging bei 82—83° die Base über. Sie riecht stark ammoniakalisch und zieht an der Luft schnell Kohlensäure an.

0.1316 g Substanz gaben 0.3314 g Kohlensäure und 0.1833 g Wasser.

	Ber. für $C_5H_{11}N$	Gefunden
C	68.96	68.68 pCt.
H	14.94	15.47 »

Zur näheren Charakterisirung der Base wurde eine Anzahl ihrer Derivate bereitet.

Amylharnstoff, $CO<^{NH.CH_2.C(CH_3)_3}_{NH_2}$.

Der Harnstoff wird durch Digestion wässriger Lösungen von einem Molekül des Chlorhydrats und einem Molekül Kaliumcyanat gewonnen. Aus Aether krystallisirt, bildet er weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 145°.

0.1654 g Substanz gaben 0.3351 g Kohlensäure und 0.1655 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{14}N_2O$	Gefunden
C	55.4	55.3 pCt.
H	10.8	11.06 »

Phenylamylharnstoff, $CO<^{NH.CH_2.C.(CH_3)_3}_{NHC_6H_5}$.

Moleculare Mengen von dem freien Amin und Phenylcyanat wurden in alkoholischer Lösung digerirt. Beim Verdunsten des

Lösungsmittels hinterbleiben weisse Nadeln, die nach der Reinigung bei 155° schmelzen.

0.2429 g Substanz gaben 0.6244 g Kohlensäure und 0.1970 g Wasser.

	Ber. für $C_{19}H_{18}N_2O$	Gefunden
C	69.80	70.1 pCt.
H	8.74	9.05 »

Phenylamylsulfoharnstoff, $CS<\begin{matrix}NH.CH_2.C(CH_3)_3\\NHC_6H_5\end{matrix}$.

Die freie Base vereinigt sich mit Phenylsenföl glatt zu einem bei 136° schmelzenden Körper, der die für den Phenylamylsulfoharnstoff verlangten Zahlen bei der Analyse ergab.

0.2801 g Substanz gaben 0.6676 g Kohlensäure und 0.2106 g Wasser.

	Ber. für $C_{12}H_{18}N_2S$	Gefunden
C	64.86	65.00 pCt.
H	8.74	9.05 »

Diamyloxamid, $\begin{matrix}CO-NH.CH_2.C(CH_3)_3\\CO-NH.CH_2.C(CH_3)_3\end{matrix}$.

Freies Amin wurde mit der berechneten Menge Oxaläther in ätherischer Lösung zusammengebracht. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieben Krystallnadeln, welche gereinigt bei 165° schmolzen.

0.2944 g Substanz gaben 0.6823 g Kohlensäure und 0.2866 g Wasser.

	Ber. für $C_{12}H_{24}N_2O_2$	Gefunden
C	63.16	63.17 pCt.
H	10.53	10.82 »

Tertiärbutylcarbinol, $(CH_3)_3.C.CH_2OH$.

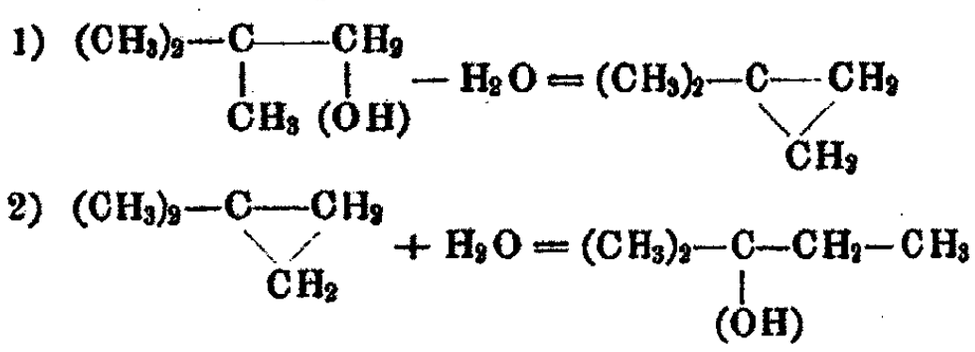
15 g des Chlorhydrats wurden in wässriger Lösung mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Silbernitrit so lange durchgeschüttelt, bis sich in der Lösung Chlor nicht mehr nachweisen liess und das Filtrat im Vacuumexsiccator fast bis zur Syrupconsistenz verdunstet. Man füllt hierauf in eine mit langem Kühler versehene Retorte und führt durch gelindes Erhitzen die Zersetzung des salpetrigsauren Amins herbei. Das in die Vorlage überdestillirende Wasser enthält etwas von dem Alkohol in Lösung; die Hauptmenge schwimmt als gelbliche Oelschicht auf dem Wasser. Das Rohproduct wurde mit geglühter Potasche getrocknet und darauf fractionirt. Es fing bei 90° zu sieden an; die Hauptmenge geht zwischen 100—105° über. Dieselbe wurde mit Baryumoxyd bei 60—70° digerirt, und siedete dann zwischen 100—103°. Da aber eine Analyse zeigte, dass die so gewonnene Substanz noch Wasser enthielt, wurde sie weiter mit entwässertem Kupfervitriol behandelt. Der Alkohol ging jetzt bei 102—103° über und erwies sich bei der Verbrennung als rein.

0.2806 g Substanz gaben 0.7000 g Kohlensäure und 0.3577 g Wasser.

	Ber. für $C_5H_{12}O$	Gefunden
C	68.18	68.04 pCt.
H	13.64	14.12 »

Der Alkohol bildet eine farblose, in Wasser etwas lösliche Flüssigkeit von campherartigem Geruch. Spec. Gew. bei 20° 0.8122.

Bei der Behandlung primärer Amine mit salpetriger Säure ist einige Male an Stelle der erwarteten primären Alkohole das Auftreten secundärer beobachtet worden. Ihre Erklärung findet die Reaction in der Bildung von Aethylenkohlenwasserstoffen und Verwandlung derselben in secundäre Alkohole unter Addition von Wasser. Auch in dem vorliegenden Falle wäre eine ähnliche Reaction nicht ausgeschlossen; doch müsste dieselbe, da das der Alkoholgruppe benachbarte Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff gebunden enthält, in folgender Weise verlaufend gedacht werden:



Sobald wir wieder im Besitz von neuem Material sind, werden wir durch einen Oxydationsversuch die Frage zu entscheiden suchen, ob eine derartige Umlagerung etwa vor sich gegangen ist.

Bei der Herstellung des Trimethylacetonitrils bildet sich, wie schon Butlerow beobachtet hat, nebenbei eine bei circa 160° siedende Flüssigkeit, welche jener Forscher für ein substituirtes Formamid, $HCONH.C(CH_3)_3$, angesprochen hat.

Butlerow hat diese Substanz nicht analysirt, sondern ist zu jener Ansicht nur auf Grund der Resultate gelangt, die er bei der Spaltung des Körpers gewonnen hat. Wir haben bei Anstellung der Analyse nun gefunden, dass Butlerow's Annahme irrig ist, denn der Körper ist sauerstofffrei. Um die Constitution desselben zu ermitteln, haben wir eine eingehende Untersuchung vorgenommen, deren Resultate wir demnächst mittheilen werden.

468. Arthur Eichengrün und Alfred Einhorn: Ueber den Dihydrobenzaldehyd.

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

(Eingegangen am 15. August.)

Durch die Arbeiten v. Baeyer's sind die im Kern hydrirten aromatischen Verbindungen — jene Zwischenproducte, welche den Uebergang von den Benzolderivaten zu den Körpern der Fettreihe vermitteln — in den Vordergrund des Interesses gestellt worden, da ihr Studium eine Fülle von neuen theoretischen Anschauungen und ganz besonders das experimentelle Material zur Begründung der Ansicht über die Constitution des Benzols geliefert hat. Wenn man aber in der Reihe der bisher bekannten, reducirten aromatischen Verbindungen Umschau hält und gewahr wird, dass ausser einigen reducirten Kohlenwasserstoffen bisher nur Reductionsproducte von Polycarbonsäuren der Benzolreihe bekannt sind, so erscheint es wohl wünschenswerth, auch die Hydroderivate monosubstituirter Benzolverbindungen, vor allem die der einfachst zusammengesetzten aromatischen Säure, der Benzoësäure, kennen zu lernen. Nun hat zwar v. Baeyer wahrscheinlich sowohl schon eine Dihydro- als auch eine Tetrahydrobenzoësäure unter Händen gehabt [1]), die mit Silberoxyd aus dem Dihydrobromid der $\Delta^{1,5}$-Dihydroterephtalsäure resp. dem Hydrobromid der Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure entstehen, doch ist Näheres über diese Säuren zur Zeit noch nicht bekannt. Es dürfte deshalb von einigem Interesse sein, dass es uns gelungen ist, auf einem höchst sonderbaren Wege, den keine Theorie hat voraussehen lassen, zu der Muttersubstanz zahlreicher dihydrirter aromatischer Verbindungen, nämlich zum Dihydrobenzaldehyd zu gelangen, welcher, wie es uns scheinen will, ein willkommenes Material abgeben wird, um die zahlreichen theoretischen Fragen, welche sich um die hydrirten Monosubstitutionsproducte der aromatischen Verbindungen gruppiren, experimentell zu prüfen.

Schon vor 3 Jahren [2]) hat der Eine von uns die Beobachtung gemacht, dass sich die Salze des Anhydroecgonindibromids beim Erwärmen mit Alkalicarbonaten unter Abspaltung von Kohlensäure und

---

[1]) Ann. Chem. 245, 151 und 166.

[2]) Diese Berichte XX, 1227.

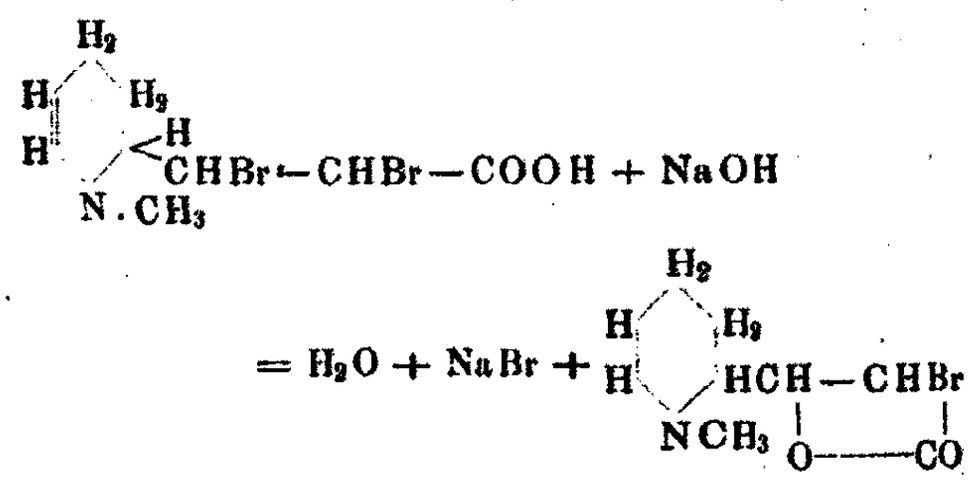
Bildung eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Oeles zersetzen, welches sich sowohl stickstoff- wie bromhaltig erwies und deshalb für eine dem α-Brom-Styrol entsprechende Verbindung gehalten wurde. Wir haben nun diese Reaction einem eingehenden Studium unterworfen und dabei gefunden, dass einerseits das Oel vollständig die Reactionen eines Aldehyds zeigt, andererseits, dass der Gehalt an Brom ein ganz minimaler ist (wir fanden z. B. 2.37 pCt) und daher rührt, dass ohne Anwendung von besonderer Sorgfalt es nur schwer gelingt, die Salze des Anhydroecgonindibromids, mögen sie nun aus Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisirt und selbst in prächtigen Krystallen erhalten werden, von den letzten Spuren adhärirenden Broms zu befreien. Denn bei der Zersetzung der auf nachstehend beschriebenem Wege gereinigten, völlig farblosen Anhydroecgonindibromidsalze erhielten wir ein bromfreies Oel, dessen geringer Stickstoffgehalt aber darauf hinwies, dass wir es nicht mit einem einheitlichen Körper zu thun haben. In der That gelang es uns aus demselben 2 Körper, einen stickstoffhaltigen, in Säuren löslichen, nämlich das Methyltetrahydropyridylacetylen und als Hauptproduct der Reaction einen stickstofffreien, in Säuren und Alkalicarbonaten unlöslichen Körper zu isoliren, welcher sich überraschender Weise als Dihydrobenzaldehyd erwies.

Ausserdem haben wir als weiteres Product der Reaction noch Methylamin nachgewiesen, welches sich in dem vom Oel befreiten wässerigen Destillate vorfindet und von welchem wir im Verlauf der Untersuchung beträchtliche Mengen gesammelt haben.

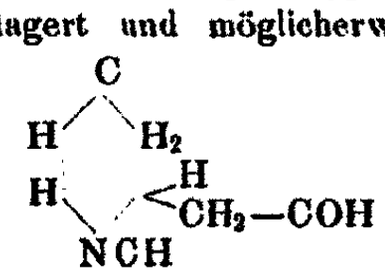
Die Thatsache, dass es gelingt aus einer hydrirten Pyridinverbindung in so einfacher Weise eine hydrirte aromatische Verbindung darzustellen, scheint uns nicht ohne Interesse zu sein, einerseits, weil man bisher wohl kaum so nahe Beziehungen zwischen diesen beiden, so total verschiedenen Körperklassen, geschweige denn die Möglichkeit eines directen Ueberganges vermuthet hat und weil andererseits unsere Beobachtungen doch ohne Zweifel den bisherigen Ansichten über die Festigkeit der hydrirten Pyridinringe widersprechen und den Anschein erwecken, als ob letztere unter gewissen Umständen befähigt würden, ihren Stickstoff ganz besonders leicht abzuspalten.

Um den Verlauf der complicirten Reaction, die sich bei der Einwirkung der kohlensauren Alkalien auf das Anhydroecgonindibromid vollzieht, möglichst aufzuklären, haben wir versucht, die einzelnen Phasen derselben zu verfolgen, und wenn unsere diesbezüglichen Untersuchungen auch noch keineswegs abgeschlossen sind, so haben wir uns doch schon eine Vorstellung von dem Mechanismus der Reaction gebildet, die wir aber, soweit sie noch nicht experimentell bewiesen ist, nur unter allem Vorbehalt mittheilen.

Bei der ersten Phase der Reaction bildet sich gemäss der folgenden Gleichung ein gebromtes β-Lacton, welches wir haben isoliren können:



Wie alle β-Lactone spaltet aber auch diese Verbindung mit grosser Leichtigkeit Kohlensäure ab und geht unter den verschiedensten Umständen in das ω-Brom-Methyltetrahydropyridyläthylen $C_5H_7N(CH_3).CH=CHBr$ über, eine Verbindung, die wir ebenfalls unter Händen gehabt haben und die unter gewissen Bedingungen Bromwasserstoff abspaltet und in das oben erwähnte Methyltetrahydropyridylacetylen $C_5H_7N(CH_3).C\equiv CH$ übergeht, in alkalischer Lösung aber, wie man vielleicht annehmen darf, das Brom gegen die Hydroxylgruppe austauscht, wobei sich die unbeständige Gruppe $CH=CHOH$ in die Gruppe CH_2-CHO umlagert und möglicherweise der Methyltetrahydropyridylacetaldehyd



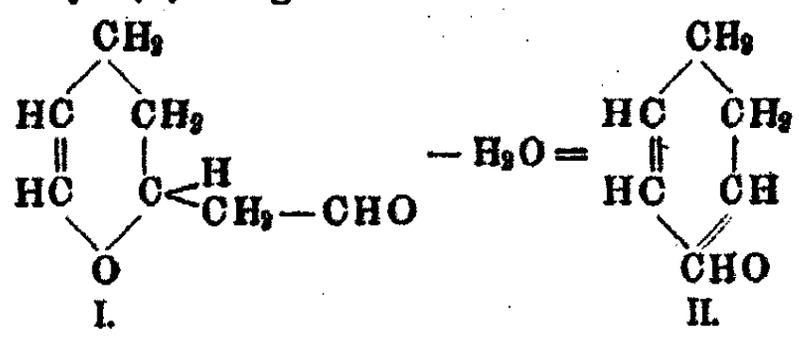
entsteht, eine Verbindung, die sich vielleicht auch in der Weise bilden könnte, dass zunächst das Brom des Lactons durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird und erst dann durch Abspaltung von Kohlensäure unter Umlagerung der stickstoffhaltige Aldehyd entsteht, eine Ansicht die dadurch gestützt wird, dass wir das bromwasserstoffsaure Salz einer Verbindung haben isoliren können, dessen Analysenresultate der Bruttoformel

$$C_5H_7N(CH_3)C_3H_3O_3 . HBr$$

entsprechen.

Der auf einem dieser beiden Wege vielleicht entstandene stickstoffhaltige Aldehyd, der aber bisher noch keineswegs nachgewiesen werden konnte, spaltet nun, so widerstrebend eine solche Ansicht unseren bisherigen Anschauungen auch erscheinen mag, Methylamin ab und geht dabei vielleicht vorübergehend in eine ringförmig geschlossene Verbindung über (I), die an Stelle des methylirten Stickstoffs ein Sauerstoffatom enthält und die dann, wie man sich vorstellen könnte, im

Sinne nachstehender Formel unter Austritt von Wasser in den Dihydrobenzaldehyd (II) übergeht:



I. II.

Die Annahme der Bildung eines solchen sauerstoffhaltigen Ringes bleibt so lange lediglich eine Hypothese als es nicht gelungen sein wird, sowohl den stickstoff- als den sauerstoffhaltigen Aldehyd experimentell nachzuweisen; die übrigen oben angeführten Zwischenproducte haben von uns gefasst werden können, wie aus folgenden Angaben hervorgeht:

Perbromid des bromwasserstoffsauren Anhydroecgonindibromids,

$C_5H_7N(CH_3)-CHBr-CHBr-COOH.HBr.Br_2$.

Uebergiesst man in einem Rundkolben, dessen Hals auf einen Rückflusskühler aufgeschliffen ist, 100 g salzsaures Anhydroecgonin mit 75 g Eisessig und setzt die doppelte Gewichtsmenge (= 5 Mol.) Brom hinzu, so bildet sich ein dicker, gelber Brei, welcher sich beim langsamen Anwärmen auf dem Wasserbade zu einer rothen Flüssigkeit löst. Wird dieselbe jetzt am Rückflusskühler gekocht, so verdichten sich die aufsteigenden Bromdämpfe anfänglich ungefähr in der Mitte des 1 m langen Kühlers, ihr Niveau sinkt aber im Verlauf der Reaction tiefer und tiefer und schliesslich ist das Kühlrohr nur mehr mit farblosen Dämpfen der Chlor- oder Bromwasserstoffsäure erfüllt. Zu diesem Zeitpunkt, der nach 3—4 Stunden einzutreten pflegt, unterbricht man die Reaction, giesst die noch schwach Bromdämpfe entwickelnde Flüssigkeit noch heiss in flache Schalen, in denen sie beim Erkalten zu einem rothen Krystallkuchen erstarrt. Dieser besteht aus dem bromwasserstoffsauren Perbromid des Anhydroecgonindibromids, dem je nach der Länge der Einwirkung grössere oder geringere Mengen des salzsauren Salzes beigemengt sind. Das bromwasserstoffsaure Perbromid krystallisirt in gut ausgebildeten rothen Prismen, die unter Zersetzung bei 145° schmelzen. Sie zeigen starken Pleochroismus, nach der Längsrichtung die Farbe 28 i der Radde'schen Skala, nach der Querrichtung die Farbe 5 n und gehören, da sie nach 3 Richtungen parallele Auslöschungen zeigen, dem rhombischen System an. An der Luft geben sie sehr leicht Brom ab und gehen schon inner-

halb weniger Stunden, besonders wenn sie feucht aufbewahrt werden, in das farblose Salz des Dibromids über. Noch schneller vollzieht sich diese Umwandlung beim Behandeln mit Alkohol, Eisessig und Essigäther. Wenn man sie mit diesen Lösungsmitteln erwärmt, gehen sie leicht in Lösung, spalten dann aber Brom ab, so dass plötzlich aus der rothgefärbten Flüssigkeit das meist gelblich gefärbte Salz des Dibromids in schönen Krystallen ausfällt. In Wasser ist das Perbromid unlöslich, erhitzt man es aber mit demselben, so schmilzt es zunächst zu einem rothen, dickflüssigen Oele, welches beim weiteren Erhitzen unter Abspaltung von Brom und Umwandlung in das Dibromid in Lösung geht. In Benzol ist das Perbromid nur spurenweise löslich, garnicht in Aether, Chloroform und Ligroïn. Die Brombestimmung ergab folgenden Werth:

0.2760 g Substanz gaben 0.4410 g Bromsilber.

Ber. für $C_9H_{14}NO_2Br_3$		Gefunden
Br	70.42	70.15 pCt.

Bromwasserstoffsaures Anhydroecgonindibromid,
$C_5H_7N(CH_3)—CHBr—CHBr—COOH . HBr$.

Bei der Zersetzung des Perbromids mittelst Alkohol oder Eisessig erhält man besonders bei Verarbeitung grösserer Quantitäten, stets ein mehr oder weniger bromhaltiges Dibromid. Ein vollständig von überschüssigem Brom befreites, farbloses Präparat resultirt dagegen, wenn man das Perbromid mit Wasser übergiesst und durch die Flüssigkeit so lange einen starken Wasserdampfstrom hindurchtreibt, bis alles Perbromid in Lösung gegangen und kein freies Brom mehr mit den Wasserdämpfen übergeht. Die schwach roth gefärbte Flüssigkeit wird dann durch Einleiten von schwefliger Säure völlig entfärbt und in Schalen der Krystallisation überlassen. Man erhält so reichliche Mengen farblosen bromwasserstoffsauren Anhydroecgonindibromids. Dasselbe ist löslich in Eisessig, heissem Wasser und heissem Alkohol, spurenweise in Essigäther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether und Ligroïn. Beim Auskryställisiren aus einer concentrirten wässerigen Lösung, ferner aus Alkohol und Eisessig erhält man es in säulenförmigen monoclinen Prismen vom Schmelzpunkt 187—188° (unter Zersetzung), aus verdünnter wässriger Lösung dagegen in wasserhaltigen tetragonalen Doppelpyramiden, die meist zu dicken Platten abgestumpft sind. Diese schmelzen bei 181—182° unter Zersetzung, verwittern an der Luft sehr schnell und gehen in die monocline bei 187° schmelzende Modification über; feucht aufbewahrt halten sie sich dagegen sehr lange unverändert.

Die Wasserbestimmung der tetragonalen Krystalle ergab Werthe, die auf 3 Moleküle Krystallwasser stimmen.

I. 0.3535 g Substanz verloren bei 100° 0.0425 g Wasser.
II. 0.3300 g Substanz verloren bei 100° 0.0390 g Wasser.

	Berechnet für $C_9H_{14}NO_2Br_3 + 3H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	11.68	12.00	11.85 pCt.

Die Analyse der monoklinen Modification ergab folgende Resultate:

I. 0.2120 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.2085 g Kohlensäure und 0.0420 g Wasser.

II. 0.5810 g Substanz gaben bei der Halogenbestimmung 0.8085 g Bromsilber.

	Ber. für $C_9H_{14}NO_2Br_3$	Gefunden
C	26.47	26.95 pCt.
H	3.43	3.78 »
Br	58.82	59.20 »

Salzsaures Anhydroecgonindibromid, $C_5H_7N(CH_3)CHBr—CHBr—COOH.HCl$.

Das salzsaure Dibromid entsteht häufig neben dem bromwasserstoffsauren Salze bei der Darstellung aus dem Perbromid und ist äusserlich von dem bromwasserstoffsauren Dibromid nicht zu unterscheiden [1]).

Am besten erhält man das salzsaure Salz, wenn man die wässerige Lösung des bromwasserstoffsauren Dibromids mit Chlorsilber so lange schüttelt, bis kein Bromsilber mehr gebildet wird. Man erhält es dann ebenfalls, je nach der Menge des Lösungsmittels in 2, den Formen des bromwasserstoffsauren Salzes genau entsprechenden Modificationen, nämlich in säulenförmigen monoclinen Prismen vom Schmelzpunkt 173—174° (unter Zersetzung) und in wasserhaltigen tetragonalen Octaëdern, welche bei 169—170° ebenfalls unter Zersetzung schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0.2065 g Substanz gaben 0.2295 g Kohlensäure und 0.0710 g Wasser.

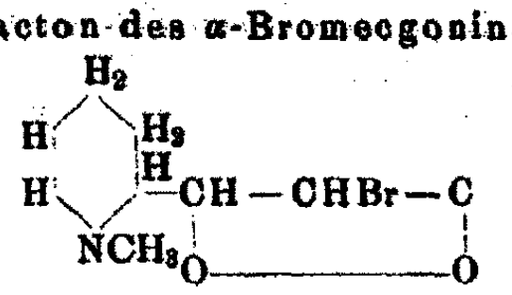
	Ber. für $C_9H_{13}NO_2Br_2HCl$	Gefunden
C	29.71	30.30 pCt.
H	3.85	4.13 »

Zersetzt man die Salze des Anhydroecgonindibromids in wässeriger Lösung mit Alkalien oder Alkalicarbonaten, so entsteht unter Abspaltung von Methylamin, Kohlensäure und Bromwasserstoff der Hydrobenzaldehyd, führt man aber die Reaction in der Kälte aus, so gelingt es ein dabei auftretendes, stickstoff- und bromhaltiges Zwischenproduct zu isoliren.

---

[1]) Aus diesem Grunde ist als Schmelzpunkt dieser von dem Einen von uns bereits auf anderem Wege dargestellten Verbindung (vergl. diese Berichte XX, 1226) wahrscheinlich der Schmelzpunkt eines Gemisches des bromwasserstoffsauren und salzsauren Salzes angegeben worden.

Lacton des α-Bromecgonins.



Trägt man in eine höchst concentrirte wässerige Lösung von Kaliumcarbonat etwa die halbe Gewichtsmenge fein gepulverten Dibromidsalzes ein, so geht dasselbe momentan in Lösung, bald aber erstarrt das Ganze zu einem dicken, weissen Krystallbrei. Dieser wird durch Zugabe einiger Tropfen Wasser wieder zur Lösung gebracht und dann unter Verreibung mit einem Glasstabe so lange fein gepulvertes Kaliumcarbonat zugesetzt, bis die weisse Krystallmasse wieder ausfällt. Dieselbe wird abfiltrirt und aus dem Filtrat noch weitere Mengen durch erneutes Eintragen von Kaliumcarbonat gefällt. Der Körper lässt sich zweckmässig auch durch Zersetzen des Dibromids mit concentrirtem Ammoniak oder Natronlauge darstellen, wobei man, um ein Weitergehen der Reaction zu verhindern, die Lösung stets auf 0° hält. Die neue Verbindung, die wie nachstehend beschrieben, als ein Lacton erkannt wurde, ist ausserordentlich leicht in Wasser löslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol.

In wässerigem Aceton löst sie sich beim Erwärmen auf und scheidet sich beim Erkalten auf Zusatz reichlicher Mengen wasserfreien Acetons in matten, würfelartigen Kryställchen ab, doch enthielten diese stets Beimengungen von anorganischer Substanz, so dass ein constanter Schmelzpunkt (gegen 150° unter Kohlensäureabspaltung) sowie übereinstimmende Analysenresultate nicht erhalten werden konnten. Es wurde deshalb das nachstehend beschriebene salzsaure und bromwasserstoffsaure Salz sowie das Goldsalz dargestellt.

Das salzsaure Salz entsteht, wenn man zur Lösung der Verbindung Salzsäure giebt und freiwillig verdunsten lässt. Man erhält es dann aus der verdünnten wässerigen Lösung in wasserhaltigen tetragonalen Octaëdern vom Schmelzpunkte 197—198° (unter Zersetzung), aus concentrirt wässeriger Lösung, sowie beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig in monoclinen Prismen vom Schmelzpunkte 203—204° (unter Zersetzung). Beide Modificationen sehen den entsprechenden Formen des salzsauren und bromwasserstoffsauren Dibromids äusserst ähnlich, die tetragonalen Krystalle enthalten ebenfalls 3 Moleküle Krystallwasser.

0.1795 g Substanz verlieren beim Trocknen bei 100° 0.0285 g Wasser.

0.2230 g Substanz gaben 0.3110 g Kohlensäure und 0.0930 g Wasser.

0.4215 g Substanz gaben 0.5965 g AgBr + AgCl und beim Glühen im Chlorstrom 0.0600 g Gewichtsverlust, also 0.2535 g Bromsilber und 0.1930 g Chlorsilber.

Ber. für $C_9H_{12}NO_2BrHCl$		Gefunden
$3H_2O$	16.05	15.76 pCt.
C	38.20	38.00 »
H	4.60	4.63 »
Br	28.32	28.45 »
Cl	12.56	12.58 »

Versetzt man die wässerige Lösung der freien Verbindung mit Bromwasserstoffsäure, so erhält man das bromwasserstoffsaure Salz, welches ebenfalls in 2 mit den Formen des salzsauren Salzes resp. der Dibromidsalze übereinstimmenden Modificationen krystallisirt, von denen unter Zersetzung die wasserfreie, monocline bei 179°, die wasserhaltige tetragonale bei 174° schmilzt.

0.2530 g Substanz gaben 0.2940 g Bromsilber.

Ber. für $C_9H_{12}NO_2BrHBr$		Gefunden
Br	48.93	49.28 pCt.

Das Goldsalz, welches auf Zusatz von Goldchlorid zu dem salzsauren Salz entsteht, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in Büscheln langer goldgelber Nadeln, welche an der Luft unter Abgabe von $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser verwittern. Der Schmelzpunkt der wasserhaltigen Verbindung liegt bei 211° (unter Zersetzung), der der wasserfreien bei 216°; sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Essigäther.

0.0752 g Substanz verloren bei 100° 0.0350 g Wasser.
0.2270 g Substanz gaben 0.1500 g Kohlensäure und 0.0495 g Wasser.
0.1135 g Substanz gaben 0.0375 g Gold.
0.2415 g Substanz gaben 0.0800 g Gold.

Ber. für $C_9H_{12}NO_2Br.HCl.AuCl_3$		Gefunden
$1^1/_2H_2O$	4.41	4.65 pCt.
C	18.46	18.14 »
H	2.22	2.48 »
Au	33.51	33.20 und 33.29 pCt.

Aus diesen Analysen geht hervor, dass die Verbindung die empirische Zusammensetzung $C_5H_7N(CH_3)C_3H_2BrO_2$ besitzt, dass sie also aus dem Anhydroecgonindibromid durch Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff entstanden ist. Es fragt sich nun, mit welchem Wasserstoffatom das Bromatom ausgetreten ist, d. h. ob die Substanz den gebromten Acrylsäurerest enthält, also eine Verbindung von der Formel $C_5H_7N(CH_3)-CH=CBr-COOH$ darstellt oder ob sie ein gebromtes β-Lacton von der Constitution $C_5H_7N(CH_3)-CH-CHBr-C$ ist.

Wir haben uns für die letztere Annahme entschieden, da einerseits die Verbindung sich nicht esterificiren lässt, sondern beim Behandeln mit Methylalkohol und Salzsäure nur das unlösliche salzsaure Salz

bildet und demnach keinen Säurecharakter besitzen kann, sie aber andererseits auch noch beim Schmelzen und beim Kochen mit Wasser Kohlensäure abspaltet, eine Eigenschaft, welche den β-Lactonen zukommt.

Während aber beim Schmelzen für sich unter Kohlensäureentwicklung ein gebromtes Aethylen gebildet wird, scheint beim Kochen mit Wasser die Reaction zum Theil auch in anderer Richtung zu verlaufen. Erhitzt man nämlich das rohe Lacton mit Wasser am Rückflusskühler, so findet zunächst reichliche Kohlensäureentwicklung statt, und es tritt, vielleicht durch geringe Mengen von anhaftenden Alkalien verursacht, der Geruch nach Hydrobenzaldehyd auf, beim Einengen der wässerigen Lösung nach 7—8stündigem Sieden erhielt man jedoch auch geringe Mengen des bromwasserstoffsauren Salzes eines neuen Körpers, welches in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich ist und aus verdünntem Alkohol in, den monoclinen Prismen der oben beschriebenen Salze ähnlichen, Krystallen vom Schmelzpunkt 175° (unter Kohlensäureentwicklung) erhalten wurde. Die nähere Untersuchung dieses Körpers, dessen Menge nur zu einer Analyse ausreichte, die auf die Formel $C_5H_7N(CH_3)C_3H_3O_3 . HBr$ hinweist, steht noch aus.

0.2205 g Substanz gaben 0.3330 g Kohlensäure und 0.1080 g Wasser.

	Berechnet für $C_5H_7N(CH_3)C_3H_3O_3 . HBr$	Gefunden
C	40.90	41.17 pCt.
H	5.30	5.43 »

ω-Brom-Methyltetrahydropyridyläthylen, $C_5H_7N(CH_3)—CH = CHBr$.

Erhitzt man die Lösung des Lactons in Eisessig im Einschmelzrohr während 5—6 Stunden auf 170°, so entweicht beim Oeffnen des Rohres Kohlensäure. Der braungefärbte Rohrinhalt wird mit etwas Wasser verdünnt, der Eisessig auf dem Wasserbade möglichst verjagt, und die Flüssigkeit nach dem Erkalten und Filtriren mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht. Es lässt sich dann ein farbloses Oel mit Aether ausschütteln, welches einen starken, an Piperidinbasen erinnernden Geruch besitzt und sich als bromhaltig erwies. Da sich dasselbe beim Abdestilliren des Aethers, wahrscheinlich durch Anwesenheit von etwas Alkali, leicht zu Hydrobenzaldehyd zersetzt, wurde es der ätherischen Lösung durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen und aus der salzsauren Lösung durch Zusatz von Goldchlorid das in Wasser schwer lösliche Goldsalz ausgefällt. Dieses krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen gelben Nädelchen vom Schmelzpunkte 174°. Die Analyse ergab Resultate, die auf die Formel $C_5H_7N(CH_3)CH = CHBr . HCl . AuCl_3$ stimmen.

0.2160 g Substanz gaben 0.1480 g Kohlensäure, 0.0500 g Wasser und 0.0785 g Gold.

	Berechnet für $C_5H_7N(CH_3)C_2H_2Br.AuCl_3.HCl$	Gefunden
C	17.74	18.00 pCt.
H	2.40	2.57 »
Au	36.23	36.35 »

Die Verbindung ist demnach durch Abspaltung von Kohlensäure aus dem Lacton entstanden. Man erhält sie auch durch längeres Kochen des Lactons mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid, sowie, wie schon erwähnt, durch einfaches Schmelzen des Lactons, doch sind die Ausbeuten auf diesem Wege weniger gut. Auffallend ist das Verhalten des Goldsalzes beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol, in dem es leicht löslich ist. Es spaltet hierbei nämlich Bromwasserstoff ab und geht in das bei 177.5—178.5° schmelzende Goldsalz des Methyltetrahydropyridylacetylens über, eines Körpers, welcher, wie oben erwähnt, schon bei der Zersetzung des Dibromids mit Alkalicarbonaten neben Dihydrobenzaldehyd erhalten wurde. Zur Identificirung mit diesem nachstehend näher beschriebenen Goldsalze wurde von dem aus dem gebromten Aethylen erhaltenen Salz eine Goldbestimmung gemacht, welche das für $C_5H_7N(CH_3)C{\equiv}CH.HCl.AuCl_3$ verlangte Resultat ergab:

0.1665 g Substanz ergaben 0.0730 g Gold.

	Verlangt	Gefunden
Au	42.61	42.31 pCt.

Methyltetrahydropyridylacetylen, $C_5H_7N(CH_3)-C{\equiv}CH$.

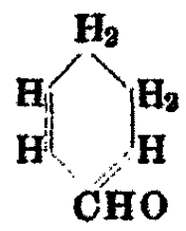
Trägt man in eine wässerige Lösung von kohlensaurem Kali ungefähr die doppelte Gewichtsmenge bromwasserstoffsauren Dibromids ein, so geht dieses unter lebhafter Kohlensäureentwicklung in Lösung und beim Kochen scheidet sich ein gelbes Oel von intensivem Geruche ab, welches mit Wasserdämpfen übergetrieben und durch Ausschütteln des Destillates mit Aether isolirt wird. Es besteht aus Dihydrobenzaldehyd und einem stickstoffhaltigen Körper, welcher durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Salzsäure in diese übergeht, durch Zusatz von Alkali aber wieder in Freiheit gesetzt und als farbloses Oel vom Geruche der Piperidinbasen erhalten wird. Es giebt beim Versetzen mit Salzsäure und Goldchlorid ein in Wasser und Alkohol lösliches Goldsalz, welches aus verdünntem Alkohol in braungelben, würfelartigen Kryställchen oder in gelben, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 177.5—178.5° erhalten wird und identisch ist mit dem wie vorstehend erwähnt aus dem Goldsalz des Bromäthylens durch Erhitzen mit Wasser und Alkohol erhaltenen Goldsalze. Beim Erwärmen mit Alkali giebt es einen an Menthol erinnernden Geruch, welcher

auch das bekannte Kältegefühl erregt. Die Analyse ergab Werthe, welche auf das Methyltetrahydropyridylacetylen passen, dessen Bildung also durch Abspaltung von Kohlensäure und 2 Molekülen Bromwasserstoff zu erklären wäre:

$$C_5H_7N(CH_3)-CHBr-CHBr-COOH$$
$$= CO_2 + 2HBr + C_5H_7N(CH_3)-C\equiv CH.$$

0.2360 g des Goldsalzes gaben 0.1760 g Kohlensäure und 0.0600 g Wasser.
0.1625 g des Goldsalzes gaben 0.1220 g Kohlensäure und 0.0405 g Wasser.
0.2360 g gaben 0.1000 g Gold.
0.2240 g gaben 0.0945 g Gold.

	Berechnet für $C_5H_7N(CH_3)C_2H$. $HClAuCl_3$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	20.87	20.35	20.53	—	—	pCt.
H	2.61	2.82	2.77	—	—	»
Au	42.61	—	—	42.38	42.20	»

Dihydrobenzaldehyd, 

Die Bildung des Acetylens kann vollständig oder fast vollständig vermieden werden bei Einhaltung folgender Vorschrift:

10 g bromwasserstoffsaures Anhydroecgonindibromid werden in Wasser gelöst und bei einer Temperatur von ungefähr 60° mit einer Lösung von 5 g Natriumcarbonat versetzt. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung wird die Flüssigkeit durch einen starken Dampfstrom erhitzt und der sich bildende Hydrobenzaldehyd mit dem Wasserdampf übergetrieben. Er sammelt sich in der Vorlage als farbloses Oel von benzaldehydähnlichem aber ausserordentlich stechendem Geruch. Das Destillat wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung des Hydrobenzaldehydes zur Entfernung geringer Mengen gebildeten Acetylens mit einigen Tropfen Salzsäure geschüttelt und mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Das Destillationswasser wurde mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und mit Platinchlorid versetzt. Man erhielt dann ein in heissem Wasser lösliches Platinsalz, welches in goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 224—225° (unter Zersetzung) krystallisirt und sich als Methylaminplatinchlorid erwies.

0.2015 g Substanz gaben 0.0835 g Platin.

	Ber. für $(CH_3NH_2 . HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	41.21	41.08 pCt.

Die Reactionsflüssigkeit wurde ebenfalls angesäuert, eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Kochen mit

Thierkohle krystallisirt dann aus der braunen alkoholischen Lösung ein Körper in farblosen Nadeln, welcher beim nochmaligen Umkrystallisiren aus Essigäther in schönen Prismen vom Schmelzpunkte 222° erhalten wurde und sich als bromwasserstoffsaures Anhydroecgonin erwies. Es wird demnach ein Theil des Dibromids wieder in Anhydroecgonin zurückverwandelt, und in der That betrug die Menge des gebildeten Hydrobenzaldehyds im Durchschnitt 20 pCt. des angewandten Dibromids, während die Theorie 26 pCt. verlangt.

Der getrocknete Hydrobenzaldehyd wurde im Vacuum destillirt und ergab bei der Elementaranalyse die für C_7H_8O verlangten Werthe:

I. 0.1890 g Substanz gaben 0.5360 g Kohlensäure und 0.1330 g Wasser.
II. 0.1970 g Substanz gaben 0.5625 g Kohlensäure und 0.1430 g Wasser.
III. 0.2100 g Substanz gaben 0.5965 g Kohlensäure und 0.1425 g Wasser.

	Berechnet für Benzaldehyd	Berechnet Dihydrobenzaldehyd	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C	79.24	77.77	77.35	77.85	77.66 pCt.
H	5.66	7.41	7.84	8.02	7.53 »

Der Dihydrobenzaldehyd bildet ein farbloses, sich am Licht mit der Zeit dunkel färbendes Oel, von intensivem stechenden Geruch, welches die Schleimhäute stark afficirt und zu Thränen reizt. Es zeigt alle Eigenschaften eines Aldehyds, giebt mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin gut charakterisirte Condensationsproducte, welche von den entsprechenden Derivaten des Benzaldehyds völlig verschieden sind, reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und giebt beim Erwärmen einen Silberspiegel, röthet eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung, reducirt Permanganatlösung in der Kälte und Fehling'sche Lösung bei Wasserbadtemperatur, eine Reaction, welche nach Tollens den Aldehyden der Fettreihe zukommt [1]). Durch diese Reaction unterscheidet sich abgesehen vom Geruche der Dihydrobenzaldehyd sehr prägnant von dem Benzaldehyd, welcher Fehling'sche Lösung nicht reducirt; auch die übrigen Eigenschaften des Ersteren zeigen grosse Unterschiede von denen des Benzaldehyds. Der Hydrobenzaldehyd oxydirt sich nicht an der Luft, selbst nicht in einer Sauerstoffatmosphäre, sondern wird nur dickflüssig und verharzt allmählich; er erstarrt nicht in einer Kältemischung von 20° und siedet unzersetzt bei 121—122° bei einem Druck von 120 mm. (Benzaldehyd siedet bei gleichem Drucke bei 102.5°.) Bei gewöhnlichem Luftdruck (744 mm) ging bei der Destillation nur ein Theil bei 170—171° unzersetzt über, ein anderer unter Braunfärbung und Entwicklung eines unangenehmen Geruches bei 180—190°, während ein grosser Theil als harzige Masse im Fractionirkölbchen zurückblieb. Benzaldehyd ging dagegen bei gleichem Barometerstand un-

zersetzt und ohne Rückstand bei 174—175° über. Das specifische Gewicht des Dihydrobenzaldehyds beträgt 1.0327 bei 0° und 1.0202 bei 14.5°. (Die entsprechenden Zahlen für Benzaldehyd sind 1.0636 und 1.0499.) Concentrirte Schwefelsäure zersetzt den hydrirten Aldehyd im Gegensatz zum Benzaldehyd schon in der Kälte unter Braunfärbung, Ammoniak giebt mit Hydrobenzaldehyd einen gelben, krystallinischen Niederschlag.

Natriumbisulfitverbindung des Hydrobenzaldehyds.

Versetzt man den Dihydrobenzaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumbisulfitlösung, so tritt zwar unter starker Wärmeentbindung eine Reaction ein, der Geruch des Aldehyds verschwindet und es entsteht ein dunkelgefärbtes dickflüssiges Oel, doch lässt sich auf keine Weise daraus eine krystallisirte Bisulfitverbindung isoliren. Sehr leicht erhält man dieselbe jedoch auf folgendem Wege: Zu 1 g Hydrobenzaldehyd giebt man unter Eiskühlung 1.2 ccm concentrirte Natriumbisulfitlösung und vermischt die beiden sich bildenden Flüssigkeitsschichten durch fortwährendes Umrühren. Zunächst tritt hierbei keine Reaction ein, plötzlich aber erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei, während der Aldehydgeruch ganz oder fast vollständig verschwindet. Die Krystallmasse wird schnell auf Thonteller getrocknet und durch Waschen mit Alkohol und Aether von den letzten Spuren anhaftenden Aldehyds und Wassers befreit, da sonst die Verbindung leicht ölig wird. Dieselbe ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, lässt sich aber nur schwierig umkrystallisiren. Es wurde deshalb das Rohproduct zur Analyse gebracht und dabei folgende Werthe erhalten:

0.2350 g Substanz gaben 0.0770 g Natriumsulfat.
0.2525 g Substanz gaben 0.0820 g Natriumsulfat.

	Ber. für $C_7H_8O . HNaSO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
Na	10.85	10.62	10.52 pCt.

Auffallend ist das Verhalten der Bisulfitverbindung gegen Säuren und Alkalien. Kocht man ihre wässerige Lösung für sich oder mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so macht sich sofort der Geruch des Hydrobenzaldehyds bemerkbar, welcher sich leicht durch die Probe mit Fehling'scher Lösung identificiren lässt. Versetzt man dagegen die wässerige Lösung mit Alkalicarbonat und erhitzt, so lässt sich mit Wasserdampf ein Oel übertreiben, welches sich schon durch seinen Geruch als Benzaldehyd charakterisirt, Fehling'sche Lösung nicht reducirt und eine Phenylhydrazinverbindung bildet,

[1]) Diese Berichte XIV, 1950.

die beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol die charakteristischen blassgelben Nadeln des Benzylidenhydrazons giebt, die bei 152—153° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung gab den für $C_6H_5CH = N - NH - C_6H_5$ verlangten Werth.

0.1915 g Substanz gaben 25 ccm Stickstoff bei 22° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$	Gefunden
N	14.29	14.56 pCt.

Schüttelt man die ölige Flüssigkeit, die man, wie oben erwähnt, bei der Einwirkung von Natriumbisulfit auf Hydrobenzaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur erhält, mit Aether aus, so geht in diesen ebenfalls Benzaldehyd über, der durch sein Hydrazon identificirt wurde und sich anscheinend aus der intermediär gebildeten Bisulfitverbindung des Hydrobenzaldehyds durch den Einfluss der Reactionswärme gebildet hat.

Dihydrobenzylidenhydrazon.

Versetzt man die Lösung des Hydrobenzaldehyds in wenig Alkohol unter Umrühren mit der berechneten Menge Phenylhydrazin, so erstarrt alsbald das Reactiongemisch zu einem gelben Krystallbrei, welcher abgesaugt, auf Thonteller getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Diese Operationen müssen schnell und möglichst bei Lichtabschluss ausgeführt werden, da das Hydrazon ausserordentlich lichtempfindlich ist und sich sofort dunkel färbt. Noch empfindlicher sind seine Lösungen, so dass es nicht gelang, aus verdünnten Lösungen gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, da dieselben selbst beim Auskrystallisiren im Dunkeln mehr oder weniger verharzten. Ein reines, krystallinisches Präparat erhält man dagegen, wenn man das Hydrazon in der ausreichenden Menge heissen Alkohols löst und die Lösung im Dunkeln erkalten lässt. Es fallen dann schon nach wenigen Minuten gelbe Kryställchen vom Schmelzpunkt 127—128° aus, welche sich einige Zeit unverändert halten, bei längerem Aufbewahren aber, selbst bei völligem Lichtabschluss sich unter theilweiser Zersetzung tiefbraun färben. Um bei der Verbrennung richtige Werthe zu erhalten, muss man deshalb ein frisch bereitetes, im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknetes Präparat benutzen.

I. 0.2100 g Substanz gaben 0.1335 g Wasser und 0.6075 g Kohlensäure.
II. 0.1855 g Substanz gaben 0.1195 g Wasser und 0.5335 g Kohlensäure.
III. 0.1510 g Substanz gaben 19.5 ccm Stickstoff bei 19° und 743 mm Druck.
IV. 0.1970 g Substanz gaben 25 ccm Stickstoff bei 17° und 737 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	78.78	78.90	78.45	—	—	pCt.
H	7.07	7.38	7.15	—	—	»
N	14.14	—	—	14.50	14.27	»

Das Hydrazon ist sehr leicht in Eisessig, Essigäther, Alkohol und Aether löslich, schwerer in Benzol und Ligroïn. Die optische Untersuchung ergab folgendes Resultat:

Das Hydrazon bildet rhombisch begrenzte, monocline Blättchen von 120 bezw. 78°. Dieselben zeigen deutlichen Pleochroismus, parallel der kurzen Diagonale fast farblos, parallel der langen canariengelb. Die Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrieebene; durch die breite Fläche eine Axe parallel der langen Diagonale sichtbar.

Dihydrobenzaldoxim.

Versetzt man die alkoholische Lösung von Hydrobenzaldehyd mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und neutralisirt mit Soda, so verschwindet alsbald der Geruch des Aldehyds und man erhält beim Verdünnen mit Wasser ein farbloses Oel, welches in Aether aufgenommen wird. Dasselbe erstarrt zwar in einer Kältemischung, wird aber bei gewöhnlicher Temperatur sofort wieder flüssig und kann auch aus keinem Lösungsmittel in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Wenn man es jedoch mit niedrig siedendem Ligroïn (40—50°) extrahirt, so geht ein Theil des Oeles in Lösung und wird durch Ausfrieren in einer starken Kältemischung in schönen, weissen, rosettenförmig durchwachsenen Blättchen erhalten, während der ungelöste ölige Theil jetzt auch in einer Kältemischung nicht mehr fest wird. Wiederholt man diese Operation mehrmals, filtrirt die Ligroïnlösung durch ein trockenes Filter, um auch die letzten Spuren anhaftenden Oeles zu entfernen, und bringt die in der Kältemischung auskrystallisirten Blättchen sofort auf eine Thonplatte bei möglichst niedriger Zimmertemperatur, so gelingt es, dieselben längere Zeit unverändert zu erhalten, während sie im andern Falle, vor Allem bei Anwesenheit der geringsten Menge Feuchtigkeit sofort wieder ölig werden. Die Menge des krystallisirten Productes ist ziemlich gering, steigt jedoch bis zu $^1/_4$—$^1/_3$ des angewandten Hydroaldehyds, wenn man bei der Darstellung des Aldoxims nach der Beckmann'schen Methode [1]) verfährt, indem man den Aldehyd in einem Ueberschuss von 25 procentiger Natronlauge einträgt und nach und nach salzsaures Hydroxylamin unter Umschütteln hinzufügt. Wenn der Aldehydgeruch verschwunden ist, setzt man das gebildete Aldoxim durch Einleiten von Kohlensäure in Freiheit, schüttelt mit Aether aus und isolirt die feste Modification wie oben angegeben. Da diese ausserordentlich leicht in die flüssige Form wieder übergeht, dürften wir es wohl mit 2 isomeren Hydrobenzaldoximen zu thun haben, welche den α- und β-Benzaldoximen entsprechen. Das α-Oxim

[1]) Diese Berichte XXIII, 1684.

bildet ein farbloses oder schwach gelbgefärbtes Oel, von starkem olivenölartigem Geruche; es ist in Alkohol, Aether, Essigäther, Eisessig leicht löslich, in Benzol und Ligroïn unlöslich. Das β-Oxim ist in den beiden letzten Lösungsmitteln löslich, besitzt den gleichen Geruch wie die isomere Verbindung und süssen aber unangenehmen Geschmack. Es schmilzt bei 43—44° unzersetzt und verändert auch bei mehrmaligem Abkühlen und Erwärmen den Schmelzpunkt nicht, während das β-Benzaldoxim, welches bei 128—130° schmilzt [1]), bei wiederholter Bestimmung des Schmelzpunktes diesen erniedrigt, resp. sich ganz verflüssigt. Die Analyse der festen Modification ergab die für $C_6H_7 - CH = NOH$ verlangten Werthe.

0.2120 g Substanz gaben 0.5320 g Kohlensäure und 0.1470 g Wasser.
0.1940 g Substanz gaben 20.5 ccm Stickstoff bei 19° und 745 mm Druck.

	Ber. für C_7H_9ON	Gefunden
C	68.29	68.43 pCt.
H	7.31	7.69 »
N	11.31	11.65 »

Oxydation des Dihydrobenzaldehyds.

Die Oxydation des Dihydrobenzaldehyds zu der entsprechenden hydrirten Säure bot grössere Schwierigkeiten wie zu erwarten war, und zeigt sich hierin schon eine gewisse Analogie mit den Fettaldehyden. Wir haben eine ganze Reihe Oxydationsmittel auf den Aldehyd einwirken lassen und dabei gefunden, dass die Reaction theils gar nicht eintritt, theils in ganz verschiedener Richtung verläuft, indem entweder die Aldehydgruppe oder die beiden Wasserstoffatome oxydirt werden, oder beide Oxydationen gleichzeitig stattfinden, d. h. dass, je nach der Natur des Oxydationsmittels, Dihydrobenzoësäure, Benzaldehyd oder Benzoësäure entstehen.

Luft, Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd, alkoholisches Silberoxyd und Quecksilberoxyd lassen den Aldehyd unverändert oder verharzen ihn bei längerer Einwirkung. Salpetersäure reagirt in concentrirter Lösung in letzterer Weise, in verdünnter Lösung über den Hydroaldehyd geschichtet oxydirt sie ihn zu Benzaldehyd, von dem wir allerdings in Folge auch hierbei eintretender Verharzung nur geringe Mengen haben isoliren können. In gleicher Weise reagirte Ferrocyankalium bei längerer Einwirkung bei Wasserbadtemperatur. Versetzt man den Aldehyd mit Kalilauge, ein Verfahren, durch welches man bekanntlich aus Benzaldehyd leicht Benzylalkohol und Benzoësäure erhält, so tritt zunächst keine Reaction ein, nach einigen Tagen aber hat sich ein gelbes, krystallinisches Product ausgeschieden, welches aus zwei noch nicht näher untersuchten Körpern besteht, von denen der

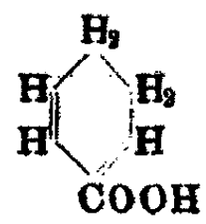
[1]) Diese Berichte XX, 2768.

eine in Alkohol löslich, der andere in Alkohol und Wasser unlöslich ist.

Oxydirt man den Hydrobenzaldehyd mit Kaliumpermanganat, so werden, wie auch die grosse Menge verbrauchten Permanganats andeutet, die beiden Wasserstoffatome und die Aldehydgruppe oxydirt. Schüttelt man die vom gebildeten Braunstein abfiltrirte und angesäuerte Reactionsflüssigkeit mit Aether aus, so geht in diesen eine weisse Säure über, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 120° zeigte und sich als Benzoësäure erwies.

0.2110 g Substanz gaben 0.5320 g Kohlensäure und 0.0890 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_6O_2$	Gefunden
C	68.85	68.76 pCt.
H	4.92	4.70 »

Dihydrobenzoësäure, 

Die Darstellung der Dihydrobenzoësäure ist uns bis jetzt nur auf folgendem Wege gelungen: 25 gr frisch gefällten Silberoxyds werden in der eben ausreichenden Menge stark verdünnten Ammoniaks gelöst, mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und auf dem Wasserbade auf 60—70° erwärmt. Dann giebt man tropfenweise unter Umschütteln 5 g in wenig Alkohol gelösten Aldehyds hinzu, wobei sich die Flüssigkeit in Folge der sofort eintretenden Reaction durch ausgeschiedenes Silber dunkel färbt. Man erwärmt dann unter zeitweiligem, vorsichtigem Umschütteln noch einige Zeit bis sich ein dicker Silberspiegel an den Gefässwänden abgeschieden hat, säuert nach dem Erkalten mit Salzsäure an und schüttelt das Filtrat vom Silber- und Chlorsilberniederschlag mehrmals mit Aether aus. Beim Abdestilliren desselben bleibt dann ein gelbes Oel zurück, welches aus Dihydrobenzoësäure besteht. Dieselbe ist mit Wasserdämpfen flüchtig und in Wasser bedeutend schwerer löslich wie die Benzoësäure; sie schmilzt unter Wasser zum Unterschiede von dieser zu einem farblosen Oele, ehe sie sich löst, und kommt auch leicht wieder im öligen Zustande aus der wässerigen Lösung heraus. Man reinigt sie am besten, indem man sie mit Wasserdämpfen übertreibt, das Destillat mit Aether ausschüttelt, das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende, farblose Oel, welches bald erstarrt in heissem Wasser, möglichst zur Lösung bringt, den ungelöst bleibenden Theil durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol ebenfalls löst und in einer Kältemischung ausfrieren lässt. Man erhält sie so in farblosen federartigen Kryställchen vom Schmelzpunkt 94—95°; durch geringe

Mengen Verunreinigung wird dieser stark heruntergedrückt. Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.1890 g Substanz gaben 0.4700 g Kohlensäure und 0.0980 g Wasser.

0.1925 g Substanz gaben 0.79022 g Kohlensäure und 0.1070 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_8O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	67.74	67.83	67.71	pCt.
H	6.45	6.20	6.40	»

Die Dihydrobenzoësäure hat einen an Caneel erinnernden, angenehmen Geruch; sie giebt mit Fehling'scher Lösung keine Fällung, reducirt dagegen ammoniakalische Silberlösung. Erwärmt man sie vorsichtig im Reagensglase, so schmilzt sie unzersetzt, geht aber bei stärkerem Erhitzen unter Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen in Benzoësäure über.

Die Hydrobenzoësäure ist eine schwache Säure, ihre Salze zeigen theilweise Neigung zu dissociiren. Das Blei- und Silbersalz ist schwer löslich, letzteres färbt sich am Licht schnell dunkel, das Calciumsalz, welches wie das Baryum-, Ammonium- und die Alkalisalze leicht löslich ist, lässt sich durch Auflösen in verdünntem Alkohol und Fällen mit Aether in seideglänzenden Nädelchen erhalten. Sehr charakteristisch ist das Kupfersalz, welches beim Versetzen der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfat als hellgrüner Niederschlag ausfällt, der sich in Ammoniak mit grüner Farbe löst und aus der stark verdünnten Lösung in grünen Krystallwärzchen erhalten wird. Es kann diese Färbung des Kupfersalzes zur prägnanten Unterscheidung der Hydrobenzoësäure von der Benzoësäure dienen, deren Kupfersalz bekanntlich eine schön blaue Färbung besitzt und sich in Ammoniak mit gleicher Farbe löst.

Diese Arbeit wird von dem Einen von uns weiter fortgesetzt werden.

464. Arthur Eichengrün und Alfred Einhorn: Notiz über das Anhydroecgoninhydrobromid.

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

(Eingegangen am 15. August.)

Während die Einführung von 2 Atomen Brom in den Acrylsäurerest des Anhydroecgonins sehr leicht gelingt, blieben die schon mehrfach unternommenen Versuche, ein Molekül Bromwasserstoffsäure an das Anhydroecgonin anzulagern, bisher stets erfolglos. Wir haben nun diese Untersuchungen jetzt wieder aufgenommen und sind auf folgendem Wege in der That zu dem bromwasserstoffsauren Salze eines Anhydroecgoninhydrobromids gelangt.

5 g salzsauren Anhydroecgonins werden im Einschmelzrohre mit 25 g bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessigs 6—7 Tage lang ununterbrochen auf 100° erhitzt, und nach dem Erkalten und Oeffnen des Rohres, die braungefärbte Flüssigkeit in flache Schalen gegossen und der Krystallisation überlassen. Es fällt dann nach einiger Zeit ein farbloser pulveriger Niederschlag aus, welcher isolirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Die abfiltrirte Reactionsflüssigkeit wird eingeengt und ergiebt reichliche Mengen bromwasserstoffsauren Anhydroecgonins vom Schmelzpunkt 222°. Der neue Körper bildet prachtvolle, stark lichtbrechende prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 250° (unter Zersetzung), welche in Wasser, Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich sind. Die Analyse ergab auf die Formel $C_9H_{14}NO_2Br.HBr$ hinweisende Werthe:

0.2140 g Substanz gaben 0.2620 g Kohlensäure und 0.0910 g Wasser.

0.2530 g Substanz gaben 0.2920 g Bromsilber.

	Ber. für $C_9H_{15}NO_2Br_2$	Gefunden
C	32.82	33.40 pCt.
H	4.55	4.66 »
Br	48.63	49.13 »

Die nähere Untersuchung dieser Verbindung bleibt vorbehalten.

465. Alfred Einhorn: Zur Kenntniss des Tropidins.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium d. Kgl. Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Als ich eine der Basen, die beim Erhitzen des Anhydroecgonins mit Salzsäure entstehen, kürzlich als Tropidin erkannte, habe ich Versuche in Aussicht gestellt, um diese Substanz in Tropin überzuführen und zwar bezweckte ich damit lediglich die specielle Aufgabe, aus Cocaïn Atropin darzustellen, zu lösen. Inzwischen hat Herr A. Ladenburg[1]) in der That die Umwandlung des Tropidins in Tropin ausgeführt und weitere diesbezügliche Versuche, als in sein Arbeitsgebiet fallend, für sich reclamirt. Da ich, als das Tropidin als Spaltungsproduct des Anhydroecgonins erkannt wurde, unmöglich wissen konnte, dass die Umwandlung desselben in Tropin Herrn Ladenburg neben anderen Arbeiten, seit derselbe vor etwa 10 Jahren das Tropidin dargestellt hat, beschäftigt, so habe ich auch ohne Bedenken die geplanten Versuche, die das gleiche Ziel anstrebten, angestellt. Dieselben sind aber sämmtlich noch nicht zum Abschluss gelangt und da ich die Kreise des Herrn Ladenburg nicht zu stören beabsichtige, so sollen diese Untersuchungen von meiner Seite auch nicht weiter fortgesetzt und, so unvollständig sie auch jetzt noch sein mögen, nur deshalb veröffentlicht werden, weil sie vielleicht selbst als Bruchstücke für weitere Forschungen nicht ganz unwillkommen sein dürften. Jedoch möchte ich auf die Ueberführung des Tropidins aus Anhydroecgonin in Tropin nicht verzichten, ich behalte mir vielmehr die diesbezüglichen Versuche für später, wenn eine ausgiebigere und bessere Methode zur Umwandlung des Tropidins in Tropin aufgefunden sein wird, vor.

In der Hoffnung, dass es vielleicht gelingen möchte, ein Molekül unterchlorige Säure an das Tropidin anzulagern und von einem solchen Additionsproduct hernach durch Entchlorung zum Tropin zu gelangen, wurde die

Einwirkung von unterchloriger Säure auf Tropidin

studirt. Zu dem Zwecke gab man in eine wässrige Lösung von unterchloriger Säure, welche aus unterchlorigsaurem Natron durch Zusatz von Borsäure bereitet wurde Tropidin. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit und es dauert nicht lange bis sich ein gelbes Oel abscheidet, das mit der Zeit erstarrt. Nach 12—18 Stunden wurde die Flüssigkeit mit Aether extrahirt, in welchem sich auch die aus-

[1]) Diese Berichte XXIII, 1780, 2225.

geschiedene feste Substanz leicht auflöst. Die ätherische Lösung hinterliess, nachdem sie zuvor mit Sodalösung geschüttelt worden war, beim Verdunsten des Lösungsmittels ein gelbes zähes Oel, welches beim Verweilen im Exsiccator erstarrt. Beim Umkrystallisiren aus einem Gemisch von 2 Theilen absolutem Alkohol und 3 Theilen Wasser lässt sich die erstarrte Masse in 2 Körper zerlegen, von denen der schwerer lösliche glänzende lange Prismen vom Schmp. 138° darstellt; aus dem Filtrat derselben scheiden sich warzenförmige, weisse Krystalle vom Schmp. 108—109° ab.

Bei einer Halogenbestimmung lieferten 0.1637 g der bei 108—109° schmelzenden Substanz 0.2495 Chlorsilber.

	Ber. für $C_8H_{13}N(HOCl)_2$	Gefunden
Cl	31.14	31.58 pCt.

Demnach ist es wahrscheinlich, dass diese Verbindung durch Addition von 2 Molekülen unterchloriger Säure an Tropidin entstanden ist, eine Thatsache, welche sich wohl erklären lässt, wenn man annimmt, dass sich ein Molekül der Säure an die ungesättigten Affinitäten der Seitenkette, das andere an die des hydrirten Pyridinkerns angelagert hat. In Anschluss an diese Beobachtung behalte ich mir weitere Untersuchungen darüber vor, ob man in der unterchlorigen Säure vielleicht ein Mittel besitzt, um in theilweise hydrirten Pyridinderivaten die doppelten Bindungen nachzuweisen?

Da sich demnach die Verbindung vom Schmp. 108—109°, welche sich unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen als Hauptproduct bildet, für unseren Zweck nicht eignet und da von dem bei 138° schmelzenden Nebenproduct nur sehr geringe Mengen erhalten wurden, so bin ich dazu übergegangen, die

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Tropidin

zu studiren, in der Erwartung, dass es gelingen möchte ein Tropidinhydrobromid herzustellen und in diesem das Brom durch die Hydroxylgruppe auszutauschen, Versuche über welche inzwischen A. Ladenburg auch schon berichtet hat. — Erwärmt man 1 Gewichtstheil Tropidin mit 4 Theilen Eisessig, der mit Bromwasserstoffsäure gesättigt ist, im Einschmelzrohr bei Wasserbadtemperatur, so bilden sich die Salze zweier isomerer Tropidinhydrobromide, die man beim Eindunsten der Flüssigkeit im festen Zustande erhält und welche sich durch die verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennen lassen. Das schwerer lösliche Reactionsproduct, welches in der Folge als α-Verbindung bezeichnet werden soll, schmilzt bei 219—220° und entsteht in ausgezeichneter Ausbeute, neben ganz geringen Mengen der anderen Verbindung bei längerem, etwa 24 stündigem Erhitzen, die leichter lösliche Verbindung, die vorläufig β-Verbindung genannt werden möge,

schmilzt bei 113—114° und wird in allerdings sehr geringer Menge neben unverändertem Tropidin bei 2—3 stündigem Erwärmen der Reactionsmasse erhalten.

Bromwasserstoffsaures α-Tropidinhydrobromid, $C_8H_{14}NBr.HBr$.

Dasselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol nicht sonderlich schön, besser und zwar in durchsichtigen Prismen aus Wasser, in welchem es aber sehr leicht löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 219—220°.

0.1812 g Substanz geben 0.2263 g Kohlensäure und 0.0864 g Wasser.
0.2309 g Substanz geben 0.285 g Kohlensäure und 0.1072 g Wasser.
0.2113 g Substanz liefern 9.6 ccm Stickstoff bei 21° und 748 mm Druck.
0.1652 g Substanz liefern 0.2187 g Bromsilber.
0.2074 g Substanz liefern 0.2742 g Bromsilber.

	Berechnet für $C_8H_{14}NBr.HBr$	Gefunden					
C	33.68	34.06	33.66	—	—	—	pCt.
H	5.26	5.29	5.16	—	—	—	»
N	4.91	—	—	5.09	—	—	»
Br	56.41	—	—	—	56.34	56.25	»

Zu derselben Substanz gelangt man, wenn man Tropin mit mit Bromwasserstoffsäure gesättigtem Eisessig 70 Stunden auf 100° erwärmt und den beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibenden Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Bei einer Halogenbestimmung lieferten 0.2153 g dermaassen hergestellter Substanz 0.2838 g Bromsilber.

	Ber. für $C_8H_{14}NBr.HBr$	Gefunden
Br	56.14	56.09 pCt.

Giebt man zur Lösung des Salzes Soda, so scheidet sich das freie α-Tropidinhydrobromid in Form eines betäubend riechenden Oels ab, welches mit Aether extrahirt wurde und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels beim Verweilen im Exsiccator theilweise krystallinisch erstarrt.

Anfangs schien es mir wahrscheinlich, dass diese Verbindung durch Ersatz der Hydroxylgruppe des Tropins durch Brom entstanden wäre, ja der zuletzt erwähnte Versuch ist geradezu zur Entscheidung dieser Frage angestellt worden; als es sich aber später herausstellte, dass das α-Tropidinhydrobromid weder bei der Einwirkung von Silberoxyd in verdünnter alkoholischer Lösung noch bei der Behandlung mit essigsaurem Natron und darauf folgenden Einwirkung von Natronlauge in Tropin übergeführt werden konnte, ist diese Ansicht immer mehr zweifelhaft geworden und es bedarf noch weiterer Untersuchungen, um die Constitution der Verbindung festzustellen und um insbesondere

die Frage zu prüfen, ob das α-Tropidinhydrobromid die Elemente der Bromwasserstoffsäure nicht etwa im hydrirten Pyridinkern enthält? Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf hinweisen, dass es nicht unmöglich wäre, dass sich unter den von mir eingehaltenen Reactionsbedingungen zunächst die Bromwasserstoffsäure in dem gewünschten Sinne an die ungesättigten Affinitäten der Seitenkette des Tropidins angelagert, sich später aber wieder losgelöst und in den hydrirten Pyridinkern begeben hätte.

Für die Möglichkeit, dass sich mit der Zeit bei der Einwirkung von Eisessig und Bromwasserstoff auf ungesättigte Verbindungen das Anfangs gebildete Additionsproduct wieder in die Componenten spalten kann, bietet unter anderem die *o*-Nitrozimmtsäure nach meinen eigenen früheren Erfahrungen ein eclatantes Beispiel, indem nämlich bei zu langem Erhitzen auf 100° die gebildete *o*-Nitrophenylbrompropionsäure wieder Orthonitrozimmtsäure regenerirt.

Bromwasserstoffsaures β-Tropidinhydrobromid, $C_8H_{14}NBr.HBr + 1H_2O$.

Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in glänzenden prismatischen Nadeln, die bei 113—114° schmelzen und sich von der α-Verbindung insbesondere auch dadurch unterscheiden, dass sie ein Molekül Krystallwasser enthalten, welches sie bei 105° verlieren, ohne aber dabei in die α-Verbindung überzugehen.

0.1325 g Substanz verlieren beim Trocknen 0.0075 g Wasser.
0.1692 g Substanz geben 0.2017 g Kohlensäure und 0.0879 g Wasser.
0.1664 g Substanz geben 0.2055 g Bromsilber.

Ber. für $C_8H_{14}NBr.HBr + 1Aq$		Gefunden
Aq	5.9	5.59 pCt.
C	31.68	32.51 »
H	5.61	5.77 »
Br	52.80	52.55 »

0.1246 g getrocknete Substanz geben 0.1629 g Bromsilber.

Ber. für $C_8H_{14}NBr.HBr$		Gefunden
Br	56.14	55.63 pCt.

Mit kohlensaurem Kali lässt sich aus dem Salz das freie β-Tropidinhydrobromid und zwar ebenfalls als stark riechendes in Aether lösliches Oel abscheiden. Erwärmt man dasselbe in alkoholischer Lösung mit entwässertem essigsauren Natron längere Zeit unter Rückfluss, so hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Alkohols ein in Wasser löslicher Rückstand, aus welchem sich mit Soda ein Oel abscheiden lässt, welches bei 4—5stündigem Erwärmen mit Natronlauge ganz geringe Mengen einer Base liefert, deren Platinsalz bei 200°, dem Schmelzpunkt des Tropinplatindoppelsalzes, schmilzt. Wenn es auch selbstverständlich noch weiterer eingehenderer Untersuchungen

bedarf, um festzustellen, ob man es hier in der That mit einem Tropinsalz zu thun hat, so lassen diese Versuche es doch immerhin nicht als sehr unwahrscheinlich erscheinen, dass die Substanz, welche bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Tropidin bei niederer Temperatur entsteht und bisher von Ladenburg noch nicht isolirt wurde, möglicherweise mit dem β-Tropidinhydrobromid identisch sein wird und dem letzteren dann voraussichtlich die Formel $C_3H_7N(CH_3).CH_2.CH_2Br$ zugeschrieben werden darf.

Tropidindibromid, $C_8H_{13}N.Br_2$.

In einer in Gemeinschaft mit Arthur Eichengrün ausgeführten und ebenfalls in diesem Hefte der »Berichte« publicirten Untersuchung ist gezeigt worden, dass das Anhydroecgonindibromid bei der Einwirkung von kohlensauren Alkalien in Dihydrobenzaldehyd übergeht und dass dabei als Zwischenproduct wahrscheinlich das ω-Brommethyltetrahydropyridyläthylen entsteht, dessen Bildung man, wenn man die von mir unlängst aufgefundenen Beziehungen zwischen dem Anhydroecgonin und dem Tropidin[1]) berücksichtigt, auch aus dem Tropidindibromid bei der Einwirkung von Alkalien erwarten durfte und es erschien deshalb nicht unmöglich, vielleicht auch vom Tropidindibromid aus nicht nur zu diesem gebromten Aethylen, sondern auch zu dem entsprechenden Acetylen und zum Dihydrobenzaldehyd zu gelangen.

Giebt man zu einer auf Wasserbadtemperatur erwärmten Lösung von Tropidin in Eisessig einen Ueberschuss von Brom in Eisessig, so scheidet sich ein Oel, vermuthlich ein Perbromid ab. Ohne zu versuchen, dasselbe in krystallisirtem Zustand zu erhalten, wurde es mit schwefliger Säure zersetzt und aus der sauren Flüssigkeit hernach mit kohlensaurem Kali das Tropidindibromid entweder direct krystallinisch oder als bald erstarrendes Oel ausgefällt. Die Verbindung scheidet sich auf Zusatz von Wasser aus der alkoholischen Lösung in glänzenden Blättchen ab, die schliesslich noch aus absolutem Alkohol, in welchem sie ziemlich leicht löslich sind, umkrystallisirt wurden und dann, indem sie schon vorher erweichen, zwischen 66—67.5° unzersetzt schmelzen.

0.2406 g Substanz liefern 0.32 g Bromsilber.

	Ber. für $C_8H_{13}NBr_2$	Gefunden
Br	56.53	56.59 pCt.

Kocht man das Tropidindibromid mit Wasser, so macht sich ein Geruch, der entfernt an den des Menthols erinnert, bemerkbar, und die Dämpfe verursachen auch ein ähnliches Kältegefühl; kocht man aber unter Zugabe von Natronlauge, so tritt sofort jener stechende

[1]) Diese Berichte XXIII, 1338.

aromatische Geruch auf, wie er auch dem Dihydrobenzaldehyd eigen ist. Ob dabei nun wirklich dieser Aldehyd entsteht, ist eine offene Frage, die mich auf das Lebhafteste interessirt, weil im bejahenden Fall ein neuer Beweis für die zwischen dem Atropin und Cocaïn bestehenden genetischen Beziehungen erbracht wäre; mit der Beantwortung derselben habe ich mich aber seit dem Erscheinen der schon erwähnten Publication des Hrn. Ladenburg nicht weiter befasst, da aus letzterer immerhin die Möglichkeit herausgelesen werden kann, dass sich die Untersuchungen desselben auch auf das Tropidindibromid erstrecken sollen. Jedenfalls erscheint es im Interesse der Sache wünschenswerth, dass entweder von der einen oder von der anderen Seite die angeregte Frage möglichst bald zur Entscheidung gebracht wird.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, der Firma C. F. Boehringer in Waldhof, welche mir das zu dieser Arbeit nothwendige Atropin in liberalster Weise zur Verfügung gestellt hat, verbindlichst zu danken und auch Hrn. Dr. Albert Marquardt, der mir auch bei dieser Arbeit wieder helfend zur Seite stand, meinen besten Dank auszusprechen.

---

466. Eugen Carlier und Alfred Einhorn: Ueber den Py-1-Chinolylessigsäurealdehyd, $C_9H_6N—CH_2—CHO$.

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

(Eingegangen am 15. August.)

Zur Darstellung des Chinolylessigsäurealdehyds aus der Py-1-Chinolyl-α-Milchsäure[1]) haben wir in letzter Zeit zwei neue Methoden aufgefunden. Die eine besteht darin, dass man die Säure in essigsaurer Lösung mit Hülfe des galvanischen Stromes spaltet, und die andere zweckmässigere beruht darauf, dass die Säure bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in Kohlenoxyd, Wasser und den Chinolylessigsäurealdehyd zerfällt.

Lässt man in Eisessig auf die Chinolyl-α-milchsäure Brom einwirken, so wird dieselbe nicht nur zum Aldehyd oxydirt, sondern es entsteht ein Substitutionsproduct, nämlich der aus Essigäther in Nadeln krystallisirende Dibromchinolylessigsäurealdehyd, welcher bei

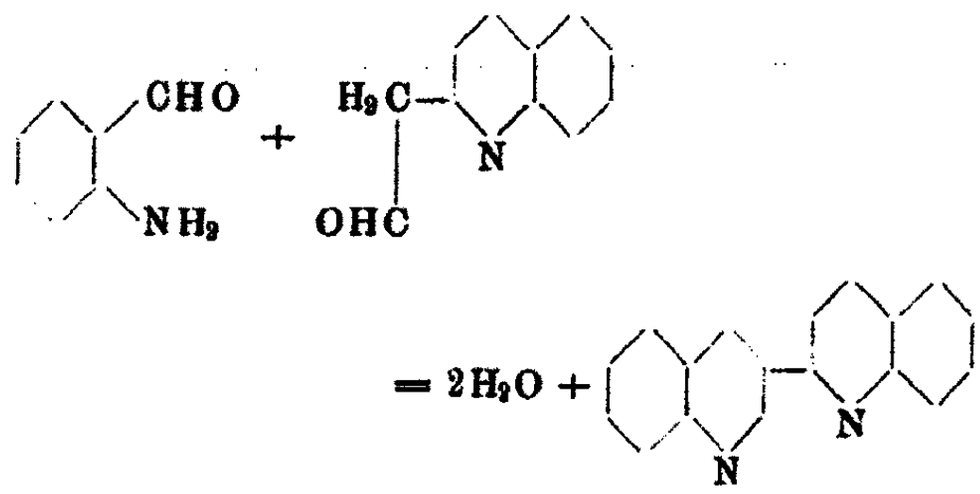
---

[1]) Diese Berichte XIX, 904.

180° schmilzt und ein bei 168—169° schmelzendes, aus Alkohol in Prismen krystallisirendes Phenylhydrazon und ein Aldoxim vom Schmp. 235—237° bildet, welches sich aus Alkohol in weissen Nadeln abscheidet.

Behandelt man den Aldehyd mit Phosphorpentachlorid, so wird das Py-1-ω-Dichloräthylchinolin, $C_9H_6N—CH_2—CHCl_2$, gebildet, welches aus Aether oder Alkohol in weissen, bei 80° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Bei der Einwirkung von *o*-Amidobenzaldehyd auf den Py-1-Chinolylacetaldehyd entsteht in alkoholischer Lösung, auf Zusatz von Natronlauge, gemäss folgender Gleichung das Py-α-Py-β-Dichinolyl, welches sich aus absolutem Alkohol in weissen Blättchen vom Schmp. 175.5° abscheidet.



Die Salze dieses Dichinolyls, über dessen Constitution kein Zweifel herrschen kann, haben wir eingehend studirt und insbesondere gefunden, dass das Goldsalz bei 248°, das Platinsalz bei 278° schmilzt, dass das Dichlorhydrat mit 4 Molekülen Wasser krystallisirt und bei 100° ausser dem Krystallwasser auch ein Molekül Salzsäure verliert; ferner dass das Sulfat sich aus saurer Lösung in harten Körnern absetzt und nach Pfeffer schmeckt, und endlich dass die Verbindung beim Erwärmen mit Jodmethyl nur ein Molekül Alkylhalogen zu fixiren im Stande ist.

Ganz die gleichen Eigenschaften zeigen die Derivate des von Weidel[1]) bei der Einwirkung von Natrium auf Chinolin erhaltenen Dichinolyls, welches derselbe in Gemeinschaft mit Strache[2]) auf Grund des Studiums der verschiedenen Oxydationsproducte als Py-1-Py-1-Dichinolyl angesprochen hat. Hr. Prof. Weidel hat die Freundlichkeit gehabt, uns eine Probe seines Dichinolyls zur Verfügung zu stellen, wofür wir demselben auch an dieser Stelle verbindlichst danken, und Hr. Prof. Lehmann in Karlsruhe hat in

[1]) Wiener Monatshefte Bd. II, 491 ff.
[2]) Wiener Monatshefte Bd. VII, 280 ff.

ebenso dankenswerther Weise die Weidel'sche Verbindung mit der unsrigen krystallographisch verglichen und identisch befunden, so dass kein Zweifel mehr darüber herrschen kann, dass wir es in beiden Fällen mit ein und derselben Verbindung zu thun haben.

Da durch die obige Synthese die Constitution des Dichinolyls unzweifelhaft festgestellt ist, so wird man wohl die Weidel'sche Formel aufgeben müssen, und es ergiebt sich auch die Nothwendigkeit für einige Oxydationsproducte des Dichinolyls, z. B. für die Kyklothraustinsäure und die Pyridanthrylsäure neue Formeln aufzustellen.

Beim Schmelzen des Chinolylacetaldehyds mit Aetzkali und wenig Wasser, sowie bei der Oxydation desselben mit Silberoxyd einerseits und übermangansaurem Kali andererseits und endlich bei der Oxydation des Natronsalzes der Chinolyl-α-milchsäure mit übermangansaurem Kali erhielten wir die Py-1-Chinolylessigsäure, $C_9H_6N—CH_2—COOH$, welche aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt, bei 275° schmilzt und unzersetzt sublimirt.

Das salzsaure Salz dieser Säure scheidet sich aus Wasser in massiven langen Spiessen ab, deren Schmelzpunkt bei 243° liegt. Das Calciumsalz bildet ein weisses krystallinisches Pulver. Das Silbersalz krystallisirt aus verdünntem Ammoniak in weissen, lichtempfindlichen Schuppen. Beim Erhitzen mit Kalk liefert das Calciumsalz Chinaldin, ebenso das Silbersalz, wenn man es im Wasserstoffstrom destillirt.

Zu einer der Chinolylessigsäure homologen Verbindung gelangten wir durch Reduction der Chinolylacrylsäure mit Natriumamalgam, nämlich zu der Py-1-Chinolylpropionsäure, $C_9H_6N—CH_2—CH_2—COOH$.

Dieselbe ist sehr indifferent, und krystallisirt aus Wasser und Alkohol in Nadeln, die bei 115—116° schmelzen.

Sie bildet zwar einen Aethylester, der sich aus Petroleumäther in weissen Nädelchen vom Schmp. 116° abscheidet, jedoch ist es uns nicht gelungen, weder mit Metallen noch mit Säuren Salze derselben darzustellen.

Durch Behandeln der in Eisessig gelösten Chinolylacrylsäure mit Brom entsteht die Py-1-Chinolyldibrompropionsäure, $C_9H_6N—CHBr—CHBr—COOH$, welche aus Eisessig in weissen bei 180—181° schmelzenden Prismen krystallisirt und sich in kohlensauren Alkalien löst und hernach bei der Destillation mit Wasserdämpfen ein flüchtiges Oel liefert, welches nichts Anderes als das Py-1-Chinolylacetylen ist, da es gelingt, aus demselben das Py-1-Chinolyldibromäthylen, $C_9H_6N—CHBr=CHBr$, darzustellen, welches aus Aether in weissen Warzen vom Schmp. 63—64° krystallisirt und mit überschüssigem Brom ein Perbromid bildet, welches sich aus bromhaltigem Eisessig in Prismen vom Schmp. 195—196° abscheidet.

Oxydirt man die Chinolylacrylsäure bei möglichst niedriger Temperatur mit einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali, so erhält man die Py-1-Chinolylglycerinsäure, $C_9H_6N—CHOH—CHOH—COOH$, die aus Wasser und Alkohol in weissen Prismen vom Schmp. 113° krystallisirt.

Der Aethylester der Säure scheidet sich aus Wasser und Alkohol in Prismen ab und schmilzt bei 110.5°.

Ausführliche Mittheilungen über die hier skizzirten Versuche beabsichtigen wir demnächst in den Annalen der Chemie zu veröffentlichen.

---

467. Martin Freund und Max Heim: Zur Kenntniss des Hydrastins (IX).

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakolog. Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 15. August.)

Wie früher[1]) gezeigt worden ist, geben die Halogenalkyladditionsproducte des Hydrastins unter dem Einflusse von Alkalien unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in alkylirte Hydrastine über:

$$\underset{\text{Hydrastinmethyljodid}}{C_{21}H_{21}NO_6 . CH_3J} + KOH = KJ + H_2O + \underset{\text{Methylhydrastin.}}{C_{22}H_{23}NO_6}$$

Dieselbe Umwandlung lässt sich durch Ammoniak herbeiführen. Digerirt man festes Hydrastinmethyljodid mit starker Ammoniakflüssigkeit, so verändert sich die weisse Farbe des angewandten Jodmethylats bald in gelb, und nach dem Umkrystallisiren zeigt die Substanz dann den Schmelzpunkt des Methylhydrastins, nämlich 156°. Verändert man aber die Reactionsbedingungen in der Weise, dass man das Jodmethylat in Alkohol löst, hierzu einen sehr grossen Ueberschuss stärksten, wässrigen Ammoniaks fügt und dann einige Zeit unter Rückfluss kocht, so sondert sich aus der Flüssigkeit ein in weissen Blättchen krystallisirender Körper ab. Derselbe unterscheidet sich schon durch seinen Schmelzpunkt 180°, wie durch seine übrigen Eigenschaften völlig sowohl vom Methylhydrastin (Schmelzpunkt 156°) wie vom Hydrastinmethyljodid (Schmelzpunkt 208°). Die Elementaranalysen weisen auf die Formel $C_{22}H_{26}N_2O_6$.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 404.

I. 0.2518 g Substanz gaben 0.5910 g Kohlensäure und 0.1486 g Wasser.
II. 0.2317 g Substanz gaben 0.5392 g Kohlensäure und 0.1362 g Wasser.
III. 0.1930 g Substanz gaben 12.0 ccm Stickstoff bei 22.5° und 770 mm B.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_6$	Gefunden I.	II.	III.	
C	63.77	64.01	63.46	—	pCt.
H	6.2	6.56	6.53	—	»
N	6.76	—	—	7.08	»

Der neue Körper ist somit aus dem Hydrastinmethyljodid in folgender Reaction entstanden:

$$C_{22}H_{24}NO_6J + 2NH_3 = NH_4J + C_{22}H_{26}N_2O_6.$$

Wie schon vorhin erwähnt, entsteht bei gelinder Einwirkung von Ammoniak auf festes Jodmethylat das gelbe Methylhydrastin. Dass sich letzteres auch direct unter dem Einflusse des Ammoniaks in die neue, weisse Verbindung verwandelt, hat ein besonderer Versuch gelehrt. Die Reaction, welche ziemlich langsam verläuft, vollzieht sich gemäss der Gleichung:

$$C_{22}H_{23}NO_6 + NH_3 = C_{22}H_{26}N_2O_6.$$

Die neue Substanz, für welche wir den Namen »Methylhydrastamid« in Vorschlag bringen, ist in Wasser fast unlöslich und sehr schwerlöslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leichter in Chloroform. In starkem, heissem Alkohol löst sie sich und krystallisirt daraus in weissen, lichtbrechenden, rhombischen Blättchen. Der Körper hat sehr stark basische Eigenschaften; auf feuchtes, rohes Lakmuspapier gelegt, bläut er dasselbe. — Um zu den Salzen dieser Base zu gelangen, bedarf es jedoch grosser Vorsicht. Es bewirken nämlich schon verdünnte Säuren bei gelindem Erwärmen die Bildung von Salzen einer neuen Base, die aus der soeben beschriebenen durch Abspaltung eines Moleküls Wasser entsteht, und weiter unten näher besprochen werden wird.

Pikrat des Methylhydrastamids, $C_{22}H_{26}N_2O_6 . C_6H_2{<}^{(OH)}_{(NO_2)_3}$.

Suspendirt man Methylhydrastamid in Wasser und fügt tropfenweise verdünnte Essigsäure zu, so löst es sich farblos auf. Wässrige Pikrinsäure fällt aus dieser Lösung einen gelben, flockigen Niederschlag, der aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, ergab die Analyse folgende Zahlen:

0.2373 g Substanz gaben 0.4554 g Kohlensäure und 0.1010 g Wasser.

	Ber. für $C_{22}H_{26}N_2O_6 . C_6H_2{<}^{(OH)}_{(NO_2)_3}$	Gefunden
C	52.26	52.33 pCt.
H	4.51	4.73 »

Chlorhydrat des Methylhydrastamids, $C_{22}H_{26}N_2O_6.HCl + 2H_2O$.

Werden moleculare Mengen von Methylhydrastamid und Hydroxylaminchlorhydrat in wässriger Lösung zusammengebracht, so löst sich die Base beim Erwärmen leicht auf und es krystallisiren bald weisse, drusenförmig gruppirte Nadeln. In denselben liegt nicht, wie anfangs vermuthet wurde, ein Oxim des Methylhydrastamids, sondern nur das Chlorhydrat desselben vor, denn durch Sodalösung wird die freie Base unverändert wieder abgeschieden. Dasselbe Chlorhydrat gewinnt man, wenn die Base mit Salmiaklösung aufgekocht wird. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 116—118°; es enthält Krystallwasser, welches es bei mehrtägigem Stehen in vacuo über Schwefelsäure verliert.

0.2369 g der lufttrocknen Substanz gab 0.4678 g Kohlensäure und 0.1470 g Wasser.

0.8915 g verloren bei 5tägigem Stehen über Schwefelsäure in vacuo 0.0672 g Wasser.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_6HCl + 2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	54.26	53.85	—	pCt.
H	6.37	6.89	—	»
H_2O	7.40	—	7.54	»

0.4283 g der trocknen Substanz gaben 0.1349 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{22}H_{26}N_2O_6.HCl$	Gefunden
Cl	7.88	7.79 pCt.

Es ist also das Methylhydrastamid eine so starke Base, dass es Ammoniak aus seinen Salzen zu verdrängen vermag. Jedoch bindet es, wie die Analysen zeigen, nur ein Aequivalent der Säuren, obgleich zwei Stickstoffatome in ihm vorhanden sind.

Methylhydrastimid, $C_{22}H_{24}N_2O_5$.

Uebergiesst man Methylhydrastamid mit etwas verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, so löst sich die Base mit gelblicher Farbe auf und es krystallisiren nach einiger Zeit schwach gelb gefärbte Salze aus. Werden dieselben abgesogen und in Wasser gelöst, so fällt beim Zusatz von Alkali oder Natriumcarbonat eine Base aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 192° erhalten wird. Auch andere Säuren, wie Salpetersäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure lösen das Methylhydrastamid bei gelindem Erwärmen mit gelber Farbe und Alkalien scheiden aus diesen Lösungen dieselbe Base vom Schmelzpunkt 192° ab. Der neue Körper, den wir mit dem Namen »Methylhydrastimid« belegen, ist aus dem Methylhydrastamid durch Abspaltung von einem Molekül Wasser entstanden.

0.2256 g Substanz gaben 0.5525 g Kohlensäure und 0.1306 g Wasser.

0.1651 g Substanz gaben 10.4 ccm Stickstoff bei 20° und 758 mm Barom.

	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	66.66	66.78	—	pCt.
H	6.06	6.43	—	»
N	7.07	—	7.24	»

Das Methylhydrastimid ist in Wasser nicht, in Alkohol schwer löslich. Mit einem Aequivalent der Säuren bildet es schwach gefärbte, zum Theil schwer lösliche Salze.

Chlorhydrat des Methylhydrastimids, $C_{22}H_{24}N_2O_5 . HCl$.

Zur Bereitung der Salze kann man sowohl vom Methylhydrastamid, wie von dem Methylhydrastimid ausgehen. Die auf diesen verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate haben sich identisch erwiesen. — Das Salz, welches sich aus der Lösung des Methylhydrastamids in verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausscheidet, enthält Krystallwasser, in welchem es bei circa 110—120° schmilzt. Durch Umkrystallisiren desselben aus absolutem Alkohol wurden schwach gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 227° gewonnen, die bei 100° getrocknet, folgende analytische Daten lieferten.

0.1768 g Substanz gaben 0.3947 g Kohlensäure und 0.0969 g Wasser.
0.3130 g Substanz gaben 0.1070 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{22}H_{25}N_2O_5Cl$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	61.04	60.88	—	pCt.
H	5.78	6.09	—	»
Cl	8.2	—	8.46	»

Das Platindoppelsalz fällt aus der Lösung des Chlorhydrats in Form eines gelbbraunen, pulverigen Niederschlages heraus, der in Wasser und Alkohol wenig löslich ist und aus concentrirter, heisser Salzsäure in gut ausgebildeten, braunen Rhomboëdern anschiesst. Es schmilzt bei 205° unter Zersetzung.

0.3771 g Substanz bei 100° getrocknet, gaben 0.061 g Platin.

	Ber. für $(C_{22}H_{25}N_2O_5Cl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	16.36	16.18 pCt.

Sulfat des Methylhydrastimids, $C_{22}H_{24}N_2O_5 . H_2SO_4$.

Die Lösung des Methylhydrastamids in verdünnter Schwefelsäure erstarrt bald zu einem Brei gelber Krystalle, die aus Alkohol krystallisirt, bei 218° schmelzen. Ammoniak, Soda und Alkalien scheiden aus der Lösung das bei 192° schmelzende Imid ab. Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

0.3908 g Substanz gaben 0.1796 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_{22}H_{24}N_2O_5 . H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4	19.88	19.33 pCt.

Nitrat des Methylhydrastimids, $C_{22}H_{24}N_2O_5 . HNO_3 . 1 aq$.

Wird Methylhydrastamid, in Wasser suspendirt, tropfenweise mit verdünnter Salpetersäure versetzt, so löst es sich anfangs farblos auf; bald aber wird die Lösung gelb und es beginnt dann die Abscheidung hellgelber, feiner Krystallnadeln. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, etwas leichter löslich in heissem Wasser und verdünntem Alkohol. Sodalösung scheidet, wenn man das Salz bei gewöhnlicher Temperatur damit verreibt, die bei 192° schmelzende Base ab. Das Nitrat beginnt bei circa 230° sich zu zersetzen; es enthält Krystallwasser, welches aber durch Trocknen nicht entfernt werden konnte, da leicht Zersetzung eintritt. Zur Analyse wurde das lufttrockne Salz verwendet.

0.2633 g Substanz gaben 0.5369 g Kohlensäure und 0.136 g Wasser.

	Ber. für $C_{22}H_{24}N_2O_5 . HNO_3 . 1 aq$	Gefunden
C	55.35	55.61 pCt.
H	5.66	5.74 »

Einwirkung von Alkali auf Methylhydrastamid.

Um Aufschluss darüber zu erhalten, ob die im Hydrastin angenommene Lactonbindung [1]) sich bei der Reaction betheiligt, wenn man das Hydrastinmethyljodid mit Ammoniak behandelt, wurde das Methylhydrastamid mit starker Kalilauge gekocht, in der Erwartung, dass sich unter Entwicklung von Ammoniak das Methylhydrastin oder eins seiner Umwandlungsproducte bilden würde. Diese Erwartung hat sich nicht erfüllt.

2 g Methylhydrastamid wurden mit etwa 10 ccm Kalilauge (33 pCt.) im Reagensrohr erhitzt. Die Substanz färbt sich bald gelb und bei längerem Kochen sintert die Masse zu einem halbflüssigen Klumpen zusammen, der beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Eine Entwicklung von Ammoniak oder Aminen war während des Kochens nicht zu constatiren. Der Klumpen wurde durch Zerreiben mit Wasser vom Alkali befreit und ergab beim Umkrystallisiren aus Alkohol gelbliche Nadeln, vom Schmelzpunkt 192°, die sich in jeder Beziehung mit dem Methylhydrastimid identisch erwiesen. Es ist also durch die starke Erwärmung aus dem Amid ein Molekül Wasser abgespalten worden.

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Methylhydrastamid.

Es wurde daher, um zu ermitteln, an welcher Stelle des Hydrastinmoleküls das zweite Stickstoffatom eingetreten ist, das Verhalten des neuen Körpers gegen Oxydationsmittel untersucht.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 144.

Wird die Lösung des Methylhydrastamids in ganz verdünnter Salpetersäure gelinde erwärmt, so schlägt die gelbe Farbe der Lösung in braun um. Kühlt man jetzt gut ab, so erfüllt sich die Flüssigkeit bald mit einem dichten Brei gelbbrauner Nadeln, neben denen unter dem Mikroskop wenige feine, farblose Krystalle sichtbar sind. Durch Ausziehen des abfiltrirten und getrockneten Reactionsproductes mit Aether wurde eine Trennung bewerkstelligt. Die gelben Krystalle, in denen das Nitrat einer neuen Base vorliegt, bleiben zurück, während aus der ätherischen Lösung sich weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 227° abscheiden. Wird das Methylhydrastamid mit verdünnter Salpetersäure einige Zeit gekocht, so erscheinen beim Abkühlen die gelben Krystalle nicht mehr, sondern es erfüllt sich die Flüssigkeit mit fast weissen Krystallen, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind und aus Wasser in langen, äusserst feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 228° krystallisiren. Der Körper erwies sich in all' seinen Eigenschaften als identisch mit dem von Liebermann [1]) aus Opiansäure und Hydroxylaminchlorhydrat bereiteten Hemipinsäureimid,

$$(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH.$$

I. 0.1445 g Substanz gaben 0.3082 g Kohlensäure und 0.0632 g Wasser.
II. 0.2236 g Substanz gaben 0.4764 g Kohlensäure und 0.0944 g Wasser.
III. 0.1656 g Substanz gaben 10.5 ccm Stickstoff bei 17° und 750 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_{10}H_9NO_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	57.97	58.16	57.98	—	pCt.
H	4.34	4.86	4.69	—	»
N	6.76	—	—	7.26	»

Ueber die Stelle, an welcher das Stickstoffatom im Molekül des Methylhydrastamids sich befindet, kann also kein Zweifel mehr obwalten. Die Erörterung der Constitutionsformel der neuen Base wird weiter unten stattfinden.

Aethylhydrastamid, $C_{23}H_{28}N_2O_6$.

Wie auf Hydrastinmethyljodid, so wirkt Ammoniak auch auf andere Alkylhalogenadditionsproducte ein. Lässt man auf die alkoholische Lösung von Hydrastinäthyljodid einen grossen Ueberschuss von starkem, wässrigem Ammoniak wirken, so scheidet sich nach einigem Digeriren das Aethylhydrastamid fast quantitativ und beinahe in chemischer Reinheit aus. Es ist in Alkohol leichter löslich als die Methylbase und krystallisirt in rhombischen Blättchen, die bei 140° schmelzen. Bei 100° getrocknet, ergab die Analyse folgendes:

0.2206 g Substanz lieferten 0.5208 g Kohlensäure und 0.1354 g Wasser.

[1]) Diese Berichte XIX, 2278.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{26}N_2O_6$
C	64.38	64.48 pCt.
H	6.82	6.54 »

Aethylhydrastimid, $C_{23}H_{26}N_2O_5$.

Die Amidbase liefert bei der Behandlung mit Säuren gelb gefärbte Lösungen, aus denen Alkalien oder Soda einen Körper abscheiden, der aus Alkohol in Rhomboëdern vom Schmp. 150—151° krystallisirt. Dieselbe Verbindung bildet sich beim Erhitzen der Amidbase mit Kalilauge. Die Substanz schmilzt dabei zu einer gelben Masse, die bei weiterem Kochen fest wird. Die Schmelzpunkte der beiden Methyl- und Aethylbasen zeigen dieselben Differenzen. (180—192°, 140—151°.)

Die Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:
0.2210 g Substanz gaben 0.5605 g Kohlensäure und 0.1405 g Wasser.

	Ber. für $C_{23}H_{26}N_2O_5$	Gefunden
C	67.32	67.33 pCt.
H	6.83	6.88 »

Einwirkung von Jodmethyl auf Methylhydrastamid und Methylhydrastimid.

Methylhydrastamid und Methylhydrastimid geben bei der Behandlung mit Jodmethyl identische Producte; es wird also aus der Amidbase schon durch die Einwirkung von Jodmethyl ein Molekül Wasser abgespalten, gerade so wie auch verdünnte Säuren diese Abspaltung bewirken.

Digerirt man das Methylhydrastamid in offenem Gefäss etwa eine halbe Stunde mit einem Ueberschuss von Methyljodid, so scheidet sich ein gelber Körper ab, der aus heissem Wasser leicht umkrystallisirt werden kann und so in flachen Rhomboëdern vom Schmelzpunkt 240—245° gewonnen wird. Der Körper enthält Krystallwasser, welches er bei 110—115° abgiebt.

1.0465 g Substanz verloren bei 110—115° 0.0527 g an Gewicht.

Ber. für $C_{22}H_{24}N_2O_5 . CH_3 . 1\frac{1}{2}$ aq		Gefunden
H_2O	4.8	5.04 pCt.

0.2548 g der bei 120° getrockneten Substanz gaben 0.4786 g Kohlensäure und 0.1214 g Wasser.

	Ber. für $C_{22}H_{24}N_2O_5 . CH_3J$	Gefunden
C	51.30	51.34 pCt.
H	5.02	5.29 »

Mit Methylhydrastimid vereinigt sich Jodmethyl unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Durch kurzes Digeriren wurde die Reaction zu Ende gebracht. Der Körper zeigte dieselben Eigenschaften wie das aus der Amidbase bereitete Jodmethylat.

1.1514 g Substanz verloren bei 120° 0.0600 g an Gewicht.
1.1029 g Substanz verloren bei 120° 0.0500 g an Gewicht.

Ber. für $C_{22}H_{24}N_2O_5 . CH_3J$, $1^1/_2$ aq		Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	4.8	5.21	4.53 pCt.

0.2225 g der getrockneten Verbindung gaben 0.4198 g Kohlensäure und 0.1043 g Wasser.

Ber. für $C_{22}H_{24}N_2O_5 . CH_3J$		Gefunden
C	51.3	51.45 pCt.
H	5.02	5.21 »

Methylhydrastamid sowohl wie Methylhydrastimid sind somit tertiäre Basen.

Verhalten des Methylhydrastimidmethyljodides gegen Alkali.

Wird das Jodmethylat mit concentrirter Kalilauge erhitzt, so tritt alsbald deutlicher Trimethylamingeruch auf. Nach etwa $^1/_4$stündigem Kochen ist die Reaction beendet. In der Kalilauge ist ein gelb gefärbter, krystallinischer Körper suspendirt, der nach dem Umkrystallisiren bei 226° schmilzt und jodfrei ist. Wie in der folgenden Abhandlung näher dargethan ist, zersetzt sich das Jodmethylat im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{22}H_{24}N_2O_5 . CH_3J + KOH = KJ + H_2O + N(CH_3)_3 + C_{20}H_{17}NO_5.$$

Einwirkung von Aminbasen auf Hydrastinmethyljodid.

Primäre Amine der Fettreihe reagiren mit den Halogenadditionsproducten des Hydrastins ebenso wie Ammoniak:

$$C_{21}H_{21}NO_6 . RJ + 2R^{I}NH_2 = R^{I}NH_2 . HJ + C_{21}H_{22}N_2O_6 . R . R^{I}.$$

Die so entstehenden Basen können mit Alkali stark erhitzt werden, ohne dass sie ein Molekül Wasser verlieren. Durch Erwärmen mit Säuren lässt sich dagegen diese Wasserabspaltung bewirken, denn Soda scheidet aus diesen Lösungen nicht mehr die ursprünglichen Basen, sondern ölige Substanzen ab, die aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Es gelangten deshalb die Platindoppelsalze einiger dieser Basen zur Analyse.

Methylhydrastmethylamid, $C_{22}H_{23}N_2O_6$.

Hydrastinmethyljodid wurde mit der berechneten Menge 33procentiger Methylaminlösung unter Zusatz von Alkohol im Rohr bei 100° digerirt. Die Lösung färbte sich braun, eine Krystallabscheidung trat aber erst dann ein, als der Rohrinhalt noch einige Zeit in offenem

Gefäss mit überschüssiger Methylaminlösung erhitzt wurde. Die neue Base krystallisirt aus Alkohol in weissen Rhomboëdern, die bei 182° schmelzen. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

I. 0.2263 g Substanz gaben 0.5316 g Kohlensäure und 0.1425 g Wasser.

II. 0.2350 g Substanz gaben 13.0 ccm Stickstoff bei 17.5° und 762 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{23}H_{28}N_2O_6$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	64.49	64.04	—	pCt.
H	6.54	6.99	—	»
N	6.54	—	6.72	»

Die Verbindung, welcher der Name Methylhydrastmethylamid beigelegt wird, ist dem Aethylhydrastamid isomer.

Beim Erhitzen mit starkem Kali schmolz sie zu einem schwach gelben Oel, das beim Erkalten erstarrte, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sich aber wieder als unveränderte Substanz erwies.

Chlorhydrat des Methylhydrastmethylamid, $C_{23}H_{28}N_2O_6 . HCl$.

Das Methylhydrastmethylamid ist gegen verdünnte Säuren viel beständiger als das Methylhydrastamid. Während letzteres mit Mineralsäuren nur Salze des Imids liefert, gelingt es die erstgenannte Base in Salze zu verwandeln, ohne dass Wasserabspaltung eintritt. Suspendirt man das Methylhydrastmethylamid in absolutem Alkohol und fügt tropfenweise verdünnte Salzsäure hinzu, so tritt Lösung unter sehr schwacher Gelbfärbung ein, und beim Stehen krystallisirt ein Salz in schönen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 193°. Versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit Soda, so fällt die angewandte Base als ölige Masse, die beim Stehen erstarrt und nach dem Umkrystallisiren farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 182° liefert. Bei der Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen erhalten:

0.2081 g Substanz gaben 0.4557 g Kohlensäure und 0.1230 g Wasser.

	Ber. für $C_{23}H_{28}N_2O_6 . HCl$	Gefunden	
C	59.42	59.72	pCt.
H	6.24	6.58	»

Verhalten des Methylhydrastmethylamid gegen Salpetersäure.

Nach den bei dem Methylhydrastamid gemachten Beobachtungen war es zu erwarten, dass bei der Behandlung des Methylhydrastmethylamid mit Salpetersäure Hemipinsäuremethylimid, $(CH_3O)_2C_6H_2<^{CO}_{CO}>NCH_3$, gebildet werden würde. 1 g der Base

wurde mit 5 ccm verdünnter Salpetersäure etwa ¼ Stunde zum gelinden Sieden erhitzt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden in heissem Wasser gelöst, aus welchem sich beim Erkalten lange, sehr feine Nadeln absondern. In Alkohol ist die Substanz leicht, in Alkalien unlöslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 168°, also 40° niedriger als der des Hemipinimids. Bei 100° getrocknet ergab die Analyse die für das Hemipinmethylimid berechneten Zahlen:

0.1490 g Substanz lieferten 0.3243 g Kohlensäure und 0.0726 g Wasser.

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_4$	Gefunden
C	59.73	59.35 pCt.
H	4.98	5.41 »

Methylhydrastäthylamid, $C_{24}H_{30}N_2O_6$.

5 g Hydrastinmethyljodid wurden in Alkohol gelöst, hierzu 10 g Aethylamin (33 pCt.) gegeben, und das Gemisch mehrere Tage in verkorktem Kolben bei mässiger Temperatur stehen gelassen. Nach dem Abdunsten hinterblieb eine syrupöse Masse, aus der sich weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 162° herausarbeiten liessen.

0.2247 g Substanz gaben 0.5338 g Kohlensäure und 0.1463 g Wasser.

	Ber. für $C_{24}H_{30}N_2O_6$	Gefunden
C	65.16	64.78 pCt.
H	6.79	7.23 »

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird Hemipinäthylimid gebildet, dessen Schmelzpunkt bei 93° beobachtet wurde; Liebermann (diese Berichte XIX, 2282) hat denselben bei 96—98° gefunden.

Methylhydrastamylamid, $C_{27}H_{36}N_2O_6$.

Der höhere Siedepunkt des Amylamins (Iso) erleichtert die Darstellung dieser Base.

2 g des Hydrastinjodmethylats wurden in alkoholischer Lösung allmählich mit 3 g Amin versetzt und mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht. Beim Stehen über Nacht schied die Lösung eine reichliche Krystallisation aus. Nach mehrfacher Reinigung wurden aus Alkohol feine Säulen vom Schmelzpunkt 171° erhalten. Die Analysensubstanz wurde bei 100° getrocknet.

0.2309 g Substanz gaben 0.5672 g Kohlensäure und 0.1635 g Wasser.

	Ber. für $C_{27}H_{36}N_2O_6$	Gefunden
C	66.94	66.99 pCt.
H	7.44	7.87 »

Einwirkung von Salzsäure auf Methylhydrastamylamid.

Methylhydrastamylamid löst sich in verdünnter Salzsäure in der Kälte fast farblos auf und aus der Lösung krystallisirt bald ein schwer lösliches, fast farbloses Chlorhydrat der Amidbase. Bringt man dieses

Chlorhydrat durch Erhitzen mit einer grösseren Menge verdünnter Salzsäure wieder in Lösung und kocht etwa eine Stunde, so tritt Gelbfärbung ein und beim Erkalten krystallisirt jetzt nichts mehr aus. Da die aus einer Probe durch Natriumcarbonat abgeschiedene Imidbase nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, so wurde die salzsaure Lösung mit Platinchlorid gefällt. Der gelbe, pulvrig krystallinische Niederschlag wurde erst bei 60—70°, dann bei 105° getrocknet und ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0.2470 g Substanz gaben 0.4330 g Kohlensäure und 0.1270 g Wasser.

Ber. für $(C_{27}H_{35}N_2O_5 . Cl)_2 PtCl_4$		Gefunden
C	48.21	47.81 pCt.
H	5.21	5.71 »

Methylhydrastallylamid, $C_{25}H_{30}N_2O_6$.

Als Repräsentant der ungesättigten Amine wurde Allylamin zur Ausführung der Reaction gewählt. Der Schmelzpunkt der Base lag nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 158°. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet.

0.2382 g Substanz gaben 0.5755 g Kohlensäure und 0.1528 g Wasser.

Ber. für $C_{25}H_{30}N_2O_6$		Gefunden
C	66.08	65.89 pCt.
H	6.61	7.12 »

Einwirkung von Salzsäure auf Methylhydrastallylamid.

Die Lösung von Methylhydrastallylamid in verdünnter Salzsäure wird beim Erhitzen gelb. Nach etwa ½ stündigem Kochen schied Soda aus der Lösung eine ölige Base ab, die nicht direct analysirt werden konnte. Die salzsaure Lösung wurde daher mit Platinchlorid versetzt. Das ausfallende Doppelsalz ist krystallinisch; es wurde erst im Exsiccator, dann bei 100° bis zur Constanz getrocknet.

0.2198 g Substanz gaben 0.3795 g Kohlensäure und 0.1045 g Wasser.

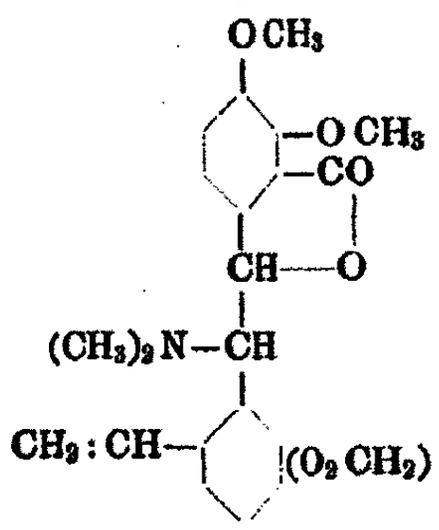
Ber. für $(C_{25}H_{29}N_2O_5Cl)_2 PtCl_4$		Gefunden
C	46.76	47.08 pCt.
H	4.52	5.28 »

Es ist also auch hier durch das Kochen mit Salzsäure die Abspaltung eines Moleküls Wasser aus der Amidbase bewirkt worden.

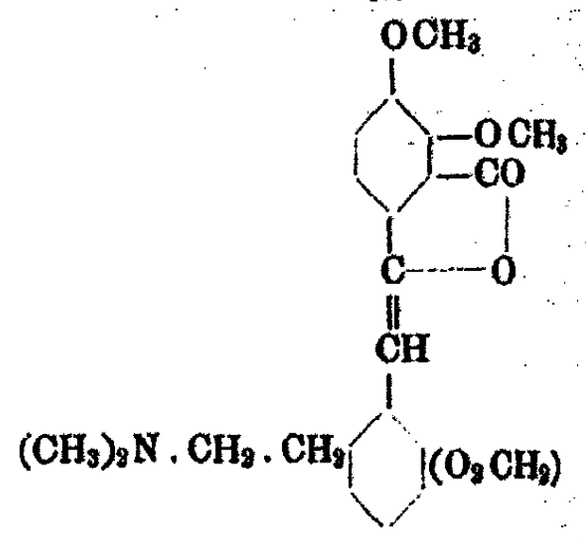
Was die Constitution der hier beschriebenen Verbindungen anbelangt, so muss nochmals bemerkt werden, dass diese nicht nur aus den Halogenalkyladditionsproducten des Hydrastins, sondern auch aus den Alkylhydrastinen direct gewonnen werden können. Die Reaction kann also aufgefasst werden als eine Addition von Ammoniak resp. Amin an die Alkylhydrastine. Für letztere, speciell für das Methyl-

hydrastin, sind in der letzten Abhandlung [1]) zwei Formeln aufgestellt worden:

I.



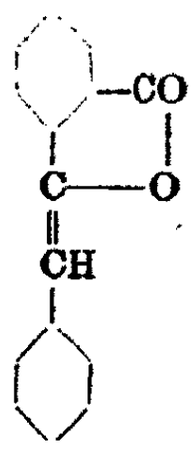
II.



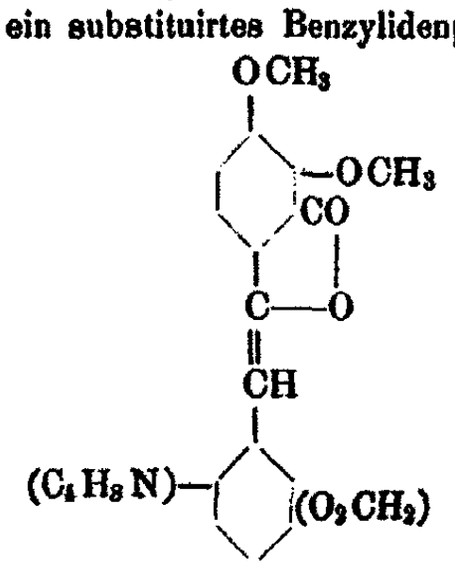
Welcher Formel man auch den Vorzug geben mag, so war es doch bei der Leichtigkeit, mit welcher Ammoniak [2]) auf Lactone reagirt, nicht zu bezweifeln, dass die in beiden Formeln sich findende Lactonbindung bei der Einwirkung von Ammoniak gelöst wird:

$$C_{21}H_{23}NO_4 < \begin{matrix} CO \\ O \end{matrix} + NH_3 = C_{21}H_{23}NO_4 < \begin{matrix} CONH_2 \\ OH \end{matrix}.$$

Während aber die von Fittig aus den Lactonen erhaltenen Amide von Oxysäuren bei der Behandlung mit Alkalien das aufgenommene Molekül Ammoniak wieder abspalten, gehen die Alkylhydrastamide hierbei unter Wasserabspaltung in die Alkylhydrastimide über. Dieselbe Umwandlung erleiden die Amide, wie wir gesehen haben, unter dem Einfluss von Säuren. Diese Erscheinungen können jedoch nicht überraschen, wenn wir von den zwei für das Methylhydrastin aufgestellten Formeln die zweite wählen, welche auch schon früher als den Thatsachen besser entsprechend bevorzugt worden ist. Das Methylhydrastin erscheint alsdann als ein substituirtes Benzylidenphtalid



Benzylidenphtalid

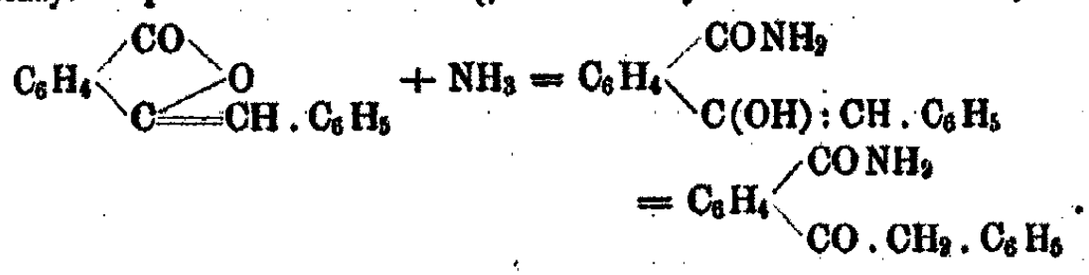


Methylhydrastin.

[1]) Diese Berichte XXIII, 414.

[2]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. 256, 147.

Nach den Beobachtungen von S. Gabriel wirkt Ammoniak auf Benzylidenphtalid unter Bildung von Desoxybenzoïncarbonamid[1]) ein:

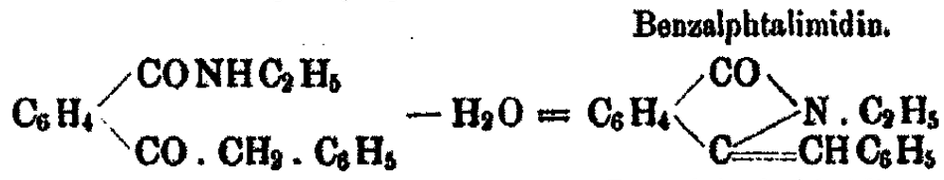


In analoger Weise bildet Aethylamin das entsprechende Aethylamid,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,NH\,C_2H_5 \\ CO\,.\,CH_2\,C_6H_5 \end{matrix}$$

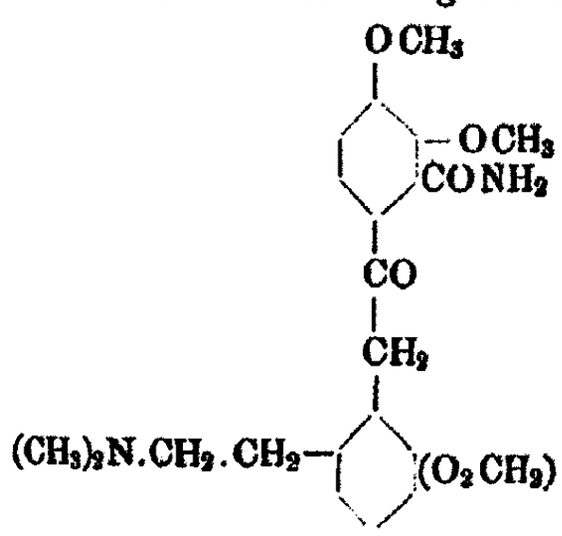
Beide Körper gehen bei dem Versuche, sie aus Eisessig umzukrystallisiren, unter Verlust von einem Molekül Wasser in neue Verbindungen über:

Benzalphtalimidin.

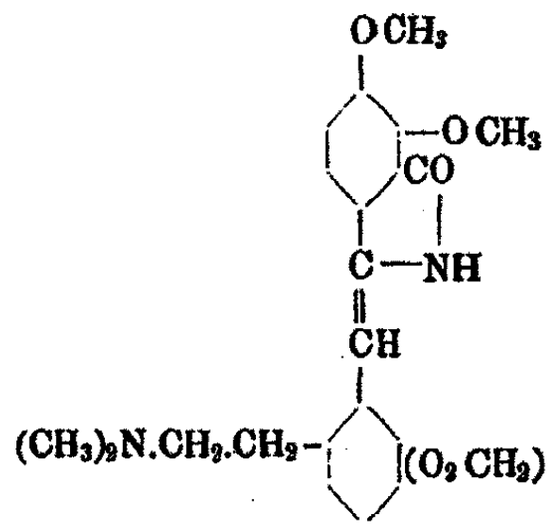


Benzalphtaläthimidin.

Genau dieselben Vorgänge spielen sich beim Methylhydrastin ab; auch dieses nimmt bei der Behandlung mit Ammoniak die Elemente desselben auf und das gebildete Methylhydrastamid verliert, mit Säuren zusammengebracht, ein Molekül Wasser und geht dabei in Methylhydrastimid über. Dem Methylhydrastamid und dem Methylhydrastimid kommen demnach folgende Constitutionsformeln zu:



Methylhydrastamid



Methylhydrastimid

Die mit Methyl-, Aethyl-, Amyl- und Allylamin erhaltenen substituirten Alkylhydrastamide besitzen ganz analoge Formeln; sie ent-

[1]) Diese Berichte XVIII, 2434.

halten die Gruppe »CONHR« an Stelle von »$CONH_2$«. Eine Stütze für eine derartige Auffassung bildet das Verhalten der Alkylhydrastamide gegen Salpetersäure; der Hemipincomplex des Moleküls bleibt unverändert und es entsteht Hemipinimid oder ein Derivat desselben, je nach der Natur der angewandten Base. Auch die etwas überraschende Erscheinung, dass die Alkylhydrastamide beim Erhitzen mit Alkalien, anstatt Ammoniak abzuspalten, in die Imide übergehen, findet beim Desoxybenzoïncarbonsäureamid ihr Analogon. Dasselbe geht nach Gabriel's Beobachtungen beim Kochen mit Kalilauge nur partiell in Desoxybenzoïncarbonsäure über, während ein anderer Theil sich in Benzalphtalimidin verwandelt. Dass die neuen Basen, obgleich sie zwei Stickstoffatome enthalten, sich mit nur einem Aequivalent der Säuren vereinigen, ist selbstverständlich, wenn man bedenkt, dass das zugefügte Sickstoffatom zur Bildung einer Amid- resp. Imidgruppe dient. Ferner ergiebt es sich aus den für die neuen Verbindungen aufgestellten Formeln, dass die Alkylhydrastamide und die Alkylhydrastimide tertiäre Basen sind. Das Experiment bietet dafür Bestätigung, denn jene Basen vereinigen sich, wie oben gezeigt, mit nur einem Molekül Jodmethyl.

---

468. Martin Freund und Alfred Philips: Zur Kenntniss des Hydrastins (X).

[Mittheilung aus der chem. Abtheilung des pharmakolog. Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 15. August.)

Hydrastinallyljodid, $C_{21}H_{21}NO_6 . C_3H_5J$.

Hydrastin bildet mit Allyljodid ein Additionsproduct, das dem mit Jodmethyl [1]) bereiteten analog ist. Setzt man zur alkoholischen Lösung von Hydrastin einen Ueberschuss von Allyljodid, so fällt das Additionsproduct nach kurzem Kochen als dicker Krystallbrei aus. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bildet das Hydrastinallyljodid schneeweisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 193°. Auch in heissem Wasser ist das Product löslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

0.2000 g der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0.3845 g Kohlensäure und 0.0987 g Wasser.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2799; XXIII, 404.

0.5978 g derselben Substanz gaben bei der Jodbestimmung 0.1157 g reducirtes Silber.

	Ber. für $C_{24}H_{26}NO_6J$	Gefunden
C	52.26	52.43 pCt.
H	4.71	5.48 »
J	22.98	22.73 »

Allylhydrastin, $C_{24}H_{25}NO_6$.

Versetzt man die heisse wässerige Lösung des Hydrastinallyljodids mit 1 Molekül Kaliumhydrat, in Wasser gelöst, so scheidet sich sofort ein gelbes Oel ab, das beim Erkalten erstarrt. Das neue Product krystallisirt aus Alkohol und Aether in schönen, tiefgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 116°.

Die Analysen ergaben die Zahlen:

0.2184 g der im Vacuum getrockneten Substanz ergaben 0.5435 g Kohlensäure und 0.1281 g Wasser.

0.2203 g derselben Substanz gaben bei 757 mm Druck und 19° 7.57 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{24}H_{25}NO_6$	Gefunden
C	68.09	67.87 pCt.
H	5.91	6.40 »
N	3.31	3.95 »

Allylhydrastëin, $C_{24}H_{27}NO_7 + 1^1/_2 H_2O$.

Durch Kochen des Allylhydrastins mit starker Kalilauge bildet sich ein Oel von dunkelgelber Farbe. Dasselbe löst sich leicht in Wasser und ist ein Kalisalz, das durch Aufspaltung der im Allylhydrastin noch enthaltenen Lactonbindung entsteht. Neutralisirt man die wässerige Lösung vorsichtig mit verdünnter Essigsäure, so fällt eine weisse Krystallmasse nieder. Der neue Körper, das Allylhydrastëin, scheidet sich aus heissem Wasser in weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 136° ab. Die Substanz enthält Krystallwasser, das sich durch Erwärmen nicht bestimmen lässt, da der Körper sich dann zersetzt. Den Analysen zufolge kann man dem Körper die Formel $C_{24}H_{29}NO_8 \cdot {}^1/_2$ aq oder $C_{24}H_{27}NO_7 \cdot 1^1/_2$ aq zuertheilen; doch ist nach den von F. Schmidt beim Methyl- und Aethylhydrastinhydrat gemachten Beobachtungen (Arch. d. Pharm. 1890 [6], 248, 254) der letzten Formel der Vorzug zu geben.

0.2109 g der lufttrockenen Substanz gaben 0.4786 g Kohlensäure und 0.1279 g Wasser.

	Berechnet für $C_{24}H_{26}NO_7 + 1^1/_2$ Mol. H_2O	Gefunden
C	61.54	61.42 pCt.
H	6.41	6.74 »

Allylhydrastamid, $C_{24}H_{28}N_2O_6$.

Löst man Hydrastinallyljodid in heissem verdünntem Alkohol, so entsteht auf Zusatz von Ammoniak zuerst das vorher erwähnte Allylhydrastin, das im vorhandenen Alkohol mit gelber Farbe gelöst bleibt. Bei Zusatz von einem grossen Ueberschuss von Ammoniak bei fortwährendem gelindem Kochen fällt eine schneeweisse Base, die durch Anlagerung von Ammoniak entstanden ist. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, hat dieselbe den Schmelzpunkt 156°.

0.2015 g der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0.4875 g Kohlensäure und 0.1240 g Wasser.

0.1810 g derselben Substanz gaben bei 763 mm Druck und 20° 10.43 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{24}H_{27}N_2O_6$	Gefunden
C	65.45	65.86 pCt.
H	6.36	6.83 »
N	6.36	6.65 »

Allylhydrastimid, $C_{24}H_{26}N_2O_5$.

Aus der eben beschriebenen weissen Amidbase erhält man leicht ein um ein Molekül Wasser ärmeres Product. Kocht man die weisse Base mit starker Kalilauge, so bildet sich ein gelbes Oel, das bei weiterem Kochen erstarrt. Das neue Product krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 139°.

Die Analysen zeigen, dass eine Abspaltung von einem Molekül Wasser stattgefunden hat:

0.2413 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.6055 g Kohlensäure und 0.1363 g Wasser.

0.2154 g derselben Substanz gaben bei 759 mm Druck und 22° 12.94 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{24}H_{26}N_2O_5$	Gefunden
C	68.24	68.43 pCt.
H	6.16	6.27 »
N	6.64	6 83 »

Versucht man, aus dem vorher beschriebenen weissen Allylhydrastamid Salze darzustellen, so erhält man beim Uebergiessen mit sehr verdünnten Säuren gelbe Lösungen, aus denen die Salze der um ein Molekül Wasser ärmeren Base auskrystallisiren. Giebt man zur wässerigen Lösung der Salze etwas Soda, so fällt ein gelbes bald erstarrendes Oel, das sich, aus Alkohol umkrystallisirt, als die wasserärmere Base vom Schmelzpunkt 139° erwies.

Das salzsaure Salz des Allylhydrastimids wurde erhalten durch Uebergiessen der Amidbase mit Wasser und tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salzsäure, bis alles bei gelindem Erwärmen in Lösung geht. Dann wird bis zur öligen Consistenz unter Umrühren eingedampft, worauf

sich das Salz beim Erkalten durch längeres Reiben als hellgelbe Krystallmasse ausscheidet. Dasselbe wurde, aus 96procentigem Alkohol umkrystallisirt, in hellgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 211° erhalten. Das Salz ist sehr hygroskopisch und färbt sich beim Stehen an der Luft bräunlich.

0.2566 g des bei 100° getrockneten salzsauren Salzes gaben 0.5924 g Kohlensäure und 0.1495 g Wasser.

0.2930 g derselben Substanz gaben 0.0945 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{24}H_{26}N_2O_5 . HCl$	Gefunden
C	62.81	62.92 pCt.
H	5.89	6.47 »
Cl	7.74	7.97 »

Bei der Darstellung des sauren schwefelsauren Salzes wurde ähnlich verfahren, doch scheidet sich dasselbe aus der eingedampften öligen Masse, nachdem sie durch Umrühren fest geworden, schon durch Zusatz von Alkohol beim Erwärmen in Krystallen ab. Das Salz bildet äusserst feine, intensiv gelbe Nädelchen, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 235° besitzen.

0.2884 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0.1348 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_{24}H_{26}N_2O_5 : H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4	18.85	19.65 pCt.

Allylhydrastimidallyljodid, $C_{27}H_{31}N_2O_5J$.

Durch Behandeln der Allylhydrastamidbase mit Allyljodid entsteht ein neues Additionsproduct, das auf dieselbe Weise wie das Hydrastinallyljodid erhalten wird. Doch tritt hier wieder eine Wasserabspaltung ein, so dass das Additionsproduct der wasserärmeren Base entsteht. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, hat das hellgelbe Product den Schmelzpunkt 207°. Der Körper wurde sowohl aus der weissen wie aus der gelben Base getrennt gewonnen und beide Präparate analysirt.

0.2377 g der bei 100° getrockneten aus der weissen Base gewonnenen Substanz gaben 0.4763 g Kohlensäure und 0.1042 g Wasser.

0.2200 g der aus der wasserärmeren Base gewonnenen Substanz gaben 0.4429 g Kohlensäure und 0.1184 g Wasser.

	Berechnet für $C_{27}H_{31}N_2O_5J$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	54.92	54.65	54.91 pCt.
H	5.25	4.87	5.98 »

Einwirkung von Alkali auf Allylhydrastimidallyljodid.

Wird das eben erwähnte Additionsproduct mit starker Kalilauge gekocht, so färbt es sich intensiv gelb und sintert allmählich zusammen, während sich gleichzeitig starker Amingeruch bemerkbar macht.

Beim Erkalten wird die gelbe Masse fest und kann mechanisch leicht von der Kalilauge getrennt werden. Das neue Product lässt sich aus viel absolutem Alkohol, ferner aus Chloroform mit Ligroïn, am reinsten aus Eisessig mit Wasser umkrystallisiren. Die Verbindung, für welche wir aus weiter unten zu erörternden Gründen den Namen »Hydrastphtalimidin« vorschlagen, ist identisch mit dem in der vorigen Abhandlung erwähnten Körper, welcher bei der Spaltung von Methylhydrastimidmethyljodid mit Alkali gewonnen wurde. Die Substanz bildet in reinem Zustande intensiv gelb gefärbte Krystalle vom Schmelzpunkt 226°. Um nochmals die Identität der aus den beiden Basen gewonnenen Jodallyladditionsproducte nachzuweisen, wurden zwei Präparate mit Alkali zersetzt, von denen das eine aus Allylhydrastamid, das andere aus Allylhydrastimid durch Behandlung mit Allyljodid gewonnen war. Beide Präparate lieferten vollkommen identische Producte, die auch bei der Analyse dieselben Zahlen ergaben. Analyse I ist mit einem aus Imid, Analyse II mit einem aus Amid bereiteten Präparat angestellt:

I. 0.2028 g der bei 105° getrockneten Substanz gaben 0.5081 g Kohlensäure und 0.0957 g Wasser.

II. 0.2235 g Substanz gaben 0.5582 g Kohlensäure und 0.1045 g Wasser.

III. 0.2190 g der Substanz I gaben bei 760 mm und 18° Druck 7.48 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_5$	Gefunden I.	II.	III.	
C	68.37	68.33	68.11	—	pCt.
H	4.84	5.24	5.19	—	»
N	3.99	—	—	3.96	»

Um die Natur des bei der Reaction sich bildenden Amins kennen zu lernen, wurde ein Quantum Allylhydrastimidallyljodid mit Natronlauge unter Rückfluss gekocht. Nach Beendigung der Reaction wurde von dem gelben Product abfiltrirt, das Filtrat mit Wasserdampf destillirt und das übergehende Amin in verdünnte Salzsäure geleitet. Das daraus gewonnene Platindoppelsalz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1279 g des Platindoppelsalzes gaben 0.0413 g Platin.

	Berechnet für $\left[\begin{matrix}(CH_3)\\(C_3H_5)_2\end{matrix}\!\!>\!N.HCl\right]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	30.97	31.5 pCt.

Das entstandene Amin ist also, wie zu erwarten war und wie es sich aus den am Schlusse der Abhandlung befindlichen Constitutionsformeln ergiebt, Diallylmethylamin. Die Zersetzung des Jodallyladditionsproductes ist demnach gemäss folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_{27}H_{31}N_2O_5J + KOH = KJ + H_2O + C_7H_{13}N + C_{20}H_{17}NO_5.$$

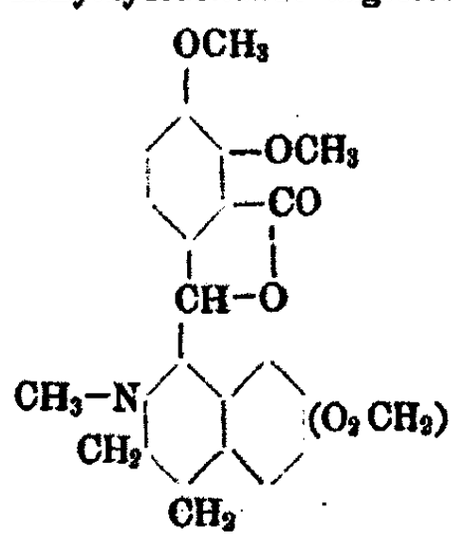
Dibromhydrastphtalimidin, $C_{20}H_{17}NO_5Br_2$.

Lässt man eine Chloroformlösung von 1 Mol. Hydrastphtalimidin und 2 Mol. Brom zusammen langsam verdunsten, so hinterbleibt ein braunes, öliges Liquidum, welches beim Reiben erstarrt. Aus Benzollösung durch Zusatz von Ligroïn krystallisirt, bildet es gelblich-weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 158°. Die Analyse zeigt, dass von den beiden Molekülen Brom nur eins fixirt worden ist.

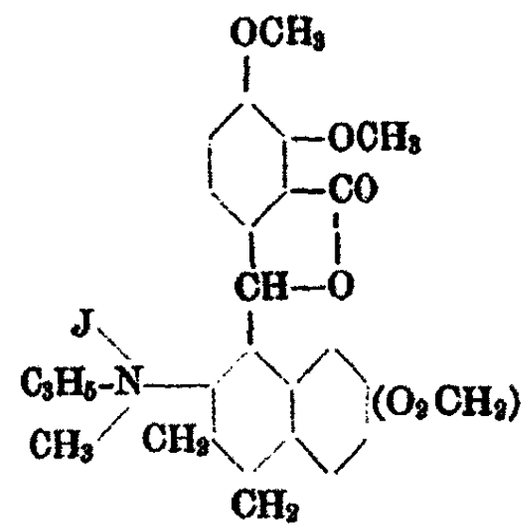
0.2319 g Substanz gaben 0.1897 g Bromsilber.

	Ber. für $C_{20}H_{17}NO_5Br_2$	Gefunden
Br	31.37	30.54 pCt.

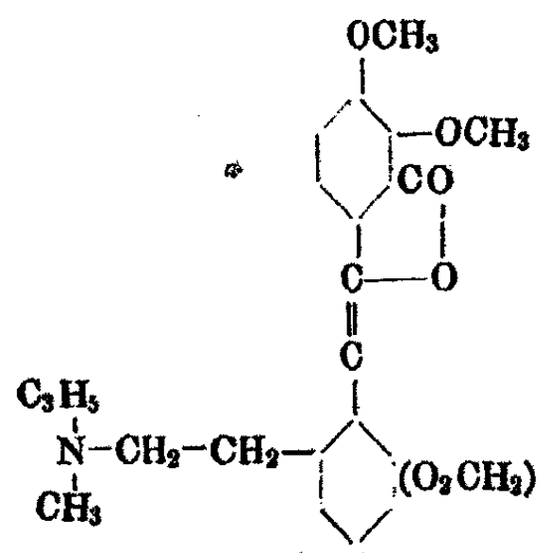
Die Constitution der im Vorangegangenen beschriebenen Verbindungen ergiebt sich aus der jüngst für das Hydrastin aufgestellten Formel und aus den Betrachtungen, welche früher über die alkylirten Hydrastine [1]) und die davon sich herleitenden Alkylhydrastamide [2]) und Alkylhydrastimide angestellt worden sind.



Hydrastin



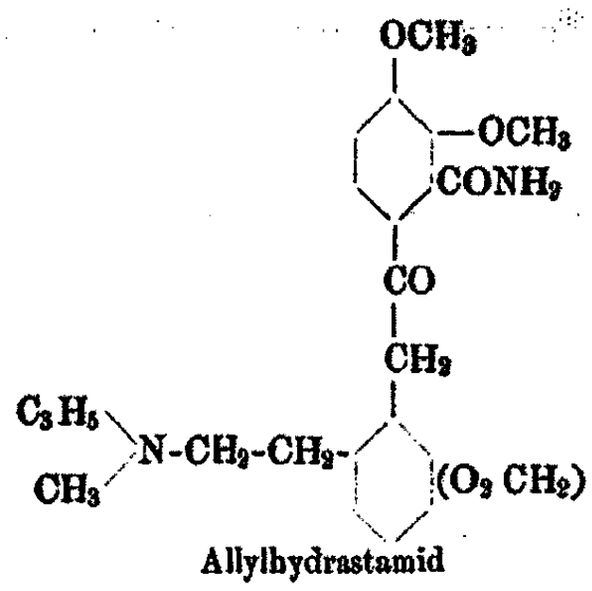
Hydrastinallyljodid



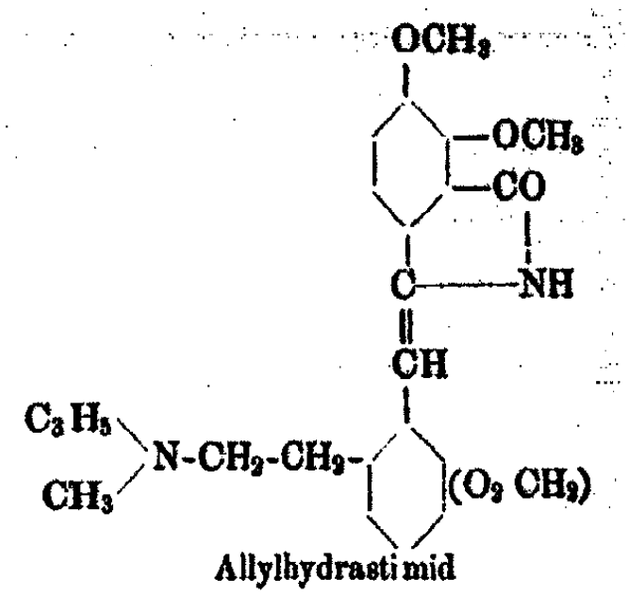
Allylhydrastin.

[1]) Diese Berichte XXIII, 413.

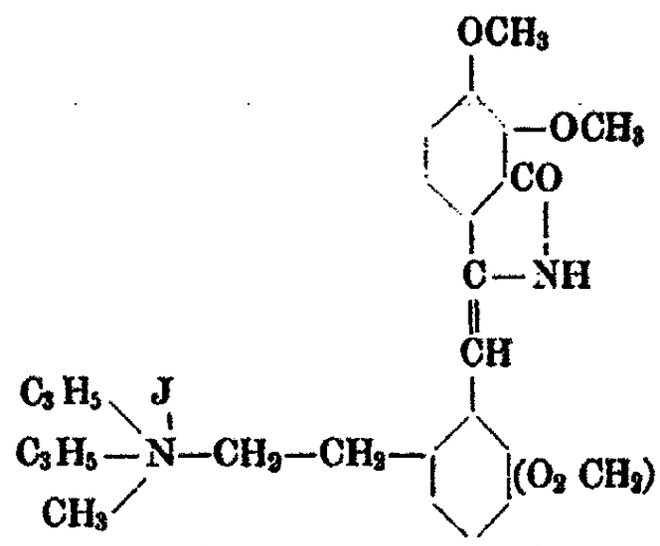
[2]) Siehe die vorhergehende Abhandlung.



Allylhydrastamid

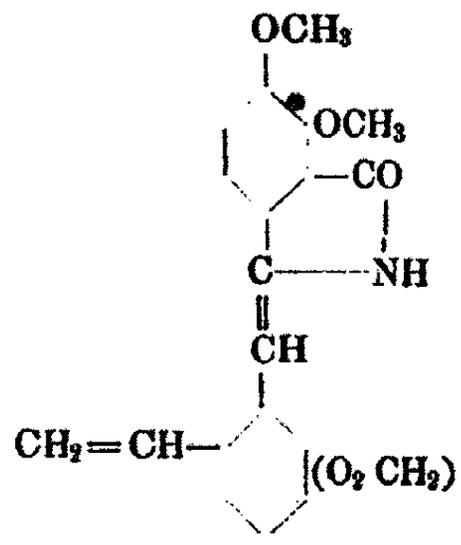


Allylhydrastimid



Allylhydrastimidallyljodid.

Wird die letzte Verbindung mit Alkali behandelt, so spaltet sie sich in ganz ähnlicher Weise wie das Methylhydrastinmethyljodid [1]), nämlich in Methyldiallylamin und einen Körper $C_{20}H_{17}NO_5$, dem die Constitution



[1]) Diese Berichte XXIII, 408.

zugeschrieben werden muss. Die Verbindung erscheint danach als Benzalphtalimidin, in welchem fünf Wasserstoffatome substituirt sind. Sie könnte als Aethenylmethylenoxylbenzalhemipinimidin bezeichnet werden. Zur Vermeidung dieses umständlichen Namens möchten wir die Verbindung »Hydrastphtalimidin« benennen. Eine derartige Verbindung sollte 2 Moleküle Brom aufzunehmen im Stande sein, während wir nur einen Körper $C_{20}H_{17}NO_5Br_2$ herzustellen vermochten. Weitere Versuche sollen lehren, an welcher Stelle die Addition erfolgt ist.

---

469. A. Pinner: Ueber die Umwandlung der Nitrile in Imidoäther.

(Eingegangen am 13. August.)

Im Laufe der ausgedehnten Untersuchungen über die Darstellung der Imidoäther aus den Nitrilen, welche entweder von mir selbst oder auf meine Veranlassung von jüngeren Fachgenossen ausgeführt worden sind, hat diese ausserordentlich einfache und so sehr allgemeine Reaction doch in einigen Fällen entweder ganz oder theilweise versagt. Bekanntlich liefert jedes Nitril, wenn es mit der äquivalenten Menge Alkohol vermischt wird, beim Einleiten von Salzsäuregas in die Mischung das salzsaure Salz des entsprechenden Imidoäthers:

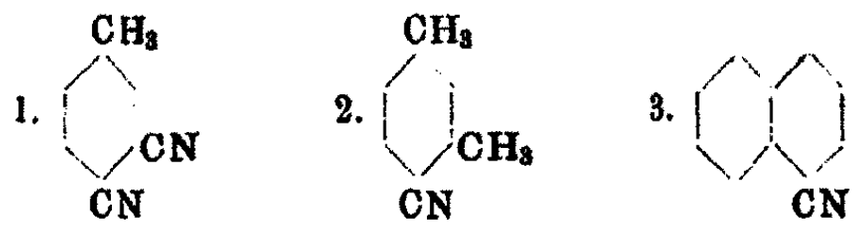
$$R.CN + R'OH + HCl = R_1C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OR'\end{matrix}.HCl.$$

Vor mehreren Jahren hat Hr. Glock in meinem Laboratorium versucht, den salzsauren Imidoäther aus dem Nitril der Homophtalsäure darzustellen, weil es wahrscheinlich war, dass das aus dem Imidoäther zu gewinnende Amidin dasselbe eigenthümliche Verhalten zeigen würde, wie die aus dem Bernsteinsäurenitril, $C_2H_4(CN)_2$ bereitete analoge Verbindung. Es wurde deshalb in das mit 2 Mol. Alkohol vermischte Nitril, $C_6H_3.CH_3.CN.CN(1.3.4)$ Salzsäuregas geleitet, aber statt des erwarteten Imidoäthers, $C_6H_3.CH_3.\left(C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}HCl\right)_2$ wurde das Salz $C_6H_3.CH_3.CN.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}HCl$ erhalten, d. h. nur eine der beiden Cyangruppen hatte sich an der Reaction betheiligt.

Es war dieser Verlauf der Reaction um so auffallender, als bereits vor 7 Jahren Hr. Luckenbach[1]) in meinem Laboratorium aus den Nitrilen der Isophtalsäure und der Terephtalsäure die erwarteten Imidoäther, $C_6H_4 . \left(C \begin{matrix} NH \\ OC_2H_5 \end{matrix} HCl \right)_2$ etc. ohne Weiteres erhalten hatte.

Vor zwei Jahren hat Hr. Dietz bei mir das Nitril aus dem Metaxylidin, $C_6H_3(CH_3)_2CN$ dargestellt und vergeblich versucht, dasselbe in den salzsauren Imidoäther überzuführen. In gleicher Weise misslang der wiederholt und unter den verschiedensten Bedingungen mit den verschiedensten Alkoholen unternommene Versuch, aus dem Nitril der α-Naphtoësäure den Imidoäther darzustellen, obwohl das Nitril der β-Naphtoësäure mit Leichtigkeit in den Imidoäther übergeführt werden kann[2]).

Vergleicht man die hier erwähnten Nitrile, welche sich nicht oder nicht vollständig in Imidoäther überführen lassen, so erkennt man sofort, dass in allen ein zum Cyan in der Orthostellung befindliches Kohlenstoffatom nicht mit Wasserstoff, sondern mit Kohlenstoff verbunden ist:



Homophtalsäurenitril Isoxylidinsäurenitril α-Cyannaphtalin

Um zu erfahren, ob thatsächlich solche aromatische Cyanide, welche in der Orthostellung zur Cyangruppe ihr Wasserstoffatom durch ein kohlenstoffhaltiges Radical ersetzt enthalten, unfähig sind, in Imidoäther überzugehen, habe ich Orthocyantoluol und Cyanparaxylol in die Imidoäther überzuführen gesucht. Zum Vergleich wurde Paracyantoluol gleichzeitig in derselben Weise wie die beiden anderen Cyanide behandelt. Setzt man zu jedem der Nitrile etwas mehr als die berechnete Menge Alkohol und leitet Salzsäuregas hinein, so kann man leicht schon beim Einleiten des Gases beobachten, dass das p-Cyantoluol weit mehr Salzsäure aufzunehmen vermag, ohne dass die Flüssigkeit raucht, wie die beiden anderen Cyanide, welche neben der Cyangruppe ein Methyl in der Orthostellung besitzen. Nach 24 stündigem Stehen der mit Salzsäure gesättigten Flüssigkeiten war der Inhalt des das p-Cyantoluol enthaltenden Gefässes zu einem Krystallkuchen erstarrt, während der Inhalt der beiden anderen Gefässe auch nach mehrwöchentlichem Stehen sich nicht verändert hatte. Es ist

[1]) Diese Berichte XVII, 1428.
[2]) Diese Berichte XI, 1485.

somit erwiesen, dass diejenigen aromatischen Cyanide, bei denen das zum Cyan orthoständige Kohlenstoffatom ebenfalls mit Kohlenstoff verbunden ist, nicht fähig sind, in Imidoäther übergeführt zu werden, und dass die Orthodicyanide nur zur Hälfte in Imidoäther sich umwandeln lassen.

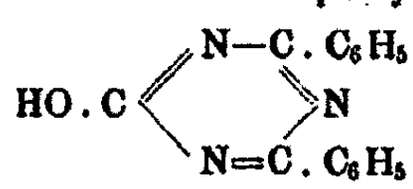
Schliesslich sei noch erwähnt, dass sowohl das Nitrocyantoluol, ($NO_2 : CN : CH_3 = 1.2.5$) als auch das aus demselben dargestellte Amidocyantoluol nicht in Imidoäther übergeführt werden konnten.

---

470. A. Pinner: Ueber Diphenyloxykyanidin.

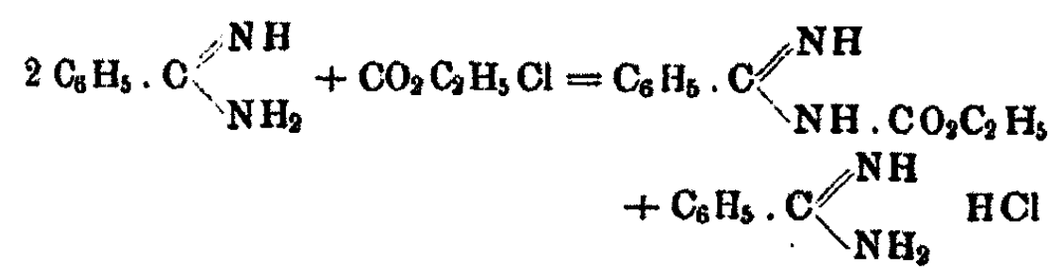
(Eingegangen am 13. August.)

Bei der Einwirkung von Acetylmalonsäureäther auf Benzamidin entsteht, wie ich vor Kurzem mitgetheilt habe[1]), eine Verbindung Beider, welche beim Erhitzen in das Diphenyloxykyanidin



übergeht. Dieselbe Substanz erhält man leicht sowohl bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd als auch von Chlorkohlensäureäther auf Benzamidin.

Setzt man zu einer mit der äquivalenten Menge Natronlauge vermischten wässerigen Lösung von salzsaurem Benzamidin $^1/_2$ Molekül Chlorkohlensäureäther und schüttelt gut durch, so erwärmt sich die Masse und die zunächst ölig getrübte Lösung scheidet nach kurzer Zeit eine krystallinische Substanz ab. Es findet hierbei in normaler Weise folgende Reaction statt:



Aus dem Filtrat kann man deshalb eine weitere Menge des so entstehenden Benzamidinurethans erhalten, wenn nochmals etwa 1 Molekül Natronlauge und $^1/_2$ Molekül Chlorkohlensäureäther hinzu-

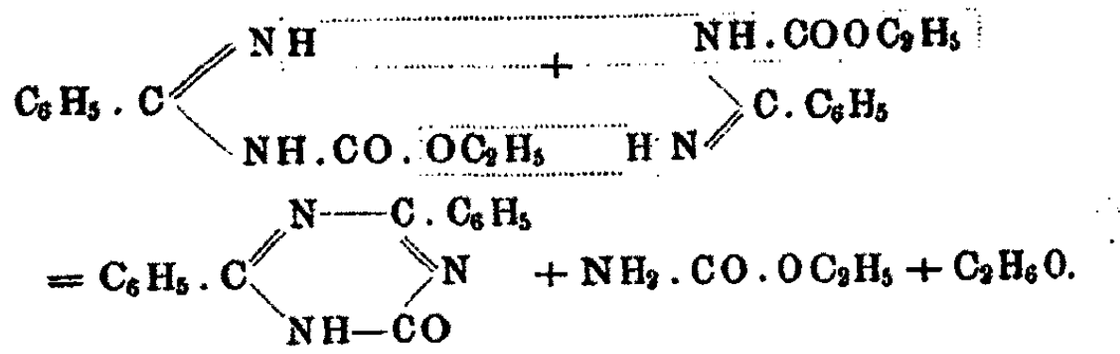
---

[1]) Diese Berichte XXIII, 161.

gefügt wird. Das erhaltene Rohproduct wird am besten aus etwas verdünntem Alkohol umkrystallisirt und scheidet sich beim Erkalten der Lösung je nach der Temperatur entweder ölförmig oder in weissen dicken Prismen ab. Es ist kaum in Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich und schmilzt bei 57—58°.

	Berechnet für $C_6H_5 . C\begin{matrix}NH\\NH . CO_2C_2H_5\end{matrix}$	Gefunden:
C	62.50	62.18 pCt.
H	6.25	7.15 »
N	14.58	14.76 »

Erhitzt man das Urethan über seinen Schmelzpunkt, so beginnt es bei ca. 150° sich zu zersetzen, indem 2 Moleküle in glatter Weise unter Abspaltung von Alkohol und Urethan zu Diphenyloxykyanidin sich condensiren:



Man kann leicht durch vorsichtiges Erhitzen im Oelbade in einem kleinen Apparate, welcher das Auffangen der überdestillirenden Producte gestattet, die Zersetzung so leiten, dass sowohl die Natur wie die Menge der Zersetzungsproducte zu bestimmen ist. Das Urethan wurde durch seinen Schmelzpunkt, das Diphenyloxykyanidin ausser durch seinen Schmelzpunkt (289°) und durch sein Verhalten gegen Lösungsmittel (es ist nur in Pyridin leicht löslich) auch durch eine Stickstoffbestimmung identificirt.

	Gefunden:	Ber. für $C_{15}H_{11}N_3O$
N	17.5	16.8 pCt.

Leichter entsteht dasselbe Diphenyloxykyanidin bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzamidin. Der zunächst sich bildende Dibenzamidylharnstoff $C_6H_5 . C\begin{matrix}NH & & HN\\ & NH.CO.NH & \end{matrix} C . C_6H_5$ ist so leicht unter Abspaltung von Ammoniak zu dem Diphenyloxykyanidin zersetzbar, dass es nicht gelungen ist, den Harnstoff in reinem Zustande zu erhalten. Die Operation wurde in folgender Weise geleitet:

Zu einer mit der äquivalenten Menge Natronlauge versetzten wässerigen Lösung von salzsaurem Benzamidin wurde in kleinen An-

theilen und unter gutem Umschütteln eine 20procentige Lösung von Chlorkohlenoxyd in Toluol so lange hinzugefügt, bis die alkalische Reaction verschwunden und beim Umschütteln des mit dem Daumen verschlossenen Kolbens ein Druck (von freier Kohlensäure) zu beobachten war. Hierzu sollte nach der Reaction

$$4\,C_7H_8N_2 + CO_2Cl_2 = (C_7H_7N_2)_2CO + 2\,C_7H_8N_2 . HCl$$

auf je 4 Moleküle des Amidins 1 Molekül Chlorkohlenoxyd verbraucht werden, thatsächlich aber war stets mehr Chlorkohlenoxyd erforderlich. Dies kam daher, dass der grösste Theil des entstandenen Harnstoffs trotz der niederen Reactionstemperatur bereits Ammoniak abspaltete und in das Oxykyanidin überging. Bei der Reaction entsteht sofort ein feinkrystallinischer Niederschlag, der mit dem Toluol zunächst eine weiche Masse bildet, gleichwohl aber bequem abfiltrirt und durch Waschen mit verdünntem Alkohol vom Toluol befreit werden kann. Das Filtrat liefert, nachdem es durch Natronlauge alkalisch gemacht ist, mit Chlorkohlenoxyd wiederum denselben Niederschlag. Beim Umlösen aus Alkohol scheiden sich zuerst feine Nadeln, später derbe Prismen ab. Die feinen Nadeln sind reines Diphenyloxykyanidin, die Prismen zum grösseren Theil der Harnstoff.

Diese Prismen, welche etwas leichter löslich sind in Alkohol als das Oxykyanidin, haben wie gesagt noch nicht in völlig reinem Zustande erhalten werden können. Sie schmelzen unter Zersetzung und Aufschäumen bei 229°, werden dann nach kurzer Zeit bei weiterem Erhitzen wieder fest, um nun erst bei 289° zu schmelzen, d. h. sie spalten bei 229° Ammoniak ab und gehen in das Diphenyloxykyanidin über.

Bei der Analyse wurden für Kohlenstoff und Wasserstoff zwar gut stimmende Zahlen erhalten, die Stickstoffbestimmung lieferte aber bedeutend zu wenig Stickstoff, so dass die analysirte Substanz jedenfalls ein Gemenge von Benzamidinharnstoff und Diphenyloxykyanidin war, trotzdem aber dürfte die Schmelzpunktsbestimmung die richtige Zahl ergeben haben, weil die geringe dazu verwendbare Substanzmenge leicht durch Auslesen in reinem Zustande zu erhalten war und oft mit demselben Erfolge wiederholt werden konnte.

Ber. für $(C_7H_7N_2)_2CO$		Gefunden:
C	67.7	67.6 pCt.
H	5.3	5.5 »
N	21.1	18.5 »

Der Harnstoff ist schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich und löst sich auch in Natronlauge ziemlich leicht auf.

Das aus dem Harnstoff durch Erhitzen bis zum Schmelzpunkt oder direct bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzamidin erhaltene Diphenyloxykyanidin zeigte sich in allen Punkten identisch

mit dem früher von mir beschriebenen, aus Benzamidin und Acetylmalonsäureäther erhaltenen Körper:

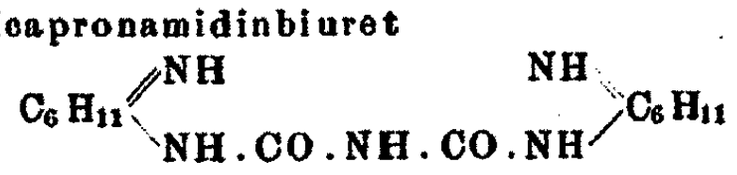
	Ber. für $C_{15}H_{11}N_3$	Gefunden:
C	72.2	71.04 pCt.
H	4.4	4.90 »
N	16.8	16.98 »

Das Diphenyloxykyanidin ist leicht in verdünnter, schwer in concentrirterer Natronlauge löslich und liefert beim Auflösen in heisser nicht zu verdünnter Natronlauge beim Erkalten ein sehr schönes, in glänzenden Prismen krystallisirendes Natronsalz.

Beiläufig sei erwähnt, dass es nicht gelingt, im oben erwähnten Benzamidinurethan $C_6H_5.C(NH)NH.CO.OC_2H_5$ die Aethoxylgruppe durch Amid zu ersetzen und so den Monobenzamidinharnstoff zu gewinnen. Beim Erhitzen des Benzamidinurethans mit alkoholischem Ammoniak wird ersteres in Benzamidin und gewöhnliches Urethan, beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak in Benzamid und Urethan bezw. dessen Zersetzungsproduct Harnstoff und Alkohol zerlegt. Es wird also die Benzamidylgruppe vor der Oxäthylgruppe vom Carbonyl abgespalten.

Selbstverständlich wurde auch versucht, mit Amidinen der aliphatischen Reihe Oxykyanidine darzustellen, aber ohne positives Resultat. Bei Anwendung von Propionamidin konnte keine analysirbare Substanz gewonnen werden, beim Capronamidin $C_5H_{11}C{<}^{NH}_{NH_2}$ wurde zwar eine schön krystallisirende Verbindung gewonnen, dieselbe erwies sich jedoch als ein Biuretderivat.

Schüttelt man eine wässerige Lösung von mit der äquivalenten Menge Natronlauge versetztem salzsaurem Capronamidin mit Phosgen, welches in Toluol gelöst ist, so scheidet sich kein fester Körper aus. Beim Eindampfen der Flüssigkeit, theilweise auch bei längerem Stehen scheiden sich in nicht unerheblicher Menge Krystalle ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt weisse feine verfilzte Nadeln bilden und bei 236° schmelzen. Sie besitzen die Zusammensetzung $C_{14}H_{27}N_5O_2$ und sind Dicapronamidinbiuret



Berechnet für $C_{14}H_{27}N_5O_2$		Gefunden:	
C	56.56	56.1	56.7 pCt.
H	9.09	9.1	9.1 »
N	23.57	23.4	23.1 »

Es ist deshalb die weitere Untersuchung aufgegeben worden.

Bei diesen Untersuchungen bin ich von Hrn. Wolffenstein in dankenswerther Weise unterstützt worden.

471. A. Pinner: Ueber Amidine.

(Eingegangen am 13. August.)

In Gemeinschaft mit Hrn. J. Fränkel habe ich einige in meinen früheren Mittheilungen kurz erwähnte Thatsachen etwas eingehender studirt und gebe in Folgendem die zum Theil nicht uninteressanten Resultate, welche wir erhalten haben.

1. Einwirkung von Phenylcyanat auf Amidine.

In diesen Berichten (XXII, 1607) ist mitgetheilt worden, dass das Phenylcyanat mit Benzamidin ein Diureïd liefert, d. h. dass 2 Moleküle Cyanat und 1 Molekül Amidin sich zusammenlagern:

$$2\,C_6H_5N.CO + C_6H_5.C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases} = C_6H_5.C\begin{cases}N.CO.NHC_6H_5\\NH.CO.NHC_6H_5\end{cases}$$

und dass dieses Diureïd beim Erwärmen mit Eisessig leicht zu Monophenylharnstoff oder dessen Zersetzungsproducten und Benzoylphenylharnstoff sich zerlegt:

$$C_6H_5.C\begin{cases}N.CO.NHC_6H_5\\NH.CO.NHC_6H_5\end{cases} + H_2O = C_6H_5.C\begin{cases}O\\NHCO.NHC_6H_5\end{cases} + H_2N.CO.NHC_6H_5.$$

Wir haben nun nachgewiesen, dass diese Reaction für die Amidine allgemein ist. Unter geeigneten Bedingungen vereinigen sich mit grosser Energie je 2 Moleküle Phenylcyanat mit 1 Molekül Amidin, und die so entstandene Verbindung zersetzt sich sehr leicht unter Abspaltung des einen Harnstoffrestes und Ersatz desselben durch Sauerstoff.

Die Darstellung des Diureïds geschieht bequem in folgender Weise. Man setzt zu der wässerigen Lösung des salzsauren Amidins die berechnete Menge Natronlauge und lässt etwas weniger als die berechnete Menge (ca. $1\frac{1}{2}$ Molekül) Phenylcyanat aus einem Scheidetrichter unter stetem Umschütteln der Lösung langsam zutröpfeln. Jeder Tropfen bringt einen voluminösen weissen Niederschlag hervor, der nach beendeter Reaction abfiltrirt und aus einem geeigneten Lösungsmittel, Alkohol oder Aceton, umkrystallisirt wird.

Aethenyldiphenylureïd, $CH_3.C\begin{cases}N.CO.NHC_6H_5\\NH.CO.NHC_6H_5\end{cases}$, aus Acetamidin dargestellt, krystallisirt aus Aceton in feinen bei 169° schmelzenden Nädelchen. Ziemlich leicht in Alkohol, etwas schwieriger in Aether und in Aceton löslich, lässt es sich von etwas beigemengtem

Diphenylharnstoff am besten durch Aceton befreien, wobei die Verunreinigung in den Mutterlaugen bleibt.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_4O_2$	Gefunden
C	64.86	64.52 pCt.
H	5.41	5.35 »
N	18.92	18.77 »

Kocht man die Substanz mit etwa der 6—8fachen Menge 50procentiger Essigsäure, so löst sie sich auf, und beim Erkalten krystallisirt Acetylphenylharnstoff $CH_3CO.NHCONH.C_6H_5$ in feinen bei 183° schmelzenden Nädelchen aus:

	Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2$	Gefunden
N	15.73	15.83 pCt.

Die Verbindung besitzt alle Eigenschaften, die ihr von den Forschern, welche sie auf andere Weise dargestellt haben, zugeschrieben worden sind (vergl. diese Berichte VIII, 1181; XVII, 2882).

Propenyldiphenylureïd, $C_2H_5C\begin{cases}N.CO.NHC_6H_5\\NH.CO.NHC_6H_5\end{cases}$, aus Propionamidin in oben beschriebener Weise dargestellt, krystallisirt aus Aceton in feinen weissen Nädelchen, die bei 169—170° schmelzen, ziemlich leicht in Alkohol und Aether sich lösen und schon beim Kochen mit Alkohol langsam sich zu zersetzen scheinen. Erhitzt man das Diureïd im Kölbchen, so destillirt bei 234° schmelzender Diphenylharnstoff über.

	Ber. für $C_{17}H_{18}N_4O_2$	Gefunden
C	65.80	65.20 pCt.
H	5.81	5.79 »
N	18.07	18.45 »

Durch einmaliges Aufkochen in 50procentiger Essigsäure geht das Diureïd glatt in Propionylphenylharnstoff, $C_2H_5CONH.CO.NHC_6H_5$, über, welcher aus sehr verdünnter Essigsäure in sehr feinen bei 136—137° schmelzenden Nadeln krystallisirt (vergl. diese Berichte XVII, 2882).

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C	62.50	62.71 pCt.
H	6.25	6.28 »
N	14.58	15.16 »

Beiläufig sei noch erwähnt, dass es uns nicht gelungen ist, den bei der Zersetzung der Diureïde zu Säureharnstoff sich bildenden Monophenylharnstoff zu isoliren. Er scheint bei der Zersetzung seinerseits zu zerfallen.

2. Einwirkung von Aldehyden auf Benzamidin.

Wie bereits erwähnt (diese Berichte XXII, 1610), erhält man beim längeren Zusammenstehenlassen von mit Kaliumcarbonat alkalisch gemachtem salzsaurem Benzamidin mit Benzaldehyd eine krystalli-

sirende Verbindung, welche beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kyanphenin übergeht. Wegen der relativ grossen Menge Kyanphenins, welche hierbei entsteht, haben wir gemeinschaftlich auch diese Versuche in grösserem Maassstabe wiederholt. Es erwies sich vortheilhafter, das Benzamidin zunächst in freiem Zustande darzustellen und mit Benzaldehyd versetzt stehen zu lassen. Die Krystallisation des aus beiden entstehenden Stoffes erfolgt sehr allmählich, weshalb etwa 3—4 Wochen das Gemisch vor der Weiterverarbeitung stehen blieb. Das Reactionsgemisch haben wir nicht, wie es früher geschehen ist, nur mit Aether gewaschen und analysirt, sondern wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, um es von etwas harziger Substanz zu befreien. Hierbei zeigte sich, dass bei der Reaction in sehr geringer Menge Lophin entstanden war. Denn aus der ersten alkoholischen Mutterlauge wurde beim Verdampfen derselben ein in bei 270° schmelzenden Nadeln krystallisirender Körper erhalten, der die Eigenschaften des Lophins zeigte. (Eine Stickstoffbestimmung ergab 9.92 pCt., während Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ 9.46 pCt. Stickstoff enthält.) Die Entstehung von geringen Mengen von Lophin ist nicht auffällig, wenn man berücksichtigt, dass aus Benzamidin sehr leicht etwas Ammoniak sich abspaltet und dieses mit Benzaldehyd zu Hydrobenzamid und im Laufe der Zeit zu Lophin sich vereinigt.

Das Hauptproduct der Reaction, welches in recht guter Ausbeute entsteht, bildet in reinem Zustande gut ausgebildete, stark glänzende Prismen, die bei 175° schmelzen (nicht 152°, wie früher beobachtet worden ist) und sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol sich lösen. Die Substanz bildet sehr leicht übersättigte Lösungen. Sie ist auf Grund einer Analyse früher als Benzyliden-Benzamidin angesprochen worden, $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5 . C\begin{cases} NH \\ N = CH . C_6H_5 \end{cases}$ und ihre Entstehung aus Benzaldehyd und Benzamidin analog der aus Benzaldehyd und anderen Aminbasen angenommen worden. Freilich war die ganze Untersuchung, wie a. a. O. schon erwähnt ist, wieder aufgenommen worden, weil es auffällig war, dass die Substanz fast vollständig in Kyanphenin, $C_{21}H_{15}N_3$, sich umwandelt. Hierbei hätte aber entweder Wasserstoff sich entwickeln, oder ein Reductionsproduct entstehen müssen. Aber eine Reihe neuer mit grosser Sorgfalt ausgeführter Analysen machte es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die schwer verbrennliche Substanz nicht $C_{14}H_{12}N_2$, sondern $C_{14}H_{10}N_2$ zusammengesetzt ist:

	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2$	Gefunden			Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$
C	81.55	80.46	81.42	81.52	80.77 pCt.
H	4.85	5.31	5.80	5.49	5.77 »
N	13.60	13.36	13.41	—	13.46 »

Erwägt man, dass die Bildung dieser Substanz sehr langsam erfolgt, dass mit ihr gleichzeitig harzige Stoffe entstehen, welche genauerer Erforschung sich entziehen und welche vielleicht Reductionsproducte darstellen, so bietet die freiwillige Oxydation des jedenfalls zunächst sich bildenden $C_{14}H_{12}N_2$ zu $C_{14}H_{10}N_2$ nichts Auffallendes.

Sollte unsere Annahme, dass das beschriebene Product die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2$ besitzt, sich bestätigen, so würde es das normale Dicyanid $C_6H_5 . C\langle{}^{N}_{N}\rangle C . C_6H_5$ sein und als solches erhöhtes Interesse darbieten. Alsdann ist aber auch der fast vollständige Uebergang in Kyanphenin $C_{21}H_{15}N_3$ leicht erklärlich. Freilich entstehen bei diesem Uebergange auch Nebenproducte; so treten Benzonitril und Ammoniak auf, gleichwohl erhält man mehr als 60 pCt. der angewandten Menge in Form von umkrystallisirtem Kyanphenin. Die Ueberführung des dimolecularen Benzonitrils in das trimolecularе geschieht durch etwa halbstündiges Erhitzen im Oelbade auf ca. 260° bis 270° und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Toluol, worin, wie bereits früher mitgetheilt worden ist, das Kyanphenin am bequemsten löslich ist. Auch hierbei ist eine sehr geringe Menge Lophin gefunden worden, ob aber dieses Lophin in der Reaction entstanden ist, oder bereits als geringe Verunreinigung in dem zur Zersetzung verwendeten dimolecularen Cyanphenyl enthalten gewesen ist, liess sich nicht mehr mit Sicherheit feststellen.

Wegen des unerwarteten Resultats, welches die Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzamidin geliefert hatte, wurde auch die Reaction zwischen Acetaldehyd bezw. Formaldehyd und Benzamidin untersucht.

Setzt man frisch destillirten reinen Acetaldehyd zu freiem in Aether-Alkohol gelösten Benzamidin, so tritt eine so erhebliche Wärmeentwickelung ein, dass der Aldehyd ins Sieden kommt. Es ist deshalb gute Kühlung beim Vermischen der beiden Stoffe nothwendig. Nach mehrtägigem Stehen wurden der überschüssige Aldehyd, der Alkohol und Aether abdestillirt. Der Rückstand erstarrte nach dem Erkalten zu einer glasigen, bernsteinähnlichen, schwach gelblichen Masse, die auf dem Wasserbade schmolz, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroïn sich erwies und in keiner Weise krystallisirt zu erhalten war. Es wurde deshalb von dem rohen amorphen Product nur der Stickstoffgehalt bestimmt und zu 11.83 pCt. gefunden. Wie aus der Zusammensetzung der gleich zu erwähnenden Platinsalze hervorgeht, ist das Product selbst $C_{13}H_{18}N_2O_2$ zusammengesetzt, wonach ein Stickstoffgehalt von 11.97 pCt. gefordert wird, so dass also das Rohmaterial schon als rein betrachtet werden kann. Die Umsetzung zwischen Benzamidin und Acetaldehyd erfolgt nach der Gleichung:

$$C_7H_8N_2 + 3\,C_2H_4O = C_{13}H_{18}N_2O_2 + H_2O$$

und kann leicht dadurch erklärt werden, dass der Acetaldehyd zunächst in Paraldehyd übergeführt wird und dieser alsdann unter Wasserabspaltung mit dem Benzamidin sich vereinigt. Beim Erhitzen auf 130—150° beginnt das Harz unter Abspaltung von Aldehyd sich zu zersetzen. In Salzsäure ist es wenigstens zum Theil löslich. Die Lösung giebt mit Platinchlorid einen amorphen Niederschlag, der bei 68° sintert und bei ca. 108° schmilzt. Wird dagegen das Product erst einige Zeit auf 130° erhitzt, dann der Rückstand in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt, so erhält man ein wie das vorhergehende Platinsalz (a) zusammengesetztes Doppelsalz (b), welches jedoch nicht bei 108° schmilzt, sondern bei 170° sich dunkler färbt und bei 183° unter Zersetzung schmilzt. Beide Salze sind $(C_{13}H_{18}N_2O_2 . HCl)_2PtCl_4$ zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden (a)	Gefunden (b)	
C	35.53	35.85	35.91	pCt.
H	4.32	4.33	4.39	»
N	6.38	—	6.75	»
Pt	22.21	22.77	22.39	»

Beide Salze scheinen identisch, das letztere etwas reiner zu sein. Da sie aber beide nicht krystallisirt zu erhalten sind, wurden sie nicht weiter untersucht.

Die Einwirkung von Formaldehyd auf Benzamidin, bei welcher eine schön krystallisirende Substanz entsteht, soll später besprochen werden.

---

472. A. Pinner: Ueber die eigenthümliche Einwirkung secundärer Aminbasen auf manche Imidoäther.

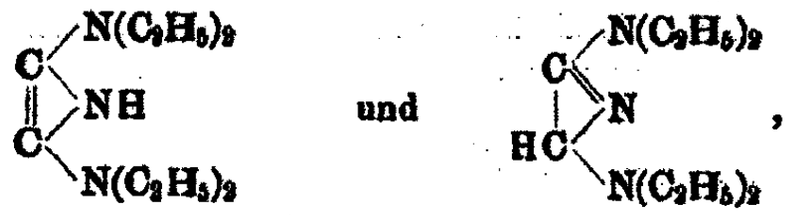
(Eingegangen am 13. August.)

Gelegentlich der ausführlichen Untersuchung der Umwandlungsproducte der Formimidoäther wurde auch die Einwirkung von Diäthylamin auf diese Aether studirt und neben dem erwarteten asymmetrischen Diäthylformamidin, $CH\begin{cases}NH\\N(C_2H_5)_2\end{cases}$, eine Basis erhalten, die durch Abspaltung von Ammoniak aus zwei Molekülen Diäthylformamidin entstanden war[1]):

$$2\,HC\begin{cases}NH\\N(C_2H_5)_2\end{cases} - NH_3 = C_{10}H_{21}N_3.$$

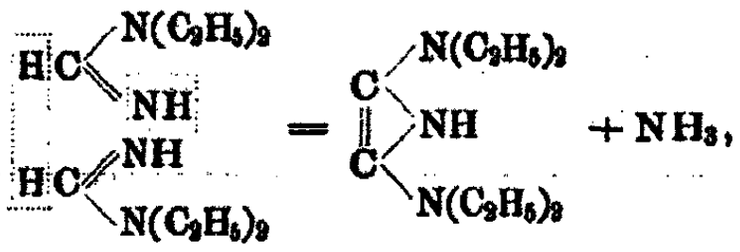
[1]) Diese Berichte XVI, 1651; XVII, 179.

Da diese Base nur dadurch entstanden sein konnte, dass mit dem Imid aus einem der beiden Moleküle des Diäthylformamidins Wasserstoff aus dem CH selbst, dem Methin, ausgetreten sein musste, habe ich damals zwei Formeln als möglich hingestellt:

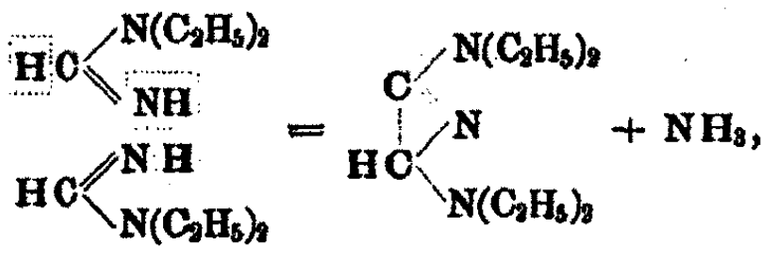


und

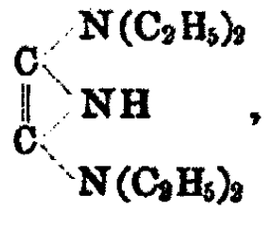
d. h. entweder sind die mit dem NH behufs Bildung von Ammoniak sich vereinigenden zwei Wasserstoffatome lediglich den Methingruppen entnommen:



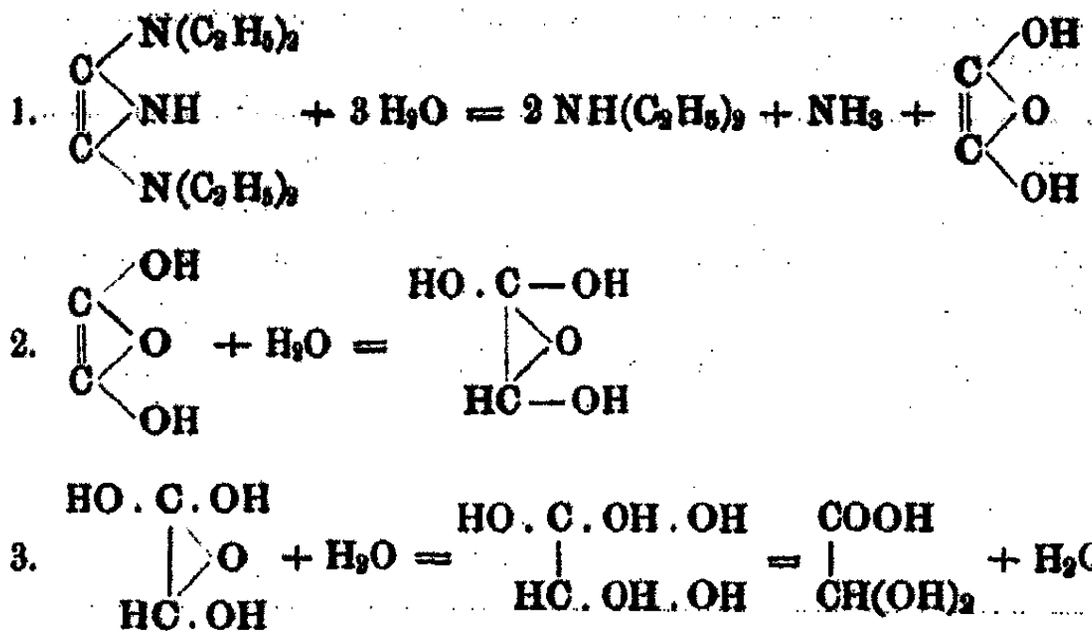
oder es vereinigen sich ein Methinwasserstoff und das Wasserstoffatom der zweiten Imidgruppe mit dem ersten Imid zu Ammoniak:



im ersten Falle würde ein Aethylenderivat vorliegen, dessen entsprechende Sauerstoffverbindungen nicht bekannt sind, in letzterem Falle dagegen ein Glyoxylsäurederivat. Nun hatte ich schon vorher in Gemeinschaft mit Hrn. Klein bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf mit überschüssigem Alkohol versetzte wasserfreie Blausäure, d. h. bei der Darstellung von Formimidoäther in Gegenwart überschüssigen Alkohols, nicht den Imidoäther, sondern thatsächlich Diäthylglyoxylsäureäthyläther, $\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH(OC_2H_5)_2 \end{array}$, und Diisobutylglyoxylsäureisobutyläther, $\begin{array}{l} COOC_4H_9 \\ | \\ CH(OC_4H_9)_2 \end{array}$, erhalten. Ich nahm deshalb an, dass die oben erwähnte zweite Formel mehr Wahrscheinlichkeit für sich habe. Allein erwägt man, dass auch die erste Formel:

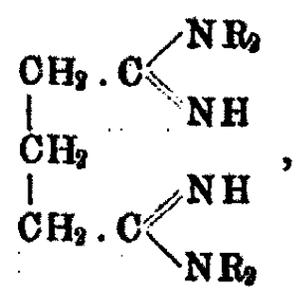


wenn wir die stickstoffhaltigen Radicale durch sauerstoffhaltige austauschen, schliesslich zur Glyoxylsäure führt:

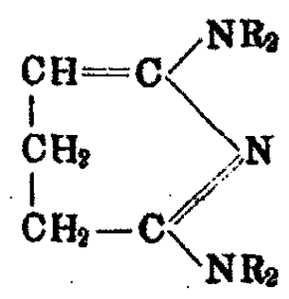


so haben beide Formeln gleiche Wahrscheinlichkeit für sich.

Vor einigen Jahren hat Hr. Dietz in meinem Laboratorium aus dem Trimethylencyanid, $\begin{matrix} CH_2 . CH_2 . CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CN \qquad\quad CN \end{matrix}$, den Imidoäther dargestellt und auf letzteren secundäre Aminbasen einwirken lassen und auch hier eine unter Ammoniakabspaltung erfolgende Condensation beobachtet. Statt der erwarteten Tetraalkylglutaramidine,



waren Basen erhalten worden, welchen unter Annahme der zweiten oben erwähnten, der »Nitrilformel« die Constitution

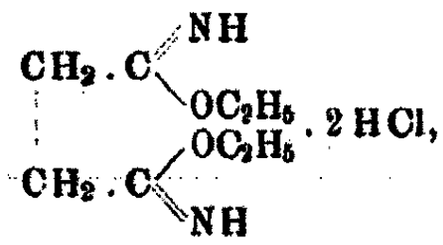


beigelegt wurde, so dass sie als Derivate des Dihydropyridins aufzufassen waren.

Um zu erfahren, wann etwa eine derartige Condensation eintritt, und um wo möglich über die Constitution dieser eigenthümlichen Pro-

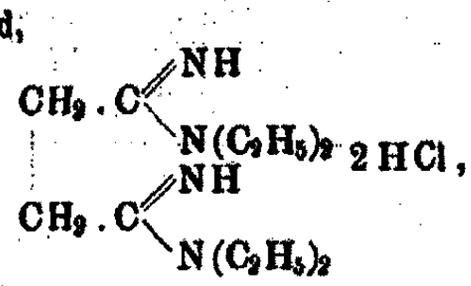
ducte etwas Licht zu erhalten, habe ich das Studium derselben wieder aufgenommen. Ich liess Diäthyl- und Dipropylamin auf eine Reihe von salzsauren Imidoäthern einwirken, auf Acet-, Propion- und Butyrimidoäther, ferner auf Succinimidoäther, habe aber nur in dem letzten Fall die Abspaltung von Ammoniak wieder zu beobachten vermocht. Eine völlige Aufklärung der Constitution dieser Base ist mir bislang nicht gelungen; nach den erhaltenen negativen Resultaten scheint die »Nitrilformel« für die Constitution der Basen der Wahrheit näher zu kommen.

Trägt man salzsauren Succinimidoäther,



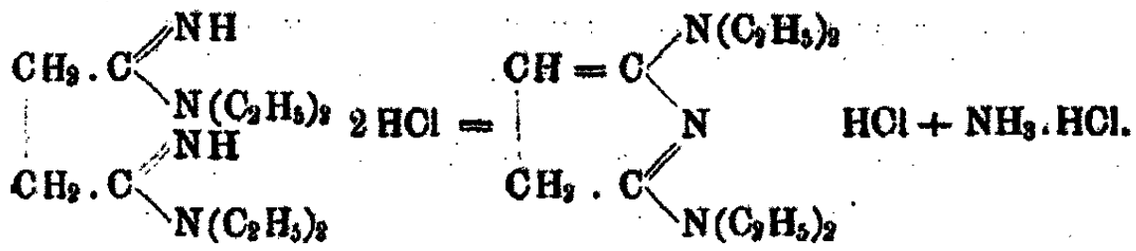
in mit dem gleichen Gewicht Alkohol verdünntes Diäthylamin oder Dipropylamin ein, so löst sich das Salz zunächst unter Erwärmen zu einer klaren Flüssigkeit auf. Nach dem Erkalten scheiden sich grosse, dünne Krystallblätter aus, die salzsauren Salze des Diäthyl- beziehungsweise des Dipropylamins. Aber schon nach verhältnissmässig kurzer Zeit, bei Anwendung von Diäthylamin nach etwa 2 Tagen, bei der von Dipropylamin fast unmittelbar nach der Auflösung, mischen sich den charakteristischen Blättern Salmiakkrystalle bei. Es findet also die Abspaltung von Ammoniak aus dem zunächst sich bildenden unsymmetrisch disubstituirten Amidin statt. Allmählich verschwinden die blätterigen Krystalle fast vollständig, während die Salmiakkrystalle fortdauernd sich vermehren. Durch Erwärmen der Masse auf etwa 50° kann die Umsetzung sehr beschleunigt werden. Es verdient bemerkt zu werden, dass beim Dipropylamin die Condensation unter Abspaltung von Ammoniak leichter erfolgt als beim Diäthylamin und bei diesem leichter als beim Dimethylamin. Schon beim Formimidoäther war beobachtet worden, dass durch Einwirkung von Dimethylamin lediglich das Dimethylformamidin, $CH\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown N(CH_3)_2\end{matrix}$, erhalten wurde, durch Einwirkung von Diäthylamin aber neben dem Diäthylformamidin auch, und zwar in hervorragender Menge, das Condensationsproduct $C_{10}H_{21}N_3$. Beim Succinimidoäther wurde nun bei Einwirkung von Diäthylamin nach achttägigem Stehen neben den Salmiakkrystallen auch das Auftreten glänzender, prismatischer Krystalle beobachtet, welche beim Erhitzen schmolzen, welche aber beim Umkrystallisiren unter Bildung von Salmiak und des Condensationsproductes sich zer-

setzten. Es ist kaum zu zweifeln, dass diese Krystalle das äthylirte Succinamidinsalz sind,



$$\begin{matrix} CH_2.C\begin{matrix}NH\\N(C_2H_5)_2\end{matrix} \\ CH_2.C\begin{matrix}NH\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}\end{matrix}\ 2\,HCl,$$

welche unter Bildung von Salmiak sich zersetzen zu salzsaurem Tetraäthylsuccinimidin:



$$\begin{matrix} CH_2.C\begin{matrix}NH\\N(C_2H_5)_2\end{matrix} \\ CH_2.C\begin{matrix}NH\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}\end{matrix}\ 2\,HCl = \begin{matrix} CH=C\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\N\end{matrix} \\ CH_2.C\begin{matrix}N\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}\end{matrix}\ HCl + NH_3.HCl.$$

In der aus Dipropylamin und Succinimidoäther erhaltenen Reactionsmasse war ausser Salmiak Nichts auskrystallisirt.

Nach etwa 10—12tägigem Stehen wurde vom Salmiak abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade von Alkohol und freier Base befreit und der Rückstand, in welchem sich salzsaures Diäthyl- beziehungsweise Dipropylamin befand, mit Aether und wenig Alkohol, so dass eben klare Flüssigkeit entstand, versetzt, und in einer Kältemischung sehr stark gekühlt. Der grösste Theil der Chlorhydrate der beiden secundären Basen schied sich in den charakteristischen grossen, dünnen Blättern ab und wurde nach dem Abfiltriren mit alkoholhaltigem Aether gewaschen[1]). Das Filtrat wurde verdunsten gelassen. Weder beim Stehen des Rückstandes an der Luft noch im Vacuum zeigte sich die geringste Neigung zur Bildung von Krystallen. Es wurden deshalb wie früher die schwer löslichen und schön krystallisirenden Platinsalze dargestellt.

Das Platinsalz des Tetraäthylsuccinimidins krystallisirt in gelbrothen, glänzenden, flachen, spitzen Prismen, welche sehr schwer in kaltem, ziemlich schwer in heissem Wasser sich lösen und bei 202° schmelzen. Die Zusammensetzung des Salzes ist

$$(C_{12}H_{23}N_3.HCl)_2PtCl_4.$$

	Berechnet	Gefunden
C	34.58	34.98 pCt.
H	5.57	5.95 »
Pt	23.42	23.29 »

Das Platinsalz des Tetrapropylsuccinimidins ist noch schwerer in Wasser löslich als das vorhergehende Salz, kann längere

[1]) Zum Ueberfluss wurde in beiden Salzen durch Titration der Chlorgehalt bestimmt. Das Diäthylaminsalz zeigte 32.06 pCt. statt 32.33 pCt. Chlor, das Dipropylaminsalz 25.46 pCt. statt 25.81 pCt. Chlor.

Zeit mit Wasser gekocht werden, ohne sich zu zersetzen, und krystallisirt aus Wasser in breiten, flachen, spiessigen, hellgelben Krystallen, welche bei 174° schmelzen. Ihre Zusammensetzung ist

$$(C_{16}H_{31}N_3 . HCl)_2PtCl_4.$$

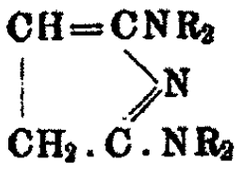
	Berechnet	Gefunden
C	40.9	41.3 pCt.
H	6.8	7.1 »
Pt	20.66	20.72 »

Fügt man zur concentrirten Lösung des salzsauren Tetrapropylsuccinimidins reine concentrirte Salpetersäure, so krystallisiren, indem zunächst eine ölige Trübung entsteht, nach kurzer Zeit prachtvolle, farblose, grosse Prismen, welche in reinem Wasser leicht, in Salpetersäure und in Salzlösungen schwer löslich sind, aus ihrer wässerigen Lösung durch Zusatz von Salpeter oder Kaliumnitrit zunächst ölförmig sich abscheiden, im ölförmigen Zustande mit Hülfe von alkoholhaltigem Aether aus der wässrigen Flüssigkeit ausgeschüttelt werden können und nach Verdunstung der ätherischen Lösung als allmählich erstarrendes Oel zurückbleiben. Die Krystalle schmelzen bei 53° und sind das Binitrat des Tetrapropylsuccinimidins,

$$C_{16}H_{31}N_3 . 2HNO_3.$$

Ber. für $C_{16}H_{31}N_3 . 2HNO_3$		Gefunden			
C	49.10	48.28	48.04	—	pCt.
H	8.44	8.19	8.47	—	»
N	18.16	17.83	18.49	18.02	»

Um die Constitution dieser Imidine zu erkennen, namentlich ob in ihnen das eine Stickstoffatom mit noch einem Wasserstoff verbunden ist oder nicht, habe ich eine Reihe von Versuchen gemacht, die jedoch zu keinem sicheren Resultat geführt haben. Es lag am nächsten zu versuchen, weitere Alkylgruppen in das Imidin einzuführen. Allein das Imidin ist in freiem Zustande äusserst unbeständig. Wird das salpetersaure Salz der tetrapropylirten Base, welches ja leicht in reinem Zustande zu erhalten ist, in Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt, so scheidet sich ein Oel ab, welches nach wenigen Secunden schon intensiv nach Ammoniak zu riechen beginnt. Es wurde ferner versucht, das Nitrosamin sowohl durch Einleiten von salpetriger Säure bei möglichst niedriger Temperatur als auch durch Umsetzung des Binitrats mit Kaliumnitrit darzustellen, aber vergeblich, es wurde stets das unveränderte Salz erhalten. Allein gewisse bereits früher gemachte Erfahrungen sprechen dafür, dass bei diesen Imidinen das mittlere Stickstoffatom wasserstofflos ist, dass sie also die Constitution

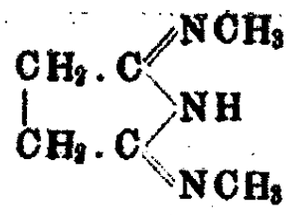


besitzen. Im Jahre 1883 habe ich in diesen Berichten

(XVI, 1657) mitgetheilt, dass das salzsaure Succinamidin beim Umkrystallisiren aus Wasser in Salmiak und das salzsaure Succinimidin, $C_4H_4 . N_3H_3$, zerfällt. Dieser Uebergang des Amidins in das Imidin ist leicht erklärlich, wenn man den leichten Zerfall des Succinamids in Succinimid in Betracht zieht:

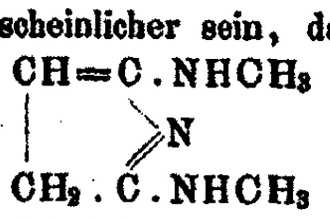
$C_2H_4 . (CONH_2)_2$ geht über in $C_2H_4 . (CO)_2NH$ und NH_3,
$C_2H_4(C . NH . NH_2)_2$ geht über in $C_2H_4(C . NH)_2NH$ und NH_3.

Das Succinimidin zeigt auch darin seine Aehnlichkeit mit dem Succinimid, dass es eine recht beständige Silberverbindung liefert (s. a. a. O. 1658), man wird deshalb nicht fehlgehen, wenn man ihm die hier gegebene Constitutionsformel ertheilt. Dagegen erhält man bei der Einwirkung von Methylamin auf Succinimidoäther nicht mehr das erwartete tetramethylirte Amidin, $C_2H_4 . (C . NCH_3 . NHCH_3)_2$, sondern Dimethylsuccinimidin. Dieser Base ist vor sieben Jahren die Constitution:



zugeschrieben worden, also entsprechend dem nicht substituirten Succinimidin. Da nun das Succinimidin so leicht eine Silberverbindung liefert, so war auch von dem dimethylirten Succinimidin eine Silberverbindung zu erwarten; es gelang jedoch nicht, eine Silberverbindung daraus darzustellen.

Es dürfte deshalb wahrscheinlicher sein, dass das dimethylirte Succinimidin die Constitution



besitzt. Auch aus Teträthyl- und Tetrapropylsuccinimidin ist eine Silberverbindung nicht zu erhalten.

Vielleicht kann eine Entscheidung herbeigeführt werden dadurch, dass man einerseits asymmetrischen Dimethylsuccinimidoäther,

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2 . C — C(NH)OC_2H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad H_2C — C(NH)OC_2H_5 \end{array},$$

andererseits symmetrischen Dimethylsuccinimidoäther,

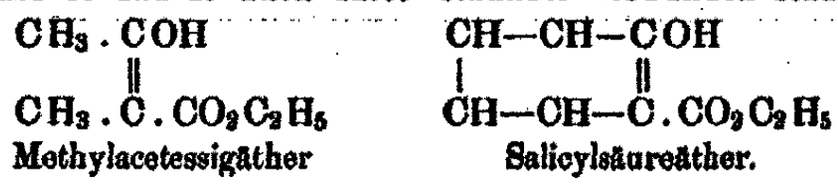
$$\begin{array}{l} CH_3 . CH . C . NH . OC_2H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ CH_3 . CH . C . NH . OC_2H_5 \end{array},$$

auf Diäthyl- beziehungsweise Dipropylamin reagiren lässt. Von mir in dieser Beziehung begonnene Versuche scheiterten bisher an der Schwierigkeit, die zugehörigen Cyanide zu beschaffen.

473. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Benzamidin auf aromatische Orthooxysäureäther.

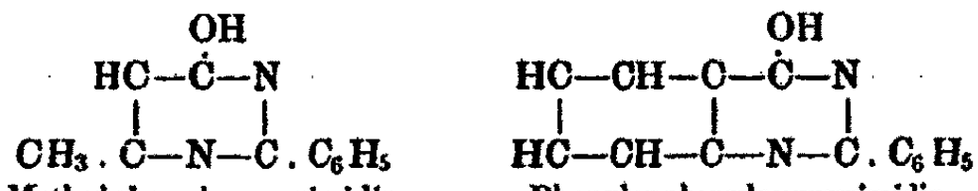
(Eingegangen am 13. August.)

In einer Reihe von Mittheilungen habe ich gezeigt, dass die Amidine auf Acetessigäther und dessen Derivate, auf Benzoylessigäther, Oxalylessigäther etc. unter Abspaltung von Wasser und Alkohol und Bildung der sogenannten Oxypyrimidine einwirken. Da nun alle diese Aether β-Ketonsäureäther der allgemeinen Formel $R.CO.CHR'.CO_2C_2H_5$ sind, da ferner diesen Aethern auch die tautomere Form $R.C(OH) = CR'.CO_2C_2H_5$ zukommt, so lag der Gedanke nahe, auch die Aether der Salicylsäure und deren Abkömmlinge in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, denn in ihrer allgemeinen Formel unterscheiden sich diese von den ersteren nur dadurch, dass R und R' auch unter einander verbunden sind, z. B.



Methylacetessigäther — Salicylsäureäther.

Es war demnach die Annahme berechtigt, dass, wenn Salicylsäureäther bezw. dessen Derivate auf Amidine einwirkten, Oxypyrimidine entstehen würden, welche sich zu den bisher aus den Amidinen bereiteten verhielten wie Chinolin zum Pyridin. Wie aus Benzamidin und Acetessigäther Methylphenyloxypyrimidin entsteht, so sollte aus Benzamidin und Salicylsäureäther Phenylenphenyloxypyrimidin sich bilden:



Methylphenyloxypyrimidin — Phenylenphenyloxypyrimidin.

Nun sind aber derartige Körper fast gleichzeitig mit den Pyrimidinen von Weddige[1]) durch Einwirkung von Orthoamidobenzamid auf Säurechloride oder Säureanhydride dargestellt und als Chinazoline bezeichnet worden. So wirkt Benzoylchlorid auf Amidobenzamid unter Bildung von Benzoylamidobenzamid: $C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH_2\\NH.CO.C_6H_5\end{matrix}$, welches beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (218°) Wasser abspaltet und die Anhydrobase $C_6H_4<\begin{matrix}CO.N\\ \|\\ NH.C.C_6H_5\end{matrix}$ liefert. Diese Base aber lagert sich zum Phenyloxychinazolin um. Somit lag

[1]) Vergl. Weddige, Journ. für prakt. Chem. [2] 31, 124; 36, 141; Körner, das. 36, 155.

bereits eine ganze Anzahl von Gliedern dieser Körperklasse zum Vergleich vor.

Ich habe nun Benzamidin auf Salicylsäureäther, auf die Aether der Orthocarbonsäuren der drei Kresole, auf Hydrochinoncarbonsäureäther, einwirken lassen, habe auch eigenthümliche Producte erhalten, deren Zusammensetzung der der erwarteten Chinazoline so nahe kommt, dass ich anfangs sie für Chinazoline hielt und sie mit den von Weddige dargestellten Chinazolinen verglich. Bei dieser Untersuchung unterstützte mich Hr. Weddige mit grosser Liebenswürdigkeit, indem er mir etwas von dem so kostbaren Phenyloxychinazolin auf meine Bitte übersandte, ebenso Hr. Dr. C. Kolbe, der Besitzer der Fabrik Dr. F. von Heyden Nachf., welcher mir mit grösster Bereitwilligkeit mehrere in seiner Fabrik bereitete Orthooxycarbonsäuren, so die drei Kresotinsäuren, drei Oxynaphtoësäuren, Salicylsulfosäure in grösseren Mengen und in nahezu chemisch reinem Zustande überliess. Beiden Herren möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank abstatten.

Im Verlauf der Untersuchung stellte sich heraus, dass die Producte, welche bei der Einwirkung von Amidinen auf die aromatischen Orthooxysäuren entstehen, nicht nur nicht identisch mit den von Weddige entdeckten Chinazolinen sind, sondern dass sie völlig anders constituirt sind, dass aber ihre weitere Untersuchung nicht geringeres Interesse darbietet. Das erhaltene Resultat ist aber um so auffallender, als der Succinylobernsteinsäureäther, wie früher[1]) gezeigt worden ist, unter Bildung von Gliedern der Chinazolinreihe auf Amidine einwirkt, und auch der Phloroglucinsäureäther reagirt, wie später erwähnt wird, wenigstens zum Theil auf Amidine unter Erzeugung von Chinazolinderivaten.

Anfangs wurden die Versuche in derselben Weise wie früher bei der Gewinnung von Oxypyrimidinen angestellt. Eine wässerige Lösung von salzsaurem Benzamidin wurde mit der äquivalenten Menge Natronlauge und Salicylsäureäther versetzt. Da hierbei keine klare Lösung eintrat, wurde noch einmal soviel Natronlauge hinzugefügt. Nach 24stündigem Stehen hatte sich eine kleine Menge verfilzter Nadeln abgeschieden, nach Verlauf mehrerer Tage vermehrte sich zwar die Menge dieser Nadeln, aber es mischten sich ihnen schon compactere Krystalle bei. Da die Flüssigkeit nach Ammoniak zu riechen begann, wurden die Krystalle abfiltrirt und aus Alkohol oder Aceton umkrystallisirt (A). Aus der Mutterlauge wurde durch Ansäuern mit Salzsäure eine grosse Menge krystallinischer Substanz ausgefällt. Die aus Alkohol, besser aus Aceton umkrystallisirte Substanz A zeigte sich sehr bald als aus zwei verschiedenen Stoffen bestehend, der eine,

[1]) Diese Berichte XXII, 2623.

sehr schwer in allen Lösungsmitteln löslich, bildete gelbliche, feine, lange, leicht verfilzende Nadeln, welche bei 246° schmelzen, während der andere prächtige grosse Prismen bildet, die in der Hitze in Wasser, Alkohol, Aceton sich lösen und bei 202° schmelzen. Die bei 246° schmelzende Verbindung betrug nur 3—5 pCt. der angewandten Menge Benzamidin, die bei 202° schmelzende etwa doppelt soviel als die erstere; als Hauptproduct der Reaction entsteht gerade die in der alkalischen Flüssigkeit gelöst gebliebene und durch Salzsäure daraus fällbare Substanz, welche sehr leicht in Alkohol, auch in heissem Wasser, sich löst und daraus in seideglänzenden, bei 120° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Diese letztere Verbindung ist nichts anderes als salicylsaures Benzamid $C_{14}H_{13}NO_4 = C_7H_6O_3 . C_7H_7NO$:

	Berechnet	Gefunden
C	64.82	65.29 pCt.
H	5.02	5.51 »
N	5.41	5.54 »

Dieselbe Substanz erhält man leicht, wenn man Benzamid zu einer alkalisch gemachten Lösung von salicylsaurem Natrium und dann zu der klaren Flüssigkeit Salzsäure setzt. Es fällt die bei 120° schmelzende Verbindung in den charakteristischen Blättchen nieder. In gleicher Weise entsteht die Verbindung beim Vermischen heisser Lösungen von Salicylsäure und Benzamid, nur lässt sie sich nicht so leicht in reinem Zustande gewinnen.

Die oben erwähnte, bei 202° schmelzende, durch ihr Krystallisationsvermögen ausgezeichnete Substanz besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}N_2O_3$ und ist nichts anderes als salicylsaures Benzamidin[1]):

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_3$	Gefunden
C	65.11	65.52 pCt.
H	5.42	5.79 »
N	10.85	11.18 »

Die dritte Substanz endlich, welche zuerst aus der alkalischen Flüssigkeit sich ausgeschieden hatte, welche aber in geringster Menge entstanden war, gab bei ihrer Schwerverbrennlichkeit zuerst Zahlen, welche ziemlich scharf mit den für das erwartete Phenyloxychinazolin, $C_{14}H_{10}N_2O$ berechneten übereinstimmten (Gefunden 75.6 pCt. Kohlen-

[1]) Bei dieser Gelegenheit sei es mir gestattet, einer Substanz zu gedenken, deren Zusammensetzung ich durch eine Reihe von Analysen als $C_{14}H_{14}N_2O_2$ festgestellt, deren Natur ich jedoch damals wegen der eigenthümlichen Eigenschaften derselben aufzuklären nicht vermocht hatte (vergl. diese Berichte XVII, 2005 und XXII, 1606). Diese Verbindung war bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf salzsaures Benzamidin gewonnen worden. Sie ist nichts weiter als benzoësaures Benzamidin, und kann aus den beiden Bestandtheilen mit Leichtigkeit dargestellt werden.

stoff, 5.04 pCt. Wasserstoff, 12.9 pCt. Stickstoff; berechnet 75.7 pCt. Kohlenstoff, 4.5 pCt. Wasserstoff, 12.6 pCt. Stickstoff.) Allein da der Schmelzpunkt (246°) ziemlich stark von dem des von Körner dargestellten Körpers, mit welchem mein Chinazolin identisch sein musste, abwich, war eine genauere Vergleichung beider Substanzen geboten. Hierbei stellte sich heraus, dass das von Hrn. Weddige mir gütigst zur Verfügung gestellte Chinazolin so völlig verschieden war von meiner Substanz, dass selbst die geringe Isomerie, welche allenfalls zwischen beiden, wenn sie die gleiche Zusammensetzung, $C_{14}H_{10}N_2O$ besassen, möglich war, bei weitem nicht hinreichte, um die grossen Verschiedenheiten zu erklären. Das eigentliche Chinazolin schmilzt langsam zwischen 228—232°, löst sich äusserst leicht in Natronlauge und giebt weder mit Essigsäureanhydrid allein, noch mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink eine Acetylverbindung, während die Methylirung leicht gelingt. Die von mir dargestellte Substanz schmilzt schnell bei 246°, ist völlig unlöslich in verdünnter oder concentrirter Natronlauge (auch beim anhaltenden Kochen mit derselben), giebt leicht eine Acetylverbindung, dagegen keine Methylverbindung. Diese auffallende Thatsache fand leicht ihre Erklärung, als es sich herausstellte, dass die von mir erhaltene Substanz nicht 75.7 pCt., sondern 77.5 pCt. Kohlenstoff enthielt. Beim Wasserstoff und Stickstoff weichen die Zahlen nur innerhalb der Fehlergrenzen von einander ab. Es erfolgt nämlich die bei gewöhnlicher Temperatur langsam verlaufende Reaction zwischen Salicylsäureäther und Benzamidin nach der Gleichung

$$C_7H_5O_3 . C_2H_5 + 2C_7H_8N_2 = C_{21}H_{15}N_3O + NH_3 + H_2O + C_2H_6O$$

und der neue Körper besitzt nicht die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2O$, sondern $C_{21}H_{15}N_3O$.

Da jedoch die Ausbeute an dieser interessanten Substanz sehr viel zu wünschen übrig liess, habe ich bei späteren Versuchen in folgender Weise die Darstellung abgeändert. Es wurde zunächst freies Benzamidin dargestellt, indem eine möglichst concentrirte wässerige Lösung von salzsaurem Benzamidin mit soviel festem Natriumhydrat unter Kühlung versetzt wurde, dass eine höchst concentrirte Natronlauge neben niedergeschlagenem Kochsalz entstand. Hierbei scheidet sich das Benzamidin in unreinem Zustande als aufschwimmendes Oel ab. Nun wurde Aether und soviel Alkohol, dass das aufschwimmende Benzamidin sich eben in dem Aether löste, hinzugefügt und die ätherische Lösung abgehoben. Diese Lösung diente zu allen weiteren Versuchen. Sie wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Salicylsäureäther vermischt und im Wasserbade auf etwa 40° 10 bis 12 Stunden lang erwärmt. Während der Aether nach und nach verdampfte, füllte sich die Flüssigkeit allmählich mit gelblichen Nadeln an. Es wurde abfiltrirt und die Krystallmasse mit Wasser ausgekocht.

Der grössere Theil löst sich hierbei und lässt beim Erkalten das bei 202° schmelzende salicylsaure Benzamidin auskrystallisiren, der kleinere Theil bleibt ungelöst und zeigt sofort den scharfen Schmelzpunkt von 246°. Obwohl auch in diesem Falle nur etwa 10 bis 12 pCt. vom Benzamidin die oben erwähnte Reaction eingehen, ist doch diese Art des Operirens weit vortheilhafter, weil der grösste Theil des Benzamidins als salicylsaures Salz wiedergewonnen und nicht zu Benzamid zersetzt wird.

Die beim Auskochen mit Wasser zurückbleibende Substanz ist vollkommen analysenrein, ist unlöslich in Wasser, Natronlauge, Salzsäure auch beim Kochen, wenig löslich in kochendem Alkohol und Aceton, ziemlich leicht und mit rother Farbe löslich in concentrirter Schwefelsäure (beim Erhitzen der Lösung verschwindet die Färbung). Die Zusammensetzung ist $C_{21}H_{15}N_3O$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	77.54	77.88	—	pCt.
H	4.61	4.68	—	»
N	12.92	12.94	13.32	»

Kocht man die Substanz wenige Augenblicke mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink, so entsteht die Acetylverbindung derselben. Die nach dem Erkalten klar bleibende Flüssigkeit wird mit Wasser versetzt und die abgeschiedene, etwas harzige Substanz aus Alkohol umkrystallisirt. Schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol löslich, bildet die Substanz farblose, stark glänzende Prismen, die bei 140—141° schmelzen. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_{21}H_{14}N_3O . C_2H_3O$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	75.20	75.51	74.24	76.34	pCt.
H	4.63	4.77	4.80	4.82	»
N	11.44	11.23	—	—	»

(Ein acetylirtes Chinazolin, $C_{14}H_9N_2O . C_2H_3O$ enthält 72.72 pCt. Kohlenstoff, 4.54 pCt. Wasserstoff, 10.60 pCt. Stickstoff.)

Ebenso wie Salicylsäureäther verhalten sich die Orthocarbonsäureäther der drei Kresole. Die Säuren sind mir von Hrn. Dr. Kolbe bereitwilligst zur Verfügung gestellt worden.

Durch Sättigen der methyl- bezw. äthylalkoholischen Lösung der Säuren mit Salzsäuregas erst auf dem Wasserbad am Rückflusskühler, dann in der Kälte lassen sich die Aether, wenn man genügend Alkohol (etwa die achtfache Menge) genommen hat, leicht gewinnen. Da von diesen Aethern nur einzelne bisher beschrieben zu sein scheinen, möge hier beiläufig erwähnt werden, dass die von mir dargestellten

mit so geringer Zersetzung bei gewöhnlichem Luftdruck destilliren, dass sie bequem durch Destillation zu reinigen sind (vergl. dagegen Ihle, Journ. für prakt. Chem. 14, 455). Der Methyläther der Carbonsäure des Orthokresols, der *o*-Homosalicylsäure, $C_6H_3.CH_3.OH.CO_2H$ (1.2.3) siedet bei 235°, der der *m*-Homosalicylsäure (1.3.4) bei 243° und der der *p*-Homosalicylsäure (1.4.5) bei 242°, die entsprechenden Aethyläther haben die Siedepunkte (1.2.3) 248°, (1.3.4) 254°, (1.4.5) 251°. Die entsprechenden specifischen Gewichte der drei Methyläther sind 1.1444, 1.1395, 1.1438; die der drei Aethyläther sind 1.1020, 1.0973, 1.1037 bei 23° bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Gegen Benzamidin verhalten sich die drei Homosalicylsäureäther *gerade so wie der Salicylsäureäther selbst. Erwärmt man die beiden* betreffenden Substanzen mehrere Stunden vorsichtig im Wasserbade auf ca. 40—50°, so scheidet sich in langen gelblichen Nadeln eine Substanz aus, die durch Auskochen mit Wasser oder Weingeist gereinigt und aus viel Weingeist oder Aceton umkrystallisirt werden kann.

Die aus der *o*-Homosalicylsäure (1.2.3) dargestellte Substanz schmilzt bei 214°, die aus der *m*-Homosalicylsäure (1.3.4) bereitete bei 235° und endlich die aus der *p*-Homosalicylsäure (1.4.5) gewonnene bei 202°. Sie besitzen also sämmtlich einen niedrigeren Schmelzpunkt als die aus Salicylsäure entstehende analoge Verbindung, wie aber bei den Homosalicylsäuren selbst ist die Paraverbindung die am niedrigeten, die Metaverbindung die am höchsten schmelzende.

In der Analyse wurde bei allen dreien, da die Schwerverbrennlichkeit der Substanz noch nicht bekannt war, der Kohlenstoff zu niedrig gefunden, immerhin aber höher, als der für Chinazoline berechnete Kohlenstoffgehalt ist. Gefunden wurde für die Verbindung aus

	o-Homosalicylsäure	*m*-Homosalicylsäure	*p*-Homosalicylsäure	
C	76.83	76.6	76.72	pCt.
H	5.00	5.16	5.10	»
N	12.99	13.04 12.72	12.51	»

	Ber. für $C_{22}H_{17}N_3O$	Ber. für Chiazolin, $C_{15}H_{12}N_2O$,	
C	77.87	76.3	pCt.
H	5.01	5.1	»
N	12.39	11.87	»

Alle drei Verbindungen sind völlig unlöslich in Säuren und Alkalien.

Auch Hydrochinoncarbonsäureäther wurde mit Benzamidin mehrere Stunden auf 50—60° erwärmt und dabei in sehr geringer Menge eine in Alkohol sehr wenig lösliche Substanz erhalten. Die tief dunkel gefärbte Reactionsmasse wurde mit Alkohol wiederholt ausgekocht und der geringe gelbe Rückstand aus Benzol umkrystalli-

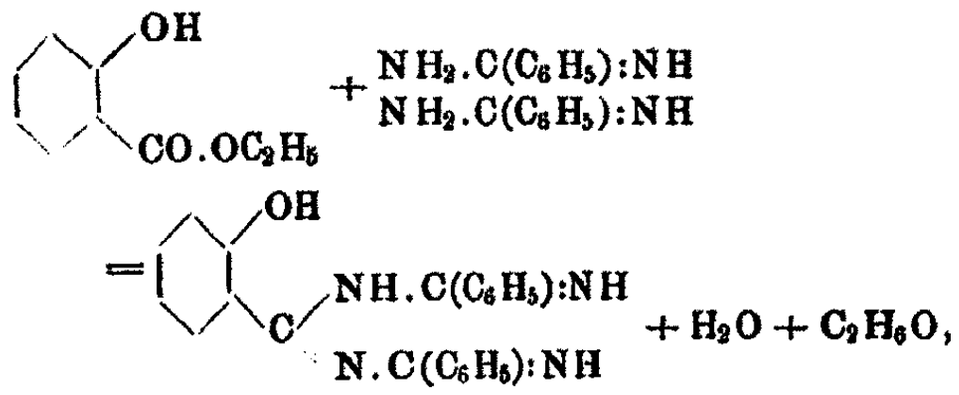
sirt. So wurde die Substanz in kleinen gelben Wärzchen erhalten, die sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich zeigten, bei 250° zusammensintern und bei 265—266° schmelzen.

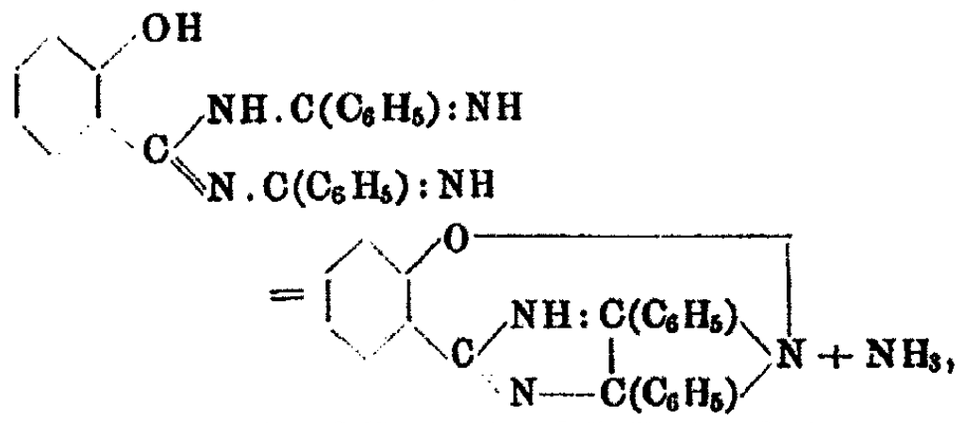
Von dieser Substanz konnte nur eine Stickstoffbestimmung gemacht werden, so dass ihre Zusammensetzung noch sehr zweifelhaft ist. Immerhin ist aber gerade für diese Substanz die völlige Unlöslichkeit in Alkalien charakteristisch. Es wurden 13.88 pCt. Stickstoff gefunden, für eine chinazolinartige Verbindung würden sich 11.7 pCt. Stickstoff, dagegen für eine nach der Gleichung

$$C_6H_3(OH)_2CO_2C_2H_5 + 3C_7H_8N_2 = C_{28}H_{18}N_4O + 2NH_3 + 2H_2O + C_2H_6O$$

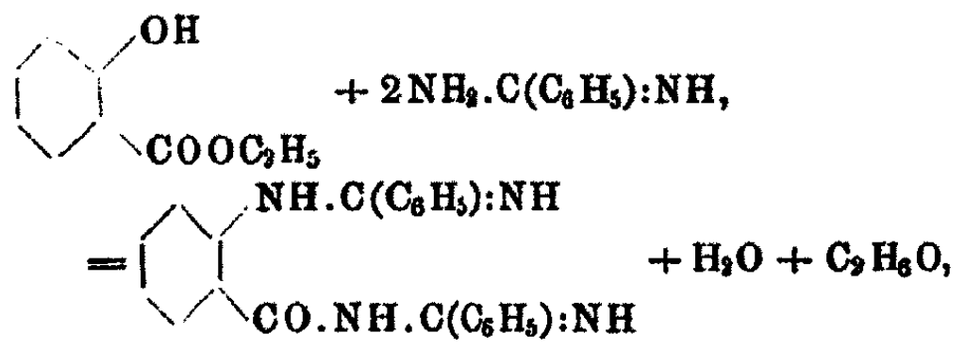
entstandene Verbindung 13.14 pCt. ergeben, und letztere Substanz würde in Alkalien unlöslich sein müssen.

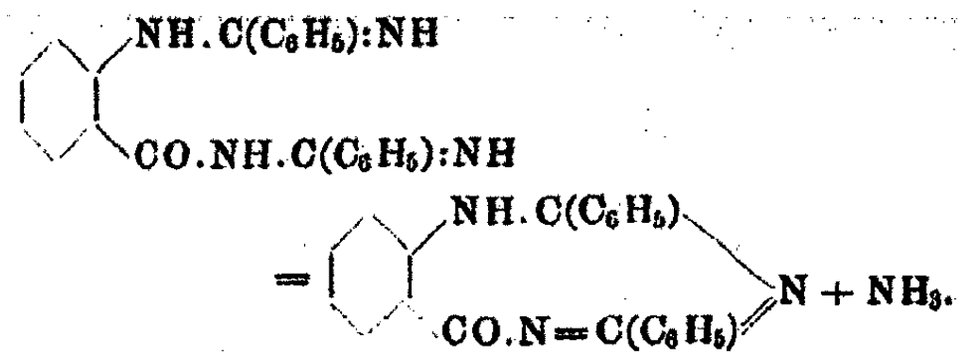
Die Entstehung dieser Verbindungen lässt sich in zweierlei Weise deuten. Entweder tritt die Carboxäthylgruppe mit beiden Benzamidinmolekülen in Wechselwirkung und es spielen sich folgende Processe ab:

1. 

2. 

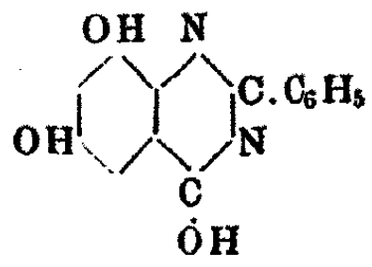
oder es tritt sowohl das OH wie das OC_2H_5 des Salicylsäureäthers in Wechselwirkung mit dem Benzamidin, so dass die Reaction in folgender Weise verläuft:

1. 

2. 

In jedem Falle ist die ausserordentliche Beständigkeit dieser Verbindungen sehr auffallend. Selbst bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Natronlauge werden sie nicht verändert. Beim Schmelzen mit Natriumhydrat entwickeln sie langsam Ammoniak, während die Substanz ungelöst bleibt. Es entsteht bei dieser Zersetzung keine Salicylsäure. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich unter Rothfärbung auf. Erhitzt man die Lösung, so tritt bei hoher Temperatur, indem die Flüssigkeit bis zum Hellgelb sich entfärbt, Gasentwickelung ein. Es entsteht auch hierbei keine Salicylsäure, so dass es nicht gelingt, wieder Salicylsäure aus dem Condensationsproduct zu regeneriren. Weitere Versuche werden hoffentlich Licht in diese eigenthümliche Reaction bringen.

Zum Schluss sei erwähnt, dass Phloroglucintricarbonsäureäther, nach den Angaben von Baeyer aus Malonsäureäther dargestellt, mit Benzamidin leicht reagirt. Freies Benzamidin wurde mit dem Aether im Oelbade 2 Stunden lang auf ca. 130° erhitzt, die fast völlig erstarrte Masse mit Alkohol ausgekocht und der ungelöst gebliebene Theil aus Pyridin umkrystallisirt. Die Substanz ist kaum in Alkohol und Aether löslich, schmilzt noch nicht bei 260° und ist äusserst schwer verbrennlich. Die Analyse gab wenig stimmende Zahlen, aus denen jedoch hervorgeht, dass von den drei Carboxylgruppen zwei sich abgespalten haben und nur die dritte mit dem Benzamidin reagirt, so dass eine Verbindung

$C_{14}H_{10}N_2O_3 =$ 

entstanden ist.

	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O_3$	Gefunden
C	66.14	64.56 pCt.
H	3.94	4.87 »
N	11.02	10.77 »

Die Untersuchung dieser Körperklassen wird fortgesetzt.

474. A. Pinner: Ueber Imidoäther.

(Eingegangen am 13. August.)

Schon seit längerer Zeit haben jüngere Fachgenossen in meinem Laboratorium verschiedene Imidoäther dargestellt und dieselben in Amidine etc. übergeführt. Da die Resultate dieser Untersuchungen zum Theil in Dissertationen niedergelegt sind, so soll hier nur ein kurzer Auszug gegeben werden.

Ueber Imidoäther des Trimethylencyanids.

(Bearbeitet von R. Dietz.)

Das Trimethylencyanid wurde in folgender von der von Henry angegebenen etwas abweichenden Methode bereitet. Trimethylenbromid wurde mit der $2^1/_2$ fachen Menge 85procentigen Alkohols vermischt, dazu etwas mehr als $^2/_3$ des Gewichtes möglichst fein zerriebenes Cyankalium zugesetzt, die Masse 5—6 Stunden am Rückflusskühler unter öfterem Umschütteln im Wasserbade erhitzt, dann filtrirt, aus dem Filtrat der Alkohol grösstentheils abdestillirt und der Rückstand nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Aether ausgeschüttelt. Obwohl das Trimethylencyanid in reinem Aether sehr wenig löslich ist, löst es sich bei Gegenwart von Alkohol doch sehr leicht darin auf, und es wurde auf diese Weise eine fast farblose ätherische Flüssigkeit erhalten, die von der dunkel gefärbten wässerigen Flüssigkeit leicht sich trennte. Die ätherische Lösung wurde direct destillirt und dabei ca. 85 pCt. der berechneten Menge bei 276° siedenden Trimethylencyanids gewonnen.

Das Cyanid geht leicht in Imidoäther über. Bei Darstellung des Methyl- und Aethyläthers durch Einleiten von Salzsäuregas in das mit Methyl- bezw. Aethylalkohol versetzte Cyanid ist die Reaction so heftig, dass eine Verdünnung des Cyanids mit wasserfreiem Aether nothwendig ist. Die salzsauren Salze beider Aether sind äusserst zersetzlich und haben deshalb bei der Analyse keine brauchbaren Zahlen gegeben. Beständiger ist das Salz des Isobutyläthers, welches kleine, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Blättchen bildet.

Die Zusammensetzung des als salzsaurer Glutarimidoisobutyläther zu bezeichnenden Salzes ist $C_3H_6(C.NH.OC_4H_9.HCl)_2$:

Ber. für $C_{13}H_{26}N_2O_2.2HCl$		Gefunden		
C	49.52	49.22	—	pCt.
H	8.88	9.20	—	»
N	8.88	9.46	—	»
Cl	22.54	22.74	22.68	»

Durch Wasser wird das Salz in kurzer Zeit zu Salmiak und Glutarsäureisobutyläther, $C_3H_6(CO_2C_4H_9)_2$, einem schwach riechenden, bei 270° siedenden Oel, zersetzt.

	Ber. für $C_{13}H_{24}O_4$	Gefunden
C	63.93	64.15 pCt.
H	9.84	10.75 »

Beim Erwärmen erweicht der salzsaure Imidoäther bei circa 110° und zersetzt sich unter Rothfärbung ohne völlig zu schmelzen in Chlorisobutyl, Glutarimid und Ammoniak. Aber das Ammoniak wirkt auf die Hälfte des Chlorbutyls sofort weiter ein, da beide in statu nascente sind, und es entsteht ein Gemisch von salzsauren Isobutylaminen. Der Verlauf der Reaction ist quantitativ verfolgt worden. Das Glutarimid $C_5H_6O_2 . NH$ bildet bei 151° schmelzende Blättchen, welche die von Bernheimer (diese Berichte XVI, 1683) angegebenen Eigenschaften besassen.

	Gefunden	Berechnet
N	12.54	12.30 pCt.

Durch Zusammenstehenlassen mit wässerigem Ammoniak werden die salzsauren Glutarimidoäther in Glutaramid $C_3H_6(CONH_2)_2$ übergeführt. Das Glutaramid kann auf diese Weise am besten erhalten werden; aus Glutarsäureäther und Ammoniak erhält man nur Gemische von Amid und Imid. Das Glutaramid ist eine in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, nicht in Aether lösliche Krystallmasse, welche bei 176° unter Ammoniakentwickelung schmilzt.

	Ber. für $C_5H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C	46.15	46.74 pCt.
H	7.69	7.99 »
N	21.54	21.62 »

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die salzsauren Glutarimidoäther das salzsaure Glutaramidin $C_3H_6(C.NH.NH_2)_2 . 2HCl$ in reinem Zustande zu gewinnen gelingt schwierig, hauptsächlich scheint eine constante Verbindung von Amidinsalz mit Imidinsalz zu entstehen.

Trägt man salzsauren Glutarimidoäther in kleinen Antheilen und unter Kühlung in alkoholisches Ammoniak ein, lässt mehrere Tage stehen, erwärmt dann die Flüssigkeit schwach und filtrirt vom Salmiak, so krystallisirt in zu Büscheln vereinigten derben Blättern ein Salz, welches folgende Zahlen bei der Analyse lieferte:

C	34.87	35.08	34.81 pCt.
H	7.41	7.13	7.15 »
N	28.22	—	— »
Cl	29.88	30.08	29.87 »

Die gefundenen Zahlen, welche aus nicht umzukrystallisirender Substanz erhalten worden sind, stimmen auf eine Verbindung:

$$C_3H_6 . (C . NH . NH_2)_2 . 2HCl + C_3H_6 . C_2N_3H_3 . HCl$$

d. h. eine Substanz, welche durch Abspaltung von 1 Molekül NH_4Cl aus 2 Molekülen Amidinsalz entstanden ist, und welche 34.43 pCt. Kohlenstoff, 6.89 pCt. Wasserstoff, 28.12 pCt. Stickstoff und 30.56 pCt. Chlor enthält. Beim Auflösen in Wasser spaltet diese Verbindung wiederum Salmiak ab, jedoch konnte das nun entstehende Imidin, $C_3H_6 < \begin{matrix} CNH \\ CNH \end{matrix} > NH$, nicht in reinem Zustande isolirt werden, da seine Löslichkeit in Wasser und Alkohol sehr wenig von der des Salmiaks sich unterscheidet. Die nach Abscheidung der erwähnten Doppelverbindung erhaltene alkoholische Mutterlauge hinterlässt nach dem Verjagen des Alkohols einen Syrup, der mit einer Spur Wasser versetzt, nach Wochen zu grossen rhombischen Krystallen, welche das gesuchte Amidinsalz, $C_3H_6 < \begin{matrix} C.NH.NH_2 \\ C.NH.NH_2 \end{matrix} . 2HCl$, sind, erstarrt. Die Krystalle enthalten etwas Salmiak und können nicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden.

Ber. für $C_5H_{12}N_4 . 2HCl$		Gefunden
C	29.85	30.61 pCt.
H	6.97	7.27 »
Cl	35.32	34.18 »

In lufttrockenem Zustande enthalten die Krystalle $2H_2O$ (gefunden 8.74 pCt., berechnet 8.22 pCt. H_2O); sie schmelzen wasserhaltig bei 79°, wasserfrei bei 189° und sind äusserst leicht in Wasser, leicht in Alkohol löslich.

Das Platindoppelsalz, $C_5H_{12}N_4 . 2HCl . PtCl_4$, bildet flache, gelbe, leicht in heissem Wasser lösliche, leicht zersetzliche Prismen, welche bei 214° unter Zersetzung schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	36.19	36.20 pCt.
N	10.42	10.71 »

Erhitzt man ein Gemisch äquivalenter Mengen von salzsaurem Glutaramidin und Natriumacetat mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid zum Sieden und löst das Reactionsproduct nach dem Erkalten in Wasser, so erhält man kleine, glänzende, leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösliche Nadeln, welche bei 210—211° schmelzen und Glutarimidoacetat, $C_3H_6 < \begin{matrix} C(NH) . OC_2H_3O \\ C(NH) . OC_2H_3O \end{matrix}$, sind.

Ber. für $C_9H_{14}N_2O_4$		Gefunden
C	50.48	50 22 pCt.
H	6.54	6.67 »
N	13.08	13.47 »

Ein analoges Resultat hat Luckenbach aus Phenylacetamidin erhalten (vergl. diese Berichte XVII, 1425).

Primäre Aminbasen wirken auf die Chlorhydrate des Glutarimidoäthers unter Erzeugung von substituirtem Glutarimidin ein; es spaltet sich also aus dem zunächst entstehenden substituirten Glutaramidin $C_3H_6.\left(C\begin{matrix}=NH\\-NHR\end{matrix}\cdot HCl\right)_2$ stets sofort ein Molekül Salmiak ab. Ob diesen substituirten Imidinen die Constitution $C_3H_6<\begin{matrix}C.NR\\C.NR\end{matrix}>NH$, oder, was wahrscheinlicher ist, $C_3H_5<\begin{matrix}C.NHR\\C.NHR\end{matrix}>N$ zukommt, soll hier nicht erörtert werden. Die salzsauren Salze dieser substituirten Imidine sind kaum zu isoliren, ihre Platinsalze, welche sich sehr leicht in Glutarsäure, Platinsalmiak und das Platinsalz der Aminbase zersetzen, schwer in reinem Zustande zu erhalten. Es gelang, das Platinsalz des Diäthylglutarimidins, $(C_5H_7N_3(C_2H_5)_2.HCl)_2PtCl_4$, in reinem Zustande darzustellen, indem die Lösung von salzsaurem Glutarimidoäther mit alkoholischem Aethylamin mehrere Tage stehen gelassen, dann verdunsten gelassen und nach Trennung von ausgeschiedenem Salz (etwas Aethylaminchlorhydrat und Salmiak) mit Platinchlorid versetzt und der Niederschlag sofort abfiltrirt und abgepresst wurde. Das Platinsalz bildet gelbrothe, in Wasser und Alkohol lösliche und in wässriger Lösung sich schnell zersetzende und bei 179° unter Aufschäumen schmelzende Krystalle.

Ber. für $(C_9H_{17}N_3.HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
C	29.05	28.79 pCt.
H	4.84	4.98 »
N	11.30	11.47 »

Auch bei der Einwirkung secundärer Aminbasen auf die salzsauren Glutarimidoäther findet Abspaltung von Ammoniak statt:

$$C_3H_6<\begin{matrix}C.NH.OR\\C.NH.OR\end{matrix}+2R_2NH=2ROH+NH_3$$

$$+C_3H_5<\begin{matrix}C.NR_2\\C.NR_2\end{matrix}>N.$$

Es ist diese eigenthümliche und höheres Interesse bietende Reaction in gleicher Weise bisher nur bei den Formimidoäthern und Succinimidoäthern beobachtet worden, während die bisher untersuchten anderen Imidoäther bei der Einwirkung von secundären Aminbasen in normaler Weise das asymmetrisch bisubstituirte Amidin gaben. Weder die freien Basen noch ihre einfachen Salze sind in reinem Zustande erhalten worden. Die salzsauren Salze sind Syrupe, welche

durchaus keine Neigung zum Krystallisiren besitzen. Leicht dagegen sind die Platindoppelsalze zu gewinnen. Die Darstellung geschieht in folgender Weise: Der salzsaure Glutarimidoäther wird in ca. 3 Mol. der 33—50procentigen alkoholischen Lösung des Dimethyl- oder Diäthylamins etc. aufgelöst, die Lösung nach 8tägigem Stehen nach dem Filtriren verdampft, der Rückstand mit Aether und etwas Alkohol versetzt stark abgekühlt, um die salzsauren Salze der secundären Basen möglichst abzuscheiden, filtrirt und das Filtrat wieder verdampft. Der rückständige Syrup giebt mit Platinchlorid schwer lösliche und leicht aus heissem Wasser umzukrystallisirende Niederschläge.

Das Platinsalz des Tetramethylglutarimidins, $\left(C_3H_5\begin{matrix}\diagup C.N(CH_3)_2 \\ \diagdown C.N(CH_3)_2\end{matrix}\diagdown\!\diagup N.HCl\right)_2PtCl_4$, bildet dunkelrothe, an einander hängende, würfelförmige Krystalle, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind, bei 190° sich dunkler färben und bei 210° unter völliger Zersetzung sich schwärzen.

	Berechnet für $(C_9H_{17}N_3.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden		
C	29.05	28.73	—	pCt.
H	4.84	5.11	—	»
N	11.30	11.35	—	»
Pt	26.16	26.50	26.32	»

Das Platinsalz des Tetraäthylglutarimidins, $\left(C_3H_5\begin{matrix}\diagup C.N(C_2H_5)_2 \\ \diagdown C.N(C_2H_5)_2\end{matrix}\diagdown\!\diagup N.HCl\right)_2PtCl_4$, bildet lange, dunkelrothe, bei 141° schmelzende Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
Pt	22.74	23.07 pCt.

Das Platinsalz des Tetrapropylglutarimidins, $C_3H_5\begin{matrix}\diagup C.N(C_3H_7)_2 \\ \diagdown C.N(C_3H_7)_2\end{matrix}\diagdown\!\diagup N$ bildet röthlich-gelbe, bei 178° schmelzende Krystalle.

	Berechnet	Gefunden
N	8.68	8.62 pCt.

Durch Brom wird in der Lösung der salzsauren Imidinbasen ein Niederschlag hervorgerufen, der das Perbromid des Bromhydrats ist. In grösserer Menge dargestellt wurde das Perbromid des Tetrapropylglutarimidins, $C_3H_5\begin{matrix}\diagup C.N(C_3H_7)_2 \\ \diagdown C.N(C_3H_7)_2\end{matrix}\diagdown\!\diagup N.HBr.Br_2$, welches in langen, röthlich-gelben Nadeln krystallisirt, bei 86° schmilzt und

sehr schwer in Wasser, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich ist.

Ber. für $C_{17}H_{33}N_3 . HBr_3$		Gefunden
C	39.23	38.77 pCt.
H	6.54	6.62 »
N	8.08	8.37 »
Br	46.15	46.70 »

Ueber Imidoäther des Milchsäure- und des Mandelsäurenitrils.

(Bearbeitet von Fr. Eschbaum.)

Die aus dem Milchsäurenitril zu erhaltenden Imidoäther entstehen sehr leicht beim Einleiten von Salzsäuregas in das mit dem betreffenden Alkohol vermischte Aldehydcyanhydrin, $CH_3 . CHOH . CN$, nur sind die Salze des Methyl- und Aethyläthers so zersetzlich, dass die ausgeführten Analysen keine brauchbaren Zahlen lieferten. Der salzsaure Lactimidopropyläther, $CH_3 . CHOH . C . NH . OC_3H_7 . HCl$, bildet lange, farblose, bei 68—69° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, die auch in zugeschmolzenen Röhren innerhalb weniger Tage in Lactamid, Salmiak u. s. w. zerfallen.

	Gefunden	Berechnet
N	8.66	8.36 pCt.
Cl	20.43	21.19 »

Der salzsaure Lactimidoamyläther, $CH_3 . CHOH . C(NH) . OC_5H_{11} . HCl$, welcher etwas beständiger ist, bildet dünne Nadeln, die ebenfalls bei 69° unter Zerfall in Lactamid und Amylchlorid schmelzen. Aus dem Amyläther wurde mittelst alkoholischen Ammoniaks das salzsaure Lactamidin, $CH_3 . CHOH . C(NH)NH_2 . HCl$ dargestellt, welches durch Aether von beigemengtem Lactamid getrennt und durch wiederholtes Lösen in kaltem Alkohol und Verdunstenlassen der Lösung gereinigt, flache, bei 171° schmelzende, etwas hygroskopische Nadeln bildet.

Ber. für $C_3H_8N_2O . HCl$		Gefunden	
N	22.49	22.23	22.57 pCt.
Cl	28.51	28.70	— »

Durch Platinchlorid wird es zersetzt und liefert damit Platinsalmiak. — Das aus dem Chlorhydrat durch Umsetzung mit salpetersaurem Silber erhaltene Lactamidinnitrat, $C_3H_8N_2O . HNO_3$, ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, erweicht bei 78° und schmilzt bei 84°.

Ber. für $C_3H_8N_2O . HNO_3$		Gefunden
C	23.84	23.32 pCt.
H	5.96	6.41 »
N	27.82	28.12 »

Durch Zusammenstehenlassen des salzsauren Imidoamyläthers mit Methylamin konnte das symmetrische Dimethyllactamidin, $CH_3.CHOH.C\begin{matrix}NCH_3\\NHCH_3\end{matrix}.HCl$, gewonnen werden. Aus der ursprünglich klaren Lösung scheidet sich das Salz allmählich aus. Es bildet wasserhelle, rhombische Krystalle, die bei 215° schmelzen und sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol sich lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{12}N_2O.HCl$
N	18.25	18.36 pCt.
Cl	23.47	23.28 »

Versuche, das asymmetrische Dimethylacetamidin mittelst Dimethylamin darzustellen, führten nicht zum Ziel, ebenso blieben die Versuche zur Bereitung von Pyrimidinen erfolglos.

Bessere Resultate konnten aus dem bereits von Beyer beschriebenen[1]) Imidoäther des Mandelsäurenitrils und dessen Amidin, $C_6H_5.CHOH.C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}$, gewonnen werden. Es wurde deshalb in bekannter Weise aus dem Mandelsäurenitril, $C_6H_5.CHOH.CN$, der Imidoäther und daraus das Amidin dargestellt.

Beim Erhitzen des salzsauren Amidins mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht eine Diacetylverbindung $C_6H_5.CH.OC_2H_3O.C\begin{matrix}NH\\NHC_2H_3O\end{matrix}$, welche in der Weise isolirt wurde, dass das Reactionsproduct mit Alkohol übergossen filtrirt, das Filtrat verdunsten gelassen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Sie bildet bei 210° schmelzende Krystalle, ist leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, wenig in Aether und Ligroïn löslich.

	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_3$	Gefunden
C	61.54	61.05 pCt.
H	5.95	6.37 »
N	11.97	12.03 »

Mit Acetessigäther und dessen Derivaten giebt das Amidin leicht Pyrimidinverbindungen.

Oxybenzylmethyloxypyrimidin, $C_6H_5.CHOH.C\begin{matrix}N-CCH_3\\N-C.OH\end{matrix}CH$, scheidet sich nach kurzer Zeit beim Zusammenstehenlassen von äquivalenten Mengen Phenyloxyacetamidin, Natriumhydrat und Acetessig-

[1]) C. Beyer, Journ. für prakt. Chem. 31, 382.

äther in verfilzten Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus Amylalkohol gereinigt bildet das Pyrimidin lange Nadeln, die bei 216° schmelzen und kaum in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht in Spiritus und heissem Amylalkohol, sehr leicht in Alkalien und Säuren sich lösen.

	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C	66.67	66.60 pCt.
H	5.56	5.78 »
N	12.96	13.16 »

Das salzsaure Salz, $C_{12}H_{12}N_2O_2 . HCl$, wurde bei versuchter Darstellung des Chlorids erhalten und bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, die bei 212° weich werden und bei 217° unter völliger Zersetzung schmelzen.

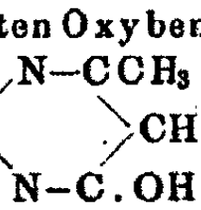
	Gefunden	Berechnet
HCl	14.10	14.15 pCt.

Das Pikrat, $C_{12}H_{12}N_2O_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet feine, gelbe, bei 175° schmelzende Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
N	15.60	15.73 pCt.

Das Silbersalz, $C_{12}H_{11}N_2O_2Ag$, durch Neutralisiren der mit Silbernitrat versetzten Pyrimidinlösung mit Ammoniak erhalten, ist ein in Ammoniak und in Salpetersäure leicht löslicher weisser Niederschlag.

	Ber. für $C_{12}H_{11}N_2O_2Ag$	Gefunden
C	44.58	44.78 pCt.
H	3.40	3.59 »
Ag	33.44	33.23 »

In das Oxybenzylpyrimidin kann sehr leicht eine Acetylgruppe eingeführt werden, aber es wird lediglich das ausserhalb des Pyrimidinringes befindliche Hydroxyl acetylirt. Kocht man das Pyrimidin etwa 1 Stunde mit Essigsäureanhydrid am Rückflussrohr und verdampft das mit Alkohol versetzte Reactionsproduct, so erhält man eine am besten aus Amylalkohol umzukrystallisirende Substanz, welche schwer in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform sich löst, bei 170° schmilzt und die Zusammensetzung des acetylirten Oxybenzylmethyloxypyrimidins, $C_6H_5 . CH(OC_2H_3O) . C$  , besitzt.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_3$	Gefunden
C	65.12	64.78 pCt.
H	5.43	5.48 »
N	10.85	10.89 »

Dass die Substanz thatsächlich die ihr hier zugeschriebene Constitution besitzt, zeigt die Existenz des Silbersalzes, welches als weisser, amorpher Niederschlag beim Neutralisiren einer mit Silbernitrat versetzten ammoniakalischen Lösung des Pyrimidins niederfällt.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}N_2O_3Ag$
Ag	30.54	29.58 pCt.

Ausserdem ist die Leichtlöslichkeit des acetylirten Pyrimidins in Alkalien und die Leichtigkeit, mit welcher es auch mit Säuren Salze bildet, für die Stellung der Acetylgruppe in der Seitenkette beweisend.

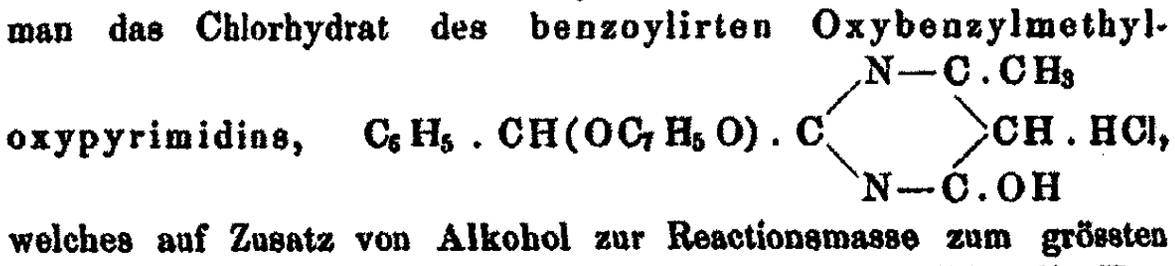
Das Pikrat, $C_{14}H_{14}N_2O_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, bildet feine, gelbe, bei 160° unter Kohleabscheidung sich zersetzende Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
N	14.19	14.37 pCt.

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2O_3 . HCl$, wurde bei dem Versuch, eine Diacetylverbindung durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Pyrimidin zu erhalten, gewonnen. Es bildet bei 188° schmelzende Krystalle.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_3 . HCl$	Gefunden
N	9.51	9.42 pCt.
Cl	12.05	11.94 »

Beim kurzen Erhitzen des Pyrimidins mit Benzoylchlorid erhält man das Chlorhydrat des benzoylirten Oxybenzylmethyloxypyrimidins,



welches auf Zusatz von Alkohol zur Reactionsmasse zum grössten Theil sich abscheidet. Aus Eisessig umkrystallisirt bildet die Verbindung kleine, verfilzte Nädelchen, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind, bei 238° sich schwärzen und bei 240° schmelzen.

	Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O_3 . HCl$	Gefunden
N	7.85	8.51 pCt.
Cl	9.96	9.46 »

Die freie Base wurde durch Zusatz der berechneten Menge Natronlauge zu der alkoholischen Lösung des Salzes bereitet und ist eine bei 205—208° schmelzende, in Wasser, Alkohol, Aether schwer lösliche Substanz.

	Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O_3$	Gefunden
C	67.46	67.66 pCt.
H	5.33	5.30 »

Oxybenzylphenyloxypyrimidin, $C_6H_5.CHOH.C$ (N—C.C_6H_5)(N—C.OH)CH,

aus dem Amidin und Benzoylessigäther dargestellt bildet dünne, leicht verfilzende Nadeln, die kaum in Wasser, leicht in heissem Alkohol und heissem Eisessig, in Alkalien und in Säuren sich lösen und bei 212° erweichen, bei 218° schmelzen.

Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O_2$		Gefunden
C	73.78	72.59 pCt.
H	5.04	5.20 »
N	10.07	10.21 »

Oxybenzyldimethyloxypyrimidin,

$C_6H_5.CHOH.C$ (N—C.CH_3)(N—C.OH)C.CH_3,

aus dem Amidin und Methylacetessigäther dargestellt, ist in Wasser, Alkohol, Essigsäure und Benzol löslich und schmilzt bei 155°.

Ber. für $C_{13}H_{14}N_2O_2$		Gefunden
C	67.83	67.15 pCt.
H	6.09	6.93 »
N	12.17	12.76 »

Das **Silbersalz**, $C_{13}H_{13}N_2O_2Ag$, ist ein weisser Niederschlag.

	Gefunden	Berechnet
Ag	32.33	32.05 pCt.

Dieses Pyrimidin ist zuerst aus Eisessig umkrystallisirt und dadurch glänzende Nadelsterne erhalten worden, welche das **Acetat** des Pyrimidins darstellen (gefunden 9.95 pCt. N, berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O.C_2H_4O_2$: 9.65 pCt. N), aber schon bei 100° sich zu dem freien Pyrimidin zersetzen.

Oxybenzylmethyläthyloxypyrimidin,

$C_6H_5.CHOH.C$ (N—C.CH_3)(N—C.OH)C.C_2H_5.

Aus dem Amidin und Aethylacetessigäther dargestellt, bildet bei 148—152° schmelzende kleine Nadeln.

Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_2$		Gefunden
C	68.85	69.01 pCt.
H	6.56	6.85 »

Die Ausbeute an Pyrimidinen wird sehr beeinträchtigt durch die gleichzeitige Entstehung grösserer Mengen harziger Producte, von welchen die Pyrimidine nur schwer zu trennen sind.

III. Ueber Imidoäther aus Ortho- und Paraoxäthylbenzonitril.

(Bearbeitet von Paul Eberhardt.)

Diese zu anderen Zwecken ausgeführten Versuche sind durch die liebenswürdige Bereitwilligkeit des Hrn. Dr. Duisberg, welcher mir in grösseren Quantitäten Ortho- und Paraphenetidin, dargestellt in den Fabriken vorm. Fr. Beyer & Co. in Elberfeld, zur Verfügung stellte, in hohem Maasse gefördert worden. Zwar ist zum Theil vom Phenol ausgehend Ortho- und Paranitrophenetol und daraus Amidophenetol im Laboratorium bereitet worden, jedoch ist die Materialbeschaffung bei den bescheidenen Kräften eines kleinen Laboratoriums mit so bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft, dass eine eingehende Untersuchung, namentlich der Paraverbindungen, ohne das Entgegenkommen des Hrn. Duisberg kaum möglich gewesen wäre. Ich spreche ihm deshalb auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Das Orthoäthoxybenzonitril, $C_6H_4(OC_2H_5).CN$ wurde aus selbstbereitetem *o*-Phenetidin dargestellt, indem Orthonitrophenol mit Kaliumhydrat und Bromäthyl äthylirt, dann amidirt und dann nach der Sandmeyer'schen Methode in das Cyanid übergeführt wurde. Das Cyanid ist ein gelbliches, bitter schmeckendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges, bei 258° siedendes Oel, in Alkohol, Aether, Ligroïn etc. leicht löslich.

	Ber. für C_9H_9NO	Gefunden
C	73.47	73.24 pCt.
H	6.12	6.47 »
N	9.52	9.70 »

Die Ueberführung dieses Nitrils in den salzsauren Imidoäther ist mit Schwierigkeiten verknüpft und gelingt nur theilweise. Leitet man Salzsäuregas in das mit der berechneten Menge Alkohol vermischte Nitril, so bleibt die Masse im geschlossenen Gefäss flüssig; im Exsiccator in offener Schale stehend wird sie allmählich theilweise fest, indem ein Theil zu dem salzsauren Imidoäther erstarrt, ein anderer Theil Nitril bleibt und endlich ein dritter Theil in Folge Zersetzung des salzsauren Imidoäthers in *o*-Aethoxybenzamid übergeht. Es konnte deshalb der salzsaure Imidoäther nicht direct analysirt werden. Bei verschiedenen anderen Versuchen wurde neben dem Nitril nichts anderes als das Amid erhalten, als eine in Alkohol und Aether leicht lösliche, aus zarten Nadeln bestehende Krystallmasse. (Der Stickstoffgehalt ist zu hoch gefunden worden.)

	Ber. für $C_6H_4(OC_2H_5).CONH_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	65.46	65.25	65.71 pCt.
H	6.66	6.78	6.57 »
N	8.48	9.93	— »

Daher wurde der rohe, Nitril und Amid enthaltende salzsaure Imidoäther durch alkoholisches Ammoniak in das salzsaure Amidin übergeführt und letzteres durch Waschen mit wenig Wasser von Salmiak, durch Ausziehen mit Aether von Nitril und Amid gereinigt. Das salzsaure *o*-Aethoxybenzamidin, $C_6H_4(OC_2H_5).C.NH.NH_2.HCl$ bildet farblose, kurze, sechsseitige Säulen, die leicht in Wasser und Alkohol sich lösen und bei 218° schmelzen.

Ber. für $C_9H_{12}N_2O.HCl$		Gefunden
N	13.97	14.45 pCt.
Cl	17.70	16.88 »

Mit Hülfe von Acetessigäther wurde das *o*-Aethoxyphenylmethyloxypyrimidin, $C_6H_4(OC_2H_5).C\begin{matrix}N-C.CH_3\\ \\ N-C.OH\end{matrix}\!\!>CH$ als eine schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösliche, bei 146° schmelzende, in kurzen Säulen krystallisirende Substanz erhalten.

Ber. für $C_{13}H_{14}N_2O_2$		Gefunden
N	12.17	12.22 pCt.

Leichter gelang die Darstellung des Imidoäthers aus der Paraverbindung. Paraphenetidin, $C_6H_4(OC_2H_5).NH_2$ aus der Fabrik vorm. Fr. Beyer & Co. wurde nach der Sandmeyer'schen Methode in das Nitril übergeführt, welches trotz wiederholten Umkrystallisirens und mehrfachem Fractioniren mit einer kohlenstoffreicheren Verbindung verunreinigt blieb, so dass die physikalischen Eigenschaften des in unseren Händen befindlichen Nitrils für die reine Verbindung vielleicht nicht ganz maassgebend sein dürften. Unser Nitril stellte grosse, gut ausgebildete, gelbliche schiefrhombische Säulen dar von bitterem Geschmack, schmolz bei 69°, siedete unzersetzt und scharf bei 258°, liess sich mit Wasserdämpfen leicht übertreiben und zeigte sich leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Aceton.

Ber. für $C_6H_4(OC_2H_5).CN$			Gefunden	
C	73.47	75.24	74.88	75.26 pCt.
H	6.12	7.15	6.76	6.22 »
N	9.52	10.01	9.97	10.09 »

Dagegen gelang es leicht, die Derivate des Nitrils in reinem Zustande zu gewinnen. Mit äquimolecularer Menge Alkohol vermischt und mit Salzsäure gesättigt bildeten sich, wenn das Reactionsproduct nach achttägigem Stehen in verschlossener Flasche noch einige Tage in offener Schale über Natriumhydrat und Schwefelsäure verweilte, neben den leicht erkennbaren grossen schiefen Säulen des auskrystallisirenden Nitrils weisse Nadeln des salzsauren Para-Aethoxybenzimidoäthers, $C_6H_4(OC_2H_5).C.NH.OC_2H_5.HCl$, welcher zwar

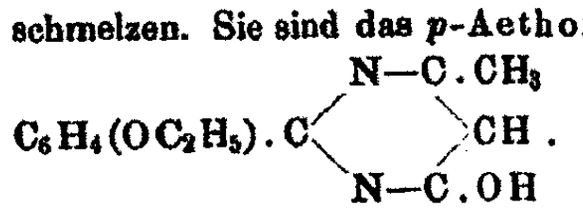
nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden konnte, welcher aber beim Erhitzen in normaler Weise wie alle salzsauren Imidoäther in Chloralkyl und das *p*-Aethoxybenzamid, $C_6H_4(OC_2H_5).CONH_2$, sich zersetzte. Dasselbe Amid wurde auch aus dem salzsauren Amidin auf Zusatz von Natronlauge erhalten. Das Amid bildet bei 206° schmelzende Säulen und ist schwerer in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich.

Ber. für $C_6H_4(OC_2H_5)CONH_2$		Gefunden	
C	65.46	65.15	65.69 pCt.
H	6.66	6.57	7.00 »
N	8.48	8.89	8.64 »

Der rohe salzsaure Imidoäther wurde mittelst alkoholischen Ammoniaks in das salzsaure *p*-Aethoxybenzamidin übergeführt und dieses nach Verjagen des Alkohols durch Waschen mit Aether von der grössten Menge des beigemengten Nitrils und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol völlig gereinigt. Es bildet sechseitige Säulen von bitterem Geschmack, ist ziemlich schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich und schmilzt bei 260°.

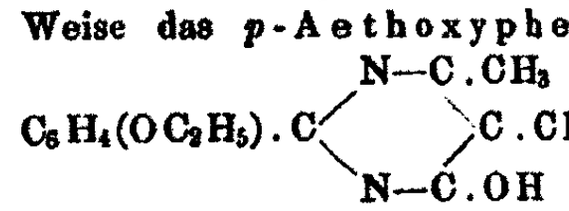
für $C_6H_4(OC_2H_5).C.NH.NH_2HCl$	Berechnet	Gefunden
C	53.87	53.81 pCt.
H	6.48	6.03 »
N	13.97	14.31 »
Cl	17.70	17.66 »

Mit Natronlauge und Acetessigäther giebt dieses salzsaure Amidin bei mehrtägigem Stehen eine Harzmasse, welche aus Alkohol in kurzen weissen Prismen krystallisirt, die sehr schwer in Wasser, kaum in Aether, leichter in Alkohol sich lösen und bei 204° schmelzen. Sie sind das *p*-Aethoxyphenylmethyloxypyrimidin,



Ber. für $C_{13}H_{14}N_2O_2$		Gefunden
C	67.83	67.47 pCt.
H	6.08	5.73 »
N	12.17	12.35 »

Mit Methylacetessigäther erhält man in gleicher Weise das *p*-Aethoxyphenyldimethyloxypyrimidin,



welches schwer löslich ist in Alkohol und daraus in bei 216° schmelzenden kleinen Prismen krystallisirt.

Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_2$		Gefunden
C	68.86	68.58 pCt.
H	6.55	6.10 »
N	11.47	11.21 »

Mit Aethylacetessigäther erhält man das *p*-Aethoxyphenylmethyläthyloxypyrimidin, $C_6H_4(OC_2H_5).C\begin{matrix}N-C.CH_3\\N-C.OH\end{matrix}\!\!>C.C_2H_5$, welches aus heissem Alkohol, worin es ziemlich leicht sich löst, in langen, bei 194° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Ber. für $C_{15}H_{18}N_2O_2$		Gefunden
C	69.77	69.62 pCt.
H	6.97	7.03 »
N	10.86	11.21 »

Mit Benzylacetessigäther erhält man das *p*-Aethoxyphenylmethylbenzyloxypyrimidin, $C_6H_4(OC_2H_5).C\begin{matrix}N-C.CH_3\\N-C.OH\end{matrix}\!\!>C.C_7H_7$, welches auch in heissem Alkohol sehr schwer löslich ist und daraus in glänzenden, bei 242° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_2$		Gefunden
C	75.0	75.15 pCt.
H	6.25	6.60 »
N	8.75	9.05 »

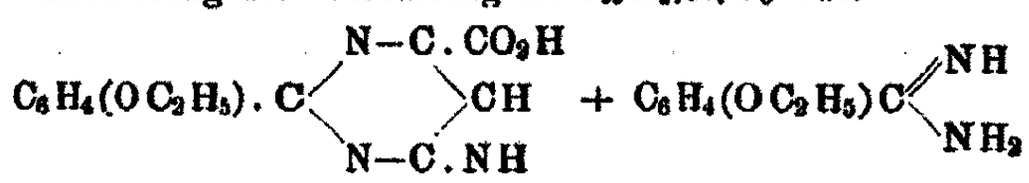
Acetylmalonsäureäther liefert mit dem Aethoxybenzamidin unter Abspaltung von Kohlensäure dasselbe Aethoxyphenylmethyloxypyrimidin, wie der Acetessigäther selbst. Die Krystalle schmolzen bei 204° und ergaben in der Analyse mit den berechneten ziemlich übereinstimmende Zahlen:

Ber. für $C_{13}H_{14}N_2O_2$		Gefunden
C	67.83	68.32 pCt.
H	6.08	6.30 »
N	12.17	12.14 »

Benzoylessigäther giebt in normaler Weise das Aethoxyphenylphenyloxypyrimidin, $C_6H_4(OC_2H_5).C\begin{matrix}N-C.C_6H_5\\N-C.OH\end{matrix}\!\!>CH$, welches aus Alkohol in breiten, bei 274° schmelzenden Nadeln krystallisirt. In heissem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich.

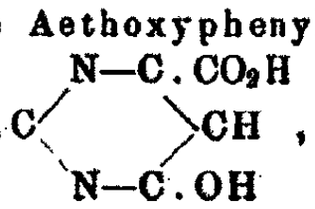
Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_2$		Gefunden
C	73.98	74.30 pCt.
H	5.47	5.95 »
N	9.59	9.62 »

Dagegen liefert Oxalessigäther ähnlich wie mit Benzamidin selbst zunächst das Amidinsalz der zu erwartenden Pyrimidincarbonsäure (vergl. diese Berichte XXII, 2615). Das beim Stehenlassen von salzsaurem Aethoxybenzamidin, Natriumhydrat und Oxalessigäther in äquivalenten Mengenverhältnissen sich abscheidende Harz, in welchem zahlreiche Krystalle eingebettet sich befinden, wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und liefert weisse glänzende Säulen, welche bei 275° erweichen und bei 280° unter Zersetzung schmelzen. Die Zusammensetzung der Verbindung ist $C_{22}H_{24}N_4O_5$ oder



sie ist demnach das Amidinsalz der Aethoxyphenyloxypyrimidincarbonsäure.

Ber. für $C_{22}H_{24}N_4O_5$		Gefunden	
C	62.27	62.83	62.88 pCt.
H	5.66	5.70	5.57 »
N	13.20	12.79	13.46 »

Wird diese Verbindung in schwach erwärmter Natronlauge gelöst und dann zur Lösung Salzsäure hinzugefügt, so entsteht ein Niederschlag, der aus heissem Alkohol, worin er schwer löslich ist, umkrystallisirt kurze, bei 248° unter Zersetzung schmelzende Nadeln darstellt und die freie Aethoxyphenyloxypyrimidincarbonsäure,  , ist.

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_4$		Gefunden
C	60.61	60.69 pCt.
H	4.61	5.32 »
N	10.77	10.98 »

Berlin. Laboratorium der thierärztl. Hochschule.

Berichtigung:

Jahrg. XXIII, No. 12, S. 2293, Z. 8 v. u. lies in den Formeln: »O_2CH_2«
statt »O_2H_2«.

Nächste Sitzung: Montag, 13. October 1890, Abends 7½ Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S. Stallschreiberstr. 45/46.

Sitzung vom 13. October 1890.

Vorsitzender: Hr. C. A. Martius, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende giebt der Versammlung Kunde von den schmerzlichen Verlusten, welche die Gesellschaft durch den Tod ihrer ordentlichen Mitglieder, des

HRN. PROF. LUDWIG BARTH, RITTER VON BARTHENAU
in Wien

und des

HRN. PROF. DR. KARL MARX
in Stuttgart

erlitten hat.

Nähere Mittheilungen über das Leben und den Wirkungskreis der Verstorbenen würden von dem Vorstande noch erwartet.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken der Dahingeschiedenen zu ehren, von ihren Plätzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Schlömann,
Wirsing, Georg, } Berlin;
Landau, Nathan,

Schmidt, Ludwig,
Rabinowitsch, Simon,
Heimann, Heinrich, } Marburg;
Stockmeyer, Karl,
Minssen, Hermann,

Tahara, Dr. Yoshisumi, } Berlin;
Gurcman, A.,

Schroeter, Georg, } Bonn a/Rh.;
Geldermann, Hugo,

Glendinning, T. A., Leeds;
Gemmel, R. B., Edinburgh;
Goldberg, B., Hannover;
Cohn, G., } Berlin;
Ruhemann, A., } Berlin;
Vitali, Prof. Dr. Dioscoride, Bologna;
Scherler, Otto, Berlin;
Günther, Wilhelm, Freiburg i/B.
Held, Alfred, Prof. à l'École sup. d. Pharm., } Nancy.
Muller, Paul Th., Chef d. trav. chim. à la Faculté des sciences, } Nancy.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Spanjaard, J., Utrechtsche Straat 2,
Dyken, B. van, Burmanstraat 36,
Stadt, H. J. van de, Stadthoudenhade 37,
Kooy, Dr. M., Overtoom 85,
} Amsterdam (durch J. H. van't Hoff und L. Th. Reicher);
Hodgkin, John, 16 Crossstreet, Halton Garden, London E.C. (durch J. F. Holtz und R. Daum);
Landenberger, Hermann, P. O. Box 1141, Philadelphia Pa., U. S. A. (durch Wm. H. Greene und D. Baum);
Hughes, Frank, The Causeway, Bishops Stortford (durch J. F. Holtz und Ferd. Tiemann);
Wagner, Max,
Radenhausen, Rudolf,
Mischel, Ernst,
Rauterberg, Ferdinand,
Schöfer, Georg,
Howeg, Carl,
} Univers.-Laboratorium Kiel (durch Th. Curtius und L. Rügheimer);
Wischin, Dr. Rudolf, Nagy-Sztricze pr. Nyi. Isambokret (Ungarn) (durch A. Töhl und P. Fritsch);
Otto, Dr. Alexander, Farbwerke, Höchst a/M. (durch C. Beyer und O. Kegel);
Heiser, Dr. Albert, Kaiserhofstr. 21, Frankfurt a/M. (durch J. Bechhold und A. H. Stiebel);
Reichold, Dr. Albert, } Waldhof-Mannheim
Schulz, Dr. Heinrich, } Waldhof-Mannheim
Tretzel, Fritz, Labor. für angew. Chemie, } Erlangen
Stolberg, Karl, Univers.-Labor. } Erlangen
} (durch L. Lederer und O. Klein);
Pekrun, Dr. H., Friesenheimerstr. 5, Ludwigshafen a/Rh. (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);

Lindsey, J. B., agric. chem. Lab., Göttingen (durch B. Tollens und Th. Pfeiffer);
Chatelan, Alfred, Karolinenstr. 12 pt.,
Stauss, Walther, Brüderstr. 14,
Arnold, Karl, Brüderstr. 22, I,
Gebhard, Alfred, Peterssteinweg 18, II,
Pospischill, Theodor, Körnerstr. 10,
Devrient, Arthur, Rosenthalgasse 3,
Mann, Heinrich, Brüderstr. 31, III,
} Leipzig (durch R. Behrend und R. Kothe).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

426. Fontaine, William Morris. The Potomac or younger mesozoic flora. Washington 1889. With Plates. 2 Bde. (Monographs of the United States geological survey; Vol. XV.)
427. Newberry, John Strong. The palaeozoic fishes of North America Washington 1889 (Monographs of the U. S. geological survey No. XVI.)
396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 38—39 (Nitroverbindungen-Phenanthren). Breslau 1890.
642. Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften. 1890.
No. 13: Coulomb. Vier Abhandlungen über die Elektricität und den Magnetismus. (1785—1786.)
No. 14: Gauss. Die 4 G.'schen Beweise für die Zerlegung ganzer algebraischen Functionen in reelle Factoren ersten oder zweiten Grades. (1839—1849.)
No. 15 u. 16: de Saussure, Th. Chemische Untersuchungen über die Vegetation. (1804.)
655. Schmidt, Ernst. Anleitung zur qualitativen Analyse. Halle a/S. 1890.
656. Fock, A. Krystallographisch-Chemische Tabellen. Leipzig 1890.
657. Levy, S. Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. 2. Aufl. Stuttgart 1890.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige ordentliche Mitglied Hrn. Prof. Dr. A. Remelé aus Eberswalde.

Der Vorsitzende: C. A. Martius. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

475. O. Hinsberg: Ueber die Bildung von Säureestern und Säureamiden bei Gegenwart von Wasser und Alkali.

(Eingegangen am 12. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Baumann[1]) und seine Schüler gezeigt haben, ist das Benzoylchlorid als Reagens zum Nachweis der Hydroxylgruppe sowie der Amid- und Imidgruppe in bestimmten Verbindungen verwendbar. Wie Hr. Prof. Baumann mir mitgetheilt hat, ist jedoch nicht er der Erste, welcher durch Einwirkung von Benzoylchlorid und wässriger Alkalilauge Benzoylverbindungen dargestellt hat, sondern C. Schotten, welcher auf diesem Wege zuerst das Benzoylpiperidin gewonnen hat (diese Berichte XVII, 2545).

Ich habe in Uebereinstimmung mit Prof. Baumann einige andere Säurechloride, sowie Essigsäureanhydrid auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Estern und Amiden bei Gegenwart von Alkali resp. Wasser geprüft und erlaube mir einige dabei gemachte Beobachtungen, soweit dieselben voraussichtlich eine praktische Benutzung gestatten, kurz mitzutheilen.

Essigsäureanhydrid. Bisher wurde das Verhalten des Anhydrids gegen die aromatischen Amine in wässriger Lösung oder Suspension näher geprüft. Dabei ergab sich, dass sowohl die primären, als die secundären aromatischen Aminbasen leicht und vollständig acetylirt werden, wenn man sie mit Wasser und Essigsäureanhydrid ($1^1/_2$—2fache theoretische Menge) unter Eiskühlung schüttelt[2]). Auch die aromatischen Diamine werden beim Schütteln mit Essigsäureanhydrid und Eiswasser glatt in Diacetylverbindungen übergeführt. So wurde aus *o*-Toluylendiamin das bei 210° schmelzende Diacetyltoluylendiamin erhalten, welches neuerdings von Bistrzycki und Ulffers[3]) dargestellt worden ist, ferner aus *p*-Phenylendiamin das Diacetyl-*p*-Phenylendiamin u. s. w.

Phenylessigsäurechlorid reagirt mit einwerthigen Alkoholen und Phenolen, sowie mit primären und secundären Aminbasen der

---

[1]) Baumann, diese Berichte XIX, 3218. — Dietz, Zeitschr. f. physiol. Chemie 11, 472. — Udránszky und Baumann, diese Berichte XXI, 2744. — Hinsberg und Udránszky, Ann. Chem. Pharm. 254, 252.

[2]) Bisher wurden geprüft: Anilin, Toluidin, Methylanilin, Phenetidin, Phenylhydrazin und Aethyl-β-Naphtylamin.

[3]) Diese Berichte XXIII, 1878.

Fettreihe und der aromatischen Reihe fast genau wie Benzoylchlorid; es gelingt stets mit der grössten Leichtigkeit die Phenylessigsäureester und Amide durch Schütteln des betreffenden Alkohols oder Amins mit überschüssigem Phenylacetylchlorid und verdünnter Kalilauge unter Abkühlung herzustellen. Auch Diamine und Polyalkohole, z. B. Traubenzucker, lassen sich auf die angegebene Weise leicht in Phenylessigsäurederivate überführen.

Phenylsulfochlorid. Die Tendenz zur Bildung von Estern und Amiden der Phenylsulfosäure aus dem Phenylsulfochlorid ist so gross, dass dieselben sogar bei Gegenwart von siedender Kalilauge entstehen. Bisher wurde das Verhalten des Phenylsulfochlorids zu den Stickstoffbasen näher geprüft. Dasselbe ist von einigem Interesse, da man mit seiner Hülfe zu einem bequemen Nachweis und einer einfachen Trennung primärer, secundärer und tertiärer Basen gelangt.

Auf tertiäre Amine ist Phenylsulfochlorid bei Gegenwart von Alkali ohne Einwirkung.

Auf secundäre Amine reagirt Phenylsulfochlorid unter der Mitwirkung von Kalilauge, indem in Alkali und Säuren unlösliche feste oder ölige Phenylsulfonamide entstehen.

Auf primäre Aminbasen, sowohl der Fettreihe als der aromatischen Reihe reagirt Phenylsulfochlorid stets unter Bildung von Sulfonamiden, welche in der im Ueberschuss vorhandenen Kalilauge sehr leicht löslich sind, da das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch die Nähe der Phenylsulfongruppe stark saure Eigenschaften erhält [1]).

Auf dieses verschiedene Verhalten lässt sich nun der einfache Nachweis für die Constitution einer Stickstoffbase gründen. Man schüttelt das zu untersuchende Product (es genügen einige Centigramm) mit mässig starker Kalilauge und mit Phenylsulfochlorid ($1^1/_2$—2fache theoretische Menge). Nach 2 bis 3 Minuten langem Schütteln ist die grösste Menge des Sulfochlorids verschwunden, man erwärmt nun, bis der Geruch des Chlorids nicht mehr wahrnehmbar ist, wobei man Sorge trägt, dass die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt. Tertiäre Basen sind nach vollendeter Reaction unverändert geblieben; secundäre Basen geben feste oder dickflüssige Phenylsulfonamide, welche in Säuren und Kalilauge unlöslich sind. Primäre Basen dagegen liefern eine völlig klare Lösung, welche beim Versetzen mit Salzsäure das Phenylsulfonamid sofort, meistens in fester, krystallisirter Form, fallen lässt.

Ebenso einfach gestaltet sich die Trennung des Gemenges einer primären, secundären und tertiären Base. Man behandelt ein solches

---

[1]) v. Romburgh (Recueil des trav. chim. d. Pays. Bas. 3, 16) und R. Behrend (Ann. 222, 127) haben bereits angegeben, dass die von ihnen dargestellten Phenylsulfonderivate primärer Basen in Alkali leicht löslich sind.

Gemenge in der eben angegebenen Weise mit Phenylsulfonchlorid und Kalilauge. Ist man nicht sicher beim ersten Male genügend Sulfochlorid zugesetzt zu haben, so wiederholt man die Reaction, indem man nochmals mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge schüttelt. Wenn die vorhandene tertiäre Base mit Wasserdampf flüchtig ist, kann dieselbe nach Vollendung der Reaction sofort im Dampfstrom übergetrieben werden [1]), nachdem die überschüssige Kalilauge nahezu neutralisirt worden ist.

Im Rückstande trennt man das in Kalilauge unlösliche Phenylsulfonamid der secundären Base von dem alkalilöslichen Sulfonamid der primären Base durch Filtration und fällt schliesslich das alkalische Filtrat mit Salzsäure.

Wenn die tertiäre Base nicht mit Wasserdampf flüchtig ist, wird das Reactionsproduct zunächst mit Aether ausgeschüttelt und in dem ätherischen Extracte die tertiäre Base von dem Phenylsulfonamid der secundären Base durch verdünnte Salzsäure getrennt. Die mit Aether extrahirte alkalische Flüssigkeit lässt nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Phenylsulfonamid der primären Base fallen.

Durch Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 150—160° wird aus den Phenylsulfonamiden unter Bildung von Phenylsulfosäure leicht die ursprüngliche Aminbase regenerirt.

Die Reaction wurde bisher geprüft bei den Aminbasen der Fettreihe, Aethylamin, Diäthylamin, Aethylendiamin und den Homologen, ferner beim Anilin und seinen Homologen, Aethylanilin, Phenylendiamin und ähnlichen Substanzen, schliesslich bei den Naphtylaminen und den Alkylnaphtylaminen. Sie ergab stets ein positives Resultat.

Dagegen versagt die Reaction bei denjenigen Aminen, welche bereits mit einem Säureradical oder einer anderen stark negativen Gruppe verbunden sind, also bei den Säureamiden und den Halogen- und Nitroderivaten der Aminbasen [2]).

Es sei noch erwähnt, dass auch complicirt zusammengesetzte Verbindungen sich mit Hülfe von Phenylsulfochlorid und Kalilauge in Phenylsulfonderivate überführen lassen, so z. B. Fibrin und Pepton. Diese beiden Eiweissarten gaben beim Schütteln mit Phenylsulfo-

---

[1]) Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass die einfachsten Phenylsulfonamide z. B. $C_6H_5SO_2 . N(C_2H_5)_2$ ebenfalls, wenn auch nur in geringem Maasse, mit Wasserdampf flüchtig sind.

[2]) Die Amidosäuren der aromatischen Reihe reagiren glatt mit Phenylsulfochlorid; Amidosäuren der Fettreihe wurden noch nicht geprüft. Auch Diphenylamin und ähnliche schwache Basen reagiren nicht mit Phenylsulfochlorid und Kalilauge.

chlorid und Kalilauge weisse alkalilösliche Verbindungen, welche beträchtliche Mengen Schwefel enthalten. Eine nähere Untersuchung dieser Eiweissderivate wird von Interesse sein, wenn es gelingt, dieselben in krystallisirter Form zu erhalten.

Freiburg i./B., im August 1890.

Universitätslaboratorium (Abth. von Prof. Baumann).

---

476. F. W. Semmler: Ueber indisches Geraniumöl. II. Oxydation des Geraniols.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Greifswald.]

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

In meinem letzten Bericht über das Geraniol [1]) hatte ich angegeben, dass sowohl chemische wie physikalische Verhältnisse darauf hindeuten, dass in diesem Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ eine chemische Verbindung mit kettenförmiger Anordnung der Atome vorliege. Ich hatte ferner darauf hingewiesen, dass wahrscheinlich nicht nur das Geraniol, sondern auch andere ätherische Oele, welche die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ besitzen, gleiche kettenförmige Structur haben. Versuche, welche ich inzwischen mit dem Corianderöl, Bergamottöl und anderen ätherischen Oelen anstellte, haben diese Annahme durchaus bestätigt; es werden diese Oele, speciell die Untersuchung der in ihnen enthaltenen Körper $C_{10}H_{18}O$, den Gegenstand späterer Berichte bilden. Wenn ich mir die Untersuchung der Körper $C_{10}H_{18}O$ nach den angegebenen Gesichtspunkten hin vorbehielt, so will ich hier noch hinzufügen, um nicht missverstanden zu werden, dass ich bei diesen Untersuchungen das Arbeitsgebiet anderer Forscher niemals berühren werde [2]).

Betrachten wir die Beweise, welche bisher für die Alkoholnatur des Geraniols dargebracht wurden, so muss hervorgehoben werden,

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1098.

[2]) Hrn. Prof. Wallach möchte ich auf seine Worte (Ann. Chem. Pharm. 258, Anm.) nur erwidern, dass ich jede seiner Arbeiten viel zu hoch schätze, als dass ich nicht jede derselben kennen sollte; ich brauche wohl nicht noch einmal zu erwähnen, dass ich fremdes Arbeitsgebiet niemals betreten werde. Es lag mir nur daran, die Untersuchung über Geraniol ungestört fortsetzen zu können, resp. zu erfahren, wieweit andere Forscher bis zu meinem Vorbehalt sich mit diesem Gegenstande beschäftigt hätten.

dass die erhaltenen Derivate, wie der Geraniolæther, das Geraniolsulfid u. s. w., immer an dem Uebelstand litten, keine krystallinischen Verbindungen einzugehen, welche zur Charakterisirung einer Substanz und zu ihrer Reindarstellung so überaus wichtig sind. Aber nicht nur beim Geraniol, sondern auch bei vielen anderen ätherischen Oelen gleicher empirischer Zusammensetzung ist es bisher nicht gelungen, krystallinische Körper zur Reindarstellung ihrer Derivate zu erhalten. Mein Streben ging nun darauf hin, durch Oxydation das Derivat $C_{10}H_{16}O$ zu gewinnen, welches sodann zum Geraniol im Verhältniss eines Aldehydes resp. Ketons zum primären resp. secundären Alkohol stehen musste, und welches sodann eventuell mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung eingehen musste. Die Lösung dieser Aufgabe ist nun als vollkommen gelungen zu betrachten, und zwar nicht nur für das Geraniol, sondern auch für andere, bereits oben kurz angedeutete ätherische Oele alkoholartiger Natur; wir sind dadurch im Stande, hierher gehörende Körper schnell und sicher charakterisiren zu können.

Je nach dem Oxydationsmittel, welches man anwendet, erhält man aus dem Geraniol äusserst verschiedene Producte. Salpetersäure ergab bisher nicht befriedigende Resultate; Kaliumpermanganat wirkt in saurer und alkalischer Lösung anders ein. Für den vorliegenden Fall wendet man, um den Körper $C_{10}H_{16}O$ zu erhalten, Chromsäuregemisch an; man verfährt am besten auf folgende Weise:

Zu einer Lösung von 10 g Kaliumbichromat in 12.5 g concentrirter Schwefelsäure und 100 g Wasser fügt man auf einmal 15 g Geraniol, indem man das Gemenge anfangs kalt hält, sodann der allmählich eintretenden Selbsterwärmung überlässt. Bei fortwährendem kräftigen Umschütteln ist die Reaction nach einer halben Stunde vollkommen beendigt. Beim Zusammenbringen des Geraniols mit dem Chromsäuregemisch tritt sofort Gelbfärbung und allmählich vollkommene Dunkelfärbung ein, indem Nebenreactionen auftreten; nur bei Anwendung von Eisessig an Stelle der concentrirten Schwefelsäure lassen sich diese dunkeln Nebenproducte harzartiger Natur vermeiden, jedoch treten dafür andere Nebenreactionen auf. Nach beendigter Einwirkung des Chromsäuregemisches auf das Geraniol destillirt man mit Wasserdämpfen ab, nachdem das Ganze vorher schwach alkalisch gemacht war. Es destillirt mit den Wasserdämpfen ein überaus angenehm nach Apfelsinen und Citronen riechendes Oel über. Es ist jedoch das übergehende Oel durchaus kein einheitliches Product, sondern enthält neben dem Hauptoxydationsproduct $C_{10}H_{16}O$ andere ätherische Oele, welche von der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Geraniol $C_{10}H_{18}O$ herrühren; es sind dies namentlich Terpene. Die Oelschicht hebt man sodann ab und schüttelt sie mit einer frisch bereiteten gesättigten Natriumbisulfitlösung.

Nach wenigen Augenblicken erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei; es konnte jedoch die krystallographische Bestimmung dieser Doppelverbindung bisher nicht vorgenommen werden.

Nach 24 stündigem Stehen der Natriumbisulfitverbindung filtrirt man ab, presst zwischen Filtrirpapier und zieht die zurückbleibenden Krystalle mit Aether aus, um das anhaftende Oel, welches mit Natriumbisulfit keine Verbindung eingeht, zu entfernen: es bleiben schneeweisse Krystalle zurück. Um aus denselben das ätherische Oel wiederzugewinnen, setzt man überschüssiges Natriumcarbonat hinzu und destillirt mit Wasserdämpfen ab; es hat sich nicht empfohlen, zur Zersetzung der Doppelverbindung Schwefelsäure anzuwenden. Mit den Wasserdämpfen geht ein wasserhelles, farbloses, den oben angegebenen angenehmen Geruch zeigendes Oel über.

Eigenschaften des Oxydationsproductes:

Verbrennungen:

I.	0.1738 g Oel =	0.5021 CO_2 =	78.79	pCt. C
		0.1691 H_2O =	10.81	» H
II.	0.1812 g Oel =	0.5231 CO_2 =	78.67	» C
		0.1722 H_2O =	10.56	» H

$C_{10}H_{16}O$ verlangt: 78.95 pCt. C, 10.525 pCt. H, 10.525 pCt. O.

Dampfdichtebestimmungen ergaben die Moleculargrösse 152, $C_{10}H_{16}O$ verlangt ebenfalls 152. Es ist demnach zweifellos, dass wir einen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ vor uns haben, entstanden aus Geraniol $C_{10}H_{18}O$. Die genaue Angabe der weiteren physikalischen Daten kann erst später erfolgen, da ich die Thätigkeit im Laboratorium unterbrechen musste.

Es liegen nun die Möglichkeiten vor, dass dieser Körper $C_{10}H_{16}O$ ein Aldehyd oder Keton ist; alle Reactionen sprechen bisher für den ersteren Fall, denn die leichte Verbindungsfähigkeit mit Natriumbisulfit, ferner Reduction einer Silberlösung, die Eigenschaft, durch Schwefligsäure entfärbte Fuchsinlösung sofort wieder zu färben, ferner das Eintreten der für Aldehyde so überaus charakteristischen Reaction mit Diazobenzolsulfosäure — alle diese Reactionen machen die Natur dieses Körpers als Aldehyd wahrscheinlich. Die Versuche, aus diesem Aldehyd event. die Säure darzustellen, sind im Gange.

Ehe ich meinen heutigen Bericht schliesse, möchte ich noch kurz erwähnen, dass ich durch Oxydation der Körper $C_{10}H_{18}O$ mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung mehratomige Alkohole erhalten habe, welche durchaus in die Reihe der Zuckerarten zu stellen sind. War der Körper $C_{10}H_{18}O$ ein Alkohol, so entstand durch Oxydation der Aldehyd und gleichzeitig traten an Stelle der doppelten Bindungen Hydroxylgruppen ein; jedoch setzen sich der Reindarstellung und

genauen Charakterisirung dieser Verbindungen noch grosse Schwierigkeiten entgegen. Sollte es gelingen, den Zusammenhang dieser zuckerartigen Körper mit dem Ausgangsmaterial $C_{10}H_{18}O$ genau festzustellen, so können wir auch den umgekehrten Schluss mit mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit machen, dass viele ätherische Oele in ihrer Entstehung in naher Beziehung zu den Kohlehydraten stehen; die Terpene wären sodann das letzte Reductionsproduct derselben.

Greifswald, im September 1890.

477. A. van Bylert: Eine quantitative Bestimmung des Antimons nach dem Marsh'schen Verfahren.

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

Die Arbeit der HHrn. Kühn und Saeger, »Versuche zur quantitativen Bestimmung des Arsens nach dem Marsh'schen Verfahren«[1], veranlasst mich zur Mittheilung einiger ebenfalls auf Marsh's Methode gegründeten Versuche zur Bestimmung kleiner Antimonmengen in Zinn-Silber-Antimonlegirungen.

Das Marsh'sche Verfahren ist dazu derart modificirt angewandt, dass eine möglichst quantitative Ueberführung des Antimons in Antimonwasserstoff erzielt wird. Dazu wurde nach Lösung in Quecksilber durch Zusatz von Natrium, als Amalgam, die Umwandlung in Antimonnatrium bewirkt und dies durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt.

Zur Ausführung diente eine dreifach tubulirte Woulff'sche Flasche, einerseits mit einem Kohlensäure-Entwicklungsapparat verbunden, andererseits mit dem bei Marsh's Verfahren benutzten Chlorcalciumrohr und schwer schmelzbaren Glasrohr.

Im mittleren Tubulus befindet sich zur bequemen Einführung des Natriumamalgams ein möglichst weites, eng anschliessendes Glasrohr, bis auf den Boden eingelassen; unmittelbar oberhalb des Tubulus hat dieses Rohr denselben Umfang wie dieser. Ein über das hervorragende weite Ende und den Tubulus geschobenes Kautschukrohr

[1]) Diese Berichte XXIII, 1798. Ich bemerke, was den HHrn. Kühn und Saeger entgangen ist, dass schon Gautier (Bull. Soc. Chim. 1875, 2, 250 »Sur la recherche et le dosage de l'arsenic, contenu dans les matières animales) eine quantitative Arsenbestimmung auf das Marsh'sche Verfahren gründete.

macht einen Gasverlust zwischen Rohr und Tubulus unmöglich, gestattet aber nach Entfernung leicht dessen Reinigung und Trocknung.

Zur Analyse wird ungefähr 0.5 g der Legirung abgewogen und unter Schütteln und Erwärmen bis ungefähr 60° C. in einem Reagensglas in 20 ccm Quecksilber gelöst. Das Glas ist mit einem Korkpfropfen versehen. Nach Kühlung wird das Amalgam in die Woulff'sche Flasche gegossen, das Centralrohr bis unter dasselbe eingetaucht und durch Seitentubulus 100 ccm Schwefelsäure 1 : 10 zugesetzt. Nach Verdrängen der Luft durch Kohlensäure und Glühen des schwer schmelzbaren Rohres wird tropfenweise durch das mittlere Rohr Natriumamalgam zugesetzt, frisch bereitet durch Lösen von 5.5 g Natrium in 25 ccm Quecksilber. Sehr bald zeigt sich der erste Antimonanflug. Bisweilen wird der Apparat geschüttelt, wobei zu beachten ist, dass keine Flüssigkeit in das mittlere Rohr dringt, weil sonst der Antimonwasserstoff aufsteigt. Das Amalgam soll erforderlich erwärmt werden, um Erstarrung im Rohr vorzubeugen. Ein Glasstab, vorsichtig angewendet, leistet gute Dienste, wenn sich Amalgam als feste Masse im weiten Rohre absetzen will; durch sanften Druck löst es sich leicht in der unterstehenden Quecksilberlösung. Das Miteindringen von Luft ist selbstverständlich zu vermeiden. Hört die Gasentwicklung auf, so wird einige Augenblicke Kohlensäure durchgeführt zur Verdrängung des Wasserstoffes resp. Antimonwasserstoffes. Darauf werden die Flammen gelöscht. Meistens dauert diese Gasentwicklung eine Stunde.

Die überstehende saure Flüssigkeit, in den meisten Fällen wasserhell, wird entfernt, die Quecksilberlösung abgegossen und mittelst Filtrirpapier getrocknet. Der Apparat wird nach Reinigung und Trocknung mit der Hälfte der Quecksilberlösung und 75 ccm Schwefelsäure 1 : 10 beschickt. Der anderen Hälfte werden 3 g Natrium zugesetzt und tropfenweise durch das mittlere Rohr in die Flasche gegossen. Der nunmehr entstehende Antimonrest lagert sich in einem frischen Rohre ab; er beträgt kaum 1 pCt. der ganzen Menge.

Nach Kühlung wird zurückgewogen und das Gewicht des Antimons dem vorigen hinzuaddirt.

Belege.

I. Eine Legirung, bestehend aus 44.98 g Zinn und 2.3143 g Antimon, enthaltend also 4.89 pCt., ist auf ihren Antimongehalt untersucht.

Nach dieser Methode behandelt, ist gefunden:

Legirung	1. Bestimmung	2. Bestimmung	Total
0.4949	0.0227	0.0006	0.0233 g

0.4949 g Legirung enthält berechnet 0.0242 g.

Legirung	Gefunden	Berechnet
Sb	4.7	4.89 pCt.

II. Zum Belege sei noch das Resultat einiger Versuche angeführt, die nebenbei auch die Vertheilung des Antimons beim theilweisen Erstarren von dessen Legirung mit Zinn kennen lehrten.

Von einer Legirung, bestehend aus 2172.4 g Zinn, 114.6 g Antimon und 21.012 g Silber, enthaltend also 4.96 pCt. Antimon, sind nach theilweisem Erstarren Mutterlauge und Krystallmasse gesondert auf ihren Antimongehalt untersucht.

Erhalten wurden:

303 g Krystallmasse,
2005 g Mutterlauge.

Nach dieser Methode behandelt, ist gefunden:

Krystallmasse:

	Krystallmasse	1. Bestimmung	2. Bestimmung	Total	Gehalt
I.	0.5289 g	0.0257 g	0.0005 g	0.0262 g	4.96 pCt.
II.	0.5313 »	0.0263 »	0.0002 »	0.0265 »	4.99 »

Krystallmasse im Mittel 4.98 pCt. Antimon.

Mutterlauge:

	Mutterlauge	1. Bestimmung	2. Bestimmung	Total	Gehalt
I.	0.5318 g	0.0247 g	0.0001 g	0.0248 g	4.66 pCt.
II.	0.5145 »	0.0238 »	0.0001 »	0.0239 »	4.64 »

Mutterlauge im Mittel 4.65 pCt. Antimon.

Die ursprüngliche Lösung enthält 4.96 pCt. Antimon.

Gefunden:

303 g	Krystallmasse	4.98 pCt.	= 15.09 g	Antimon,
2005 »	Mutterlauge	4.65 »	= 93.23 »	»
2308 g	Legirung		108.32 g	Antimon,
		procentisch	4.69 pCt.	»

Legirung	Gefunden	Berechnet
Sb	4.69	4.96 pCt.

Als Ursache des Fehlers ist u. A. zu beachten, dass eine Oxydation während des Zusammenschmelzens der Legirung und während des Lösens der Legirung in Quecksilber stattgefunden hat. Zur Verbesserung der Methode sind noch empfehlenswerth der Gebrauch eines Wasserstoff-Entwicklungsapparates statt eines für Kohlensäure, um dem Einwurf zu entgehen, dass sich Kohlenstoff an den von Flammen erhitzten Stellen abgesetzt hat. Die kurze Dauer der Kohlensäuredurchführung und das glänzend metallische Aussehen der Spiegel macht es bei unseren Versuchen sehr unwahrscheinlich.

Vielleicht wäre Elektrolyse eines Antimonamalgams unter Schwefelsäure dem Natriumzusatz vorzuziehen.

Ebenso der Gebrauch eines Glasrohres mit drei durch je eine Flamme zu erhitzenden Stellen.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Hrn. Prof. van 't Hoff an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen für die mir bei dieser Arbeit geleistete Hülfe.

Universitätslaboratorium Amsterdam, im Juli 1890.

---

478. E. Seelig: Ueber ein neues Verfahren zum Ersatz von Halogen durch die Amidgruppe.

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

Bei dem gebräuchlichen Ersatz von Halogen durch die Amidgruppe vermittelst alkoholischem oder wässerigem Ammoniak kommt als hauptsächlichster Missstand offenbar die an Stärke die Reactionsfähigkeit von Ammoniak noch übertreffende Reactionsfähigkeit von erstgebildetem primärem Amin gegenüber der von Halogen in Betracht, in Folge deren vorwiegend secundäre und tertiäre Amine statt der primären gebildet werden. In der Voraussetzung, dass durch Bindung von erstgebildetem primären Amin durch ein saures Lösungsmittel sich die Verhältnisse für die Ableitung von primärem Amin aus Halogensubstitutionsproduct günstiger gestalten liessen[1]), brachte ich mit Ammoniak gesättigtes Phenol auf Benzylchlorid zur Wirkung und erhielt in der That nennenswerthe Ausbeute an Benzylamin.

20 g Phenol z. B. nach Zusatz von 3 g Wasser mit Ammoniak gesättigt, wobei Aufnahme von 6 g Ammoniak in Betracht kam, wurden mit 4 g Benzylchlorid 18 Stunden auf 100° erhitzt. Der Wasserzusatz hatte den Zweck, die Absorptionsfähigkeit des Phenols für Ammoniak zu steigern.

Nach dem Abtreiben der Hauptmenge des Ammoniaks durch Erhitzen wurde mit Aether vermischt, mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, das Extract stark eingedampft, nach dem Versetzen desselben mit concentrirter Natronlauge mit Aether ausgeschüttelt und das Benzylamin aus der mit kaustischem Kali getrockneten ätherischen Lösung durch Einleiten von trockner Kohlensäure gefällt. Aus obigen 4 g Benzylchlorid resultirten derart 1.27 g Benzylamincarbonat.

---

[1]) Dass z. B. aus Chloressigsäure schon mit wässrigem Ammoniak 28 pCt. der Theorie an Amidoessigsäure erhältlich sind nach Ludwig, Chem.-Ztg. 1890, 64, 1052, dürfte ebenfalls nur auf die innere Salzbildung, auf die Inanspruchnahme der Amidgruppe durch die Carboxylgruppe zurückzuführen sein.

110 g desselben lieferten 73 g einheitlich überdestillirendes Benzylamin, wogegen 110 g des Carbonats $C_7H_7NH_3 . HCO_3$ 70 g Benzylamin hätten erwarten lassen.

Obige Ausbeute entspricht also 24 pCt. der Theorie, während die mit alkoholischem oder wässrigem Ammoniak aus Benzylchlorid erhältlichen Ausbeuten an Benzylamin ja bekanntlich äusserst zweifelhaft sind.

Durch geeignete Abänderung der Versuchs- und Isolirungsbedingungen lässt sich die Ausbeute vielleicht auch noch steigern.

Weit schlechtere Ausbeute als mit Benzylchlorid wurde mit Benzylbromid erhalten.

Als dann nach den Angaben von Kraut[1]) Aethylenbromid mit concentrirtem wässrigen Ammoniak in 17 fachem Ueberschuss erhitzt wurde, resultirte ein etwas zäh sich anfühlendes Bromhydrat, das in trocknem Zustand mit Natronhydrat und Kalk erhitzt, ein innerhalb ziemlich weiter Temperaturgrenzen übergehendes Destillat lieferte, wogegen Anwendung von Phenollösung bei gleichem Ueberschuss von Ammoniak und bei analoger Verarbeitungsweise ein sehr schön bei 120° überdestillirendes Product, also so gut wie reines Aethylenaminhydrat ergeben hatte, allerdings in einer Ausbeute von nur 38 pCt. der Theorie. Das Bromhydrat war übrigens durch Ausschütteln der mit Aether vermischten Phenollösung mit Wasser isolirt worden. Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure analog wie bei Benzylamin hätte voraussichtlich bessere Ausbeute ergeben.

Stuttgart. Organ. Laboratorium d. Königl. Polytechnikums.

---

479. E. Jahns: Ueber die Alkaloïde der Arecanuss.

[II. Mittheilung.]

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

Vor einiger Zeit habe ich[2]) über das Vorkommen mehrerer Alkaloïde in der Arecanuss (von Areca Catechu) berichtet und zwei derselben, das Arecolin, $C_8H_{13}NO_2$, und das Arecaïn, $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$, näher beschrieben, während die Natur einer dritten, nur in sehr geringer Menge vorhandenen Base noch zu ermitteln war.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 212, 254.

[2]) Diese Berichte XXI, 3404.

Die Verarbeitung einer grösseren Menge Arecanüsse[1]) lieferte genügendes Material, um auch jene dritte Base untersuchen zu können. Dabei hat sich ergeben, dass dieselbe nichts anders war als Cholin, das durch die Eigenschaften und Zusammensetzung des charakteristischen Platindoppelsalzes leicht als solches zu identificiren war. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_{14}NOCl)_2, PtCl_4$
C	19.52	19.48 pCt.
H	4.78	4.55 »
Pt	31.34	31.63 »

Die Anwesenheit dieses so häufig vorkommenden und namentlich in fetthaltigen Samen selten fehlenden Pflanzenbestandtheiles wurde zwar von vornherein vermuthet, da es sich indessen in der Arecanuss nur in sehr kleiner Menge findet und das früher erhaltene Quantum nicht ausreichte, es in analysenreine Verbindungen überzuführen, wurde das Cholin früher nicht gleich als solches erkannt. Einige bei dieser Gelegenheit gemachte Beobachtungen mögen zur Ergänzung der vorhandenen Literaturangaben hier erwähnt werden.

Das Cholin-Platinchlorid erhält man bekanntlich bei langsamer Verdunstung der wässrigen Lösung in krystallwasserfreien, monoklinen[2]) Tafeln von orangerother Farbe. Die Angabe von Hundeshagen[3]), dass diese Krystalle dem rhombischen System angehören, beruht ohne Zweifel auf einem Irrthum, da eine krystallographische Untersuchung seines Präparates nicht stattgefunden zu haben scheint. Die Krystalle, welche man durch Abkühlung der heiss gesättigten wässrigen Lösung des Doppelsalzes erhält, sind von den eben genannten nicht verschieden, nur sind sie mehr gestreckt und haben das Ansehen flacher Prismen. Sie sind ebenfalls wasserfrei. Lässt man das Salz jedoch aus heissem verdünnten Weingeist krystallisiren, so scheidet es sich in gelben Octaëdern aus, die nicht, wie Hundeshagen angiebt, wasserfrei sind, sondern 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_{14}NOCl)_2PtCl_4 + H_2O$
H_2O	2.98	2.84 pCt.

Der von Hundeshagen angenommene Trimorphismus des Cholin-Platinchlorids läuft demnach darauf hinaus, dass das Salz in zwei

[1]) Die Verarbeitung des Rohmaterials wurde mit dankenswerther Bereitwilligkeit von den HHrn. Dr. Popp und Dr. Walz in Frankfurt a. M. ausgeführt.

[2]) Nach den Messungen von Söffing und Rinne, diese Berichte XVIII, 2520.

[3]) Journ. für prakt. Chem. 28, 246.

Formen auftritt, entweder wasserfrei in monoklinen Krystallen oder mit 1 Mol. Krystallwasser in (regulären?) Octaëdern.

Das Cholin-Platinchlorid schmilzt unter Aufschäumen bei 225°. Der gleiche Schmelzpunkt wurde bei Präparaten verschiedener Abkunft gefunden, welche mir von früheren Arbeiten [1]) (aus Bockshornsamen, Hanfsamen, Erdnüssen, Linsen u. s. w.) vorlagen.

Der Schmelzpunkt des Cholin-Goldchlorids, welcher sich in der Literatur ebenfalls nicht angegeben findet, liegt bei 244—245°.

Arecolin.

Ueber die Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung des Arecolins ist bereits früher berichtet. Es ist, wie angegeben, eine flüssige, stark alkalisch reagirende, unzersetzt flüchtige Base, die stark giftig wirkt.

Erhitzt man Arecolin mit concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.2) auf 150—160°, so erleidet es Zersetzung. Beim Oeffnen des Rohres war Druck bemerkbar und das entweichende Gas brannte mit grüngesäumter Flamme, es war demnach Chlormethyl abgespalten. Der Rohrinhalt wurde zur Trockne verdampft, wieder in Wasser gelöst und mit Silbercarbonat behandelt. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit lieferte, nach Beseitigung der in Lösung befindlichen Spur Silber durch Schwefelwasserstoff, beim Eindampfen als zweites Spaltungsproduct einen gut krystallisirenden Körper, der sich als isomer mit dem Arecaïn erwies und deshalb als Arecaïdin bezeichnet werden mag. Der Vorgang verläuft nach der Gleichung: $C_8H_{13}NO_2 + HCl = C_7H_{11}NO_2 + CH_3Cl$. Das unbequeme Arbeiten mit Druckröhren lässt sich vermeiden, wenn man statt der Salzsäure Jodwasserstoffsäure anwendet. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure von 1.7 spec. Gewicht wird das Arecolin leicht gespalten und es wird neben Jodmethyl gleichfalls das oben erwähnte Arecaïdin erhalten. Ebenso wie diese beiden Säuren wirken auch starke Basen; es genügt ein wenige Minuten anhaltendes Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser, um eine glatte, quantitativ verlaufende Zersetzung des Arecolins in Arecaïdin und Methylalkohol herbeizuführen.

Die Identität des nach diesen verschiedenen Methoden gewonnenen Arecaïdins wurde durch Vergleichung der freien Basen sowohl als der Gold- und Platinsalze festgestellt.

Zur Verseifung des Arecolins durch Basen ist nicht einmal Siedhitze erforderlich, sondern es findet schon in der Kälte bei länger dauernder Einwirkung theilweise Zersetzung statt. Bei der Gewinnung des Arecolins aus den Arecanüssen ist deshalb die Anwendung von starken Basen zu vermeiden. Die eine der früher von mir an-

[1]) Diese Berichte XXIII, 2520; Archiv d. Pharm. 225, 483.

gegebenen Darstellungsmethoden, die Nüsse mit Kalkmilch auszuziehen, ist daher nach den neuerdings gemachten Erfahrungen nicht mehr zu empfehlen, vielmehr ist das andere Verfahren (Ausziehen der Nüsse mit verdünnter Schwefelsäure) vorzuziehen.

In seiner Monographie über die Areca theilt Lewin[1]) mit, dass er in der Absicht, ein flüchtiges Alkaloïd zu isoliren, die Arecanüsse sowohl mit Kalkmilch als auch mit Natronlauge destillirt, aber keine Spur eines Alkaloïds aufzufinden vermocht habe. Nach dem Mitgetheilten ist dieses negative Ergebniss leicht erklärlich. Auf nicht flüchtige Alkaloïde hat Lewin überhaupt nicht geprüft, sonst würde er im Destillationsrückstande neben den anderen Basen auch das Arecaïdin als Zersetzungsproduct des Arecolins aufgefunden haben.

Arecaïdin, $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$.

Das Arecaïdin lässt sich am einfachsten darstellen, indem man Arecolin mit überschüssigem Barytwasser kurze Zeit kocht, dann den Baryt durch Schwefelsäure genau ausfällt, filtrirt und eindampft. Oder man kocht das Arecolin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, verdünnt mit Wasser und fügt kohlensaures Silber in geringem Ueberschuss hinzu. Nach dem Filtriren wird das in Lösung gegangene Silber durch Schwefelwasserstoff beseitigt und die silberfreie Lösung eingedampft. Es ist bei diesem Verfahren zu beachten, dass die silberhaltige Lösung nicht erwärmt werden darf, da sonst Bräunung eintritt. Das erhaltene Product wird aus 60—70 procentigem Weingeist umkrystallisirt.

Das Arecaïdin bildet farblose, luftbeständige Krystalle in Form vier- und sechsseitiger, derber Tafeln. Es ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, weniger in stärkerem und beinahe unlöslich in absolutem Alkohol. Ebenso ist es unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Die wässrige Lösung reagirt neutral, die concentrirte sehr schwach sauer, durch eine Spur Eisenchlorid wird sie röthlich gefärbt. Bei 100° verliert das Arecaïdin sein Krystallwasser, schmilzt dann bei 222—223° unter Aufschäumen und verkohlt bei stärkerem Erhitzen.

Das Krystallwasser wurde durch Trocknen bei 100° bestimmt.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$
H_2O	12.02	11.55	11.31 pCt.

[1]) Lewin: Ueber Areca Catechu, Chavica Betle und das Betelkauen. Stuttgart 1889.

Die Analyse der wasserfreien Substanz lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}NO_2$
C	59.32	59.54 pCt.
H	8.39	7.81 »
N	10.1	9.95 »

Das Arecaïdin ist demnach isomer mit dem Arecaïn, dem es auch im Uebrigen, mit Ausnahme des Schmelzpunktes (letzteres schmilzt bei 213—214°) sehr ähnlich ist. Die Löslichkeitsverhältnisse sind bei beiden Körpern nahezu dieselben, so dass eine Trennung durch Krystallisation nicht möglich ist, wenn ein Gemenge beider vorliegt, wie es sich bei der ursprünglichen Darstellung aus dem Rohmaterial ereignen kann. Ebenso wie das Arecaïn wirkt das Arecaïdin nicht giftig, wie Hr. Prof. Marmé durch Versuche an Thieren gütigst feststellte. Es verbindet sich mit Säuren zu sauer reagirenden, leicht in Wasser, weniger in Alkohol löslichen, gut krystallisirenden Salzen.

Arecaïdinplatinchlorid, $(C_7H_{11}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem Arecaïdin krystallisirt das Doppelsalz in gelben Octaëdern. Das Salz ist wasserfrei, es schmilzt unter Aufschäumen bei 208—209° (Arecaïnplatinchlorid schmilzt bei 213—214°).

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{11}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$
Pt	28.08	28.16 pCt.

Arecaïdingoldchlorid, $C_7H_{11}NO_2 . HCl + AuCl_3$, scheidet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen von salzsaurem Arecaïdin und Goldchlorid in vierseitigen Prismen aus, die aus sehr verdünnter heisser Salzsäure umkrystallisirt wurden. Die Verbindung schmilzt bei 197—198° (Arecaïngoldchlorid schmilzt bei 186—187°).

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}NO_2 . HCl + AuCl_3$
Au	40.85	40.92 pCt.

Es erschien von Interesse zu versuchen, das Arecaïdin durch Methylirung in das Arecolin zurückzuverwandeln. Da letzteres, wie aus seinem Verhalten gegen Alkalien und Säuren hervorgeht, als der Methyläther des Arecaïdins aufzufassen ist, waren dementsprechende Methoden in Anwendung zu bringen. Durch Erhitzen des Arecaïdins mit Aetzkali und Methyljodid (in dem berechneten Verhältniss) einerseits, sowie durch Erhitzen mit Aetzkali und methylschwefelsaurem Kali andererseits war kein befriedigendes Ergebniss zu erzielen. Dagegen wurde mit gutem Erfolge in nachstehender Weise verfahren.

Das Arecaïdin wurde fein zerrieben mit absolutem Methylalkohol übergossen und trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet.

Das Product ward zum Syrup eingedampft, mit sehr concentrirter Kalilauge im Ueberschuss versetzt und das gebildete Arecolin mit Aether ausgeschüttelt. Es mag bei dieser Gelegenheit nachträglich bemerkt werden, dass sich das Arecolin aus wässriger Lösung oder aus verdünnten Salzlösungen nicht mit Aether ausschütteln lässt. Wird die Lösung aber mit leichtlöslichen Salzen oder Aetzkali gesättigt, so scheidet es sich als ölige Schicht ab.

Die Identität des Productes mit dem natürlichen Arecolin wurde durch die Eigenschaften der freien Base sowohl als des charakteristischen bromwasserstoffsauren Salzes (Schmp. 167—168°) und des Platindoppelsalzes (Schmp. 176°) festgestellt.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{13}NO_2 . HBr$
Br	33.68	33.87 pCt.

Homarecolin (Arecaïdin-Aethyläther), $C_9H_{15}NO_2$.

Die befolgte Methode der Aetherification des Arecaïdins gewährt die Möglichkeit, durch Ersetzung des Methylalkohols durch andere Alkohole zu homologen Aethern resp. Basen zu gelangen. Von derartigen Verbindungen wurde der Aethyläther dargestellt und zwar unter Anwendung von absolutem Alkohol ganz in derselben Weise, wie der Methyläther (Arecolin).

Das Homarecolin ist dem Arecolin sehr ähnlich. Es bildet ebenfalls eine farblose, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Aether und Alkohol mischt, unzersetzt destillirbar und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist. Es ist giftig und wirkt nach gefälliger Mittheilung des Hrn. Prof. Marmé, der das Ergebniss seiner Untersuchung demnächst an anderer Stelle veröffentlichen wird, ganz ähnlich dem Arecolin. Die toxische Wirkung der Aether des Arecaïdins ist sehr bemerkenswerth gegenüber der völligen Ungiftigkeit des Arecaïdins selbst.

Das salzsaure Homarecolin krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in Nadeln, die äusserst hygroskopisch sind und an der Luft schnell zerfliessen. Ebenso schwierig krystallisirbar und zerfliesslich sind das bromwasserstoffsaure, jodwasserstoffsaure, schwefelsaure und salpetersaure Salz. Das pikrinsaure Salz ist amorph, harzartig.

Homarecolin-Goldchlorid bildet eine ölige Flüssigkeit, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Homarecolin-Platinchlorid scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von salzsaurem Homarecolin und Platinchlorid als amorpher Niederschlag aus, der im Wasser leicht löslich ist. Die Verbindung konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Beim Erkalten

der heissen concentrirten Lösung scheidet sie sich in öligen Tropfen aus, auch beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung wurde sie nur als amorphe orangerothe Masse erhalten. Zur Platinbestimmung wurde das Salz bei 80—90° getrocknet, da schon bei 100° unter Entweichen von Salzsäure Zersetzung beginnt.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_{15}NO_2 . HCl)_2 + PtCl_4$
Pt	26.25	26.04 pCt.

Die Bildungs- und Zersetzungsweise der Aether des Arecaïdins lässt keinen Zweifel darüber, dass letzteres als eine, wenn auch schwache, einbasische Säure aufzufassen ist, und dass demnach seine beiden Sauerstoffatome einer Carboxylgruppe angehören. Seiner Säurenatur entsprechend vermag sich das Arecaïdin auch mit Basen zu verbinden, und zwar vereinigt es sich sowohl mit Oxyden, als es auch im Stande ist, Carbonate anzugreifen. Eine im berechneten Verhältniss stattfindende Zersetzung der letzteren scheint allerdings ausgeschlossen. Die gebildeten Salze zeigen, ebenso wie die Aether, alkalische Reaction.

Endlich ist noch als ein, wenn auch negativer Beweis dafür, dass das Arecaïdin eine Carboxylgruppe und nicht etwa eine alkoholische (Phenol-) Hydroxylgruppe enthält, zu erwähnen, dass es nicht gelang, eine Acetylverbindung darzustellen. Beim Kochen des Arecaïdins mit Essigsäure-Anhydrid und wasserfreiem essigsauren Natron fand keine Reaction statt, sondern es wurde das Arecaïdin unverändert wiedergewonnen.

Die bis jetzt ermittelten Thatsachen berechtigen dazu, die Zusammensetzung des Arecolins durch die theilweise aufgelöste Formel $C_6H_{10}N . COOCH_3$ auszudrücken. Ich verzichte darauf, weitere Vermuthungen über die Constitution des stickstoffhaltigen Kernes hinzuzufügen, da die in dieser Hinsicht angestellten Versuche noch nicht abgeschlossen und deren Ergebnisse noch zu lückenhaft sind, um sichere Schlüsse aus denselben ziehen zu können.

Göttingen, im August 1890.

480. Richard Anschütz: Krystallographischer Nachweis der Gleichheit von Reissert's Pyranilpyroïnlacton und Citraconanil.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

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

Hr. Reissert bestreitet immer noch, dass die beim Erhitzen von β-Anilidobrenzweinsäure entstehende, bei 98° schmelzende, von ihm als Pyranilpyroïnlacton bezeichnete Verbindung Citraconanil ist. Er sagt [1]): »Abgesehen von den physikalischen Verschiedenheiten dieser beiden Verbindungen und der aus ihnen durch Wasseraddition entstehenden Säuren, welche durch die Arbeit des Hrn. Anschütz keineswegs widerlegt sind, habe ich die Nichtidentität derselben aus den verschiedenen Ergebnissen der Oxydation im einen und im anderen Fall geschlossen.« Diesen durch keine neuen Versuche gestützten Behauptungen von Hrn. Reissert stehen meine theils in Gemeinschaft mit den Herren Ferd. Hensel und Oswald Scharfenberg ausgeführten Untersuchungen [2]) gegenüber. Wir haben bewiesen, dass weder eine physikalische noch chemische Verschiedenheit von Pyranilpyroïnlacton und Citraconanil, Pyranilpyroïnsäure und Mesaconanilsäure statt hat, sowie dass das, was Hr. Reissert als Oxydationsproduct der Pyranilpyroïnsäure, also der Mesaconanilsäure, unter dem Namen Anilbernsteinsäure beschreibt, Oxanilsäure ist.

Ich hätte es unter diesen Umständen nicht nöthig gehabt, auf die obige Bemerkung des Hrn. Reissert ein Wort zu erwidern, allein mittlerweile ist es mir gelungen, das Citraconanil verschiedener Herkunft durch langsames Verdunsten seiner ätherischen Lösung in wohl ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Ich hielt es daher doch für zweckmässig, meine früheren Arbeiten über diesen Gegenstand durch die im Nachstehenden veröffentlichten Messungen zu ergänzen, welche letzteren mit mathematischer Sicherheit nachweisen, dass Hrn. Reissert's Pyranilpyroïnlacton identisch ist mit Citraconanil.

Hr. Prof. Dr. Hintze in Breslau hatte die Freundlichkeit, auf meinen Wunsch die krystallographische Untersuchung folgender drei bei 98° schmelzenden Präparate von Citraconanil:

No. 1 erhalten durch Erhitzen von β-Anilidobrenzweinsäure (Hrn. Reissert's Pyranilpyroïnlacton),
No. 2 erhalten durch Erhitzen von Citraconsäure und Anilin,
No. 3 erhalten durch Erhitzen von Pseudoitaconanilsäure,

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1620.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 246, 115; 248, 269.
Diese Berichte XXI, 3252; XXII, 731; XXIII, 887.

unter seiner Leitung durch Hrn. Dr. E. Jenssen ausführen zu lassen und theilte mir darüber Folgendes mit:

»Citraconanil. Am besten und vollständigsten messbar is Präparat No. 1 Reissert's Pyranilpyroïnlacton aus β-Anilidobrenzweinsäure; an diesem wurden die zunächst folgenden Messungen vorgenommen:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2.7575 : 1 : 1.8152.$$
$$\beta = 51^0\ 17'.$$

Beobachtete Formen:

$$m = (110)\ \infty P$$
$$a = (100)\ \infty P \infty$$
$$c = (001)\ 0\ P$$
$$x = (\bar{1}01) + P \infty$$
$$y = (\bar{2}01) + 2\ P \infty.$$

	Berechnet	Gemessen
m : m (110) : (1$\bar{1}$0)	130° 8′	130° 12′
m : c (110) : (001)	74° 42′	74° 43′
c : x (00$\bar{1}$) : (10$\bar{1}$)	39° 38′	39° 22′
c : y (00$\bar{1}$) : (20$\bar{1}$)	*	80° 15′
a : y (100) : (20$\bar{1}$)	*	48° 28′
y : m (20$\bar{1}$) : (110)	*	73° 46′
m : x (10$\bar{1}$) : (110)	89° 10′	88° 56′

Die honiggelben Krystalle sind nach der Symmetrieaxe gestreckt; a (100) meist von geringer Ausdehnung.

Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Die erste Mittellinie, Axe der kleinsten Elasticität, steht nahezu senkrecht auf a (100). Eine natürliche Platte ergab für gelbes Licht:

$$2\,Ha = 11^0\ 6'$$
$$2\,E = 14^0\ 56'$$

Die Identität des Präparates No. 2 Citraconanil aus Citraconsäure und Anilin, sowie No. 3 Citraconanil aus Pseudoitaconanilsäure mit No. 1 Reissert's Pyranilpyroïnlacton aus β-Anilidobrenzweinsäure folgt aus den gleichen optischen Eigenschaften. Drei entsprechende Platten ergaben:

	No. 1	No. 2	No. 3
2 Ha	11° 6′	11° 22′	11° 35′

Durch Messung liess sich die Gleichheit folgender Winkel nachweisen:

	No. 1	No. 2	No. 3
c : y (00$\bar{1}$) : (20$\bar{1}$)	80° 15′	80° 12′	80° 24′
y : a (20$\bar{1}$) : (100)	48° 28′	48° 25′	48° 31′

Seitliche Endflächen, dem Prisma m (110) angehörig, waren an den Präparaten No. 2 und 3 nicht messbar, weil an allen vorliegenden Krystallen zerbrochen, doch wird die Identität der drei Präparate durch vorstehende Messungen über allen Zweifel erhoben.«

---

481. F. Foerster: Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Campher.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 28. Juli.)

Es kommen im Verkehr Substanzen vor, welche aus Nitrocellulose und Campher bestehen. Beide Körper sind in den so entstehenden horn- bis elfenbeinartigen Substanzen sehr innig vereinigt; es scheint, als ob mitunter verhältnissmässig feste chemische Verbindungen vorlägen. Die Lösung der Aufgabe, in solchen Körpern den Camphergehalt zu bestimmen, erschien um so erstrebenswerther, als meines Wissens bisher überhaupt keine Methode bekannt ist, den Campher quantitativ zu bestimmen.

Wenn man einen Körper der oben genannten Art mit Natronlauge zersetzt und dann das Ganze der Destillation unterwirft, so kann man den Campher leicht übertreiben. Das Destillat braucht man nur mit einer gemessenen Menge Benzol auszuschütteln und das Drehungsvermögen der so erhaltenen benzolischen Campherlösung zu bestimmen, um ohne Weiteres die vorhandene Camphermenge zu finden.

Danach war es zuerst erforderlich, das Drehungsvermögen des Camphers in benzolischer Lösung zu kennen. Landolt [1]) hat unter anderen Lösungsmitteln das Benzol daraufhin untersucht, in welcher Weise die vorhandene Menge desselben die Drehung des Camphers beeinflusse. Ich habe mich, dem Zwecke meiner Untersuchung gemäss, auf die Bestimmung der Abhängigkeit des Drehungsvermögens der benzolischen Lösung des Camphers von der Concentration beschränkt also von der in 100 ccm der Lösung enthaltenen Gewichtsmenge

[1]) Landolt, Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen, S. 80.

activer Substanz. Unter diesem Gesichtspunkte lässt sich aus den drei von Landolt mitgetheilten Bestimmungen die Formel berechnen:

$$[\alpha]_D = (39.185 + 0.17084\ c)^0 \qquad (1)$$

Hierin bedeutet c die Concentration. Es gelang nun bei mehrfacher Wiederholung jener Bestimmungen sowie bei Anwendung anderer Concentrationen nur selten, Werthe zu erhalten, welche mit den aus obiger Formel berechneten genügend übereinstimmten. Der Grund hierfür scheint darin zu suchen zu sein, dass der bisher zur Bestimmung des Drehungsvermögens benutzte Campher stets noch kleine Verunreinigungen enthielt. Der raffinirte Campher des Handels ist ein sehr reines Product; Landolt hat ihn, ehe er ihn zu seinen Bestimmungen anwandte, noch destillirt, wobei kleine Mengen eines zuerst übergehenden Oeles abgeschieden werden konnten. Ich habe den Campher anfänglich in derselben Weise gereinigt. Man erhält dabei, ebenso wie bei vorsichtiger Sublimation des Camphers stets einen braunen Rückstand. Da bei fractionirter Sublimation die zuletzt anschiessenden Theile gelblich gefärbt erscheinen und Campher bei mehrfach wiederholtem Schmelzen sich stets allmählich dunkler färbt, so schien die Annahme berechtigt zu sein, dass Campher beim Erhitzen auf oder über seinen Schmelzpunkt stets, wenn auch nur in sehr geringem Maasse, eine Zersetzung erleidet. Darauf deutet auch wohl der brenzliche Geruch, den man oft beim Oeffnen eines sublimirten Campher enthaltenden Gefässes im ersten Augenblicke vor dem eigentlichen Camphergeruch wahrnimmt. Daher wurde bei der Reindarstellung des Camphers die Anwendung höherer Temperaturen überhaupt vermieden, und der zu den folgenden Versuchen benutzte Campher wurde aus 50procentigem Spiritus umkrystallisirt. Durch langsames Erkaltenlassen und, wenn nöthig, durch vorsichtigen Alkoholzusatz zu der erhaltenen Lösung wurde erreicht, dass sich keine öligen Ausscheidungen bildeten, sondern der Campher alsbald in deutlichen Kryställchen erschien, welche dann rasch in Form farnkrautartiger Gebilde die ganze Flüssigkeit erfüllten. Der auskrystallisirte Campher wurde eventuell weiteren Krystallisationen unterworfen und schliesslich, nach dem Absaugen, in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Für die folgenden Versuche habe ich den Campher zweimal umkrystallisirt, da ein Versuch zeigte, dass auch durch sechsfaches Umkrystallisiren nicht zu wesentlich weiterer Reinigung zu gelangen war. Ich fand nämlich:

Concentration	$[\alpha]_D$ nach zweimaligem Umkrystallisiren	$[\alpha]_D$ nach sechsmaligem Umkrystallisiren
10	41.436°	41.469°
20	43.177°	43.241°

Die Abweichungen liegen zwar in derselben Richtung, aber doch durchaus innerhalb der Versuchsfehler, so dass auch in dem zweimal umkrystallisirten Campher wohl ein solcher vorlag, welcher auch weitergehenden Ansprüchen auf Reinheit genügte.

Dass durch das Umkrystallisiren wirklich eine Reinigung erzielt wird, ergiebt sich auch aus der Bestimmung des Schmelzpunktes des umkrystallisirten Camphers; während nämlich der rohe Campher im weiten Capillarröhrchen bei 174.8—175.3° schmolz, lag der Schmelzpunkt des zweimal umkrystallisirten bei 175.8—176.2°, der des sechsmal umkrystallisirten bei 176.3—176.5°. Bei einer Bestimmung des Schmelzpunktes nach der von Landolt[1]) beschriebenen Methode, unter Anwendung von 10 g sechsmal umkrystallisirten Camphers, wurde 178.7° (corrigirt) als Erstarrungspunkt gefunden. Der Siedepunkt des gereinigten Camphers wurde bei 759.0 mm Druck zu 209.1° gefunden, wenn sich der Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Dampf befand.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens geschah mit einem Laurent'schen Halbschattenapparat mit einer Wasserbadröhre von 400.00 mm. Die Messung dieser sowie anderer bei diesen Versuchen gebrauchter Röhren war am Comparator der physikalisch-technischen Reichsanstalt mit grosser Genauigkeit ausgeführt worden. Die Temperatur wurde während der Bestimmungen sorgfältig auf 20° gehalten, da weiter unten anzuführende Versuche ergaben, dass der Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen des Camphers ein recht beträchtlicher ist. Die Bestimmung der Concentrationen, welche stets auf 20° bezogen wurden, geschah in einem enghalsigen Messkölbchen, dessen Volumen durch mehrfache auf den luftleeren Raum bezogene Auswägungen mit Wasser von 20° ermittelt war. Auch die abgewogenen Substanzmengen wurden auf den luftleeren Raum bezogen. Auf diese Weise wurden folgende Werthe beobachtet:

c	α
4.9975	8.118°
9.9968	16.564°
9.9950	16.571°
14.9983	25.403°
19.9884	34.553°
19.9932	34.518°
29.9856	53.902°
39.9830	74.557°

[1]) Zeitschr. für phys. Chemie IV, 369.

In diesen Zahlen sind die beiden Bestimmungen für die bei 10 und bei 20 liegenden Concentrationen diejenigen, welche mit zwei- und mit sechsmal umkrystallisirtem Campher ausgeführt wurden. Durch einfache Interpolation und — bei mehrfachen Bestimmungen — durch Berechnung des Mittels erhält man die in der folgenden Uebersicht zusammengestellten Werthe, denen auch die aus jenen für $[\alpha]_D$ berechneten beigefügt sind:

c	α	$[\alpha]_D$	d
5	8.122°	40.630°	
			0.822
10	16.574°	41.452°	
			0.897
15	25.406°	42.348°	
			0.871
20	34.551°	43.209°	
			0.872
30	53.927°	44.961°	
			0.832
40	74.588°	46.638°	

In der Uebersicht bedeutet d die Differenz der specifischen Drehungswinkel für einen Concentrationsunterschied von 5. Man ersieht unter Berücksichtigung der möglichen Beobachtungsfehler, dass die specifische Drehung des Camphers in benzolischer Lösung, wie es Landolt bereits gefunden, eine lineare Function der Concentration ist. Aus obigen Werthen für $[\alpha]_D$ ergiebt sich nach der Methode der kleinsten Quadrate folgende Gleichung:

$$[\alpha]_D = (39.755 + 0.17254\ c)^0 \qquad (2).$$

Man sieht beim Vergleich mit Formel (1), dass die von mir gefundene gerade Linie der aus den Landolt'schen Zahlen berechneten sehr angenähert parallel läuft und gegen diese nur im Sinne der positiven Ordinaten verschoben erscheint. Unter Hinzuziehung der Formel

$$c = \frac{100\,\alpha}{l.[\alpha]_D},$$

in welcher l die Länge des angewandten Rohres in Decimetern bedeutet, kann man dann leicht durch Näherungsrechnung aus dem gefundenen Werthe für α den Werth von c berechnen. Anstatt diese Rechnung anzustellen, kann man sich auch der folgenden aus den beiden vorstehenden Gleichungen berechneten Formel bedienen:

$$c = 115.2052\left(-1 + \sqrt{1 + 0.0436683 \cdot \frac{\alpha}{l}}\right) \qquad (3).$$

Andererseits kann man, ebenso wie es Landolt[1]) thut, auch aus der oben gegebenen Uebersicht nach der Methode der kleinsten Quadrate direct eine Beziehung von c zu α ausrechnen; man erhält dabei

$$c = 2.46826\ \frac{\alpha}{l} - 0.01747\left(\frac{\alpha}{l}\right)^2 \qquad (4).$$

[1]) Diese Berichte XXI, 203.

Die Uebereinstimmung der nach diesen Formeln berechneten Werthe von c mit den beobachteten erhellt aus der folgenden Uebersicht:

c, beobachtet	c, berechnet nach Formel (3)	Differenz	c, berechnet nach Formel (4)	Differenz
5	5.0001	+ 0.0001	4.9398	— 0.0602
10	9.9894	— 0.0106	9.9273	— 0.0727
15	14.9982	— 0.0018	14.9754	— 0.0246
20	19.9915	— 0.0085	20.0167	+ 0.0167
30	30.0037	+ 0.0037	30.1010	+ 0.1010
40	39.9700	— 0.0300	39.9511	— 0.0499

Man sieht, dass man sich zweckmässig der Formel (3) bedienen wird, da die aus ihr berechneten Werthe mit den beobachteten sehr nahe übereinstimmen.

In Bezug auf die Berechnung analytischer Resultate muss ich noch darauf hinweisen, dass wie schon erwähnt, bei allen Bestimmungen die Wägungen sich auf den luftleeren Raum und die Concentrationen auf wahre Kubikcentimeter bezogen. Um also auf Wägungen in Luft und auf die gewöhnlichen Mohr'schen Kubikcentimeter zu reduciren, muss man die aus obiger Formel berechneten Concentrationen noch mit einem Factor multipliciren, der sich leicht zu 0.9966 berechnen lässt[1]). In den meisten practischen Fällen wird diese Correction wohl zu vernachlässigen sein.

Einige Versuche habe ich auch angestellt, um den Einfluss der Temperatur auf die Drehung des Camphers in benzolischer Lösung zu ermitteln. Die diesbezüglichen Beobachtungen sind in folgender Uebersicht zusammengestellt:

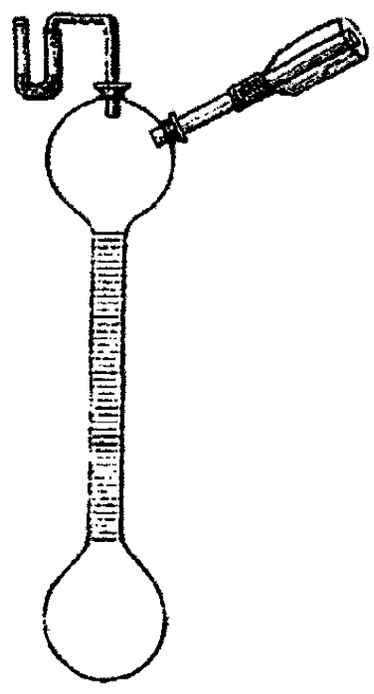
t	$c_{20^0} = 9.9970$		$c_{20^0} = 19.9884$	
	α	d	α	d
12°	16.075°		—	
		0.133		
14°	16.208°		—	
		0.133		
16°	16.341°		34.201°	
		0.118		0.176
18°	16.459°		34.377°	
		0.124		0.176
20°	16.575°		34.553°	
		0.116		0.177
22°	16.691°		34.730°	
		0.114		0.140
24°	16.805°		34.870°	
		0.086		
26°	16.891°		—	

[1]) Landolt, Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen, §§ 69 und 74.

Aus obigen Werthen von α können, wenigstens näherungsweise, die entsprechenden Werthe von $[\alpha]_D$ berechnet werden, wenn man mit Hülfe des Ausdehnungscoëfficienten des Benzols (= 0.00138466) das bei 20° gemessene Volumen auf die verschiedenen Temperaturen umrechnet und die so für reines Benzol gefundenen Werthe auch als die Volumina der betreffenden Lösungen ansieht. Daraus ergiebt sich dann ohne Weiteres die Concentration. Die Länge des Rohres konnte innerhalb der in Betracht kommenden Temperaturen als constant angesehen werden.

t	$c_{20°} = 9.9970$		$c_{20°} = 19.9884$	
	$[\alpha]_D$	d	$[\alpha]_D$	d
12°	39.76°		—	
		0.44		
14°	40.20°		—	
		0.44		
16°	40.64°		42.54°	
		0.40		0.34
18°	41.04°		42.88°	
		0.41		0.34
20°	41.45°		43.22°	
		0.41		0.34
22°	41.86°		43.56°	
		0.37		0.29
24°	42.23°		43.85°	
		0.36		
26°	42.59°		—	

Man ersieht aus der Uebersicht, dass das Drehungsvermögen des Camphers mit steigender Temperatur wächst, dass dieses Wachsthum aber weder zur Temperatur noch zur Concentration in einfacher Beziehung steht.



Die Bestimmung des Camphers in einer der eingangs dieser Mittheilung genannten Substanzen geschieht nun folgendermaassen: Die abgewogene Substanz bringt man in einen etwa 1 L fassenden Kolben, dessen Kork einen Tropftrichter und das Verbindungsrohr mit dem Kühler trägt. Das letztere ist, um nach Möglichkeit das Mitreissen kleiner, fester Theilchen zu verhindern, am unteren Ende schräg nach oben umgebogen. Der Kühler mündet in eine Vorlage, welche gleichzeitig als Schüttelgefäss dient. Dieselbe besteht (vergl. die beigefügte Zeichnung) zunächst aus einem etwa 150 ccm fassenden Rundkolben. Derselbe geht über in eine etwa 1 cm weite Spindel, welche als Messrohr dient und etwa 30 ccm Inhalt hat. Gleich über

dem Rundkolben befindet sich der Nullpunkt, weiterhin ist das Rohr in halbe Kubikcentimeter getheilt. Dasselbe geht oben in eine zweite birnenartige, zweifach tubulirte Erweiterung über. In den einen Tubus mündet der Kühler, in dem anderen wird mit einem Kork ein U-Röhrchen befestigt, das mit etwas Benzol beschickt ist. Hat man sich überzeugt, dass der Apparat dicht ist, so lässt man aus dem Tropftrichter, dessen Röhre man zweckmässig am Ende etwas auszieht, soviel 10 procentige Natronlauge hinzufliessen, als zur Verseifung der Substanz etwa nöthig ist, und erhitzt auf dem Wasserbade bei etwa 80°. Ist die Verseifung ihrem Ende nahe, so lässt man noch etwas concentrirte Natronlauge nachfliessen, deren Menge so berechnet ist, dass die schliesslich im Kolben vorhandene Natronlauge etwa 10 procentig ist. Die Verseifung ist vollendet, wenn die Structur der angewandten Substanz vollkommen zerstört ist. Alsdann bringt man den Kolben auf ein Drahtnetz, lässt, falls sein Inhalt noch nicht 200—250 ccm beträgt, durch den Trichter die nöthige Menge Wasser zufliessen und treibt den Campher über. Beträgt das Destillat 120—150 ccm, so unterbricht man die Destillation, füllt bis zum Nullpunkt auf, spült den Kühler sowie das vorgelegte U-Röhrchen sorgfältig mit Benzol aus, und setzt eventuell noch Benzol hinzu, bis das Volumen desselben 25—30 ccm beträgt. Durch vorsichtiges Neigen der Vorlage sorgt man dafür, dass im Wasser des unteren Kolbens kein Campher mehr schwimmt, bringt dann das Ganze durch Einstellen in's Wasserbad auf 20°, liest das Volumen des Benzols ab, wobei man Zehntelkubikcentimeter schätzt, schüttelt kräftig um, lässt die Schichten sich trennen, bringt die Lösung mit Hülfe einer Pipette in die Polarisirungsröhre und bestimmt den Drehungswinkel, aus dem man dann nach den oben angegebenen Formeln die Concentration berechnet. Die Menge der bei einer solchen Bestimmung anzuwendenden Substanz bemisst man zweckmässig so, dass die Menge des überzudestillirenden Camphers 2—3 g beträgt.

Als Beispiel für eine Bestimmung der eben beschriebenen Art möchte ich die Bestimmung des Camphers im Celluloïd anführen, jener Substanz, welche bekanntlich seit einiger Zeit zu den verschiedensten Bijouteriewaaren verarbeitet wird. Dem freundlichen Entgegenkommen einer deutschen Firma verdanke ich das Material zu den nachstehenden Versuchen. Ein Vorversuch zeigte, dass etwa 10 g Substanz zu einer Bestimmung in Anwendung zu bringen waren. Dieselben wurden mit 40 ccm 10 procentiger Natronlauge verseift; nach etwa einer Stunde wurden 15 ccm 30 prozentiger Natronlauge in kleinen Portionen hinzugelassen, dann wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und schliesslich der Campher übergetrieben, nachdem das Flüssigkeitsvolumen im Kolben durch Hinzufliessenlassen von Wasser auf 250 ccm gebracht war. Die Bestimmungen des

Drehungswinkels geschahen hier in einer Wasserbadröhre von 199.8 mm Länge. In Celluloïdspähnen wurden bei zwei Bestimmungen 22.53 pCt. und 22.43 pCt. Campher gefunden, ein fertiges Fabrikat, welches in geraspeltem Zustande angewandt wurde, enthielt 30.89 pCt. Campher.

Um die Methode zu prüfen, musste ich mich zunächst vergewissern, dass durch die Behandlung mit Natronlauge oder durch die bei der Verseifung der Nitrocellulose auftretenden Stoffe der Campher nicht verändert wird. Unter den letzteren Substanzen schien allein die salpetrige Säure geeignet, einen solchen schädlichen Einfluss auszuüben. Es wurden daher je 1.9 g Campher, das eine Mal mit 15 ccm 10 procentiger Natronlauge, das andere Mal mit 15 ccm einer alkalisch gemachten Kaliumnitritlösung 5 Stunden bei 100° im Rohr digerirt. Es wurden in beiden Fällen 98.8 pCt. des angewandten Camphers wiedergefunden. In Anbetracht der bei diesen Versuchen unvermeidlichen Verluste dürfte es als bewiesen anzusehen sein, dass in keinem der beiden erwähnten Fälle ein Angriff des Camphers erfolgt, was ja auch angesichts der die grosse Stabilität des Drehungsvermögens des Camphers ergebenden Versuche von Beckmann[1]) zu erwarten war.

Weitere Versuche wurden angestellt, um die Genauigkeit der Methode zu prüfen. Es wurden zu diesem Zwecke verschiedene Mengen Campher in derselben Weise, wie es oben für den aus dem Celluloïd in Freiheit gesetzten Campher beschrieben worden ist, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es wurden

angewandt	2.9526 g,	wiedergefunden	2.9323 g =	99.3 pCt.
»	2.5163 g,	»	2.4929 g =	99.1 »
»	2.0014 g,	»	1.9867 g =	99.3 »

Man sieht, dass sich also stets ein Verlust von 0.7—1.0 pCt. des vorhandenen Camphers ergiebt; wahrscheinlich rührt ein solcher davon her, dass die letzten Mengen Campher sich schwer austreiben lassen; man kann oft noch einen schwachen Camphergeruch im Destillationskolben nach Beendigung der Destillation wahrnehmen. Ein steter Fehler der Methode liegt in der Ungenauigkeit der Ablesung des Volumens; abgesehen von Irrthümern, welche bei der directen Ablesung leicht vorkommen, hat es sich oft nicht vermeiden lassen, dass kleine Wassertröpfchen an den Wandungen des vom Benzol erfüllten Raumes haften blieben und so das abzulesende Benzolvolumen unter Umständen um etwa 0,1 ccm vermehrten. Dieser Fehler muss allerdings die aus der Concentration zu ermittelnde Camphermenge vermehren, nicht vermindern.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 250, 352.

Immerhin glaube ich, dass die beschriebene Methode einen technischen Werth hat, da bei Substanzen, welche so reich an Campher sind wie das Celluloïd, der Fehler der Campherbestimmung 0.25 bis höchstens 0,5 pCt. des gesammten Analysenergebnisses ausmachen wird; je ärmer die angewandte Substanz an Campher ist, umsomehr wird sich dieser Fehler verringern.

Die oben beschriebene Methode eignet sich mit einigen kleinen Abänderungen auch zu einer wenigstens näherungsweisen Bestimmung des Camphers in manchen pharmaceutischen Präparaten. Eine Anzahl solcher besteht aus einer Lösung von Campher in fetten Oelen oder einem Gemenge von Campher mit Fetten. Wegen der bei Destillationen sehr unangenehmen Eigenschaften der entstehenden Seifen ist es nicht rathsam, eine solche Substanz mit Natronlauge zu verseifen, um den Campher in möglichst vollkommene Berührung mit Wasser zu bringen. Zweckmässig treibt man den Campher durch einen mässig raschen Dampfstrom aus der Substanz aus. Es gelingt dies vollständig, wenn man etwa 300 ccm Wasser überdestillirt. Wegen der grossen Menge Destillat kann man natürlich die oben beschriebene Vorlage nicht direct benutzen. Man fängt das Destillat vielmehr in einem grösseren Kolben auf; durch die eine Durchbohrung des denselben verschliessenden Korkes mündet der Kühler, durch die andere steht ein mit Benzol beschicktes U-Röhrchen mit dem Kolben in Verbindung. Geht kein Campher mehr über, so vertauscht man rasch diese Vorlage mit der früher beschriebenen, versieht dieselbe mit dem U-Röhrchen, das sich an der ersten Vorlage befand, macht die Letztere, nachdem man zur Bindung etwa mitgerissener Fettsäuren etwas Natronlauge hinzugefügt und zur Vermeidung des oft sehr lästigen Stossens eine kleine Platindrahtspirale in den Kolben geworfen hat, zum Destillationsgefäss und verfährt ganz, wie oben beschrieben ist. Als zur Prüfung dieses Verfahrens Campher in der 10fachen Menge Olivenöl gelöst und dann in der oben angeführten Weise wieder abgeschieden wurde, konnten 98.0 pCt. des angewandten Camphers wiedergefunden werden, eine Zahl, die angesichts der erheblichen Verluste, die das genannte Verfahren stets im Gefolge hat, durchaus zu erwarten war.

Die vorbeschriebenen Versuche wurden im chemischen Laboratorium der physikalisch-technischen Reichsanstalt mit freundlicher Genehmigung des Herrn Präsidenten derselben ausgeführt.

Charlottenburg, den 1. August 1890.

482. F. Weld, J. B. Lindsay, W. Schnelle und B. Tollens: Ueber die sog. Sulfitlauge und über die Drehung von Glycon-, Galacton- und Rhamnonsäure.

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

Es sei erlaubt, einige Notizen über Arbeiten zu bringen, welche in dem von dem Einen von uns geleiteten Laboratorium ausgeführt werden, da persönliche Mittheilung, sowie einige ganz kürzlich[1]) erschienene Abhandlungen uns berichten, dass dieselben oder ähnliche Gegenstände auch in anderen Laboratorien bearbeitet werden.

1. Ueber einige in der sog. Sulfitlauge der Cellulosefabriken enthaltene Stoffe

von

F. Weld, J. B. Lindsay und B. Tollens.

Seit längerer Zeit sind wir mit der Untersuchung der bei der Herstellung von Sulfit-Cellulose abfallenden Lösung, welche uns von dem Verein der Holzstofffabrikanten freundlichst gesandt worden ist, beschäftigt, und der Eine von uns hat schon ganz kurz diese Untersuchung angedeutet[2]), indem er angab, dass er mit Hrn. Weld Mannose und, wenn auch in geringerer Menge, Galactose im Holz nachgewiesen hat.

Die »Sulfitlauge« ist eine nur wenig trübe, neben Gyps und schwefligsaurem Kalk viel Organisches haltende Flüssigkeit, aus welcher direct krystallinische Producte zu erhalten, uns nicht gelang, indem unsere Versuche, mit Alkohol etc. Zuckerarten abzuscheiden, bisher nur Syrupe oder Gummi ergaben.

Beim Destilliren der Flüssigkeit mit Schwefel- oder Salzsäure erhält man Furfurol und Furfuramid, und dies ist ein Beweis, dass, wie zu erwarten war, Penta-Glycosen oder Pentosen (Xylose) in der Sulfitlauge enthalten sind. Uebrigens ist nur wenig Xylose vorhanden.

Wird die Sulfitlauge mit Schwefelsäure der Hydrolyse unterworfen, die entstandene Flüssigkeit entsäuert und nach dem Concentriren mittelst Alkohol von Gummi etc. befreit, so erhält man aus der Flüssigkeit mit essigsaurem Phenylhydrazin bei sehr gelinder Wärme ein bei 187° schmelzendes, erst links, dann nicht mehr drehendes Hydrazon von der Zusammensetzung des Mannose-Hydrazons, und zwar in nicht unbedeutender Menge.

---

[1]) E. Fischer, Diese Berichte XXIII, 3625.

[2]) Diese Berichte XXII, 1046. Ann. Chem. Pharm. 246, 332 Anmerkung.

Wird die abgedampfte Holzflüssigkeit nach der Vorschrift von Kent und Tollens, sowie Creydt mit Salpetersäure erhitzt, so erhält man Niederschläge, aus welchen man Schleimsäure extrahiren kann. Es zeigt dies die Gegenwart von Galactan, resp. Galactosegruppen in der Holzflüssigkeit an.

Zuckersäurebildung mit Salpetersäure nachzuweisen, gelang nicht, es ist also nur wenig oder keine Dextrosegruppe in der Holzflüssigkeit vorhanden.

Ferner haben wir Vanillin durch die Reaction mit dem Phloroglucinreagens, wobei starke Rothfärbung und Fällung, aber keine Spectralreaction auftritt, besonders in den letzten alkoholischen Extracten der hydrolysirten Flüssigkeit nachgewiesen.

Wir sind mit Fortsetzung der Untersuchung beschäftigt.

2. Ueber Mehr- und Weniger-Drehung einiger Säuren der Glyconsäure-Gruppe

von

W. Schnelle und B. Tollens.

In vielleicht noch auffallenderer Weise als bei den Glycosen zeigen die aus den letzteren durch Oxydation entstehenden Säuren die Eigenschaft, unmittelbar nach der Lösung anders zu drehen als nach einiger Zeit, und wir haben, um dies zu studiren, einige hierher gehörige Stoffe auf die Weise, wie Parcus und Tollens die Zuckerarten und Sohst und Tollens die Zuckersäure untersucht haben, geprüft.

a) Glyconsäure.

Glyconsaures Calcium zeigte $(\alpha)_D = +7^0$.

Glyconsaures Calcium mit der äquivalenten Menge Salzsäure gelöst, zeigte nach circa 10 Minuten untersucht und auf freie Glyconsäure, $C_6H_{12}O_7$, berechnet, $(\alpha)_D = +2-3^0$, nach 5 Tagen die constant bleibende Drehung $(\alpha)_D = +9.8-10.4^0$. Wurde die Mischung von glyconsaurem Calcium mit Salzsäure anfangs $^1/_2$ Stunde auf 100^0 erhitzt, so beobachteten wir, auf Glyconsäure berechnet, $(\alpha)_D = +19^0$, diese Drehung ging in 2—3 Wochen auf die Hälfte zurück.

b) Galactonsäure.

Galactonsaures Calcium gab mit der äquivalenten Menge Salzsäure gelöst sogleich $(\alpha)_D = -10.56^0$, nach 2—3 Wochen war die Linksdrehung auf -46.82^0 gestiegen, nach halbstündigem Erhitzen im Wasserbade auf -57.84^0, und die Drehung der letztgenannten Lösung ging in 14 Tagen auf -53.36^0 zurück.

Krystallisirtes Galactonsäure-Lacton, $C_6H_{10}O_6$, zeigte sofort nach der Lösung, auf $C_6H_{12}O_7$ berechnet, $(\alpha)_D = -58.29^0$, und dies ging beim Stehen kaum zurück.

Galactonsaures Calcium drehte sehr schwach rechts.

c) Rhamnonsäure.

Es gelang, ausser dem Rhamnonsäure-Lacton mit grosser Mühe rhamnonsaures Strontium $(C_6H_{11}O_6)_2Sr + 7$ oder $7^1/_2\ H_2O$ in annähernd krystallinischer Form zu gewinnen und ebenfalls ein krystallinisches Ammoniumsalz; auch das Zinksalz krystallisirt.

Rhamnonsaures Strontium mit Salzsäure gab, auf $C_6H_{12}O_6$ berechnet, sofort nach der Lösung $(\alpha)_D = -7.67^0$, nach 5—6 Tagen die dauernde Drehung $(\alpha)_D = -29.21^0$, nach dem Erhitzen -34.30^0, was innerhalb von 5—6 Tagen auf 30.12^0 zurückging. Rhamnonsäure-Lacton, $C_6H_{10}O_5$, gab, auf $C_6H_{12}O_6$ berechnet, gleich nach dem Lösen $(\alpha)_D = -34.26^0$, was in 3 Tagen wenig zurückging.

Genauere Angaben, sowie Analysen und Titrirungen von Salzen, Lactonen etc. werden später mitgetheilt werden.

---

483. R. Hirsch und F. Kalckhoff: Ueber die Einwirkung aromatischer Basen auf Meldola's Blau.

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

Im letzten Heft dieser Berichte (XXIII, 2247) beschreibt Otto N. Witt einen neuen Farbstoff, welcher nach seiner Ansicht aus der Base des Meldola'schen Blaus beim Erwärmen entsteht, und sich von dem Ausgangsmaterial durch die grünblaue Nuance der Färbungen auf Baumwolle unterscheidet. Wir nehmen Veranlassung, die Ergebnisse unserer Untersuchungen im gleichen Gebiete zu veröffentlichen, obwohl dieselben wissenschaftlich noch gar nicht und technisch nur insofern abgeschlossen sind, als die Darstellung der betreffenden Producte unter Patentschutz steht.

Bereits vor längerer Zeit hatten wir beobachtet, dass bei der Darstellung des Neublaus unter Umständen sehr blaustichige Nuancen erhalten werden können. Nach der jetzigen Auffassung hat nun Neublau die Constitution: $C_{10}H_6\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6H_3N(CH_3)_2Cl$ und entsteht aus Nitrosodimethylanilin und β-Naphtol nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_8O + C_8H_{11}N_2OCl = C_{18}H_{15}N_2OCl + H_2O + H_2.$$

Der freiwerdende Wasserstoff reducirt aber einen Theil des Nitrosodimethylanilins, so dass man, um die Reaction in Bezug auf Naphtol quantitativ zu gestalten, 3 Moleküle des ersteren auf 2 Moleküle des letzteren anwenden muss. Unsere Versuche führten uns zu dem Schlusse, dass, wenn die Reactionsdauer verlängert wird, das entstandene Amidodimethylanilin auf gleichzeitig gebildetes Neublau einwirkend den blauen Farbstoff erzeugt. Unsere Ansicht wurde durch den Versuch bestätigt; wir erhielten hierbei einen blaugrünen Farbstoff, der mit dem von Witt beschriebenen übereinstimmt.

Wir untersuchten nun die Einwirkung anderer Basen auf Neublau, und fanden, dass sämmtliche primären aromatischen Basen, ja selbst Ammoniak, hierbei unter Bildung grünblauer Farbstoffe reagiren. Genauer wurde zunächst das Verhalten von Anilin, Toluidin und α-Naphtylamin gegen Neublau studirt. Fügt man zu einer siedenden Lösung von einem Theil krystallisirten zinkfreien Neublaus in 10 Theilen Alkohol eine der genannten Basen (1 Theil), so schlägt die violette Farbe der Lösung in kürzester Zeit in eine grüne um; nach kaum einer halben Stunde ist die Reaction beendigt. Man macht mit alkoholischer Natronlauge alkalisch, saugt die nach dem Erkalten ausgeschiedene Base ab und krystallisirt sie aus Toluol.

Das mit Anilin erhaltene Product krystallisirt in braunen Nadeln, welche bei 256° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit violettbrauner Farbe lösen. Beim allmählichen Zusatz von Wasser wird die Lösung zunächst orange, dann entsteht ein blauvioletter Niederschlag.

Das aus p-Toluidin zu erhaltende Product ist dem aus Anilin erhaltenen sehr ähnlich. Die Färbungen auf Baumwolle zeigen keinen Unterschied der Nuance. Der Schmelzpunkt der in glänzenden braunen Blättchen krystallisirenden Base liegt bei 250°. Wesentlich verschieden ist das Verhalten der schwefelsauren Lösung beim Verdünnen. Die Lösung ist zunächst grüngrau, dann orange, dann wird das Sulfat in blauvioletten Flocken gefällt.

Auch die bei 260° krystallisirende α-Naphtylaminbase unterscheidet sich nur durch die gelbbraune Farbe der schwefelsauren Lösung, welche beim Verdünnen blaugrün wird, dann einen violetten Niederschlag giebt.

In verdünnten Mineralsäuren sind sämmtliche aus Monaminen erhaltenen Basen in der Kälte fast unlöslich. Im Gegensatz hierzu löst sich das aus p-Amidodimethylanilin erhaltene, a. a. O. von Witt beschriebene Product leicht mit blaugrüner Farbe.

Aus der Verschiedenheit der mit Anilin, p-Toluidin und Naphtylamin erhaltenen Producte glauben wir zunächst den Schluss ziehen zu dürfen, dass diese Basen selbst bei der Synthese der neuen Ver-

bindungen verbraucht werden. Es schien nicht undenkbar, dass — beispielsweise beim Anilin — das Sauerstoffatom des Oxazins durch den Rest $=N-C_6H_5$ ersetzt würde. Das dadurch entstehende Product müsste aber identisch sein mit dem aus Nitrosodimethylanilin und *p*-Phenyl-*β*-naphtylamin erhaltenen Farbstoff. Dieser ist in dem Patent No. 19224 von Dr. Otto N. Witt beschrieben und sicher von dem aus Anilin und Neublau gebildeten Körper vollständig verschieden.

Der nicht besondere glatte Verlauf der Reaction — die Ausbeute beträgt selten mehr als 50 pCt. des angewandten Neublaus —, das Auftreten von farblosen Nebenproducten und der Mangel einer sonstigen Erklärung lassen es uns am wahrscheinlichsten erscheinen, dass eine der Chinonanilidbildung ähnliche Reaction stattfindet. Wenn die bisher ausgeführten Analysen dieser Auffassung noch nicht vollständig entsprechen, so trägt daran wohl die Schwierigkeit, den Körper vollständig zu verbrennen, die Schuld.

Ueber den Werth der neuen Verbindungen als Farbstoffe wird der Eine von uns an anderer Stelle berichten. Die weitere wissenschaftliche Bearbeitung des Gebietes behalten wir uns vor.

Kirkheaton Color Works, Huddersfield.

484. Emil Knoevenagel: Zur Darstellung trockner Diazosalze.

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

Die Salze der Diazoverbindungen wurden bereits vor etwa 25 Jahren von Peter Griess aus ihren wässrigen Lösungen in fester Form abgeschieden [1]). Die von ihm damals zu ihrer Gewinnung angegebenen Methoden blieben die einzigen, nach denen die festen Diazosalze zugänglich, wenn auch nicht gerade leicht zugänglich waren. Verhältnissmässig einfach war noch die Abscheidung der salpetersauren Diazosalze, während die schwefelsauren schon weniger leicht und die salzsauren noch schwerer und zum grossen Theil garnicht in fester Form erhalten wurden. Unbequem waren schon bei der Darstellung der Nitrate die grossen Quantitäten Alkohol und Aether, die man nach Griess zur Abscheidung aus ihren wässrigen Lösungen gebrauchte, Mengen, welche sich bei der Gewinnung der Sulfate noch verdoppelten und trotzdem die letzteren nicht gleich fest, sondern zunächst nur als ölige Producte gewinnen liessen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 39.

Vor Kurzem fand ich nun, dass die Diazosalze sich einfacher und wie es scheint ganz allgemein fest darstellen lassen, wenn man das Wasser ausschliesst und durch Alkohol ersetzt, und wenn man statt durch Einleiten freier salpetriger Säure mit Amylnitrit in saurer Lösung diazotirt.

In vereinzelten Fällen wurden auf wenig abweichende Weise, zuerst wohl von R. Schmitt[1]), gewisse Diazoverbindungen in fester Form erhalten. Letzterer sättigte absoluten Alkohol mit salpetriger Säure und benutzte diesen dann — also Aethylnitrit — zum Diazotiren der salzsauren Amidophenole. Allgemeiner sind jedoch organische Nitrite bisher nicht zur Gewinnung fester Diazosalze angewandt worden.

Im Folgenden gebe ich eine specielle Beschreibung der Darstellung des Diazobenzolsulfats, -nitrats und -chlorides.

Diazobenzolsulfat, $C_6H_5 . N_2 . O . SO_3H$.

Um das Diazobenzolsulfat darzustellen arbeitet man am besten unter Einhaltung folgender relativer Mengenverhältnisse: Man löst 15 g Anilin in der 9—10 fachen Menge absolutem, allenfalls auch 95 pCt. Alkohol und versetzt vorsichtig mit 20 g concentrirter Schwefelsäure. Es scheidet sich dabei zunächst ein dicker Brei von Anilinsulfat ab, der jedoch bei weiterem, etwas beschleunigtem Zusatze des Restes der Schwefelsäure in Lösung geht. Die so erhaltene Lösung lässt man mindestens auf Zimmertemperatur erkalten, wobei keine Abscheidung von Anilinsulfat stattfindet, und setzt dann 20 g Amylnitrit — wenig mehr als die berechnete Menge — hinzu. Während der Diazotirung des Sulfates findet nur geringe Temperaturerhöhung statt, welche man schon durch Kühlen des Gefässes mit Brunnenwasser unschädlich machen kann. Bei der Darstellung grösserer Mengen empfiehlt es sich jedoch, die Temperatur vor dem Diazotiren durch Kühlen mit Eiswasser tiefer hinunterzudrücken und auch nach dem Zusatz des Amylnitrits mit dem Kühlen durch Eiswasser fortzufahren. Nach 10—15 Minuten scheidet sich das Diazobenzolsulfat in schönen Nadeln ab; die ganze Masse erstarrt zu einem dicken Krystallbrei, den man nur abzufiltriren und mit wenig Alkohol und Aether nachzuwaschen braucht, um die Verbindung direct in fast reinem Zustande zu erhalten. Tritt nach dem Hinzufügen des Amylnitrits die Abscheidung des Krystallbreies nach etwa 15 Minuten nicht von selbst ein, so genügt oft ein Zusatz weniger Tropfen Aether, um die Krystallisation einzuleiten. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Zusatz eines halben Volumens Aether noch eine weitere Menge Diazobenzol-

[1]) Diese Berichte I, 67.

sulfat abscheiden. Die Ausbeute kommt alsdann beinahe der theoretischen gleich.

Das auf diese Weise erhaltene Diazobenzolsulfat zeigt alle Eigenschaften des nach der Griess'schen Methode dargestellten Productes. Beim Erhitzen verpufft es. In wässriger Lösung erhitzt, entwickelt es Stickstoff unter Bildung von Phenol, und beim Kochen mit Jodkalium in wässriger Lösung liefert es Jodbenzol, kenntlich an seinem Siedepunkte.

Das Diazobenzolsulfat ist nach der beschriebenen Methode weit leichter darzustellen, als nach Griess das am leichtesten zugängliche Diazobenzolnitrat, welches bisher als Ausgangsmaterial zur Darstellung fast aller übrigen Diazoderivate des Benzols diente. Bedenkt man überdies, dass das Diazobenzolsulfat dem Nitrat gegenüber auch beim Arbeiten mit grösseren Mengen weniger Gefahr bietet, da es durch Schlag sehr schwer oder kaum zum Explodiren zu bringen ist und auch beim Erhitzen, wie erwähnt, bei weitem nicht so gewaltsam sich zersetzt als das beim Nitrat der Fall ist, so dürfte sich beim Arbeiten mit trocknen Diazosalzen, wenn anders angängig, die Verwendung des Sulfats anstatt des Nitrats empfehlen.

Diazobenzolnitrat, $C_6H_5 . N_2 . O . NO_2$.

Zur Gewinnung dieses Salzes kann man wie beim Sulfat direct vom Anilin selbst ausgehen, dieses in Alkohol lösen und vorsichtig unter Kühlung mit concentrirter Salpetersäure bis zur sauren Reaction versetzen. Aber ebenso zweckmässig stellt man sich zunächst das Anilinnitrat dar und arbeitet mit diesem in nahezu kalt gesättigter alkoholischer Lösung, die man durch Zusatz von wenigen Tropfen concentrirter Salpetersäure angesäuert hat. Fügt man zu dieser Lösung unter Kühlung mit Eiswasser etwas mehr als die berechnete Menge Amylnitrit, so scheidet sich nach kurzer Zeit, eventuell auf Zusatz von ganz wenig Aether, das Diazobenzolnitrat in schönen Nadeln ab. Durch Hinzufügen eines gleichen Volumens Aether kann man die Abscheidung zu einer fast quantitativen machen. Getrocknet explodirte das so gewonnene Diazobenzolnitrat durch gelinden Schlag oder geringes Erhitzen äusserst heftig.

Diazobenzolchlorid, $C_6H_5 . N_2 . Cl$.

Das Diazobenzolchlorid, welches bisher noch nicht im festen Zustande erhalten wurde, lässt sich durch Diazotiren mit Amylnitrit unter Einhaltung der unten folgenden Bedingungen eben so leicht als die beiden oben beschriebenen Salze darstellen. Man geht zu seiner Gewinnung entweder von einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung des salzsauren Anilins aus, welche durch Hinzufügen von ganz wenig Tropfen concentrirter Salzsäure angesäuert wurde, oder man löst das

freie Amin in Alkohol und leitet trockenes Salzsäuregas bis zu deutlich saurer Reaction ein. Alsdann kühlt man die alkoholische Salzlösung möglichst auf + 5° ab und fügt die berechnete Menge Amylnitrit am besten portionsweise unter fortwährender Kühlung mit Eis hinzu. Bei der Gewinnung dieses Diazosalzes ist besonders umsichtige Kühlung erforderlich, da die Diazotirung des Anilinchloride fast momentan vor sich geht, und in Folge dessen die hierbei auftretende Wärmemenge beim Ausserachtlassen der auf Kühlung abzielenden Maassregeln eine plötzliche Temperatursteigerung und stürmische Stickstoffentwicklung hervorrufen kann, welcher man kaum wieder Herr zu werden vermag. Bei hinreichender Kühlung tritt jedoch fast gar keine Gasentwicklung ein und nach kurzer Zeit setzt sich ein dicker Krystallbrei fast vollständig reiner, nahezu farbloser Nadeln des Diazobenzolchlorids ab. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit wenig Alkohol und dann mit Aether ausgewaschen, im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0.1088 g Substanz entwickelten beim Kochen in wässeriger Lösung im Kohlensäurestrome 18.7 ccm feuchten Stickstoff bei 17° C. und einem Drucke von 744 mm Quecksilber.

0.1818 g Substanz gaben in wässeriger Lösung mit Silbernitrat 0.1882 g Chlorsilber.

Ber. für $C_6H_5N_2Cl$		Gefunden
N	19.93	19.52 pCt.
Cl	25.26	25.59 »

Die Ausbeute an Diazobenzolchlorid ist fast quantitativ, wenn man dem ausgeschiedenen Krystallbrei noch ein gleiches Volumen Aether hinzufügt.

Das vollständig trockene Diazobenzolchlorid zeigt beim Erhitzen schwache Verpuffung und ist durch Schlag nur schwer zu gelinder Explosion zu bringen. In Alkohol ist es löslich, wird daraus aber durch Zusatz von Aether, in welchem es vollständig unlöslich ist, abgeschieden. Ebenso ist es unlöslich in Ligroïn und Benzol. In Wasser löst es sich äusserst leicht; es zerfliesst sogar an der Luft, indem es sich dabei zugleich stark zersetzt. An trockener Luft ist es dagegen ziemlich beständig und lässt sich längere Zeit, namentlich im Dunkeln unverändert aufbewahren. Seinen hygroskopischen Eigenschaften ist es auch wohl zuzuschreiben, dass die Abscheidung des festen Körpers aus wässeriger Lösung durch Zusatz von Alkohol und Aether nicht gelingt.

Nach dem beschriebenen Verfahren wurden ausser den erwähnten Diazosalzen bisher noch mit Leichtigkeit die folgenden fest erhalten:

Diazosulfate aus *o*-Toluidin, *p*-Toluidin, *p*-Phenetidin, *p*-Anisidin und *m*-Nitranilin;

Diazonitrate aus *o*-Toluidin und *p*-Toluidin;

Diazochloride aus *p*-Toluidin, *p*-Phenetidin und *p*-Anisidin.

Ihre ausführliche Beschreibung wird folgen, sobald die Versuche zum Abschluss gelangt sind.

Die leichte Gewinnung der trocknen Diazosalze mit Hülfe des Amylnitrits wird mich auch veranlassen, Umsetzungen derselben mit den verschiedensten Körpern unter Ausschluss von Wasser zu studiren. Ebenso bin ich bemüht, Kupferhalogendoppelverbindungen der Diazosalze, die sich mit Hülfe der festen Diazokörper leicht erhalten lassen, und welche bei der Sandmeyer'schen Reaction eine so bedeutende Rolle spielen, rein zu gewinnen und zu untersuchen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

485. A. F. Holleman: Beitrag zur Kenntniss der Verbindungen mit der Gruppe $C_2N_2O_2$.

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

In der Absicht die Structur der Atomgruppe $C_2N_2O_2$, in gewissen Verbindungen anwesend, mit derjenigen dieser selben Gruppe in den Dinitrosacylen [1]) zu vergleichen, habe ich die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Quecksilberfulminat untersucht. Fand hierbei einfache Substitution von Quecksilber durch zwei Benzoylreste statt, so musste dies entweder zum Diphenyldinitrosacyl oder zu einem Isomeren führen. Die Reaction verläuft indess nicht so einfach; man bekommt aber dabei zwei schön krystallisirende organische Verbindungen von einer anderen Zusammensetzung [2]). Ich beschreibe hier die Darstellungsweise dieser neuen Verbindungen, sowie die Eigenschaften der einen genauer, in der Hoffnung nach einiger Zeit auch über die andere näher berichten zu können.

Die in Rede stehende Reaction muss in der Kälte vor sich gehen, und man verfährt am besten also: Das aus 10 g Quecksilber, nach der Vorschrift von Lobry de Bruyn [3]) dargestellte Fulminat wird mit Wasser, Alkohol und Aether sorgfältig ausgewaschen und gut abgesogen, wodurch es eine niedrige Temperatur annimmt und nahezu trocken wird. Es wird in einem Kölbchen mit ungefähr seinem gleichen Gewicht (12 g) Benzoylchlorid übergossen, das Kölbchen nicht ganz

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2835.

[2]) Im Jahre 1883 hat Steiner (diese Berichte XVI, 2420) erwähnt, dass die zwei genannten Stoffe auf einander einwirken, ohne aber weiter etwas näheres davon mitzutheilen.

[3]) Diese Berichte XIX, 1370.

luftdicht geschlossen und an einem kühlen Ort einige Tage ruhig sich selbst überlassen. Namentlich im Anfang soll nicht geschüttelt werden; geschieht dies, so tritt in den meisten Fällen nach kurzer Zeit eine — übrigens durchaus ungefährliche — heftige Reaction ein, wobei grosse Mengen weisser Dämpfe entweichen, welche die Augen unerträglich reizen, und im Kölbchen bleibt nur eine rothe schmierige Masse zurück, woraus sich Nichts isoliren lässt. Denselben Verlauf nimmt die Reaction an etwas heissen Sommertagen. Ist aber die Temperatur genügend niedrig gewesen, dann ist nach 5—7 Tagen das Fulminat verschwunden und dafür eine weissgraue harte Masse entstanden. Diese wird mit Wasser übergossen; es fängt dann sogleich Entwickelung von reiner Kohlensäure an. Nach mehreren Stunden hat die Gasentwickelung nahezu nachgelassen; es wird nun filtrirt und das auf dem Filter Bleibende mit kaltem Wasser ausgewaschen; das Filtrat enthält Sublimat. Das Ungelöste giebt an heisses Wasser eine weisse quecksilberfreie, bei 107° schmelzende, stickstoffhaltige Substanz ab.

Auf dem Filter aber bleibt eine grauweisse Masse, die sich in kochender concentrirter Essigsäure grösstentheils löst und daraus beim Erkalten in prachtvollen Nadeln krystallisirt. Nach nochmaliger Krystallisation sind sie quecksilber- und chlorfrei und farblos. Sie schmelzen bei 197°; in Wasser, selbst in kochendem sind sie sehr wenig löslich, in Alkohol und Aether etwas leichter.

Die Analysen gaben folgendes Resultat:

C	—	—	—	67.7	67.3	67.8	pCt.
H	—	—	—	4.9	4.8	4.8	»
N	10.6	10.2	10.8	—	—	—	»

Für $C_{15}H_{12}N_2O_3$ berechnet sich:

C 67.2, H 4.5, N 10.45 pCt.

Moleculargewichtsbestimmungen nach Raoult ergaben:

a. In Eisessig, nach dem von mir vorgeschlagenen Verfahren [1]):

Procentgehalt der Lösung: 0.65.

Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung: 0.11° C.; also Moleculargewicht (Constante = 39), 229.

b. In Phenol, mit Eykman's Depressimeter:

Procentgehalt der Lösung: 1.27.

Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung: 0.386° C.; also Moleculargewicht (Constante = 76), 250.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_3$: 268.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 860. Da man hierbei gar keinen besonderen Apparat braucht und die Resultate genügend genau sind, wenn es sich nur um die Wahl eines Moleculargewichts handelt, dürfte es sich in manchen Fällen empfehlen, wo man kein Depressimeter oder einen ähnlichen Apparat zur Hand hat.

Diese Formel ist diejenige eines Dibenzoylharnstoffs. In der That zeigt der Körper Eigenschaften, welche man von einer solchen Verbindung erwarten muss. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird Benzoësäure und Ammoniak gebildet. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge oder mit Aetzbaryt entstehen Benzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak. Die letzten zwei wurden quantitativ bestimmt:

0.2673 g Substanz gaben 0.0315 g Ammoniak, berechnet 0.0340 g.

0.6750 g Substanz gaben 0.1092 g Kohlensäure, ber. für 1 Mol. Kohlensäure aus 1 Mol. $C_{15}H_{12}N_2O_3$: 0.1109 g.

0.5102 g Substanz gaben 0.0835 g Kohlensäure, berechnet 0.0836 g.

Ein Dibenzoylharnstoff ist schon früher beschrieben worden von Hrn. E. Schmidt[1]), welcher ihn in kleiner Menge beim Zusammenbringen von Phosgen mit Benzamid erhielt. Er giebt keinen Schmelzpunkt an. Hr. Creath[2]) erhielt ihn aus Guanidincarbonat und Benzoësäureanhydrid und erwähnt als Schmelzpunkt 210°. Endlich ist jüngst von Hrn. Buddéus[3]) durch Einwirkung von 1 Mol. Benzoylchlorid auf 1 Mol. Natriumcyanamid ein Dibenzoylharnstoff erhalten, welchen er auf Grund dieser Bildungsweise für die asymmetrische Verbindung hält; er giebt den Schmelzpunkt 197° an, also denselben wie ich.

Es scheint mir aber noch zweifelhaft, ob dieser bei 197° schmelzende Körper asymmetrische Structur hat; die von Hrn. Buddéus gefundene Bildungsweise ist nicht entscheidend in Folge der Tautomerie von Cyanamid, und auch scheint es nicht ausgeschlossen, dass gerade Hr. Creath die asymmetrische Verbindung in Händen gehabt hat.

Um zu einer Wahl zwischen der symmetrischen und der asymmetrischen Formel zu gelangen, wurde die Einwirkung von Anilin auf den substituirten Harnstoff untersucht. Bei 180° hat Reaction statt unter Ammoniakentwickelung, und neben Benzamid in grösserer Menge entsteht eine kleinere Quantität eines Gemenges von krystallisirten Verbindungen, deren vollständige Trennung noch nicht gelungen ist. Wahrscheinlich wird die nähere Untersuchung dieses Gemenges die Frage entscheiden.

Die Bildung eines Harnstoffderivates aus Fulminat, ohne Mitwirkung von Ammoniak oder Anilin ist meines Wissens noch nicht gefunden worden; auch ist die Entwickelung von Kohlensäure aus dem rohen Einwirkungsproduct, beim Uebergiessen desselben mit Wasser, eigenthümlich; es erinnert lebhaft an die Harnstoffbildung aus isocyansauren Verbindungen. Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Fulminat scheint daher geeignet zu sein, einen neuen Einblick in die Structur der Knallsäure zu geben; ich werde hierauf näher eingehen,

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 5, 58.

[2]) Diese Berichte VII, 1739.

[3]) Journ. für prakt. Chem. [2] 42, 46.

wenn auch der oben erwähnte, bei 107° schmelzende Körper näher untersucht worden ist.

Es wurde auch noch versucht, ob aus fulminursaurem Kali mit Benzoylchlorid dieselben Verbindungen sich bilden. Beide Substanzen (das Silbersalz war weniger geeignet) wurden dazu auf 100° mehrere Stunden im offenen Gefäss zusammen erhitzt. Man bekommt so eine kleine Ausbeute aus einem schön krystallisirenden Körper, welcher nach Krystallisation aus Essigsäure bei 197° unter Zersetzung schmilzt. Eine Stickstoffbestimmung in der noch nicht völlig weissen Substanz deutete auf das gemischte Anhydrid von Fulminur- und Benzoësäure.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 . CO . C_3H_9N_3O_3$
N	18.93	18.00 pCt.

Dagegen hatten sich die oben erwähnten Verbindungen nicht gebildet.

Groningen, den 1. October 1890.

486. A. Fock und K. Klüss: Unterschwefelsaures Baryum-Chlorbaryum.

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

Unter den eigentlichen wohl charakterisirten Doppelsalzen giebt es verhältnissmässig nur wenige, welche zwei verschiedene Säureradicale einschliessen. Gelegentlich unserer Untersuchungen über die Verbindungen der Unterschwefelsäure erhielten wir nun ein weiteres derartiges Salz, das sich überdies durch hohes Krystallisationsvermögen auszeichnet und desshalb vielleicht von besonderem Interesse ist.

Vermischt man äquivalente Mengen von unterschwefelsaurem Baryum $BaS_2O_6 + 2H_2O$ und Chlorbaryum $BaCl_2 + 2H_2O$, so scheidet sich beim Verdunsten der Lösung zunächst reines unterschwefelsaures Baryum wieder ab. Ist die abgeschiedene Menge nur gering, so kann auch eine zweite Krystallisation dieselbe einfache Verbindung enthalten. Bei weiterem Verdunsten erhält man aber ein Doppelsalz von der Formel BaS_2O_6, $BaCl_2 + 4H_2O$. Die Mutterlauge setzt schliesslich reines Baryumchlorid ab.

Die Analyse des Doppelsalzes ergab nachstehende Zahlen:

	Ber. für BaS_2O_6, $BaCl_2 + 4H_2O$		Gefunden
2Ba	274	47.49	46.89 pCt.
S_2O_6	160	27.73	27.42 »
2Cl	71	12.30	12.43 »
$4H_2O$	72	12.48	
	577	100.00.	

Die krystallographische Untersuchung lehrte folgendes:

Krystallsystem: asymmetrisch.

a : b : c = 0.6720 : 1 : 0.6398.

A = 107° 32′	α = 107° 12′
B = 98° 52′	β = 98° 11′
C = 93° 34′	γ = 90° 57½′.

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\}\infty\bar{P}\infty,\quad b = \{010\}\infty\breve{P}\infty,\quad c = \{001\}\,0P,$$
$$m = \{110\}\infty P',\quad n = \{1\bar{1}0\}\infty' P,\quad s = \{101\}\,'\bar{P}'\infty,$$
$$q = \{011\}\,'\breve{P}'\infty,\quad d = \{0\bar{1}1\}\,'\breve{P}'\infty,\quad f = \{0\bar{2}1\}\,2'P'\infty,$$
$$o = \{\bar{1}\bar{1}1\}P'.$$

Die farblosen glänzenden Krystalle sind kurz prismatisch nach der Verticalaxe und bis 7 mm lang und 3½ mm dick. Von den Flächen der Prismenzone herrschen die beiden Pinakoïde und das linke Hemiprisma n vor, während das rechte Hemiprisma meist nur untergeordnet auftritt oder auch wohl gänzlich fehlt. Als Endflächen sind nicht selten das Makrodoma s und das Brachydoma q allein vorhanden, in der Regel findet man aber auch die Basis c und das Brachydoma f gleichzeitig ausgebildet. Die Pyramide o und Brachydoma d erscheinen nur an einigen wenigen Individuen in ganz untergeordneter Ausdehnung. Sämmtliche Flächen gaben gute Bilder. Die Krystalle sind regelmässig nur an einem Ende ausgebildet.

		Beobachtet	Berechnet
a : b	= (100) : (010) =	86° 26′	—
a : c	= (100) : (001) =	81° 8′	—
b : c	= (010) : (001) =	72° 28′	—
a : m	= (100) : (110) =	33° 40′	—
a : s	= (100) : (101) =	42° 53′	—
a : n	= (100) : (1$\bar{1}$0) =	35° 57′	36° 0′
c : m	= (001) : (110) =	73° 5′	73° 8′
c : n	= (001) : (1$\bar{1}$0) =	87° 21′	87° 18′
b : s	= (010) : (101) =	75° 52′	75° 44′
b : q	= (010) : (011) =	45° 39′	45° 35′
a : q	= (100) : (011) =	81° 43′	81° 40′
m : s	= (110) : (101) =	43° 55′	43° 50′
n : s	= (1$\bar{1}$0) : (101) =	61° 33′	61° 40′

		Beobachtet	Berechnet
f : a	= $(0\bar{2}1):(100)$ =	86° 52′	86° 56′
f : b	= $(0\bar{2}1):(0\bar{1}0)$ =	44° 45′	44° 39′
d : b	= $(0\bar{1}1):(0\bar{1}0)$ =	70° 56′	70° 47′
d : a	= $(0\bar{1}1):(100)$ =	83° 27′	83° 28′
q : m	= $(011):(110)$ =	59° 46′	59° 42′
q : n	= $(011):(\bar{1}10)$ =	73° 7′	73° 10′
f : m	= $(0\bar{2}1):(\bar{1}\bar{1}0)$ =	69° 35′	69° 28′
f : n	= $(0\bar{2}1):(1\bar{1}0)$ =	62° 29′	62° 14′
d : m	= $(0\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}0)$ =	84° 50′	84° 43′
d : n	= $(0\bar{1}1):(1\bar{1}0)$ =	73° 20′	73° 20′
o : a	= $(\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}00)$ =	51° 52′	51° 37′
o : b	= $(\bar{1}\bar{1}1):(0\bar{1}0)$ =	72° 24′	72° 19′
o : m	= $(\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}\bar{1}0)$ =	49° 15′	49° 36′
o : n	= $(\bar{1}\bar{1}1):(\bar{1}10)$ =	69° 53′	69° 45′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

---

487. H. Ost: Die Bestimmung der Zuckerarten mit Kupferkaliumcarbonatlösung. II.[1])

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

Die Lösung von Kupferkaliumcarbonat, welche ich in einer ersten Mittheilung[2]) beschrieben habe, enthaltend 23.5 g $SO_4Cu + 5H_2O$, 250 g CO_3K_2 und 100 g CO_3KH im Liter, ist zur gewichts- und maassanalytischen Bestimmung sämmtlicher reducirenden Zuckerarten durchaus geeignet und hat vor der Fehling'schen Lösung so erhebliche Vorzüge, dass ich glaube, jeder, welcher die erstere einmal benutzt hat, werde die Fehling'sche Lösung zur Gewichtsanalyse

---

[1]) Die ausführliche Abhandlung erscheint in Fresenius' »Zeitschrift für analytische Chemie«.

[2]) Diese Berichte XXIII, 1035.

kaum mehr anwenden. Die Vorzüge der Kupferkaliumcarbonatlösung sind folgende:

1. sie ist unbegrenzt lange haltbar;

2. sie greift Rohrzucker viel weniger an als Fehling'sche Lösung;

3. sie erfordert zwar längeres Kochen, im Allgemeinen 10 Minuten, doch ist nach dieser Zeit die Fällung des Kupferoxyduls fast ganz beendet, während überschüssige Fehling'sche Lösung z. B. 50 ccm mit 100 mg Invertzucker nach 3 Minuten langem Kochen 192,5, nach 5 Minuten 198 mg Kupfer gaben. Vgl. auch Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie 1890, S. 182. Die Bestimmungen mit Fehling'scher Lösung fallen daher in den Händen verschiedener Chemiker nur dann übereinstimmend aus, wenn in Bezug auf Anwärmzeit, Zeitdauer und Heftigkeit des Siedens u. s. w. genau nach derselben Schablone gearbeitet wird. Die Bestimmungen mit Kupferkaliumcarbonat sind viel weniger unsicher und werden verschiedenen Chemikern besser übereinstimmen.

4. Aus der Kupferkaliumcarbonatlösung fällen die *Monosaccharide* $1^1/_2$—2 mal soviel Kupfer als aus Fehling'scher Lösung, was ebenfalls die Genauigkeit wesentlich erhöht.

5. Der Reductionswerth der Kupferkaliumcarbonatlösung gegenüber den einzelnen Zuckerarten zeigt erhebliche Unterschiede; z. B. fällen 50 mg Invertzucker 170.5 mg Kupfer, 50 mg Galactose nur 144.6 mg Kupfer, so dass mit ihr zuweilen die Bestimmung mehrerer Zuckerarten neben einander möglich ist.

Maassanalytisch giebt sie ohne Indicator eine sehr scharfe Endreaction durch Uebergang der blauen Färbung in vollkommene Farblosigkeit; doch ist für maassanalytische Bestimmungen, namentlich für alle Annäherungsbestimmungen, die Fehling'sche Lösung wegen der Zeitersparniss vorzuziehen.

Die Analyse der Zuckerarten mit der Fehling'schen Lösung wird noch dadurch umständlich, dass die bis jetzt aufgestellten Reductionstabellen für verschiedene Lösungen und verschiedene Arbeitsweisen gelten. Die Dextrosetabelle von Allihn und ebenso die neue Lävulosetabelle[1]) von Hönig gelten für eine Lösung mit 125 g Kaliumhydroxyd im Liter, welche verdünnt wird; die neue Invertzuckertabelle[2]) gilt für die unverdünnte Fehling-Soxhlet'sche Lösung mit 50 g Natriumhydroxyd im Liter für 3 Minuten Kochdauer; und wieder andere Vorschriften geben Steiger[3]) für Galactose und

[1]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie 1888, S. 1035.
[2]) Fischer, Jahresbericht d. techn. Chemie 1888, S. 908.
[3]) Fischer, Jahresbericht d. techn. Chemie 1889, 985.

Wein[1]) für Maltose. Die unten mitgetheilten Tabellen für Kupferkaliumcarbonatlösung gelten für ein und dieselbe Lösung und Arbeitsweise: Gewichtsanalytisch werden 50 ccm der Kupferlösung, enthaltend 298,7 mg Kupfer, mit 25 ccm Zuckerlösung plus Wasser zum Sieden erhitzt, 10 Minuten mässig gekocht, abgekühlt, durch ein Asbestfilter filtrirt und im Wasserstoffstrom reducirt. Maassanalytisch werden ebenso 50 ccm Kupferlösung mit der Zuckerlösung auf annähernd 75 ccm gebracht und die Zuckermenge so bemessen, dass nach 10 Minuten Kochdauer gerade Entfärbung eintritt. Näheres s. Zeitschr. für analyt. Chemie.

Reductionswerth der Dextrose. Chemisch reine Dextrose wurde theils aus Rohrzucker nach Tollens, theils durch Umkrystallisiren des käuflichen Dextroseanhydrids hergestellt. Die verschiedenen Präparate, der wasserfreie Zucker sowohl wie das bei 95—100° vorsichtig entwässerte Hydrat, gaben hinlänglich übereinstimmende Zahlen. Es wurden folgende mittlere Werthe für 10 Minuten Kochdauer gefunden:

Dextrose angewendet	Kupfer gefunden	Factor: $\frac{\text{Dextrose}}{\text{Kupfer}}$
15 mg	48.0 mg	3.20
25 »	82.2 »	3.29
50 »	165.5 »	3.31
60 »	196.5 »	3.28
75 »	241.5 »	3.22
90 »	275.5 »	3.06
102.5 » (gerade ausgefällt)	297.3 » (ber. 298.7)	2.90

Die letzte Spalte giebt den Factor: $\frac{\text{Dextrose}}{\text{Kupfer}}$, d. h. die durch 1 mg Dextrose gefällten Milligramme Kupfer, dessen Menge wechselt mit der Grösse des gelöst bleibenden Kupferüberschusses.

Da die für 50 mg Dextrose nach 6, 10 bezw. 20 Minuten Kochdauer gefundenen Kupfermengen im Mittel 164.6, 165.5 bezw. 166.9 mg betragen, so machen 1—2 Minuten kürzeres oder längeres Kochen Nichts aus, innerhalb einer durch mehrere Bestimmungen zu erzielenden Fehlergrenze von 0.5 pCt. Invertzucker reducirt nach den früher ermittelten Werthen in 10 Minuten 170.5 mg Kupfer. Maassanalytisch

[1]) Fischer, Jahresbericht d. techn. Chemie 1886, 614.

werden 50 ccm Kupferlösung durch 100 mg Invertzucker, dagegen durch 102.5 mg Dextrose entfärbt.

Lävulose. Chemisch reine krystallisirte Lävulose wurde nach Hönig, Schubert und Jesser und nach Wohl dargestellt, am einfachsten nach folgendem Verfahren: 100 g Inulin (1 pCt. Asche), in 250 g Wasser gelöst, werden mit 0.5 g Salzsäure ½ Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt, mit ½ g $NaHCO_3$ neutralisirt, vorsichtig zum dicken Syrup abgedampft, dieser mit absolutem Alkohol ausgezogen und die von ausgeschiedenen Syrupen nach 24 Stunden abgegossenen Lösungen mit einigen Lävulosekrystallen versetzt. Die Rohkrystalle werden einige Male aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

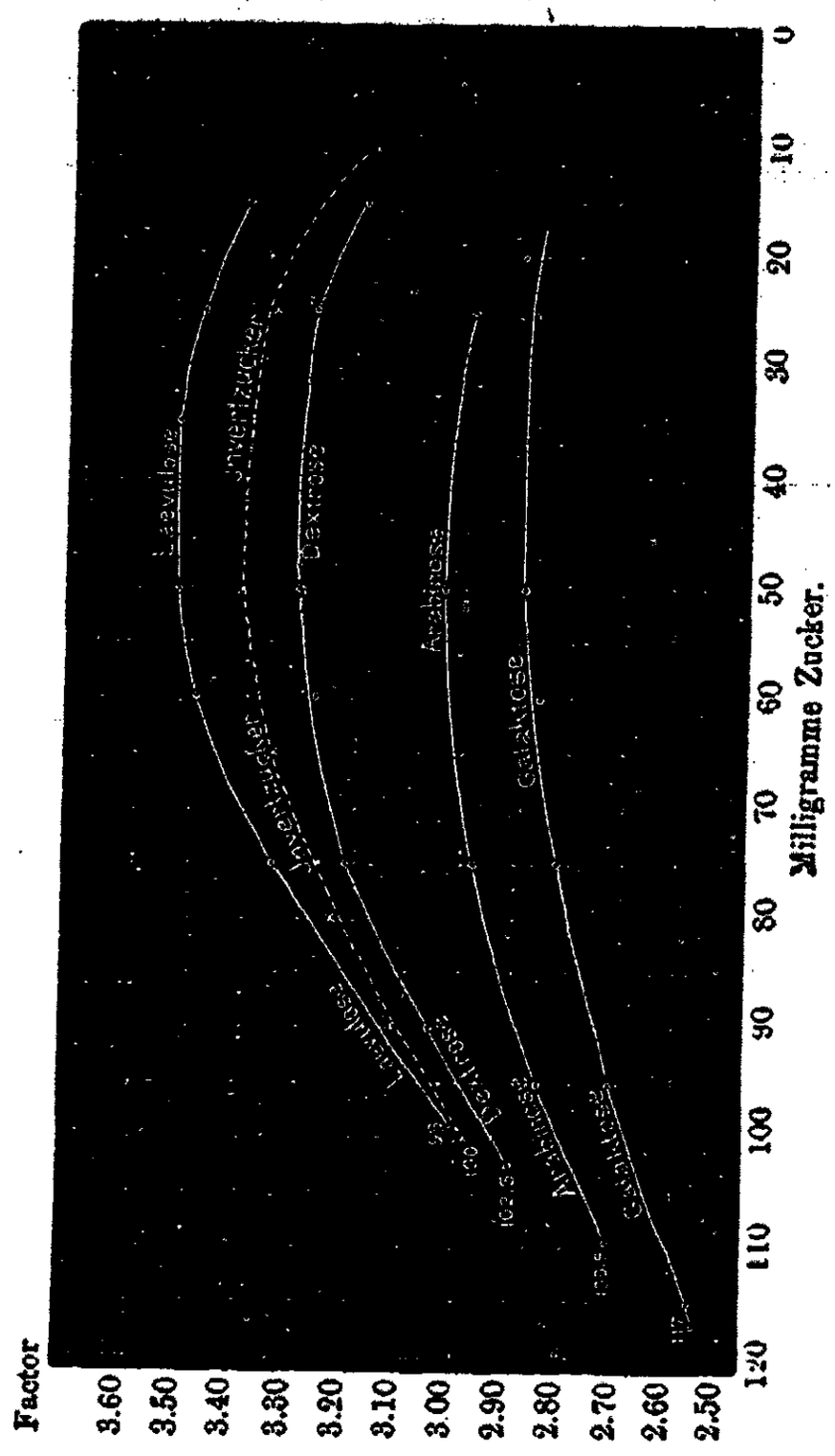
Die Reductionswerthe der Lävulose fallen nicht ganz so scharf aus wie bei den übrigen Monosacchariden; 50 mg Lävulose gaben nach 6, 10 bezw. 15 Minuten Kochzeit: 173.8, 176.5 bezw. 179.3 mg Kupfer. Es wurden ähnliche Versuchsreihen ausgeführt, wie bei Dextrose. Die Werthe liegen höher als die der Dextrose, während mit Fehling'scher Lösung Dextrose die höheren Werthe giebt. Maassanalytisch verbraucht man für 50 ccm Kupferkaliumcarbonatlösung 99 mg Lävulose.

Galactose wurde aus Milchzucker durch 6stündiges Kochen mit der vierfachen Menge zweiprocentiger Schwefelsäure dargestellt; die Spaltung ist eine viel glattere als mit fünfprocentiger Säure (Soxhlet) und ganz vollständig. Noch glatter verläuft die Hydrolyse des Milchzuckers in verdünnterer Lösung, z. B. durch 4stündiges Erhitzen mit der 10fachen Menge zweiprocentiger Schwefelsäure im siedenden Wasserbade. Die Galactose ist durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen. Die Reductionswerthe, wie oben ermittelt, fallen scharf aus, 50 mg Galactose reduciren bei 6, 10 bezw. 20 Minuten langem Kochen 143.5, 144.6 bezw. 145.2 mg Kupfer. Die Werthe sind erheblich niedere als die der Dextrose und Lävulose, so dass mit Hülfe der Kupferkaliumcarbonatlösung eine Beimengung von 10 pCt. Dextrose in der Galactose und umgekehrt noch nachgewiesen werden kann. Maassanalytisch entfärben 117 mg Galactose 50 ccm Kupferlösung.

Arabinose, $C_5H_{10}O_5$. Der Reductionswerth dieser Pentose liegt ungefähr in der Mitte zwischen dem der Dextrose und der Galactose; 50 mg reduciren 152 mg Kupfer; 50 ccm Kupferlösung werden durch 109.5 mg Arabinose entfärbt.

Die Reductionsfactoren: $\frac{\text{Kupfer}}{\text{Zucker}}$ (siehe letzte Spalte der Tabelle S. 3005) *sind bei ein und derselben Zuckerart abhängig von dem vorhandenen Kupferüberschuss.* Man erhält ein anschauliches Bild von der Veränderlichkeit dieser Factoren, wenn man dieselben mit den angewendeten Zuckermengen in ein Coordinatensystem einträgt und die Curven, siehe Figur auf Seite 3007, zieht.

Innerhalb der Grenzen 25—55 mg Zucker verlaufen die Curven annähernd als horizontale Gerade, d. h. durch 1 mg Zucker wird nahezu dieselbe Menge Kupfer ausgefällt, unabhängig vom Kupferüberschuss. Die Endpunkte der Curve findet man auch durch Maassanalyse.



Die Curve des Invertzuckers liegt nahezu in der Mitte zwischen denen der Lävulose und Dextrose; dass dies nicht ganz genau der Fall ist, rührt daher, dass die Lävulose viel rascher reducirt als Dextrose und bei ersterer die Kochdauer von grösserem Einfluss ist; hätte man für Lävulose die nach 5 Minuten Kochzeit gefundenen Werthe eingesetzt, so würde ihre Curve zur Invertzuckercurve besser

stimmen. Es schien aber zweckmässiger, für alle Zuckerarten an der Kochdauer von 10 Minuten festzuhalten. Wenn man gleiche Mengen Lävulose und Dextrose mischt, so erhält man gewichts- und maassanalytisch genau dieselben Reductionswerthe, wie mit der nach Soxhlet dargestellten Invertzuckerlösung, so dass der von Hönig und Schubert polarimetrisch gelieferte Beweis, dass Invertzucker aus gleichen Molekülen Dextrose und Lävulose besteht, hierdurch bestätigt wird.

Mit Hülfe der Reductionscurven sind folgende Tabellen zusammengestellt; mit ihnen kann man aus dem erhaltenen Kupfer leicht die entsprechenden Mengen Zucker berechnen:

Kupfer mg	Invertzucker mg	Dextrose mg	Lävulose mg	Galactose mg	Arabinose mg	Kupfer mg
50	15.2	15.6	14.7	17.4	17.0	50
55	16.6	17.0	16.1	19.1	18.6	55
60	18.0	18.5	17.5	20.8	20.3	60
65	19.4	19.9	18.9	22.5	21.9	65
70	20.8	21.4	20.3	24.2	23.5	70
75	22.3	22.9	21.7	25.9	25.1	75
80	23.7	24.4	23.0	27.6	26.7	80
85	25.2	25.8	24.3	29.3	28.3	85
90	26.6	27.3	25.7	31.1	29.9	90
95	28.1	28.8	27.1	32.8	31.5	95
100	29.5	30.3	28.5	34.5	33.1	100
105	31.0	31.8	29.8	36.2	34.7	105
110	32.4	33.3	31.2	38.0	36.3	110
115	33.9	34.8	32.6	39.7	37.9	115
120	35.3	36.3	34.0	41.4	39.5	120
125	36.8	37.8	35.4	43.1	41.1	125
130	38.2	39.3	36.8	44.8	42.8	130
135	39.7	40.8	38.2	46.5	44.4	135
140	41.1	42.3	39.6	48.3	46.0	140
145	42.6	43.8	41.0	50.0	47.6	145
150	44.0	45.3	42.5	51.8	49.3	150
155	45.5	46.8	43.9	53.6	50.9	155
160	47.0	48.3	45.3	55.4	52.6	160
165	48.5	49.8	46.7	57.2	54.3	165
170	50.0	51.4	48.1	59.0	55.9	170
175	51.5	52.9	49.5	60.8	57.5	175

Kupfer mg	Invert-zucker mg	Dextrose mg	Lävulose mg	Galactose mg	Arabinose mg	Kupfer mg
180	53.0	54.5	51.0	62.7	59.2	180
185	54.5	56.0	52.5	64.5	60.9	185
190	56.0	57.6	54.0	66.4	62.7	190
195	57.5	59.2	55.5	68.3	64.4	195
200	59.1	60.8	57.0	70.3	66.2	200
205	60.7	62.4	58.6	72.3	68.0	205
210	62.4	64.1	60.2	74.3	69.8	210
215	64.1	65.8	61.8	76.3	71.6	215
220	65.8	67.5	63.5	78.3	73.5	220
225	67.5	69.2	65.2	80.3	75.4	225
230	69.3	70.9	66.9	82.4	77.3	230
235	71.1	72.7	68.7	84.5	79.3	235
240	72.9	74.5	70.6	86.6	81.3	240
245	74.8	76.4	72.5	88.9	83.4	245
250	76.7	78.4	74.4	91.2	85.5	250
255	78.6	80.5	76.5	93.5	87.6	255
260	80.5	82.8	78.8	95.9	89.8	260
265	82.5	85.1	81.1	98.3	92.2	265
270	84.7	87.5	83.5	100.7	94.6	270
275	87.1	89.9	85.9	103.3	97.1	275
280	89.7	92.4	88.6	106.1	99.6	280
285	92.3	94.9	91.3	109.0	102.3	285
290	95.1	97.6	94.2	112.0	105.1	290
295	98.0	100.4	97.2	115,1	107.9	295
298.7	100.0	102.5	99.0	117.0	109.5	298.7

Milchzucker. Viel weniger scharfe Zahlen als die Monosaccharide giebt der Milchzucker mit Kupferkaliumcarbonatlösung; 125 mg z. B. gaben nach 10, 15, 20 bezw. 30 Minuten langem Kochen 196.5, 203.7, 212.7 bezw. 219 mg Kupfer. Brauchbar für die Analyse sind die Ergebnisse, welche man mit 125—198 mg Milchzucker bei 10 Minuten Kochdauer erhält.

Es wurde gefunden:

Milchzucker (hydrat) angewendet	Kupfer gefunden	Factor: $\frac{\text{Kupfer}}{\text{Milchzucker (hydrat)}}$
125 mg	196.5	1.57
150 »	231.2	1.54
175 »	266.3	1.52
198 »	298.7	1.51

Maassanalytisch reduciren 198 mg Milchzucker die Kupferlösung (bei 20 Minuten Kochdauer bereits 190 mg); hier ist die Lösung gelblich, so dass ein Indicator zu Hülfe genommen werden muss. Die Reductionsfähigkeit des Milchzuckers ist also viel geringer als die der Monosaccharide. Hier bietet die Kupferkaliumcarbonatlösung vielleicht keinen Vortheil gegenüber der Fehling'schen Lösung, mit welcher Soxhlet bei 6 Minuten Kochdauer die Reductionsfactoren 1.38—1.31 gefunden hat.

Wie mit der Kupferkaliumcarbonatlösung mehrere Zuckerarten neben einander bestimmt werden können, mag die Hydrolyse des Milchzuckers und der Raffinose zeigen. Chemisch reiner Milchzucker (hydrat) gab den höchsten Reductionswerth, wenn je 1 g mit der 80—90fachen Menge 0.6 procentiger Salzsäure 5—8 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt wurde. 50 mg des neutralisirten Monosaccharidgemisches reducirten 152—153 mg Kupfer. Für 25 mg Dextrose + 25 mg Galactose berechnet bezw. findet man 155 bezw. 154.1 mg. Durch die Säure werden die Monosaccharide bereits theilweise zersetzt; 50 mg Dextrose, unter gleichen Bedingungen mit 0.6 procentiger Salzsäure erhitzt, reducirten 163.2 mg Kupfer (statt 165.5); 50 mg Galactose ebenso 139 (statt 144.6); 50 mg ($^1/_2$ Dextrose + $^1/_2$ Galactose) 149.7 mg. Die Versuche widersprechen der Annahme nicht, dass Milchzucker aus gleichen Molekülen Dextrose und Galactose zusammengesetzt ist.

Raffinose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, aus Hildesheimer Raffineriemelasse und aus Baumwollsamenpresskuchen dargestellt, wirkt auf Kupferkaliumcarbonatlösung nicht ein; hydrolysirt giebt sie den höchsten Reductionswerth, wenn je 1.1 g des Hydrats (= 1.0 g Monosaccharide) mit der 80—90 fachen Menge 0.3 procentiger Salzsäure 5 Stunden auf 100° erhitzt werden; 50 mg reducirten etwa 150 mg Kupfer. 50 mg eines Gemisches von $^1/_3$ Dextrose, $^1/_3$ Galactose, $^1/_3$ Lävulose, rein, reducirten 162.2 mg; mit derselben Salzsäure erhitzt dagegen nur 152.5 mg Kupfer. Die erhebliche Reductionsverminderung fällt wesentlich auf die Lävulose, deren Reductionswerth von

176.5 durch Erhitzen mit Salzsäure unter obigen Bedingungen auf 155—150 herabging. Auf die leichte Zersetzlichkeit der Lävulose durch Säuren hat Wohl zuerst, für concentrirte Lösungen, aufmerksam gemacht [1]).

Die Bedingungen aufzufinden, unter denen Dextrose durch Säuren in sehr verdünnter Lösung nicht merklich angegriffen wird, insonderheit zum Zweck der Stärkemehlbestimmungen, behalte ich mir vor.

Hannover, Technisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

---

488. Amé Pictet: Ueber die Einwirkung der Säurechloride auf die Säurederivate der Amine.

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

Im letzten Hefte dieser Berichte (S. 2587) theilen C. Paal und G. Otten Versuche mit, welche den Zweck hatten, durch Einwirkung von Säurechloriden auf Natriumform- und Natriumacetanilid zu zweifach durch Säurereste substituirten Anilinen zu gelangen. Die Reaction nahm aber einen unerwarteten Verlauf, und es entstand aus Butyrylchlorid und Natracetanilid nicht das gesuchte Butyrylacetanilid, sondern Butyranilid, aus Benzoylchlorid und Natracetanilid nicht Acetbenzanilid, sondern Benzanilid. Um dieses Resultat zu erklären, nehmen die Verfasser an, dass intermediär in der That das Disubstitutionsproduct entsteht, dass dasselbe aber bei der zur Isolirung nothwendigen Behandlung mit Wasser einen Säurerest abspaltet und zwar so, dass jedesmal der Atomcomplex mit kleinerer Kohlenstoffzahl austritt.

Diese Mittheilung veranlasst mich, über einige analoge Versuche zu berichten, die ich auch in der Absicht unternommen hatte, zweifach acidylirte Aniline darzustellen, und bei welchen ich ebenfalls einen eigenthümlichen Verlauf der Reaction beobachtet habe. Die ersten dieser Versuche habe ich bereits vor 3 Jahren in Gemeinschaft mit P. Crépieux ausgeführt und die Resultate damals auch theilweise publicirt [2]). Erst nach langer Unterbrechung habe ich jetzt diese Untersuchung wieder aufgenommen, und obgleich ich sie keineswegs als abgeschlossen betrachte, möchte ich ihre Hauptresultate im Folgenden kurz mittheilen.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2084.

[2]) Archives des Sciences phys. et nat. XIX (1888), 563.

Zuerst will ich nicht unerwähnt lassen, dass der erste Weg, den wir einschlugen, um unser Ziel zu erreichen, derselbe war, welcher Paal und Otten zu ihrer interessanten Beobachtung geführt hat. Um das Acetbenzanilid zu erhalten, liessen wir wie die genannten Forscher Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung des Acetanilids einwirken, bekamen aber ebenfalls nur Benzanilid. In gleicher Weise erhielten wir aus Natriumformanilid und Acetylchlorid nicht das erwartete Acetformanilid, sondern Acetanilid.

Nach diesem Misserfolge suchten wir nach einer anderen Methode zur Gewinnung von gemischten Dianiliden, und glaubten wir eine solche in der Einwirkung der Säurechloride auf die Anilide selbst gefunden zu haben. Nach einer Angabe von Gerhardt und Chiozza[1]) soll nämlich das Dibenzanilid durch Erhitzen von Benzanilid mit Benzoylchlorid auf 160—180° unter Austritt von Salzsäure entstehen. Es war also zu erwarten, dass Acetanilid und Benzoylchlorid in analoger Weise nach folgender Gleichung das Acetbenzanilid liefern würden:

$$C_6H_5-NH-CO-CH_3 + C_6H_5-COCl$$
$$= C_6H_5-N<\begin{matrix}CO-CH_3\\CO-C_6H_5\end{matrix} + HCl.$$

Beide Körper wurden in molecularem Verhältnisse in einen Destillirkolben, welcher mit einem Kühler verbunden war, eingetragen und im Paraffinbad langsam erhitzt. Zuerst löste sich das Acetanilid rasch in Benzoylchlorid; dann, als die Temperatur des Bades 140° erreicht hatte, fing eine heftige Reaction an. Die Masse gerieth ins Sieden, und es condensirte sich im Kühler eine farblose Flüssigkeit, welche als Acetylchlorid erkannt wurde. Eine Entwickelung von Chlorwasserstoff fand aber nicht statt. Das Paraffinbad wurde so lange auf 150—160° gehalten, bis die Bildung von Acetylchlorid aufgehört hatte; dann wurde der Kolben mit blosser Flamme höher erhitzt. Dabei stieg das Thermometer rasch bis über 350°, ohne dass ein Tropfen bei den Siedepunkten des Benzoylchlorids oder des Acetanilids überging. Erst bei viel höherer Temperatur destillirte der ganze Kolbeninhalt in Form eines erstarrenden Oeles. Das so erhaltene Product schmolz nach einmaliger Krystallisation aus Benzol bei 160° und erwies sich als reines Benzanilid.

Als einzige Producte der Reaction zwischen Acetanilid und Benzoylchlorid hatten sich also Benzanilid und Acetylchlorid gebildet.

Ein zweiter, quantitativ ausgeführter Versuch ergab folgende Resultate: 45 g Acetanilid und 47 g Benzoylchlorid lieferten 23 g Acetylchlorid (berechnet 26 g) und 65 g Benzanilid (berechnet 66 g).

---

[1]) Jahresbericht für Chemie 1856, 501.

Die Reaction hatte sich also quantitativ nach folgender Gleichung vollzogen:

$$C_6H_5-NH-CO-CH_3 + C_6H_5-COCl = C_6H_5-NH-CO-C_6H_5 + CH_3-COCl.$$

Ich will gleich bemerken, dass die Umsetzung in derselben Weise erfolgt, wenn man die beiden Körper in einem indifferenten Lösungsmittel zur Wirkung treten lässt. Aequivalente Mengen von Acetanilid und Benzoylchlorid wurden in trockenem Toluol gelöst, das Ganze zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und dann destillirt; es ging zuerst Acetylchlorid über, und nach Entfernung des grössten Theils des Toluols krystallisirte reines Benzanilid aus, ohne Beimengung von Acetanilid. Hier hatte also die Umsetzung schon bei der Siedetemperatur des Toluols vollkommen stattgefunden.

Um zu sehen, ob diese eigenthümliche Reaction auch bei anderen Aminen und anderen Säurechloriden sich vollziehen würde, habe ich verschiedene Repräsentanten beider Körperklassen in derselben Weise auf einander einwirken lassen und dabei Folgendes beobachtet.

Formanilid und Acetylchlorid reagiren bei relativ niedriger Temperatur. Stromweise entweicht ein Gas, welches aus einem Gemisch von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff besteht. Der Rückstand ist Acetanilid:

$$C_6H_5-NH-COH + CH_3-COCl = C_6H_5-NH-CO-CH_3 + CO + HCl.$$

Formanilid und Benzoylchlorid liefern in entsprechender Weise Benzanilid, Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff.

Acetanilid und Phtalylchlorid entwickeln beim Erhitzen Acetylchlorid und Chlorwasserstoff, und es bleibt im Reactionskolben eine feste Masse, welche, aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt (205°) und die sonstigen Eigenschaften des Phtalanils zeigt.

Methylacetanilid scheint mit Benzoylchlorid noch leichter zu reagiren als Acetanilid. Auch hier wurden die theoretischen Mengen von Acetylchlorid und Methylbenzanilid erhalten.

Acetyldiphenylamin (in Form prachtvoller Krystalle des orthorhombischen Systems, Schmp. 97°, erhalten), mit der berechneten Menge Benzoylchlorid erhitzt, setzt sich um in Acetylchlorid und Benzoyldiphenylamin (kleine gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 177°).

Auch bei Säurederivaten der nicht aromatischen Amine ist dieselbe Reaction zu beobachten. Diäthylacetamid (durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diäthylamin erhalten) habe ich mit Benzoylchlorid behandelt und dabei Acetylchlorid erhalten, neben einem

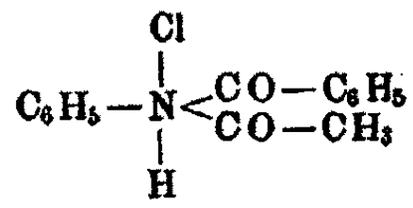
farblosen Oele, welches durch seinen Siedepunkt (280°) als Diäthylbenzamid erkannt wurde:

$$CH_3-CO-N(C_2H_5)_2 + C_6H_5-COCl = C_6H_5-CO-N(C_2H_5)_2 + CH_3-COCl.$$

Endlich habe ich auch das Acetylpiperidin auf sein Verhalten gegen Benzoylchlorid geprüft. Die Reaction fängt ebenfalls bei 140° an, scheint aber nicht in so glatter Weise zu verlaufen als bei den früher untersuchten Aminen. Aus 54 g Acetylpiperidin erhielt ich nämlich nur 28 g Acetylchlorid (anstatt der 33.5 g, welche die Theorie verlangt), und der Rückstand, welcher zwar hauptsächlich aus Benzoylpiperidin bestand (Schmp. 48°), enthielt daneben noch andere stark gefärbte und grün fluorescirende Beimengungen.

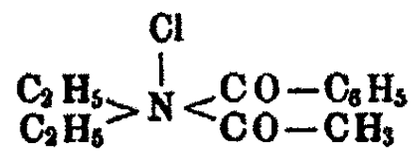
Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Säurederivate der primären und secundären Amine und zwar der nicht aromatischen wie der aromatischen, sich gegen organische Säurechloride in gleicher Weise verhalten. Behandelt man bei einer Temperatur von 140—150° das Säurederivat eines Amins mit dem Chlorid einer kohlenstoffreicheren Säure, so verdrängt das kohlenstoffreichere Radical immer das kohlenstoffärmere. So wird Formyl durch Acetyl, Acetyl durch Benzoyl und Phtaloyl ausgetrieben.

Die wahrscheinlichste Erklärung für diesen Vorgang scheint mir die zu sein, dass intermediär ein Additionsproduct der Elemente des Chlorids mit dem substituirten Amine sich bildet. So würde z. B. aus Acetanilid und Benzoylchlorid ein Körper folgender Constitution:



d. h. salzsaures Acetbenzanilid entstehen. Dass ein Körper dieser Natur sich, wenn auch vorübergehend, bilden kann, beweist die Existenz des salzsauren Acetanilids und des salzsauren Benzanilids.

Diäthylacetamid und Benzoylchlorid würden sich in gleicher Weise zu



vereinigen.

Solche Ammoniumverbindungen mit zwei Säureradicalen können aber offenbar nur höchst unbeständiger Natur sein und zerfallen unter Bildung eines Moleküls Säurechlorid. Dabei spaltet sich das Chlor-

atom nicht mit demselben Radical ab, mit dem es früher verbunden war, sondern mit dem kohlenstoffärmeren resp. flüchtigeren:

$$C_6H_5-\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{N}}<\begin{matrix}CO-C_6H_5\\CO-CH_3\end{matrix} = C_6H_5-NH-CO-C_6H_5 + CH_3-COCl.$$

Ich habe mich vergeblich bemüht, dieses hypothetische Zwischenproduct zu isoliren. Im geschlossenen Rohre verläuft die Reaction wie in offenem Gefäss; ebenso wenn man die beiden Substanzen in einem indifferenten Lösungsmittel auf einander wirken lässt u. s. w.

Auf nicht substituirte Amide scheinen die Säurechloride auf zwei verschiedene Weisen einzuwirken; bald reagiren sie in demselben Sinne wie auf die substituirten Amine. So erhielt ich durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Acetamid Phtalimid und Acetylchlorid. Bald aber wirken sie vorzugsweise Wasser entziehend. So bekam ich aus Acetamid und Benzoylchlorid Acetonitril und Benzoësäure, neben wenig Benzonitril und Acetylchlorid. Meine Versuche in dieser Richtung habe ich nicht weiter verfolgt. Dagegen habe ich noch die Einwirkung zweier unorganischer Säurechloride, des Phosphoroxychlorids und der Chlorsulfonsäure auf Acetanilid untersucht.

30 g Acetanilid und 11 g Phosphoroxychlorid wurden in einem Destillirkolben langsam erhitzt. Bei ungefähr 100° verflüssigte sich die Masse, und kurz darauf gerieth sie ins Sieden. Die übergegangene, farblose Flüssigkeit erwies sich auch hier als Acetylchlorid; ihr Gewicht betrug aber nur 8 g, während die Theorie 17.5 g verlangt. Es hatte also nur die Hälfte des Acetanilids seine Acetylgruppe in Form von Acetylchlorid verloren. Der Destillationsrückstand wurde beim Abkühlen fest und erwies sich als in kaltem Wasser vollständig löslich. Diese wässrige Lösung schied durch Zusatz eines Alkalis eine flockige Base aus, welche nach passender Reinigung und Krystallisation aus verdünntem Alkohol kleine Nadeln vom Schmp. 132° bildete. Die Eigenschaften dieses Körpers stimmten vollständig mit denen des Aethenyldiphenylamidins

$$\begin{matrix}C_6H_5 . NH\\C_6H_5 . N\end{matrix}\!\!>\!\!C . CH_3,$$

welches bekanntlich auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetanilid entsteht.

Die Reaction zwischen Acetanilid und Phosphoroxychlorid kann also durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$6C_6H_5.NH.CO.CH_3 + 3POCl_3 = 3CH_3COCl + (C_{14}H_{14}N_2)_3H_3PO_4.$$

Chlorsulfonsäure und Acetanilid reagiren schon in der Kälte. Es entweichen Ströme von Chlorwasserstoff, aber kein Acetyl-

chlorid, und es bleibt als Rückstand eine hellgelbe, glasige Masse. Dieser Körper ist nicht unzersetzt destillirbar und lässt sich auch nicht durch Krystallisation reinigen. In den indifferenten Lösungsmitteln wie Aether, Benzol u. s. w. ist er unlöslich; von Wasser, Alkohol, Alkalien, wird er zwar aufgenommen, erleidet aber dabei eine Zersetzung. Die bei dieser Zersetzung auftretenden Producte machen aber wahrscheinlich, dass ihm folgende Formel zukommt:

$$C_6H_5 . N<\begin{matrix}CO . CH_3\\SO_3H\end{matrix}.$$

Es würde also das Acetylderivat der neulich von Traube[1]) durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Anilin dargestellten Phenylsulfaminsäure sein.

Der Körper löst sich nämlich sehr leicht in Ammoniak. Die anfangs klare Lösung trübt sich aber von selbst nach einigen Minuten und erstarrt bald vollständig durch Ausscheidung von Krystallen von Acetanilid. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält Schwefelsäure aber keine Sulfanilsäure, ein Beweis dafür, dass die Substitution der Sulfogruppe am Stickstoff und nicht im Benzolkern stattgefunden hat.

Eine andere Zersetzung erleidet die Substanz, wenn sie in Alkohol gelöst wird. Langsam in der Kälte, rascher wenn man erwärmt, scheidet die Lösung Krystalle von Sulfanilsäure aus, indem Essigäther in reichlicher Menge in Alkohol gelöst bleibt. Wahrscheinlich wirkt Alkohol nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . N<\begin{matrix}CO . CH_3\\SO_3H\end{matrix} + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + C_6H_5 . NH . SO_3H$$

und dieser letztere Körper wandelt sich sofort in Sulfanilsäure um.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

489. Ferd. Tiemann: Ueber *o*-Oxybenzylamin (Salicylamin).

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLXXXXIX.]

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem Ferienhefte dieser Zeitschrift[2]) berichten H. Goldschmidt und H. W. Ernst über *o*-Oxybenzylamin (Salicylamin). Sie haben diesen Körper durch Reduction von *o*-Methoxybenzaldoxim, mit Natriumamalgam und Essigsäure in alkoholischer Lösung, und Entmethylirung des dadurch erhaltenen *o*-Methoxybenzylamins dargestellt, da sie zu erheblicheren Mengen desselben bei der directen Reduction des Oxybenzaldoxims (Salicylaldoxims) nicht gelangen konnten.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1653. [2]) Diese Berichte XXIII, 2740.

Während der letzten beiden Semester sind im hiesigen Laboratorium die Condensationsproducte aus Aldehyden, Ketonen und den Hydrazinbenzoësäuren Gegenstand der Untersuchung gewesen. Im Verlauf dieser Arbeiten hat Hr. Berthold Schwarz aus Salicylaldehyd und *m*-Hydrazinbenzoësäure die Salicyl-*m*-hydrazonbenzoësäure, $(HO)\overset{1}{C}_6H_4.(\overset{2}{C}H:N.NH\overset{1}{C}_6H_4.\overset{3}{C}O_2H)$, dargestellt. Es ist das eine aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirende Verbindung, welche bei 195° schmilzt, sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, schwieriger in Benzol und Chloroform löst und nur saure Eigenschaften zeigt:

I. 0.1902 g gaben 0.4567 g Kohlensäure und 0.0798 Wasser.

II. 0.1032 g gaben 10 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 762.1 mm Barometerstand.

Elementaranalyse:

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	65.63	65.49	—	pCt.
H	4.69	4.66	—	»
N	10.94	—	11.01	»

Die Salicyl-*m*-hydrazonbenzoësäure wird durch Zinkstaub und verdünnte Schwefelsäure in *o*-Oxybenzylamin, $(\overset{1}{H}O).C_6H_4.\overset{2}{C}H_2.NH_2$, und *m*-Amidobenzoësäure, $(\overset{1}{H_2}N).C_6H_4.(\overset{3}{C}O_2H)$ gespalten, welche Verbindungen sich leicht von einander trennen lassen.

Man übergiesst die Salicyl-*m*-hydrazonbenzoësäure mit 5 procentiger Schwefelsäure, fügt Zinkstaub hinzu und erhitzt, bis die erstere in Lösung gegangen ist. Die von überschüssigem Zinkstaub abfiltrirte saure Lösung wird mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt und behufs Entfernung harziger Nebenproducte mit Aether ausgeschüttelt.

Der mit Natriumcarbonat gelinde übersättigten, filtrirten Flüssigkeit entzieht Aether das gebildete *o*-Oxybenzylamin, während die *m*-Amidobenzoësäure in der wässerigen Lösung zurückbleibt und daraus nach dem Eindampfen durch vorsichtiges Versetzen mit Säuren abgeschieden werden kann. Das durch Auflösen in heissem Benzol und Fällen mit Ligroïn gereinigte *o*-Oxybenzylamin bildet hellgelbe, derbe Krystalle, welche bei 125° schmelzen und bereits weit unterhalb des Schmelzpunktes sublimiren. Das leichte Sublimiren ist äusserst charakteristisch, man erhält z. B. ein aus weissen, glänzenden Blättchen bestehendes Sublimat, wenn man eine concentrirte, ätherische Lösung des *o*-Oxybenzylamins bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt. Die letzten Antheile des verdampfenden Aethers be-

fördern in diesem Falle die Sublimation. Der sublimirte Körper schmilzt ebenfalls bei 125°.

Das *o*-Oxybenzylamin löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, aber nicht in Ligroïn. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tief violettblau gefärbt, wird aber beim Erwärmen dunkelroth. Das *o*-Oxybenzylamin bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze; das neutrale Oxalat scheidet sich in weissen, glänzenden Blättchen aus, wenn man zu einer ätherischen Lösung der Base allmählich eine alkoholische Lösung von Oxalsäure fügt. Andrerseits zeigt das *o*-Oxybenzylamin auch phenolartige Eigenschaften und wird z. B. leicht von Alkalilauge aufgenommen:

Elementaranalyse:

I. 0.1593 g gaben 0.3982 g Kohlensäure und 0.1081 g Wasser.

II. 0.1551 g gaben 16 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 763.1 mm Barometerstand.

	Berechnet für C_7H_9NO	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	68.29	68.17	—	pCt.
H	7.32	7.54	—	»
N	11.38	—	11.63	»

Das *o*-Oxybenzylamin lässt sich, wie Hr. Schwarz beobachtet hat, direct aus dem Salicylaldoxim am leichtesten gewinnen, wenn man diese Verbindung in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure reducirt. Von letzterer ist soviel hinzuzufügen, dass die Lösung stets schwach sauer reagirt.

Hr. Schwarz hat eine Anzahl von Derivaten des *o*-Oxybenzylamins dargestellt und wird über die von ihm ausgeführten Versuche später ausführlich berichten.

---

490. O. Loew: Katalytische Spaltung des salpetrigsauren Ammoniaks.

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie bekannt, nimmt die Fähigkeit des salpetrigsauren Ammoniaks, sich in wässriger Lösung beim Erwärmen in Stickstoff und Wasser zu spalten, bei zunehmender Verdünnung ab. Je verdünnter die Lösung, desto höhere Temperatur ist zur Zersetzung nöthig, und sehr verdünnte Lösungen lassen sich sogar auf dem Wasserbade bis zu einem gewissen Punkt ohne Zersetzung einengen.

Ich fand nun, dass während eine 4—5 procentige Lösung selbst beim Kochen nur sehr langsam zersetzt wird, dieses bei Gegenwart von Platinmohr schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt.

6 g Ammoniumsulfat wurden mit der äquivalenten Menge salpetrigsauren Natrons in 130 ccm Wasser gelöst und 20 g Platinmohr[1]) zugesetzt. Die Gasentwicklung begann ohne merkliche Wärmeentwicklung sofort und nach 24 Stunden waren 191 ccm Gas entwickelt. Nach 5 Tagen betrug das Gesammtvolumen = 768 ccm bei 15.5° und 728 mm Druck. —

Nur am Anfang enthält der entwickelte Stickstoff etwas Stickoxyd beigemengt; der später sich entwickelnde verhält sich in jeder Beziehung wie reiner Stickstoff.

Ich habe vor einiger Zeit[2]) dargethan, dass der Platinmohr den Stickstoff bei Gegenwart starker Basen zur Reaction mit Wasser veranlassen kann; hier haben wir bei Abwesenheit freier Basen den entgegengesetzten Process vor uns, der Stickstoff wird frei unter Bildung von Wasser, ebenfalls unter dem Einfluss des Platinmohrs. —

---

491. A. Michaelis und E. Godcheaux: Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf secundäre aromatische Amine.

(Mittheilung aus dem organ. Laborat. der Königl. techn. Hochschule zu Aachen.)

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

In einer früheren Mittheilung haben wir[3]) gezeigt, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf tertiäre aromatische Amine die Thioverbindungen derselben neben Sulfosäuren entstehen, woraus hervorgeht, dass sich das genannte Chlorid diesen Aminen gegenüber so verhält, als ob es in Schwefeldichlorid und Sulfurylchlorid zerfiele[4]). Wir haben jetzt die Einwirkung des Thionylchlorides auf secundäre Amine studirt, und es ist uns bei dem Monomethylanilin gelungen, unter bestimmten Bedingungen die Thionylverbindung zu erhalten, die sich leicht zu dem Thiomonomethylanilin reduciren liess.

---

[1]) Der hier verwendete Mohr war nach der von mir beschriebenen Methode dargestellt. Käufliche Producte haben in der Regel eine weit geringere Wirksamkeit. Siehe diese Berichte XXIII, 289.

[2]) Diese Berichte XXIII, 1443.

[3]) Diese Berichte XXIII, 553.

[4]) In unserer ersten Mittheilung haben wir vergessen anzugeben, dass das Thiodimethylanilin, sowie das Thiodiäthylanilin von Holzmann (Diese Berichte XX, 1636; XXI, 2056) durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Dimethylanilin, resp. Diäthylanilin erhalten sind. Diese Bildungsweise bestätigt unsere Ansicht von der Wirkungsweise des Thionylchlorides in willkommenster Weise.

Thionylchlorid und Monomethylanilin.

Bringt man diese beiden Substanzen in ätherischer Lösung zusammen, so scheidet sich zwar sogleich eine reichliche Menge von salzsaurem Monomethylanilin aus, es gelingt jedoch weder im Filtrat noch neben dem ausgeschiedenen salzsauren Salz irgend einen einigermaassen gut charakterisirten Körper zu isoliren. Es verhält sich also das Monomethylanilin ähnlich gegen das Thionylchlorid wie das Anilin, wobei Böttinger[1]) nur salzsaures Anilin zu isoliren vermochte. Ganz anders verhalten sich aber Thionylchlorid und Monomethylanilin zu einander bei Gegenwart von Chloraluminium. Es gelang uns so nach verschiedenen Versuchen und unter genauer Einhaltung der nachfolgend beschriebenen Bedingungen die Thionylbase zu erhalten.

Thionylmonomethylanilin, $SO<^{C_6H_4NHCH_3}_{C_6H_4NHCH_3}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man am besten in folgender Weise: 10 g (2 Mol.) reines Monomethylanilin werden in 250 ccm Aether gelöst und dann abwechselnd in kleinen Portionen 12—15 g pulverförmiges, sublimirtes Chloraluminium und mit Aether verdünntes Thionylchlorid (1 Mol. resp. 5.5 g) zugefügt. Nothwendig ist es, besonders gegen Ende der Operation, mit Eiswasser gut zu kühlen. Die Einwirkung ist trotz der Verdünnung eine sehr heftige; unter lebhaftem Kochen des Aethers scheidet sich ein grünes Oel ab, das zum Schluss mit dem übrigen Kolbeninhalt ein Ganzes bildet. Nach beendeter Reaction wird die ganze Masse vorsichtig und unter Umrühren in viel kaltes Wasser gegossen, wobei die gebildeten Substanzen sich fast klar in diesem lösen. Man trennt alsdann von der ätherischen Schicht, filtrirt von einer kleinen Menge abgeschiedenen Harzes und übersättigt mit Natronlauge. Der flockige, bei gut geleiteter Reaction fast farblose Niederschlag wird zuerst mit viel Wasser gewaschen und dann einige Male mit heissem Alkohol ausgezogen. Das alkoholische Filtrat liefert beim Verdunsten eine Krystallmasse in warzigen Aggregaten, die rein weiss aussehen, wenn die richtigen Bedingungen innegehalten werden, andernfalls bläulich bis dunkelblau gefärbt sind. Zur Reinigung löst man die trockene krystallinische Masse in wenig Chloroform, filtrirt und versetzt vorsichtig mit überschüssigem Ligroïn, so dass sich dies über die Chloroformlösung schichtet. Beim Stehen resp. bei der allmählichen Diffusion der beiden Flüssigkeiten scheidet sich dann die Verbindung in weissen sternförmigen Gebilden aus, die nach dem Abfiltriren zweckmässig mit Aether abgewaschen werden,

[1]) Diese Berichte XI, 140. In ganz anderer Weise verläuft die Einwirkung des Thionylchlorides auf Anilin in der Hitze, worüber der Eine von uns demnächst berichten wird.

um anhängende Thiobase zu entfernen. Man erhält so etwa 4 g reiner Substanz. Die Analyse ergab:

0.2366 g gaben 22.1 ccm Stickstoff bei 21° und 749 mm Druck.
0.1936 g gaben 18.5 ccm Stickstoff bei 15° und 745 mm Druck.
0.1998 g gaben 0.1783 g Baryumsulfat.
0.3341 g gaben 0.2959 g Baryumsulfat.
0.1999 g gaben 0.1145 g Wasser und 0.4746 g Kohlensäure.
0.2039 g gaben 0.1182 g Wasser und 0.4821 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	64.62	64.74	64.48	pCt.
H	6.16	6.36	6.39	»
N	10.77	10.47	10.92	»
S	12.30	12.30	12.17	»
O	6.15	—	—	»
	100.00			

Das Thionylmonomethylanilin bildet farblose, nadelförmige Krystalle, die sehr leicht einen bläulichen Ton annehmen, schmilzt bei 154° und ist sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Aether und in Ligroïn. Die Salze desselben sind in Wasser sehr leicht löslich und desswegen schwer krystallisirt zu erhalten. Beim Erhitzen erleidet die Base unter Wasseraustritt eine eigenthümliche Veränderung, über welche wir später berichten werden.

Nitroso-Thionylmonomethylanilin,

$$SO < \begin{matrix} C_6H_4NCH_3 . NO \\ C_6H_4NCH_3 . NO \end{matrix}.$$

Versetzt man die verdünnte, mit Eis gekühlte Lösung des Thionylmonomethylanilins in überflüssiger Salzsäure mit der berechneten Menge von Natriumnitrit, so fällt die Nitrosoverbindung sofort als grünes Krystallpulver nieder, das durch Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle rein und farblos erhalten wird.

0.1666 g gaben 26.0 ccm Stickstoff bei 21° und 748 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	17.60	17.48 pCt.

Das Nitroso-Thionylmethylanilin bildet farblose Krystallnadeln, die bei 171° schmelzen, und in kaltem Alkohol unlöslich, in heissem schwer löslich sind.

Reduction des Thionylmonomethylanilins.

Thiomonomethylanilin, $S < \begin{matrix} C_6H_4NHCH_3 \\ C_6H_4NHCH_3 \end{matrix}$.

Die Reduction der Thionylverbindung gelingt leicht und vollständig durch metallisches Natrium in alkoholischer Lösung. Es wurde zu diesem Zweck in die warme alkoholische Lösung metallisches

Natrium in kleinen Stücken im Ueberschuss eingetragen, nach erfolgter Lösung auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen. Das klare Filtrat gab nun mit Natronlauge einen schmierigen Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst wurde. Diese Lösung hinterliess das Thiomethylanilin beim Verdunsten als Oel, das nur langsam zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Viel schneller erhält man die Base krystallisirt, wenn man das Oel in wenig Aether löst, mit viel Ligroïn versetzt, bis zum Verschwinden der anfangs eintretenden Trübung erhitzt, filtrirt, und nun langsam verdunsten lässt. Die Verbindung scheidet sich dann in langen, gelben, durchsichtigen Nadeln aus, die sich zu Kreuzen und Sternen vereinigen.

0.1739 g Substanz gaben 0.4410 Kohlensäure und 0.1017 Wasser.
0.1420 g Substanz gaben 0.1393 Baryumsulfat.
0.2015 g Substanz gaben 19.7 ccm Stickstoff bei 748 mm und 16°.

	Berechnet	Gefunden
C	68.85	69.16 pCt.
H	6.56	6.50 »
S	13.11	13.48 »
N	11.48	11.22 »
	100.00	100.36 pCt.

Das Thiomonomethylanilin bildet, wie oben angegeben, gelbe Nadeln, die bei 60° schmelzen, und in Chloroform, Alkohol und auch (im Unterschied gegen die Thionylverbindung) in Aether leicht löslich sind. Die Salze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich, auch das Pikrat, so dass also Pikrinsäure mit Lösungen der Base keinen Niederschlag giebt, wie dies bei den Thioverbindungen der tertiären aromatischen Amine der Fall ist. Wir weisen noch darauf hin, dass durch Einwirkung von Schwefel auf Monomethylanilin die Thioverbindung dieser Base nicht entsteht, indem sich nach den Versuchen von Möhlau und Krohn[1]) so thiazolartige Verbindungen bilden.

Nitroso-Thiomonomethylanilin,

$$S < \begin{matrix} C_6H_4NCH_3 . NO \\ C_6H_4NCH_3 . NO \end{matrix}.$$

Das Thiomonomethylanilin liefert mit Natriumnitrit ebenso leicht wie die Thionylbase eine Nitrosoverbindung, die genau wie oben angegeben, erhalten wird.

0.1617 g Substanz gaben 26.2 ccm Stickstoff bei 20° und 746 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	18.54	18.20 pCt.

[1]) Diese Berichte XXI, 59.

Das Nitroso-Thiomonomethylanilin bildet gelbe glänzende Blättchen, die bei 133° schmelzen, und in kaltem Alkohol sehr schwer, in heissem leichter löslich sind. Die Verbindung giebt leicht die Liebermann'sche Reaction.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Rostock, im October 1890.

---

492. Th. Curtius: Ueber Stickstoffwasserstoffsäure (Azoimid) N_3H.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]

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

Die Stickstoffwasserstoffsäure, N_3H, welche ein überraschendes Analogon zu den Halogenwasserstoffsäuren bildet, entsteht unter geeigneter Bedingung durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamid unter Wasserabspaltung. Ihre Constitution wird durch die Formel $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} > NH$ ausgedrückt.

Wie aus Ammoniak und salpetriger Säure sich Stickstoff bildet, sollte aus Hydrazinmonochlorid und Nitriten Azoimid hervorgehen.

$$NH_4Cl + NO_2Na = N_2 + 2H_2O + NaCl$$

$$\begin{matrix} NH_2HCl \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + NO_2Na = \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} > NH + 2H_2O + NaCl.$$

Indessen scheint es schwierig zu sein unmittelbar aus Hydrazin und salpetriger Säure Azoimid herzustellen. Dagegen führte das Studium der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoylglycolsäureester und auf Hippursäureester, Reactionen, über welche, wie über die Einwirkung von Hydrazin auf Ketokörper, demnächst in ausführlichen Abhandlungen berichtet werden wird, zu der Auffindung dieser wohlcharakterisirten und leicht darstellbaren, interessanten Verbindung von Stickstoff mit Wasserstoff.

Hydrazinhydrat und Benzoylglycolsäureester.

Ein Molekül Benzoylglycolsäureester und zwei Moleküle Hydrazin bilden unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser nach der Gleichung:

$$C_6H_5CO.O.CH_2COOC_2H_5 + 2N_2H_4$$
$$= \underset{\text{Benzoylhydrazin}}{C_6H_5CO.NH.NH_2} + \underset{\text{Amidoglycocoll}}{NH_2.NH.CH_2.COOH} + H_2O$$

je 1 Molekül Benzoylhydrazin $C_6H_5CONHNH_2$ und Amidoglycocoll oder Hydrazinessigsäure NH_2NHCH_2COOH. Beide Substanzen beanspruchen Interesse. Es sind Monoderivate des Hydrazins, deren Constitution derjenigen des Phenylhydrazins entspricht. Beide liefern mit Aldehyden farblose, wohlcharakterisirte, schwerlösliche Condensationsproducte. Die Hydrazinessigsäure erinnert ausserdem lebhaft an ihre Muttersubstanz, das Glycocoll. Sie bildet grosse, leicht in Wasser lösliche, spröde Tafeln, welche neutral reagiren, deutlich süssen Geschmack besitzen und Kupferlösung tief violettblau, Eisenchloridlösung roth färben. Diese primären Hydrazine werden ferner in der Kälte durch Alkalien oder Säuren, oder durch Kochen mit Wasser nicht mehr in ihre Componenten gespalten.

Durch Einwirkung von Natriumnitrit und Essigsäure auf Benzoylhydrazin entsteht unter Aufnahme der Nitrosogruppe und gleichzeitiger spontaner Wasserabspaltung schon in der Kälte nach der Gleichung:

$$C_6H_5CONHNH_2 + NOOH = C_6H_5CO.N\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} + 2H_2O$$

Benzoylazoimid

Benzoylazoimid. Letzteres zerfällt durch Kochen mit Natronlauge in benzoësaures Natron und Stickstoffnatrium

$$C_6H_5CON\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} + 2NaOH = C_6H_5COONa + NaN\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}.$$

Aus Letzterem bildet sich durch Ansäuern Stickstoffwasserstoffsäure, N_3H.

Hydrazinessigsäure liefert unter denselben Umständen durch Einwirkung von salpetriger Säure die leicht lösliche Azimidoessigsäure

$$H_2N.NH.CH_2.COOH + NOOH = \begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\!\!>N.CH_2COOH + 2H_2O$$

Azimidoessigsäure.

Diese wurde noch nicht isolirt; dagegen wurde durch Einwirkung von Alkalien und Säuren auf ihre wässrige Lösung ebenfalls Stickstoffwasserstoffsäure dargestellt.

Dass die Constitution, sowohl des Benzoylhydrazins, wie der Hydrazinessigsäure den Formeln

$$C_6H_5CONHNH_2 \quad \text{und} \quad NH_2NHCH_2COOH$$

entspricht, geht ferner daraus hervor, dass die Körper durch Kochen mit Säuren oder Alkalien in Hydrazin und Benzoësäure, resp. Glycolsäure zerfallen.

$$C_6H_5CONHNH_2 + H_2O = C_6H_5COOH + N_2H_4$$

Benzoylhydrazin

$$NH_2NHCH_2COOH + H_2O = CH_2(OH)COOH + N_2H_4$$

Hydrazinessigsäure.

Benzoylhydrazin zerfällt beim Sieden nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5CONHNH_2 \\ C_6H_5CONHNH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5CONH \\ C_6H_5CONH \end{matrix} + N_2H_4$$

symm. Dibenzoylhydrazin

in gasförmiges Diamid und (sehr wahrscheinlich symm.) Dibenzoylhydrazin,

$$\begin{matrix} C_6H_5CONH \\ C_6H_5CONH \end{matrix}$$

Letzteres spaltet sich beim Kochen mit Säuren ziemlich schwierig in Hydrazin und Benzoësäure.

Hippursäureäther und Hydrazinhydrat.

Durch gegenseitige Wirkung gleicher Moleküle Hippursäureester und Hydrazinhydrat entsteht in berechneter Menge ein Körper, welcher allen seinen Eigenschaften nach als Hippurylhydrazin

$$C_6H_5CONHCH_2CO.NHNH_2$$

aufgefasst werden kann. Die Reaction vollzieht sich unter Abspaltung von Alkohol nach der Gleichung:

$$C_6H_5CONHCH_2CO_2C_2H_5 + N_2H_4$$
$$= C_6H_5CONHCH_2CO.NHNH_2 + C_2H_5OH.$$

Die Untersuchung über diese bisher noch nicht beobachtete Wirkung des Hydrazins auf einen Säureester ist noch nicht abgeschlossen und wird in einer späteren Abhandlung ausführlicher erörtert werden.

Hippurylhydrazin liefert analog dem Benzoylhydrazin beim Schütteln mit Benzaldehyd in wässriger Lösung das entsprechende Hippurylbenzalhydrazin

$$C_6H_5CONHCH_2CONHN:CHC_6H_5$$

vom Schmp. 182°. Mit Natriumnitrit und Essigsäure wie Benzoylhydrazin behandelt entsteht jedoch nicht spontan Hippurylazoimid

$$C_6H_5CONHCH_2CO.N\begin{matrix} \diagup N \\ \| \\ \diagdown N \end{matrix},$$

sondern ein Körper, welcher als Nitrosohippurylhydrazin aufgefasst werden kann

$$C_6H_5CONHCH_2CO.N<\begin{matrix} NO \\ NH_2 \end{matrix}.$$

Er zerfällt ebenfalls beim Kochen mit Säuren oder Alkalien leicht, und zwar in Hippursäure und Stickstoffwasserstoffsäure,

$$C_6H_5CONHCH_2CO.N\begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} = C_6H_5CONHCH_2COOH + HN\begin{matrix} \diagup N \\ \| \\ \diagdown N \end{matrix}.$$

Dieses Nitrosoamin, welches Liebermann's Reaction sehr schön zeigt, ergab bis jetzt bei der Analyse keine constante Zusammensetzung. Es ist geruchlos, nicht mit Wasserdämpfen unzersetzt flüssig, hat nur schwach explosive Eigenschaften und zeigt saure Reaction. Durch Kochen mit reinem Wasser liefert es unter Gasentwicklung eine sehr schwer lösliche, noch nicht näher untersuchte Substanz. Dabei wird keine Stickstoffwasserstoffsäure frei; sobald aber etwas Mineralsäure zugesetzt wird, entweicht Azoimid, N_3H.

Dieses Nitrosoamin ist das bequemste Ausgangsmaterial für die Darstellung der letzteren Substanz; man gewinnt es aus Hippursäureester nahezu in berechneter Menge. Ich habe aus demselben in der weiter unten angegebenen Weise beträchtliche Mengen von Azoimid gewonnen.

Organische Derivate des Azoimids sind schon seit langem bekannt. Das Diazobenzolimid z. B., von Griess entdeckt und von E. Fischer aus Nitrosophenylhydrazin dargestellt, ist der Phenylester der Stickstoffwasserstoffsäure. Seine Bildung aus Phenylhydrazin, wie alle seine Eigenschaften entsprechen vollkommen sowohl der Entstehungsweise und den Eigenschaften des Benzoylazoimids aus Benzoylhydrazin, wie des Azoimids, oder der Stickstoffwasserstoffsäure selbst:

$$C_6H_5N(NO)NH_2 = C_6H_5 . N\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} + H_2O$$

Nitrosophenylhydrazin. Diazobenzolimid.

$$HN(NO)NH_2 = HN\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} + H_2O$$

Nitrosohydrazin. Azoimid.

Azoimid ist ein Gas von höchst eigenthümlichem, furchtbar stechendem Geruch. Selbst in verdünntem Zustande erzeugt es Schwindel und Kopfschmerz unter gleichzeitigem Auftreten einer heftigen Entzündung der Nasenschleimhaut. Die wässerige Lösung ätzt schmerzhaft die Epidermis. Azoimid ist eine starke einbasische Säure, welche sich in allen ihren Eigenschaften unmittelbar mit der Chlorwasserstoffsäure vergleichen lässt, und daher »Stickstoffwasserstoffsäure« genannt werden kann. Das Gas wird von Wasser lebhaft absorbirt. Destillirt man die wässerige Flüssigkeit, so entweicht zunächst ein Theil in Gasform, dann destillirt zwischen 90 und 100° eine sehr concentrirte, wässerige Säure über. Die ersten Antheile der letzteren enthielten gegen 27 pCt. Stickstoffwasserstoff. Bei weiterem Destilliren tritt schliesslich ein Gleichgewichtszustand ein; es destillirt eine sehr verdünnte Stickstoffwasserstoffsäure bis zum letzten Tropfen über. Die wässerige Lösung besitzt, wenn die Säure nicht sehr verdünnt ist, den stechenden Geruch des Gases. Ein über die Flüssigkeit gehaltenes blaues Lackmuspapier wird intensiv hellroth

gefärbt. Ammoniakgas erzeugt dicke Nebel von Stickstoffammonium. Eine 7 procentige, wässerige Stickstoffwasserstoffsäure löst Eisen, Zink, Kupfer, Aluminium, Magnesium unter heftiger Wasserstoffentwicklung auf. Die concentrirte Säure scheint auch Gold und Silber anzugreifen, da sie sich in Berührung mit beiden Metallen roth färbt.

Durch Auflösen von Metall in der Säure, oder durch Neutralisiren derselben mit Basen, entstehen die Stickstoffmetalle, den Chlormetallen in jeder Beziehung vergleichbar. Silbernitrat und Quecksilberoxydulnitrat fällen auch in verdünnter, salpetersaurer Lösung Stickstoffwasserstoffsäure quantitativ als Stickstoffsilber, N_3Ag, resp. Stickstoffcalomel, $(N_3)_2Hg_2$; diese Reactionen werden zur Abscheidung und Reinigung der Stickstoffwasserstoffsäure benutzt.

Mit den Salzen aller weiter untersuchten Elemente werden keine Fällungen von Stickstoffmetallen erzielt. Da die Säure indessen schwachreducirende Eigenschaften besitzt, so scheiden sich beim Erwärmen der Salzlösungen oftmals neben dem betreffenden Metall schwerlösliche Oxydulverbindungen aus. Dieses tritt z. B. ein, wenn man die rothen Lösungen von Stickstoffeisen, Stickstoffkupfer oder Stickstoffgold einzuengen versucht.

Stickstoffsilber, welches genauer untersucht wurde, unterscheidet sich vom Chlorsilber im Aeussern nur durch seine Beständigkeit gegen den Einfluss des Lichtes.

Verdünnte Schwefelsäure zerlegt die Lösungen sämmtlicher Stickstoffmetalle unter Abscheidung der freien Säure. Concentrirte Schwefelsäure zerstört die in Freiheit gesetzte Substanz in der Wärme unter langsamer Gasentwicklung vollständig. Man kann Azoimid in Folge dessen auf diesem Wege nicht, wie Salzsäure, wasserfrei darstellen.

Von den Halogenwasserstoffsäuren unterscheidet sich die Stickstoffwasserstoffsäure nur durch ihre höchst explosiven Eigenschaften, welche ganz ausserordentliche Vorsicht in der Behandlung dieser Substanz erheischen, und ein Operiren mit dem wasserfreien Körper wahrscheinlich unmöglich machen werden. Nur einem glücklichen Zufalle ist es zu danken, dass der Schreiber dieser Zeilen vor Unheil bewahrt blieb. Etwa 2 ccm einer 27 procentigen, wässerigen Lösung von Azoimid explodirte beim Zuschmelzen des Capillarfadens des Glasrohres, in welchem das Präparat aufbewahrt werden sollte, unter furchtbarer Detonation und Auflösung des dickwandigen Glasgefässes in Staub. Die Detonation, welche wenige Milligramme Stickstoffsilber oder Stickstoffquecksilberoxydul durch Erhitzen oder Schlag erzeugen, ist eine beispiellose. Die Kürze des Schlages bei der Entzündung eines Stäubchens Stickstoffsilber lässt sich nur mit der Entladung einer Leidener Flasche vergleichen. Die Auflösung kleiner Partikelchen des Quecksilbersalzes in die Elemente, welche mit glänzend

blauem, wie die des Silbers mit grünem Lichte erfolgt, bietet im Dunkeln ein prächtiges Schauspiel dar.

Die Verbindungen der Stickstoffwasserstoffsäure mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden explodiren weniger energisch. Stickstoffbaryum, welches mit grünem Lichte lebhaft verpufft, konnte ohne Schwierigkeiten durch Verbrennen mit Kupferoxyd analysirt werden. Es besitzt die Zusammensetzung N_6Ba und krystallisirt wie das Silbersalz wasserfrei. Die Bestimmung des Silbergehaltes des Letzteren auf nassem Wege bewies mit Schärfe, dass in der zugehörigen Säure nur ein Wasserstoffatom vorhanden ist. Es wäre nämlich die Existenz einer einbasischen Säure von der Zusammensetzung N_3H_3 und der Constitution $NH_2 . N : NH$ denkbar. Abgesehen indessen davon, dass eine derartige Substanz in Folge der Anwesenheit einer Amidogruppe nicht wohl so ausgeprägt saure Eigenschaften besitzen könnte, und dass die Analyse des Silbersalzes ein Mehr von zwei Wasserstoffatomen verneint, ist die Entstehung eines also constituirten Körpers, welcher das »Propylen« der Stickstoffwasserstoffverbindungen repräsentiren würde, aus den beschriebenen organischen Ausgangsproducten vollständig unmöglich.

Experimentelles.

Benzoylhydrazin, $C_6H_5CONHNH_2$, krystallisirt beim Vermischen von 1 Molekül Benzoylglycolsäureester und 1 Molekül Hydrazinhydrat zuerst aus[1]). Grosse glänzende Blätter aus Alkohol. Schmp. 112°. Reducirt Fehling's Lösung in der Kälte. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol; sehr leicht in heissem. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Schwer löslich in heissem Aether. Reagirt neutral. Zerfällt durch Erwärmen mit Alkalien oder Säuren in die Componenten.

Berechnet auf $C_7H_8N_2O$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	61.7	61.6	61.6	pCt.
H	5.9	6.0	6.7	»
N	20.6	20.7	20.8	»

Benzoylbenzalhydrazin, $C_6H_5CONHN : CHC_6H_5$, entsteht durch Schütteln gleicher Moleküle Benzoylhydrazin und Benzaldehyd in berechneter Menge. Farblose lange Spiesse aus heissem Alkohol. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heissem Aether, Schmp. 203°.

---

[1]) Dieser Körper bildet sich auch durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoëester.

Berechnet auf $C_{14}H_{12}N_2O$		Gefunden
C	75.0	74.8 pCt.
H	5.3	5.7 »
N	12.5	12.9 »

Symm. Dibenzoylhydrazin, $C_6H_5CONHNHCOC_6H_5$, entsteht durch Kochen von Benzoylhydrazin, indem Diamid entweicht:

$$2\,C_6H_5CONHNH_2 = C_6H_5CONHNHCOC_6H_5 + N_2H_4.$$

Feine, seideartige Nadeln aus heissem Alkohol. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol. Schmp. 233°.

Zerfällt durch Kochen mit Säuren oder Alkalien in Benzoësäure und Hydrazin.

Berechnet auf $C_{14}H_{12}N_2O_2$		Gefunden
C	70.0	69.2 pCt.
H	5.0	5.6 »
N	11.7	11.9 »

Benzoylazimid (Stickstoffbenzoyl), $C_6H_5CO.N\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$.

Benzoylhydrazin wird in wässeriger Lösung mit 1 Molekül Natriumnitrit versetzt und die abgekühlte Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert. Die Substanz scheidet sich zunächst ölig aus, wird aber durch Schütteln mit Eiswasser sehr leicht fest. Farblose Prismen. Schmp. 29—30°. Riecht intensiv nach Chlorbenzoyl. Greift die Schleimhaut stark an. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Explodirt beim Erhitzen mit schwacher Detonation. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Reagirt neutral. Wird durch Kochen mit Säuren nicht zerlegt, durch Kochen mit Alkalien zerfällt es in Stickstoffalkali und Benzoësäuresalz. Verändert Fehling's Lösung nicht. Reducirt beim Kochen ammoniakalische Silberlösung.

Berechnet auf $C_7H_5N_3O$		Gefunden
C	57.1	57.3 pCt.
H	3.4	3.7 »
N	28.6	28.6 »

Hydrazinessigsäure (Amidoglycocoll), NH_2NHCH_2COOH, krystallisirt aus der Mutterlauge, wenn man Benzoylglycolsäureäther mit 2 Molekülen Hydrazinhydrat versetzt und das zunächst ausgeschiedene Benzoylhydrazin abfiltrirt. Wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Grosse, spröde, glasglänzende Tafeln. Schmp. 93°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt deutlich süss und kühlend. Reagirt vollkommen neutral. Löst sich in alkalischer Kupferlösung mit tief violetter Farbe, färbt neutrale Eisenchloridlösung roth. Reducirt Fehling's Lösung beim Erwärmen,

ammoniakalische Silberlösung in der Kälte unter Spiegelbildung. Zerfällt durch Erwärmen mit Alkalien oder Säuren in Glycolsäure und Hydrazin:

$$NH_2NHCH_2COOH + H_2O = N_2H_4 + CH_2(OH)COOH.$$

Das Hydrazin wurde als Benzalazin, $(C_6H_5CH)_2N_2$, Schmp. 93°, die Glycolsäure in Gestalt von wasserfreiem glycolsaurem Kupfer analysirt.

Berechnet auf $C_2H_6N_2O_2$		Gefunden I.	II.	
C	26.7	26.7	—	pCt.
H	6.7	6.6	—	»
N	31.1	31.0	31.0	»

Benzalhydrazinessigsäure, $C_6H_5CH:NNHCH_2OOOH$, entsteht durch Schütteln gleicher Moleküle Benzaldehyd und Amidoglycocoll in schwach alkalischer Lösung. Seidenglänzende Nadeln aus heissem Alkohol. Schmp. 156.5°. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in heissem Aether.

Berechnet auf $C_9H_{10}N_2O_2$		Gefunden	
C	60.7	60.8	pCt.
H	5.6	6.0	»
N	15.7	15.7	»

Hippurylhydrazin, $C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2$. Man löst Hippursäureäther in möglichst wenig siedendem Alkohol, giebt ein Molekül Hydrazinhydrat zu und lässt erkalten. Die Substanz wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 90 pCt. Farblose, zu glänzenden Büscheln vereinigte Nadeln, reducirt in der Kälte ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Schmp. 162.5°. Färbt Fehling's Lösung smaragdgrün. Durch schwaches Erwärmen oder längeres Stehenlassen erfolgt lebhafte Reduction. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Wasser, schwer löslich in heissem Aether. Zerfällt durch Erwärmen mit Säuren oder Alkalien unter Wasseraufnahme in die Componenten.

Berechnet auf $C_9H_{13}N_3O_2$		Gefunden	
C	56.3	56.0	pCt.
H	5.7	6.0	»
N	21.7	21.5	»

Hippurylbenzalhydrazin, $C_6H_5CONHCH_2CONHN:CHC_6H_5$ entsteht durch Schütteln gleicher Moleküle Hippurylhydrazin und Benzaldehyd in wässeriger Lösung. Glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmelzpunkt 182°.

Nitrosohippurylhydrazin, $C_6H_5CONHCH_2CO.N<^{NO}_{NH_2}$?

oder Nitrosohydrazinhippursäure, $C_6H_5C<^{NHCH_2COOH}_{N.NH(NO)}$?

Hippurylhydrazin wird in viel warmem Wasser unter Zugabe von etwas mehr als einem Molekül Natriumnitrit gelöst, auf 0° abgekühlt und mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt. Die Ausscheidung ist nach wenigen Augenblicken beendet. Die Substanz wird abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, an der Luft getrocknet und aus Aether oder Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute bis zu 90 pCt. Farblose, anisotrope Nadeln. Schmelzpunkt 98°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem Aether; giebt die Liebermann'sche Reaction. Hinterlässt auf der Zunge brennendes Gefühl. Reizt heftig zum Niesen. Verzischt auf dem Platinblech erhitzt. Zerfällt durch Kochen mit Säuren, noch leichter mit Alkalien, in Hippursäure und Azoimid; durch Kochen mit Wasser in ein indifferentes Gas und eine sehr schwer lösliche Substanz, welche noch nicht weiter untersucht wurde. Löst sich leicht in Alkalien oder Ammoniak. Die alkalische Lösung fluorescirt vorübergehend prachtvoll blau. Reagirt sauer. Die ammoniakalische Lösung giebt auf Zusatz von Silbernitrat ein weisses explosives Silbersalz.

Die Analysen ergaben bis jetzt keine scharfen Zahlen.

Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure.

Man geht am besten nicht von den Spaltungsproducten der Benzoylglycolsäure durch Hydrazin, dem Benzoylhydrazin oder der Hydrazinessigsäure, sondern von dem leicht darstellbaren Hippurylhydrazin, $C_6H_5CONHCH_2CONHNH_2$, zur Gewinnung der Stickstoffwasserstoffsäure aus. Man verwandelt das rohe Hippurylhydrazin in der oben angegebenen Weise in das Nitrosamin, saugt Letzteres ab, löst das gut ausgewaschene Product in sehr verdünnter Natronlauge und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Die alkalische Lösung bringt man in einen Kolben, welcher mit einem Tropftrichter versehen und mit einem absteigenden Kühler verbunden ist. Unter langsamem Zutröpfelnlassen von verdünnter Schwefelsäure zu der im Sieden gehaltenen Flüssigkeit destillirt das Azoimid mit den Wasserdämpfen über. Man lässt das Destillat unmittelbar in neutrale Silberlösung einfliessen. Die Operation wird unterbrochen, sobald in Letzterer keine Fällung von Stickstoffsilber mehr eintritt. Das Silbersalz wird abgesaugt, und mit Wasser gut ausgewaschen. Man kann es bei 60—70° ohne Gefahr trocknen. Das so erhaltene Rohproduct zeigte bereits genau den theoretisch erforderlichen Gehalt des Silbers.

Aus dem erkalteten Destillationsrückstand krystallisirt Hippursäure in langen Nadeln aus. Schmelzpunkt 187°.

Berechnet auf $C_6H_5CONHCH_2COOH$		Gefunden
N	7.8	8.1 pCt.

Falls man zu starke Natronlauge zur Zerlegung des Nitrosamins angewandt hat, erhält man neben Hippursäure auch mehr oder weniger Benzoësäure. Ferner enthielt der Destillationsrückstand etwas Ammoniak (nach dem Kochen mit Alkalilauge als Platinsalmiak bestimmt) und Spuren von Hydrazin (als Benzalazin aus der angesäuerten Lösung durch Benzaldehyd ausgeschüttelt).

Die Stickstoffwasserstoffsäure wird aus dem Silbersalz durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 8) abgeschieden. Dieselbe wurde nochmals in das Silbersalz übergeführt und letzteres, welches auch zur Analyse benutzt wurde, wiederum mit Schwefelsäure zerlegt. Das nunmehr erhaltene, wässerige Gesammtdestillat wurde fractionirt, wobei in dem ersten Antheil eine 27 procentige Säure gewonnen wurde, wie durch Titriren mit Barytwasser festgestellt werden konnte. Diese Säure durch weiteres Fractioniren noch mehr zu concentriren wurde infolge der Explosionsgefahr aufgegeben.

Die 27 procentige Flüssigkeit sinkt in Wasser getröpfelt in dicken Schlieren zu Boden; sie besitzt einen unerträglichen Geruch und erzeugt mit Ammoniakgas dichte Nebel.

Stickstoffbaryum, N_6Ba, glänzende, harte, anisotrope Krystalle, erhalten durch Neutralisiren von Stickstoffwasserstoffsäure mit Barythydrat. Krystallisirt wasserfrei. Leicht löslich in Wasser. Reagirt neutral. Verpufft ohne heftige Detonation mit grünem Licht.

	Berechnet auf N_6Ba		Gefunden I.	Gefunden II.	
N_6	84	38.0	37.6	37.6	pCt.
Ba	137	62.0	61.6	61.8	»
M	221	100.0	99.2	99.4	»

Stickstoffsilber, N_3Ag. Winzige, anisotrope Krystallprismen, welche gegen 250° schmelzen und mit grünem Lichte äusserst heftig explodiren. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in concentrirten Mineralsäuren. Wird durch siedendes Wasser nicht verändert, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Unempfindlich gegen Luft. Löst sich in wässerigem Ammoniak und wird durch Kochen dieser Lösung nicht reducirt.

	Berechnet auf N_3Ag	Gefunden I.	Gefunden II.	
Ag	71.8	71.8	71.9	pCt.

Stickstoffquecksilberoxydul, $(N_3)_2Hg_2$, weiss, krystallinisch, in Wasser unlöslich. Sehr explosiv. Färbt sich mit Ammoniak betupft, wie Calomel, intensiv schwarz.

Stickstoffkupferoxydul und Stickstoffeisenoxydul bilden unlösliche, rothe, krystallinische Niederschläge. Sehr explosiv.

Stickstoffnatrium bildet ebenso wie Stickstoffammonium ein leicht lösliches, gut krystallisirendes Salz. Beide sind jedoch nicht regulär, wie die entsprechenden Chlorverbindungen. Das Ammonsalz N_7H_4 dissociirt und verflüchtigt sich schon gegen 100°.

Ich bin damit beschäftigt, das Verhalten des oben beschriebenen aus Hippursäure gewonnenen Nitrosamins gegen reducirende Mittel zu untersuchen. Falls es gelingen sollte, entgegen den bisher an Nitrosoverbindungen gemachten Beobachtungen den Sauerstoff der Nitrosogruppe zu reduciren, wird man durch Kochen mit Säuren die erhaltene Amidohydrazinverbindung in Hippursäure und Triamid, $NH_2 . NH . NH_2$, das »Propan« der Stickstoffwasserstoffverbindungen, spalten können. Dieser Körper liesse sich von Neuem mit geeigneten Substanzen zu stickstoffreichen Körpern condensiren, die wiederum die Einführung von Nitrosogruppen gestatten würden, welche aufs Neue zu Amidogruppen reducirt werden könnten. Es ist nicht unmöglich, dass wir in diesem Sinne Reactionen uns zugänglich machen können, welche dazu führen, Stickstoffwasserstoffreste wie Alkoholradicale in beliebiger Anzahl aneinander zu reihen, eine Thatsache, deren Ausführung eine neue Chemie von Stickstoffverbindungen zu Tage fördern würde.

Es ist mir schliesslich eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. Kroeber für die ausgezeichnete Unterstützung, welche derselbe mir bei obigen Arbeiten hat angedeihen lassen, meinen besten Dank auszusprechen.

Kiel, den 16. August 1890.

493. Th. Curtius: Chemische Notizen.

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

I. Ueber die Einwirkung von Alkali auf die Säuresalze des Diazobenzols und Diazobenzoësäureesters.

Ich habe mich schon seit Jahren wiederholt bemüht, der Frage nach der Zusammensetzung des freien Diazobenzols experimentell näher zu treten und zu diesem Zwecke Basen der Alkalien und alkalischen Erden namentlich auf Diazobenzolsulfat einwirken zu lassen.

Man kann aus reinem schwefelsauren Diazobenzol[1]) unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln durch Alkali, namentlich durch Baryt-

[1]) Curtius: »Diazoverbindungen der Fettreihe«. Habilitationsschrift, München 1886.

hydrat die Säure abscheiden, ohne dass Stickstoff als solcher aus der Diazoverbindung entwickelt wird. Durch sofortiges Extrahiren mit Aether, von welchem der neue Körper leicht aufgenommen wird, erhält man neben wenig Diphenyl eine gelbe, bei Zimmertemperatur flüssige, sehr flüchtige schwache Base von starkem, an Rosenwasser erinnerndem Geruch, welche nach dem Destilliren mit Wasserdämpfen in einer Kältemischung zu einer strahlig krystallinischen, gelben Masse vom Schmelzpunkt —3° C. erstarrt. Dieser Körper enthält, wie Verbrennungen ergaben, nur mehr 2 Stickstoffatome mit 3 Benzolresten verbunden, obwohl er der mit Baryumhydrat neutralisirten Lösung von Diazobenzolsulfat ohne jeden Verlust an Stickstoff in Gasform entzogen wurde.

Das schwefelsaure Salz des *m*-Diazobenzoësäureäthylesters verhält sich ganz ebenso wie Diazobenzolsulfat. Durch genaues Neutralisiren der wässrigen Lösung mit Kali erhält man, ohne dass eine Spur Stickstoff entweicht, ohne wesentliche Nebenproducte zu gewinnen, einen flüssigen gelben, vollkommen beständigen, leicht extrahirbaren Ester, aus welchem durch Schwefelsäure das Sulfat des Diazobenzoësäureäthyläthers nicht wieder regenerirt werden kann. Auch dieser Körper ist nicht freier Diazobenzoësäureäther, sondern ein stickstoffärmerer Körper. Er entwickelt ebenso wenig wie die beschriebene Base aus Diazobenzolsulfat, Stickstoff beim Kochen mit Wasser, Säuren oder Alkalien.

Nach der Entdeckung des Hydrazins hat Hr. Dr. R. Jay auf meine Veranlassung in Erlangen die Untersuchung der beschriebenen Diazobenzolbase noch einmal wieder aufgenommen und diesen Körper namentlich gegen Reductionsmittel untersucht.

Es lag nahe, dass der für das Auge nicht wahrnehmbare Stickstoffverlust bei der Bildung dieses Körpers aus Diazobenzolsulfat — aus 3 Mol. Diazobenzol gehen 4 Stickstoffatome verloren — vielleicht seine Erklärung in der Bildung von Diamid finden könnte. Die ungemein empfindliche, unter keinen Verhältnissen versagende Reaction auf Hydrazin mittelst Benzaldehyd, mit deren Hülfe die Mutterlaugen untersucht wurden, ergab aber stets negative Resultate. Ebensowenig liess sich bei der Reduction des mit Wasserdampf gereinigten Körpers, welche unter den verschiedensten Bedingungen in saurer oder alkalischer Lösung ausgeführt wurde, Hydrazin nachweisen. Dagegen gelang es aus einer mit Aluminiumfeile und Alkali reducirten Menge durch Zusatz von Benzaldehyd eine in weissen Nädelchen krystallisirende Substanz zu erhalten, welche den Schmelzpunkt des Benzylidenphenylhydrazins, $C_6H_5CH{:}NNHC_6H_5$, 152.5°, besassen.

Man sollte erwarten, dass die Einwirkung gleicher Moleküle von trocknem salzsaurem Anilin auf Silbernitrit in einem indifferenten Medium eventuell zur Bildung des freien Diazobenzols führen könnte.

Versuche mit salzsaurem Anilin sowohl, wie mit salzsaurem *m*-Amidobenzoësäureester führten niemals zu diesem Ziele. Es entsteht Diazoamidobenzol und Diazoamidobenzoësäureester in berechneter Menge, gleichviel in welchen Verhältnissen man die Componenten auf einander einwirken lässt.

Ich lasse im Laboratorium bei den präparativen Arbeiten Diazoamidobenzol mit guter Ausbeute und in vorzüglicher Reinheit stets dadurch herstellen, dass reines Anilinsalz und Natriumnitrit in sehr verdünnter kalter wässriger Lösung einfach mit einander gemischt werden. Das mit kaltem Wasser ausgewaschene Rohproduct ist vollkommen rein und stets hellgelb gefärbt.

Ueber die Bildung von Nitriten und Diazoverbindungen bei der Einwirkung von Silbernitrat auf die trockenen Chlorhydrate fetter Amidokörper habe ich seinerzeit schon Mittheilung gemacht [1]).

Da es nicht gelang, Diazobenzol aus seinen Säuresalzen abzuscheiden, veranlasste ich Hrn. Dr. Jay, den umgekehrten Versuch mit den Metallsalzen dieses Körpers anzustellen. Zu diesem Zweck wurde Diazobenzolkalium, $C_6H_5N_2OK$ und Diazobenzolsilber, $C_6H_5N_2OAg$ nach der Vorschrift von Griess [2]) bereitet. Die Darstellung mittelst reinen Diazobenzolsulfats verlief genau in der Weise, wie Griess dieselbe angegeben hat. Das sogenannte Diazobenzolkalium zeigte alle angegebenen Eigenschaften. Es lassen sich aus demselben in der That kleine Mengen von Diazobenzolsulfat rückwärts darstellen. Aber das Salz besass niemals die Zusammensetzung $C_6H_5N_2OK$!

Bei der Darstellung wird die überschüssige Kalilauge, welche das Diazobenzolkali enthält, auf dem Wasserbade concentrirt. Es war wohl vorherzusagen, dass eine Diazobenzolverbindung kaum eine derartige gewaltsame Operation vertrüge; und in der That geht die Concentration unter beständigem Verlust an Stickstoff als Gas vor sich. Aus dem Kalisalz wurde das Silbersalz ganz in der angegebenen Weise bereitet und mit allen angegebenen Eigenschaften erhalten.

Durchschnittlich gefunden:

Kalium = 24.4 pCt.; ber. auf $C_6H_5N_2OK$ = 24.3 pCt. Kalium.
Silber = 46.6 » » » $C_6H_5N_2OAg$ = 47.1 » Silber.

Der Metallgehalt stimmt also mit dem der gesuchten Formel überein. Dagegen ergiebt die Analyse ganz unerwartete Zahlen, sowohl für Kohlenstoff und Wasserstoff, als namentlich für Stickstoff.

Das Diazobenzolkalium enthielt nur $^2/_3$ des postulirten Gehaltes an Stickstoff, nämlich 11.4 pCt., statt 17.5 pCt. Stickstoff im Durchschnitt. Ganz dementsprechend wurde der Stickstoff-

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 398 ff.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 137.

gehalt des Silbersalzes befunden. Die gefundenen Zahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff lassen sich leider in keiner Weise mit dem Stickstoff- und Metallgehalt der Verbindung zu einer interpretirbaren Formel in Einklang bringen.

Die Salze enthielten viel weniger Kohlenstoff, als erwartet wurde, nämlich 38—39 pCt. neben 4—4½ pCt. Wasserstoff. Von verschiedenartiget dargestellten Salzproben wurden mit kleinen Schwankungen, welche durch die Unmöglichkeit bedingt werden, das Kalisalz durch regelrechtes Umkrystallisiren zu reinigen, stets dieselben Resultate erzielt.

Es scheint mir in der That, als ob man bisher nur aus dem Metallgehalt der Diazobenzolsalze, welcher ja dem erwarteten in der That entspricht, auf die Zusammensetzung dieser Körper überhaupt geschlossen hätte.

Ich bin zwar ausser Stande, aus den Analysen irgendwelche Schlüsse auf die muthmaassliche Constitution dieser Metallverbindungen zu ziehen; soviel geht aber mit Sicherheit aus der Untersuchung hervor, dass im Diazobenzolkalium und Diazobenzolsilber, wenigstens in den Substanzen, welche man nach dem von Griess angegebenen Verfahren erhält, auf 6 Kohlenstoffatome nicht 2 Stickstoffatome, sondern nur eines enthalten ist.

Es würde gewiss allgemein interessiren, von Fachgenossen zu erfahren, ob die Metallverbindungen des Diazobenzols seit Griess schon einmal von Neuem analysirt worden sind, und ob man vielleicht zu anderen Resultaten gelangt ist, wie zu den oben beschriebenen. Eine erneute Untersuchung dieser Diazobenzolverbindungen erscheint mir sehr angezeigt und wünschenswerth.

II. Constitution der Diazofettsäuren.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt[1]), dass durch Einwirkung von Hydrazin auf Benzil und auf Isatin Hydrazobenzil und Hydrazoisatin entstehen, Körper, welche durch Einwirkung von Quecksilberoxyd in Azobenzil, $\begin{array}{c} C_6H_5CO \\ | \\ C_6H_5C{=}N_2 \end{array}$, und Azoisatin, $C_6H_4\langle\begin{array}{c} C{=}N_2 \\ \diagup\diagdown \\ N \end{array}\rangle C.OH$, übergehen.

Diese Azoverbindungen zeigen vollständig das Verhalten der Diazofettsäureäther. Es wird seinerzeit ausführlich darüber berichtet werden.

Es ist mir nun auch gelungen, eine Ketosäure in eine Diazosäure überzuführen, welche auch aus der entsprechenden Amidosäure gewonnen werden kann, und damit endgiltig den Beweis zu liefern, dass in den Diazofettsäuren die beiden Stickstoffatome mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2161.

Brenztraubensäure liefert mit Hydrazinhydrat versetzt, glatt α-hydrazopropionsaures Hydrazin, $CH_3C\left[\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}\right]COOH, N_2H_4$.

Farbloses Krystallpulver. Schmelzpunkt 116°.

	Ber. für $C_3H_{10}N_4O_2$	Gefunden
C	27.06	27.12 pCt.
H	6.77	7.01 »
N	42.10	41.88 »

Aus Brenztraubensäuremethyläther und Hydrazinhydrat wurde analog α-Hydrazopropionsäuremethyläther, $CH_3C\left[\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}\right]COOCH_3$ vom Schmelzpunkt 82° gewonnen.

	Ber. für $C_4H_8N_2O_2$	Gefunden
C	41.39	41.99 pCt.
H	6.89	7.30 »
N	24.10	24.17 »

Dieser Aether geht beim Schütteln mit Quecksilberoxyd in kalter Benzollösung in α-Diazopropionsäuremethyläther, $CH_3CN_2CO_2CH_3$ über.

Es gelang, dieselbe Diazoverbindung in kleinen Mengen aus salzsaurem α-Amidopropionsäuremethyläther mittelst Natriumnitrit herzustellen. Im Gegensatz zu Diazoessigäther ist dieser Diazoäther ausserordentlich unbeständig[1]). Durch fractionirte Destillation des Rohproductes unter vermindertem Druck gelang es aber α-Diazopropionsäureäther rein darzustellen. Siedetemperatur 53—55° bei 32 mm. Die auf beiden Wegen gewonnenen Diazoverbindungen erwiesen sich als identisch; sie gaben, mit Jod und wässrigem Ammoniak successive behandelt[2]), dasselbe α-Dijodpropionamid, $CH_3CJ_2CONH_2$.

Ueber diese Körper wird später ausführlich berichtet werden. Für die überaus schwierige Durchführung dieser Untersuchung bin ich Hrn. Dr. J. Lang zu grossem Dank verpflichtet.

III. Einwirkung von Natrium auf Säureamide.

Die kürzlich erschienenen Arbeiten von Krafft und von Hentschel über Dibenzamid und Diacetamid[3]) bestimmen mich, hier einiges über die Einwirkung von Natrium auf Benzamid, Di-

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 472.
[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 433.
[3]) Diese Berichte XXIII, 2389.

benzamid und Acetamid mitzutheilen, Untersuchungen, welche Hr. Dr. W. Bender vor zwei Jahren in Erlangen auf meine Veranlassung unternommen hat [1]).

Es sollte versucht werden aus Benzamid und Dibenzamidnatrium durch Einwirkung von Jod nach den Gleichungen:

$$\begin{matrix} C_6H_5CONHNa \\ C_6H_5CONHNa \end{matrix} + J_2 = \begin{matrix} C_6H_5CONH \\ | \\ C_6H_5CONH \end{matrix} + 2NaJ$$

symm. Dibenzoylhydrazin

und

$$\begin{matrix} (C_6H_5CO)_2:NNa \\ (C_6H_5CO)_2:NNa \end{matrix} + J_2 = \begin{matrix} (C_6H_5CO)_2:N \\ | \\ (C_6H_5CO)_2:N \end{matrix} + 2NaJ$$

Benzoylazin

Zum Dibenzoylhydrazin, $(C_6H_5CO)_2(NH)_2$, resp. zum Benzoylazin, $(C_6H_5CO)_4N_2$, zu gelangen. Durch Verseifen mussten diese Körper in Hydrazin und Benzoësäure zerfallen. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Einwirkung von metallischem Natrium auf die betreffenden Amide in einem indifferenten Lösungsmittel (Benzol oder Xylol) studirt.

Es ergab sich folgendes:

Benzamid und Dibenzamid gehen quantitativ in nahezu reines Benzamidnatrium resp. Dibenzamidnatrium über.

Benzamidnatrium, $C_6H_5CONHNa$ oder $C_6H_5.C(:NH)ONa$ [2])?

50 g bei 0° getrocknetes, reines Benzamid werden in einem Rundkolben, von 1 L. Inhalt mit 300 g trocknem Benzol versetzt, etwas weniger als die berechnete Menge (8.5 g statt 9.5 g) Natriumdraht zugegeben, und solange am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, bis das Metall völlig verschwunden ist.

Unter regelmässig andauernder Wasserstoffentwicklung scheidet sich Benzamidnatrium als überaus feine, schneeweisse Masse aus. Erst durch etwa 30 stündiges Kochen wird die Operation vollständig beendet, da die letzten Reste von Natrium, von dem ausgeschiedenen Salze umhüllt, nur sehr schwer in Reaction treten.

Man saugt die ausgeschiedene Masse gut ab, und bringt dieselbe sofort in einen Drechsel'schen Extractionsapparat auf ein geräumiges Faltenfilter, um die kleine Menge an überschüssigem Benzamid durch etwa 20 stündiges Auskochen mit Aether vollständig zu entfernen.

Schliesslich leitet man einen Strom reiner, trockener Luft durch den Extractionsapparat, klopft den Inhalt des Filters in eine grosse

---

[1]) Als Inauguraldissertation im Juli 1889 an der Hochschule zu Erlangen eingereicht.

[2]) Tafel und Enoch, diese Berichte XXIII, 103.

Reibschaale, zerdrückt die Masse schnell zu einem feinen Pulver und bewahrt dieselbe am besten im Exsicator über Kali und Schwefelsäure auf.

Das unter solchen Vorsichtsmaassregeln dargestellte Product ist sehr rein[1]).

Benzamidnatrium bildet ein äusserst fein vertheiltes, weisses Pulver, welches aus kleinen, anisotropen Kryställchen besteht. Nicht unzersetzt löslich in Alkohol. Unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Aeusserst empfindlich gegen Wasser, ohne hygroskopisch zu sein. Giebt an der Luft Spuren von Ammoniak ab. Benzamidnatrium liefert bei der trockenen Destillation wesentlich Benzol, Soda und Ammoniak. Daneben entsteht wenig Benzonitril.

15 g Salz gaben 7.5 g Flüssigkeit, aus welcher 4 g chem.-reines Benzol und 0.8 g Benzonitril isolirt wurden.

Dibenzamidnatrium, $\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>\!NNa$.

40 g Dibenzamid werden in 200 g trockenem Xylol mit 4.5 g (statt 4.1 g) Natrium versetzt und ca. 30 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Reaction verläuft wie beim Benzamid. Es entweicht kein Ammoniak. Man extrahirt das Product im Drechsel'schen Apparat mit Aether, wobei der Körper in Lösung geht, und reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus demselben Mittel. Das Salz ist natürlich wasserfrei[2]). Weisses, glänzendes Pulver, aus anisotropen Täfelchen bestehend. Löst sich in siedendem Aether ziemlich leicht. Viel beständiger als die entsprechende Verbindung des Benzamids. Schmilzt bei 150° zu einer klaren Flüssigkeit, erstarrt bei 230° wieder zu einer festen krystallinischen Masse, welche, auf 300° erhitzt, nicht wieder schmilzt und sich in Wasser leicht löst. Liefert bei der Destillation kaum Spuren von Benzol. Die frisch bereitete, wässerige Lösung giebt mit Salzlösungen vieler Schwermetalle Niederschläge.

Acetamid und Natrium.

Die Reaction, ebenso wie beim Benzamid ausgeführt, verläuft unter energischer Ammoniak- und Wasserstoffentwickelung.

Es scheidet sich zunächst ein gelbliches Oel aus, welches allmählich, während das Natrium verschwindet und die Ammoniakentwick-

---

[1]) Vergl. die Analysen in der Dissertation von W. Bender.

[2]) cfr. Barth und Senhofer, diese Berichte IX, 975; die Analyse findet sich in der Dissertation von Bender.

lung aufhört, in eine feste, blätterige, krystallinische Masse übergeht. Dieselbe enthält Stickstoff. Vielleicht entsteht nach der Gleichung:

$$4\,CH_3CONH_2 + Na_2 = 2\,(CH_3CO)_2NNa + 2NH_3 + H_2$$

Diacetamidnatrium. Die Substanz wurde nicht weiter untersucht.

Jodadditionsproducte des Benzamids und Dibenzamids.

Aus den beschriebenen Natriumsalzen des Benzamids und Dibenzamids liessen sich unter Abscheidung von Jodnatrium keine Hydrazinderivate erzeugen. Durch Einwirkung von Jod auf die in Aether suspendirten resp. gelösten Salze entstehen vielmehr prächtig krystallisirende Jodadditionsproducte, welche aber bei der Analyse keine constante Zusammensetzung ergaben.

Jod und Benzamid, $\begin{matrix} C_6H_5CONH_2 . J \\ | \\ C_6H_5CONH_2 . J \end{matrix}$ [1]? Lange, haarförmige, olivgrüne Prismen mit goldiger Oberflächenfarbe. Pleochroitisch. Schmilzt zwischen 110 und 112° unzersetzt. An der Luft beständig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Eisessig; ziemlich löslich in siedendem Aether oder Chloroform. Wird durch Kochen mit Wasser oder Alkohol in Jod und Benzamid zerlegt. Zerfällt beim Destilliren allmählich vollständig in Jod und Benzamid. Die trockene Lösung in Chloroform zerfällt beim Schütteln mit metallischem Quecksilber in der Kälte sofort in Benzamid und Jodquecksilber; wesshalb die Auffassung des Körpers als Additionsproduct berechtigt ist. Benzamid selbst verbindet sich nicht mit Jod, wenn man die Körper lange in Chloroformlösung erhitzt.

Jod und Dibenzamid, $(C_6H_5CO)_2 . NHJ_2$? Prächtige, zolllange, dunkelgrüne, derbe Prismen, lebhaft pleochroitisch. Schmelzpunkt 118—120°. Leicht in siedendem Chloroform löslich, schwerer in Aether oder Benzol. Unlöslich in Wasser. Zerfällt, wie der vorige Körper, in Jod und Dibenzamid.

Benzamidnatrium und Säurechloride.

Die Unfähigkeit der Benzamidmetallsalze mit organischen Halogenverbindungen glatt Umsetzungsproducte zu liefern, hat durch die Untersuchung von Tafel und Enoch [2]) vor einiger Zeit eine Erklärung gefunden.

Benzoylchlorid (resp. Chloressigäther) wirkt sehr heftig schon in der Kälte auf in trockenem Aether suspendirtes Benzamidnatrium ein.

---

[1]) cfr. Bender, Dissertation.

[2]) loc. cit.

Es entsteht dabei aber keine Spur von Dibenzamid oder von Hippursäureester. Dagegen wurde durch Digeriren mit überschüssigem Chlorbenzoyl Dibenzamid in sehr wechselnder Menge neben viel Tri-benzamid gewonnen. Letzteres scheint bisher noch nicht dargestellt worden zu sein.

Tri-benzamid, $(C_6H_5CO)_3N$, ist vermöge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol aus der Reactionsmasse leicht rein abzuscheiden. Krystallisirt aus siedendem Alkohol in zarten, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 202° schmelzen. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol; etwas leichter löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Sublimirt unzersetzt. Zerfällt durch Kochen mit Natronlauge in benzoësaures Natron und Ammoniak,

	Berechnet auf $(C_6H_5CO)_3N$	Gefunden I.	II.	
C	76.6	76.2	—	pCt.
H	4.6	4.9	—	»
N	4.3	4.6	4.7	»

---

494. Th. Curtius und H. Schulz: Moleculargrösse des Glycins und des Glycinanhydrids.

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

Curtius und Goebel[1]) haben das Molekül des Glycinäthyläthers schon früher nach der Methode von Hofmann bestimmt und der Formel $CH_2NH_2CO_2.R$ entsprechend gefunden.

Wir haben vor einiger Zeit die Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser durch Glycin, seine Salze und Esterchlorhydrate und durch Glycinanhydrid nach der Methode von Raoult mit Hülfe eines Beckmann'schen Apparates festgestellt.

Glycocoll zeigte hierbei die einfache Moleculargrösse, entsprechend der Formel CH_2NH_2COOH. Das Anhydrid ergab das doppelte Molekül. Letzterer Körper scheint also wirklich in der Formel $CH_2<\begin{smallmatrix}NH-CO\\CO-NH\end{smallmatrix}>CH_2$ seinen Ausdruck zu finden. Die Verbindungen, welche Krystallwasser oder Salzsäure enthalten, zeigten eine diesem Gehalt entsprechende Dissociation. Eine Ausnahme macht nur das Glycinkupfer, welches, trotzdem es gewöhnlich mit 1 Mol. Wasser krystallisirt[2]), in wässriger Lösung nicht dissociirt erscheint.

---

[1]) Journ. für prakt. Chemie [2] 37, 150.

[2]) Annalen 60.

Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser durch:

Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt vor dem Versuch	Erniedrigung des Gefrierpunktes durch den Versuch	Differenz
1. Glycocoll: CH_2NH_2COOH. M = 75.				
1) 0.0402	0.27	2.77	2.70	0.07
2) 0.0708	0.4755	2.77	2.65	0.12
Gefunden: 1) M = **73.34**; 2) **75.278**.				
2. Salzsaures Glycocoll: CH_2NH_2COOH, HCl. M = **111.5**; $\frac{M}{2}$ = **55.7**.				
1) 0.2330	1.572	4.555	4.030	0.525
2) 0.6215	4.19	4.555	3.120	1.435
Gefunden: 1) M = **56.81**; 2) **55.48**.				
3. Glycocollkupfer: $(CH_2NH_2COO)_2Cu + H_2O$. M = **213.3**.				
1) 0.0373	0.2497	4.64	4.61	0.03
2) 0.0646	0.4325	4.64	4.60	0.04
3) 0.0843	0.5644	4.64	4.59	0.05
4) 0.1016	0.6802	4.64	4.58	0.06
Gefunden: 1) M = **188.08**; 2) **205.39**; 3) **214.32**; 4) **215.27**.				
4. Salzsaurer Glycocollmethyläther[1]: $CH_2NH_2COOCH_3, HCl$. M = **125.5**; $\frac{M}{2}$ = **62.7**.				
1) 0.0436	0.292	4.56	4.47	0.09
2) 0.0770	0.515	4.56	4.40	0.16
Gefunden: 1) M = **61.56**; 2) **61.18**.				
5. Salzsaurer Glycocolläthyläther[1]: $CH_2NH_2COOC_2H_5, HCl$. M = **139.5**; $\frac{M}{2}$ = **69.7**.				
1) 0.0324	0.218	4.56	4.50	0.06
2) 0.0917	0.6181	4.56	4.39	0.17
Gefunden: 1) M = **68.97**; 2) **68.97**.				
6. Glycocolläthylkupfer[1]: $(CH_2NHCOOC_2H_5)_2Cu + 2H_2O$. M = **303**; $\frac{M}{3}$ = **101**.				
1) 0.0513	0.3436	4.62	4.55	0.07
2) 0.0938	0.6284	4.62	4.50	0.12
3) 0.1349	0.9037	4.62	4.45	0.17
Gefunden: 1) M = **93.1**; 2) **99.37**; 3) **100.89**.				

[1]) Journal für prakt. Chemie [2] 37, 150.

Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt vor dem Versuch	Erniedrigung des Gefrierpunktes durch den Versuch	Differenz
7. Glycocollmethylkupfer[1]): $(CH_2NHCOOCH_3)_2Cu + H_2O$. $M = 257.3$; $\frac{M}{2} = 128.6$.				
1) 0.0149	0.1002	4.63	4.615	0.015
2) 0.0526	0.3537	4.63	4.565	0.065
3) 0.0860	0.5783	4.63	4.525	0.105
4) 0.1027	0.69069	4.63	4.52	0.11
5) 0.1211	0.81444	4.63	4.50	0.13
Gefunden: 1) M = 126.73; 2) 103.36; 3) 104.633; 4) 119.32; 5) 119.035.				
8. Glycinanhydrid[1]): C_2H_2NHCO. $M = 57$; $M_2 = 114$.				
1) 0.0283	0.1895	2.81	2.77	0.04
2) 0.0552	0.3696	2.81	2.74	0.07
3) 0.0885	0.5926	2.81	2.71	0.10
4) 0.1152	0.7714	2.81	2.68	0.13
Gefunden: 1) M = 90.06; 2) 100.32; 3) 112.594; 4) 112.67.				

Erlangen, im Januar 1890.

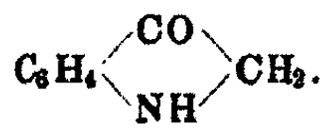
---

495. Karl Heumann: Neue Synthesen des Indigos und verwandter Farbstoffe.

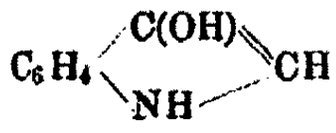
(Eingegangen am 13. October.)

1. Ueberführung des Phenylglycocolls in Indigblau.

Wie A. von Baeyer fand, ist bei einigen Indigobildungen das Auftreten eines noch nicht isolirten, von ihm Pseudoindoxyl genannten Körpers als Zwischenproduct anzunehmen. Er gab demselben die Formel



Versucht man diese Verbindung zu isoliren, so lagert sie sich sofort in Indoxyl



[1]) Journ. für prakt. Chemie [2] 37, 150.

um. Meine Absicht war, jenes Pseudoindoxyl durch Ringschliessung darzustellen, um so von ihm aus zum Indigo zu gelangen.

Als ein Material, welches die Atomgruppen in der erforderlichen Reihenfolge enthält, schien Phenylglycocoll anwendbar zu sein, indem es durch Abspaltung von Wasser in Pseudoindoxyl übergehen konnte:

$$C_6H_4 . NH . CH_2 . CO . \overset{H}{\underset{OH}{|}} = H_2O + C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} CH_2 .$$

Dabei war es allerdings noch zweifelhaft, ob die Abtrennung des Wasserstoffatoms im Benzolrest auch, wie verlangt, an der Orthostelle erfolgte. Verschiedene Versuche Phenylglycocoll durch Wasser entziehende Mittel, wie Chlorzink, conc. Schwefelsäure u. s. w. in Pseudoindoxyl resp. Indoxyl umzuwandeln, ergaben negative Resultate, dagegen lieferte Erhitzen mit Aetzalkalien einen überraschenden Erfolg.

Wenn 1 Theil Phenylglycocoll mit etwa 2 Theilen Aetzkali in einer Retorte bei möglichstem Luftabschluss zusammengeschmolzen wird, so färbt sich bei etwa 260°, rascher bei noch höherer Temperatur, die stark aufschäumende Masse gelb und dann tief bräunlich orange. Bringt man nun mit einem Glasstab Proben der Schmelze in Wasser, so bildet sich augenblicklich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine dunkelblaue, bald kupferroth schimmernde Haut, welche aus reinem Indigo besteht. War jener Punkt erreicht, so ist das Erhitzen rasch zu unterbrechen; andernfalls wird der Indigo liefernde Körper in der Schmelze bald zerstört.

Nach dem Erkalten löst man letztere in Wasser und leitet einen Luftstrom hindurch oder setzt die Flüssigkeit in flachen Gefässen der Luft aus. In kurzer Zeit ist eine sehr voluminöse Ausscheidung pulvrigen Indigos erfolgt.

Der Versuch gelingt so leicht, dass man ihn als Vorlesungsversuch im Reagensröhrchen in wenigen Minuten ausführen kann.

Nimmt man die Auflösung der Schmelze bei vollkommenem Luftabschluss vor, so wird eine gelbe Küpe erhalten, welche beim Aussetzen an die Luft augenblicklich Indigo abscheidet. Im Falle die Schmelze wirklich Pseudoindoxyl (resp. das Natriumsalz des Indoxyls) enthält, was noch nicht festgestellt ist, so lässt sich die Oxydation durch die Gleichung

$$2\,C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} CH_2 + 2\,O$$

$$= 2\,H_2O + \underbrace{C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} C = C \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} C_6H_4}_{\text{Indigo}}$$

erklären.

Versetzt man die Lösung der Schmelze mit Eisenchlorid und Salzsäure, so scheidet sich ebenfalls Indigo aus. Statt des Aetzkalis kann auch Aetznatron bei der Schmelze verwendet werden; die Reactionstemperatur ist im letzteren Falle etwas höher.

Es mag hier daran erinnert werden, dass Flimm[1]) eine dem Anschein nach ähnlich verlaufende, aber geringfügige Indigobildung beim Erhitzen von Bromacetanilid $C_6H_5 . NH . CO . CH_2Br$ mit Kali beobachtet hat. Ehe aus jenem Körper indess Pseudoindoxyl oder Indigo entstehen kann, müsste zuerst eine Umlagerung zwischen den Gruppen CO und CH_2 erfolgen. Ob hierbei vielleicht als Zwischenproduct das Bromid des Phenylglycocolls und, da Kali vorhanden ist, hieraus Phenylglycocoll resp. dessen Kaliumsalz entsteht, muss vorerst dahingestellt bleiben.

Das beschriebene Verfahren der Indigogewinnung aus Phenylglycocoll ist in den ersten Tagen des Mai und im Juni 1890 in verschiedenen Ländern zum Patent angemeldet worden. Diese Patentanmeldungen[2]), sowie einige andere, welche sich auf damit verwandte weitere Methoden der Darstellung des Indigos und ähnlicher Farbstoffe beziehen, hat die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a./Rh. übernommen.

Die wissenschaftliche Untersuchung des erschlossenen, ziemlich umfangreichen Gebietes möchte ich mir und meinen Schülern vorbehalten.

Zürich, Technisch-chemisches Laborat. des Polytechn.

---

496. F. Krafft und E. Bourgeois: Ueber einige Sulfide des Naphtalins.

[III. Mittheilung über Naphtylsulfide.]

(Eingegangen am 14. October.)

Die vor einigen Wochen gemachte Beobachtung, dass α-β-Dinaphtylsulfid leicht durch Erwärmen von α-Bromnaphtalin mit dem Bleisalz des β-Naphtylsulfhydrats erhalten werden kann (diese Berichte XXIII, 2368), veranlasste die Darstellung einiger weiteren Sulfide auf demselben Wege.

Um die Methode zu controliren, haben wir zunächst α-α-Dinaphtylsulfid (Schmp. 110°) in entsprechender Weise bereitet. α-Brom-

---

[1]) Diese Berichte XXIII, Heft 1.

[2]) Die deutsche Patentanmeldung wurde am 11. Juli öffentlich ausgelegt.

naphtalin musste mit dem bei 100° getrockneten Bleisalz des α-Naphtylsulfhydrats zur Vollendung der Reaction etwa 3—4 Stunden auf 230—240° erhitzt werden. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, letzterer im Wasserbad verjagt und der Rückstand im stark luftverdünnten Raum rectificirt. Das α-Bromnaphtalin war in kleinem Ueberschuss angewandt worden und sammelt sich dieser zunächst in der Vorlage an; das Thermometer steigt sodann unter einem Druck von 15 mm rasch auf 290—295°, wo fast alles überdestillirt. Dieses Destillat zeigt im rohen Zustande sehr leicht Ueberschmelzung und erstarrt häufig erst nach längerer Zeit zu einer krystallinischen Masse. Es ist deshalb zweckmässig, das Product nochmals zu rectificiren und erst dann aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Alkohol umzukrystallisiren: am besten geschieht dies letztere, indem man viel Alkohol nimmt und durch Erwärmen der Lösung den Schwefelkohlenstoff zum grössten Theil vertreibt.

Das Sulfid krystallisirt in feinen, seidenglänzenden Nadeln, welche genau die Eigenschaften des α-α-Dinaphtylsulfids besitzen; die Substanz schmilzt wie dieses bei 110—110.5° und siedet unter 15 mm Druck bei 290°.

Die Ausbeute an Sulfid ist eine sehr gute, da Nebenproducte sich kaum bilden, so dass die Methode in diesem Falle den Vorzug vor der trockenen Destillation des Bleisalzes des α-Naphtylsulfhydrats verdient.

Die Oxydation des Sulfids mit Chromsäuremischung in Eisessiglösung geschah vollständig unter Beobachtung der früher mitgetheilten Bedingungen (loc. cit). Wendet man die geeigneten Mengen des Oxydationsmittels an, so erhält man ohne grosse Mühe das α-α-Dinaphtylsulfon (Schmp. 187°). Lässt man das Sulfon aus viel Alkohol krystallisiren, so entstehen sehr regelmässige rhombische Tafeln; aus einer concentrirten heissen Alkohollösung fällt es in mikroskopischen Krystallen aus.

Phenyl-α-naphtylsulfid, $C_6H_5.S.\alpha - C_{10}H_7$.

Zur Darstellung dieses Körpers diente das Bleiphenylmercaptat, welches durch einstündiges Digeriren von 1 Theil Phenylsulfhydrat mit 2 Theilen Bleizucker in alkoholischer Lösung und schliesslichen Wasserzusatz erhalten wurde. Das bei 100° getrocknete Bleisalz wurde mit α-Bromnaphtalin während 2—3 Stunden auf 240° erhitzt und das Product wieder in gewöhnlicher Weise behandelt. Bei der ersten Destillation ging die Hauptmenge bei 200—240° (15 mm Druck) über: aber schon bei der folgenden Rectification stellte sich der Siedepunkt unter 15 mm auf 217—219° ein.

Das Product bildet ein äusserst zähflüssiges, gelbliches, stark lichtbrechendes Oel, welches bei der Abkühlung seine Beschaffenheit

nicht wesentlich ändert. Fügt man jedoch ein wenig kalten Alkohol hinzu, so erstarrt das Oel zu einer weissen Krystallmasse, die erst oberhalb 40° schmilzt. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol stellte sich der Schmelzpunkt sofort auf 41.5° ein und blieb auch bei fortgesetztem Umkrystallisiren unverändert. Der Siedepunkt liegt unter einem Druck von 14 mm bei 218° (Th. i. D. bis 110°).

Das Phenyl-α-naphtylsulfid, $C_6H_5.S.C_{10}H_7$ bildet farblose, glänzende, harte Prismen von Centimeterlänge, welche man am besten durch Verdunstenlassen der verdünnten alkoholischen Lösung erhält; eine rasche Krystallisation aus concentrirter Lösung liefert nur kleine incohärente Krystallblättchen. In kaltem Alkohol und in Aether ist der Körper ziemlich schwer löslich.

I. 0.145 g Substanz gab 0.4315 g Kohlensäure und 0.069 g Wasser.

II. 0.147 g Substanz gab 0.4385 g Kohlensäure und 0.070 g Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{16}H_{12}S$
C	81.16	81.35	81.35 pCt.
H	5.28	5.29	5.08 »

Aus 20 g Bleiphenylmercaptat wurden 10.5 g α-Sulfid vom Siedepunkt 217—219° unter 15 mm erhalten; nach der Krystallisation aus Alkohol betrug das Gewicht noch 8.2 g; beim Arbeiten in grösserem Maassstabe dürften die Verluste wesentlich geringer sein.

Das Oxydationsproduct dieses Sulfids, das Phenyl-α-naphtylsulfon, ist von einer anderen Darstellungsweise her bereits bekannt. Die HH. Michael und Adair (diese Berichte X, 585) erhielten dasselbe neben dem isomeren β-Sulfon beim Erhitzen von gleichen Gewichtstheilen Naphtalin und Benzolsulfonsäure mit Phosphorsäureanhydrid auf 170—190°. Nach ihren Angaben stellt die α-Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt, schöne, bei 99.5—100.5° schmelzende, rhomboëdrisch ausgebildete Krystalle dar.

Wir haben durch die Oxydation des Phenyl-α-naphtylsulfids ein Sulfon von derselben Zusammensetzung und denselben Eigenschaften ohne jede Schwierigkeit erhalten.

3 g Sulfid wurden in 350 g Eisessig gelöst und mit einer Mischung von 11 g Kaliumbichromat, 54 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Wasser) und 70 g Eisessig versetzt. Das Ganze wurde hierauf auf dem Wasserbade während 20 Stunden erwärmt, der ausgeschiedene Chromalaun abfiltrirt, die Essigsäure zum grössten Theil aus dem Oelbad abdestillirt und das Sulfon durch Wasser in wenig gefärbten Flocken ausgefällt. Aus Alkohol, unter Zusatz von etwas Thierkohle krystallisirt, mit Aether zur Beseitigung kleiner Harzmengen gewaschen und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, ergab sich 1 g Phenyl-α-naphtylsulfon in schönen, glänzenden, harten rhombischen Krystallen.

Der Körper schmolz constant bei 99.5—100° und lieferte bei der Analyse die erwarteten Zahlen.

0.140 g Substanz gab 0.3665 g Kohlensäure und 0.0583 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}SO_2$
C	71.39	71.64 pCt.
H	4.62	4.47 »

Phenyl-β-naphtylsulfid, $C_6H_5 . S . \beta\text{-}C_{10}H_7$.

Nachdem es sich herausgestellt hatte, dass das α-Bromnaphtalin mit grosser Leichtigkeit zur derartigen Einführung des Radicals ($\alpha\text{-}C_{10}H_7$) verwendet werden kann, schienen zunächst einige Versuche mit Brombenzol in derselben Richtung nicht ohne Interesse. In der That lässt sich auch das isomere Phenyl-β-naphtylsulfid, wenngleich weit schwieriger als die α-Verbindung, in ganz entsprechender Weise gewinnen.

5 Theile β-Bleinaphtylmercaptat wurden mit 4 Theilen Monobrombenzol innig gemischt und während einiger Stunden auf 240° erhitzt. Die Reaction vollzieht sich indessen mit dem Brombenzol, wie man dieses erwarten konnte, viel langsamer und weniger glatt, als mit dem α-Bromnaphtalin. Die Reinigung des entstandenen β-Sulfids ist deshalb auch mit grösseren Verlusten verbunden, wie diejenige des α-Sulfids. Bei der Rectification des Rohproducts wurden drei Fractionen erhalten, deren erste unter ca. 15 mm bei 150—180° siedete, während die zweite bei 200—250°, und die dritte bei 280—290° überging.

Die Untersuchung derselben ergab sofort, dass die relativ tief siedende Flüssigkeit Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$ war: dasselbe liess sich leicht reinigen, siedete unter gewöhnlichem Druck bei 290° und gab mit Brom in Uebereinstimmung mit einer durch den Einen von uns für Phenylsulfid früher gemachten Beobachtung (diese Berichte VII, 1164) ein gegen 109° schmelzendes Bromsubstitutionsproduct. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff mit Alkohol konnte aus der höchstsiedenden Fraction β-β-Dinaphtylsulfid vom Schmelzpunkt 151° rein erhalten werden.

Neben diesen beiden einfachen, vielleicht durch eine secundäre Umsetzung entstandenen Sulfiden hat sich jedoch auch das gesuchte Phenyl-β-naphtylsulfid gebildet. Oefter wiederholtes Rectificiren des mittleren Destillats und zwei- bis dreimaliges Krystallisiren aus Alkohol gestatten die vollständige Reinigung der Substanz. Der bald erreichte Siedepunkt von 222—226° (Druck 14 mm) zeigt, dass sich etwa 25 pCt. der theoretischen Ausbeute vom Sulfid gebildet haben; die mit der wiederholten Umkrystallisation verbundenen Verluste drücken jedoch das Endresultat auf weniger als die Hälfte dieses Gewichts herunter.

Das Phenyl-β-naphtylsulfid wird aus Alkohol bei der langsamen Krystallisation in kleinen weissen Nadeln, die fächerförmig gruppirt sind, erhalten; bei rascher Krystallisation bekommt man mattglänzende Blättchen.

Der Schmelzpunkt des Phenyl-β-naphtylsulfids stellte sich ziemlich genau auf 51.5° ein. Der Siedepunkt lag unter 14 mm Druck bei 224° (Th. i. D. bis 110°). — Wie sein Isomeres ist dieses Sulfid in reinem Zustand so gut wie geruchlos.

0.1455 g Substanz gab 0.434 g Kohlensäure und 0.0695 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}S$
C	81.34	81.35 pCt.
H	5.30	5.08 »

Die Oxydation des Sulfids führt zu einem bei 115—116° schmelzenden Sulfon, welches offenbar mit dem von Michael und Adair (l. c.) auf zwei verschiedenen, theoretisch interessanten Wegen dargestellten Phenyl-β-naphtylsulfon (Schmelzpunkt 115—116°) identisch ist.

1 g Phenyl-β-naphtylsulfid wurde in 120 g Eisessig gelöst und mit einer entsprechenden Menge des oben angegebenen Oxydationsgemisches einen Tag lang auf dem Wasserbad erwärmt. Die Reinigung des Sulfons geschah durch einmalige Krystallisation aus Alkohol; in Aether löst sich der Körper, wie schon die genannten Autoren angeben, sehr viel leichter als sein Isomeres. Der Schmelzpunkt lag sofort bei 115° und stieg auch nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol nicht über 115—116°. Bei rascher Abscheidung aus Alkohol bildet die Substanz weisse, wenig consistente Blättchen; bei langsamer Verdunstung der Lösung erhält man kleine glänzende, harte, rhombische Tafeln.

Aus 1 g Sulfid wurde 0.4 g reines Sulfon erhalten.

0.1272 g Substanz gab 0.3335 g Kohlensäure und 0.0525 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}SO_2$
C	71.50	71.64 pCt.
H	4.58	4.47 »

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

497. F. Rothenbach: Ueber die Doppelsalze der Wolfram- und Vanadinsäure.

(Eingegangen am 14. October.)

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen diente parawolfram-trivanadinsaures Natron [1]). Dargestellt wurde dasselbe auf dem von Rosenheim [2]) angegebenen Wege durch Behandeln einer siedenden Lösung von Natriumparawolframiat mit Vanadinsäurehydrat. Hierbei bildet sich, wie schon Rosenheim angiebt, neben dem orangerothen Parawolframvanadat, ein in dunkelrothen Octaëdern krystallisirendes Salz, das bisher noch nicht isolirt worden ist. Sowohl seiner chemischen, wie auch jedenfalls seiner krystallographischen Natur nach, ist es ein Doppelsalz des metawolframsauren Natrons. Die Analyse führte zu der folgenden Formel:

$$3(Na_2O, 4\,WO_3);\ 1(3\,V_2O_5, 1\,Na_2O) + 38\,H_2O.$$

0.6020 g Substanz verloren beim Glühen 0.0964 g = 16.01 pCt. H_2O.
0.1997 g Substanz verloren beim Glühen 0.0320 g = 16.02 pCt. H_2O.
0.2435 g Substanz verloren beim Glühen 0.0390 g = 16.02 pCt. H_2O.
0.9706 g Substanz ergaben 0.7560 g = 77.89 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.
0.9706 g Substanz ergaben 0.1383 g Na_2SO_4 = 6.22 pCt. Na_2O.
1.1390 g Substanz ergaben 0.8858 g = 77.77 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.
1.1390 g Substanz ergaben 0.1610 g Na_2SO_4 = 6.17 pCt. Na_2O.
0.5570 g Substanz ergaben 0.4344 g = 77.99 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.
0.3474 g Substanz ergaben 0.2707 g = 77.92 pCt. $WO_3 + V_2O_5$

0.3036 g Substanz verbrauchten 3.69 ccm $KMnO_4$. Die Verbindung enthält demnach 12.56 pCt. V_2O_5.

0.4473 g Substanz verbrauchten 5.48 ccm $KMnO_4$. Die Verbindung enthält demnach 12.66 pCt. V_2O_5.

0.1958 g Substanz verbrauchten 2.37 ccm $KMnO_4$. Die Verbindung enthält demnach 12.51 pCt. V_2O_5. 1 ccm $KMnO_4$ entspricht 0.010336 g V_2O_5.

0.3751 g Substanz verbrauchten 5.13 ccm $Na_2S_2O_3$. Die Verbindung enthält demnach 12.60 pCt. V_2O_5. 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.009212 g V_2O_5.

0.6166 g Substanz verbrauchten 8.92 ccm $Na_2S_2O_3$. Die Verbindung enthält demnach 12.48 pCt. V_2O_5. 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.008628 g V_2O_5.

0.3677 g Substanz verbrauchten 10.50 ccm $Na_2S_2O_3$. Die Verbindung enthält demnach 12.42 pCt. V_2O_5. 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.00435 g V_2O_5.

	Berechnet für die angeführte Formel	Gefunden im Mittel
Na_2O	5.82	6.11 pCt.
WO_3	65.28	65.35 »
V_2O_5	12.86	12.54 »
H_2O	16.04	16.02 »
	100.00	100.02

[1]) Diese Berichte XVIII, 1505.
[2]) Dissertation, Berlin 1888.

Das Natriumparawolframtrivanadat wurde durch wiederholte Umkrystallisation gereinigt und behufs Darstellung der vorliegenden Verbindungen mit den äquivalenten Mengen der entsprechenden mineralsauren Salze in wässriger Lösung umgesetzt.

Diese Wechselwirkung vollzieht sich genau nach denselben Regeln wie bei den reinen Vanadaten [1]); denn es bilden sich nicht Doppelsalze des Trivanadates, sondern stets solche, in denen die Vanadinsäure in einer an Basis reicheren Sättigungsstufe enthalten ist. Diese Angabe mag als ein neuer Beweis dafür dienen, dass die Wolframvanadate nicht Verbindungen einer complexen Wolframvanadinsäure, sondern Doppelsalze sind.

A) Ammonsalze.

Aus einer Lösung äquivalenter Mengen von parawolframvanadinsaurem Natron und Ammoniumnitrat scheiden sich beim Verdunsten über Chlorcalcium zunächst braunrothe, theils octaëdrische, theils würfelförmige, stark glänzende Kryställchen aus. Sie stellen jedenfalls ein Doppelsalz der Metawolframsäure dar; indessen berechtigt das bisherige analytische Material noch nicht zu einer genauen Angabe ihrer Zusammensetzung. Theils mit, theils nach diesem Salz krystallisiren grosse orangerothe Octaëder aus, welche durch Mineralsäuren fällbare Wolframsäure enthalten. Die letzten Anschüsse bringen Salpeter. Gemäss den analytischen Resultaten lassen sich die orangerothen Octaëder am besten als ein Doppelsalz von parawolframsaurem Ammon mit $^7/_3$ fach vanadinsaurem Ammon auffassen von der Formel:

$$5\,[5\,(NH_4)_2O,\ 12\,WO_3];\ 2\,[7\,V_2O_5,\ 3\,(NH_4)_2O] + 58\,H_2O.$$

Indessen wäre es auch möglich, dass dem Salze eine der folgenden Formeln zukommt:

$$3\,[5\,(NH_4)_2O,\ 12\,WO_3];\ 4\,[2\,V_2O_5,\ 1\,(NH_4)_2O] + 33\,H_2O.$$

$$3\,[5\,(NH_4)_2O,\ 12\,WO_3];\ 1\,[8\,V_2O_5,\ 3\,(NH_4)_2O] + 35\,H_2O.$$

Die für die drei Formeln berechneten Werthe liegen nämlich sämmtlich den gefundenen Procentzahlen sehr nahe; jedoch entsprechen die für den Vanadinsäure- und Ammongehalt gefundenen Zahlen am besten den Werthen der ersten Formel.

Die schon in Angriff genommenen krystallographischen und weitere analytische Untersuchungen dürften über diese Frage näheren Aufschluss geben. Die Analyse der orangerothen Octaëder führte zu den folgenden Resultaten:

0.2570 g Substanz verloren beim Glühen 0.0355 g = 13.82 pCt. $(NH_4)_2O + H_2O$. Das Salz enthält demnach 86.18 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.

0.4063 g Substanz verloren beim Glühen 0.0561 g = 13.81 pCt. $(NH_4)_2O + H_2O$. Das Salz enthält demnach 86.19 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.

---

[1]) Radau, Dissertation, Berlin 1888; Manasse, Dissertation, Berlin 1886.

0.1585 g Substanz verloren beim Glühen 0.022 g = 13.88 pCt. $(NH_4)_2O + H_2O$. Das Salz enthält demnach 86.12 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.

0.951 g Substanz ergaben beim Fällen mit $HgNO_3$ 0.8187 g = 86.09 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.

0.9026 g Substanz ergaben beim Fällen mit $HgNO_3$ 0.7759 g = 85.96 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.

0.5787 g Substanz ergaben 0.1801 g Pt entsprechend 8.30 pCt. $(NH_4)_2O$.

0.3636 g Substanz ergaben 0.1185 g Pt entsprechend 8.69 pCt. $(NH_4)_2O$.

0.3239 g Substanz verbrauchten 4.21 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 13.43 pCt. V_2O_5. 1 ccm $KMnO_4$ entspricht 0.010336 g V_2O_5.

0.2446 g Substanz verbrauchten 3.18 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 13.44 pCt. V_2O_5. 1 ccm $KMnO_4$ entspricht 0.010336 g V_2O_5.

0.3239 g Substanz verbrauchten 4.73 ccm $Na_2S_2O_3$. Das Salz enthält demnach 13.45 pCt. V_2O_5. 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.009212 g V_2O_5.

0.3198 g Substanz verbrauchten 9.69 ccm $Na_2S_2O_3$. Das Salz enthält demnach 13.18 pCt. V_2O_5. 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.00435 g V_2O_5.

0.3971 g Substanz verbrauchten 12.33 ccm $Na_2S_2O_3$. Das Salz enthält demnach 13.46 pCt. V_2O_5. 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.004334 g V_2O_5.

Berechnet für die 1. Formel		Gefunden im Mittel
$(NH_4)_2O$	8.42	8.50 pCt.
WO_3	72.75	72.73 »
V_2O_5	13.37	13.39 »
H_2O	5.46	5.34 »
	100.00	99.95

B) Baryumsalze.

Bei der Einwirkung concentrirter Lösungen von Baryumchlorid und Natriumparawolframvanadat auf einander entsteht ein amorpher, orangegelber Niederschlag, der durch Auswaschen mit Wasser zuerst gelb, später weiss wird. Er besteht aus schwerlöslichem Baryumwolframiat untermischt mit leichter löslichem Vanadat. — Verdünnte Lösungen äquivalenter Mengen obengenannter Salze scheiden im Exsiccator zunächst einen weissen bis hellgelben Körper aus, der mit zunehmender Concentration sich dunkler, zuletzt orangegelb färbt. Zusammen mit diesen amorphen Massen bilden sich hellorange, sehr schwer lösliche Krystalle eines Doppelsalzes von parawolframsaurem Baryt und $^5/_2$-fach vanadinsaurem Baryt:

$$3(5BaO, 12WO_3); 2(5V_2O_5, 2BaO) + 94H_2O.$$

Die Krystalle enthalten eine geringe Menge Natron (ca. 0.20 pCt.), die jedoch keinen Einfluss auf die Zusammensetzung haben dürfte. Aus der Mutterlauge krystallisiren kleine hellgelbe, anscheinend reguläre, würfelförmige Gebilde, welche neben Chlornatrium noch

beträchtliche Mengen von Baryum, Vanadin- und Wolframsäure enthalten. Die Analysenresultate gestalteten sich wie folgt:

0.3771 g Substanz verloren beim Glühen 0.0435 g = 11.54 pCt. H_2O.
0.3100 g Substanz verloren beim Glühen 0.0352 g = 11.35 pCt. H_2O.
0.8206 g Substanz ergaben 0.5690 g = 69.34 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.
0.4478 g Substanz ergaben 0.3107 g = 69.38 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.
0.4485 g Substanz ergaben 0.1302 g $BaSO_4$ = 19.06 pCt. BaO.
0.8206 g Substanz ergaben 0.2377 g $BaSO_4$ = 19.02 pCt. BaO.
0.8206 g Substanz ergaben 0.0040 g Na_2SO_4 = 0.21 pCt. Na_2O; entsprechend 0.525 pCt. BaO.
0.4478 g Substanz ergaben 0.1321 g $BaSO_4$ = 19.37 pCt. BaO.
0.3642 g Substanz verbrauchten 5.57 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 12.37 pCt. V_2O_5.
0.3357 g Substanz verbrauchten 5.15 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 12.41 pCt. V_2O_5.
0.4323 g Substanz verbrauchten 6.73 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 12.59 pCt. V_2O_5. 1 ccm $KMnO_4$ entspricht 0.00809 g V_2O_5.
0.1811 g Substanz verbrauchten 2.47 ccm $Na_2S_2O_3$. Das Salz enthält demnach 12.56 pCt. V_2O_5. 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.009212 g V_2O_5.

	Berechnet	Gefunden im Mittel
BaO	19.67	19.15 + 0.53 entspr. 0.21 pCt. Na_2O
WO_3	56.51	56.88 pCt.
V_2O_5	12.37	12.48 »
H_2O	11.45	11.45 »
	100.00	100.17 pCt.

C) Strontiumsalze.

Aehnlich wie bei den Baryumverbindungen geht auch die Umsetzung der Strontiumsalze von statten. Man erhält zuerst einen amorphen, orangerothen Körper, der neben Strontium Wolfram- und Vanadinsäure enthält; sodann ein $^5/_2$-fach Strontiumvanadat:

$$3(5SrO, 12WO_3); 2(5V_2O_5, 2SrO) + 122H_2O.$$

Zusammen mit diesem Salz scheiden sich schlecht ausgebildete, kugelförmige, dunkelrothbraune Krystallgebilde aus. Aus der Mutterlauge krystallisiren hellgelbe, schlecht ausgebildete, würfelförmige Massen, welche Natrium, Strontium, Chlor, Wolfram- und Vanadinsäure enthalten. Die letzten Anschüsse bringen farblose Nadeln, in denen Chlor, Strontium und Natrium nachgewiesen wurde. Die Analyse der orangerothen Würfel ergab folgende Resultate:

0.2046 g Substanz verloren beim Glühen 0.0317 g = 15.49 pCt. H_2O.
0.3020 g Substanz verloren beim Glühen 0.0465 g = 15.40 pCt. H_2O.
0.6600 g Substanz ergaben 0.46955 = 71.14 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.
0.6600 g Substanz ergaben 0.1576 g $SrSO_4$ = 13.50 pCt. SrO.
0.7452 g Substanz ergaben 0.5294 g = 71.04 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.

0.7452 g Substanz ergaben 0.1786 g $SrSO_4$ = 13.55 pCt. SrO.

0.3005 g Substanz verbrauchten 3.62 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 12.45 pCt. V_2O_5.

0.4431 g Substanz verbrauchten 5.34 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 12.46 pCt. V_2O_5.

0.3109 g Substanz verbrauchten 3.84 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 12.77 pCt. V_2O_5. 1 ccm $KMnO_4$ entspricht 0.010336 g V_2O_5.

0.2260 g Substanz verbrauchten 3.10 ccm $Na_2S_2O_3$. Das Salz enthält demnach 12.64 pCt. V_2O_5. 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.009212 g V_2O_5.

0.2207 g Substanz verbrauchten 6.31 ccm $Na_2S_2O_3$. Das Salz enthält demnach 12.44 pCt. V_2O_5. 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.00435 g V_2O_5.

	Berechnet	Gefunden im Mittel
SrO	13.77	13.53 pCt.
WO_3	58.19	58.54 »
V_2O_5	12.74	12.55 »
H_2O	15.30	15.45 »
	100.00	100.07 pCt.

D) Calciumsalze.

Bei der Wechselwirkung äquivalenter Mengen von parawolframvanadinsaurem Natron und salpetersaurem Kalk werden hellorangerothe, dicht ineinander verwachsene, blätterförmige Krystallmassen erhalten, die mit sehr schwer davon trennbaren speerförmigen Gebilden untermengt sind. Beide Salze enthalten durch Mineralsäuren fällbare Wolframsäure, charakterisiren sich also als Doppelsalze der gewöhnlichen Wolframsäure. Ueber ihre quantitative Zusammensetzung werde ich später berichten. — Aus der Mutterlauge krystallisirt Salpeter.

E) Magnesiumsalze.

Wird eine Lösung von Natriumparawolframvanadat mit der entsprechenden Menge Magnesiumsulfat versetzt und über Chlorcalcium zur Krystallisation gebracht, so erhält man zuerst farblose Nadeln, die neben Magnesiumsulfat jedenfalls auch Natriumsulfat enthalten. Mit diesen zugleich bilden sich hellorangegelbe, prismatische Krystalle, welchen die folgende Formel zukommt:

$$1\,(5\,Na_2O,\ 12\,WO_3);\ 1\,(3\,V_2O_5,\ MgO\,Na_2O) + 42\,H_2O.$$

Später krystallisiren hellorange, stark glänzende, rautenförmige Täfelchen aus, die gleichfalls ein Doppelsalz von parawolframvanadinsaurem Natron Magnesia darstellen. Die letzten Anschüsse bringen wieder farblose Nadeln.

Analysenergebnisse:

0.3512 g Substanz verloren beim Glühen 0.0600 g = 17.08 pCt. H_2O.
0.2689 g Substanz verloren beim Glühen 0.0455 g = 16.92 pCt. H_2O.
0.1611 g Substanz verloren beim Glühen 0.0273 g = 16.95 pCt. H_2O.

0.63865 g Substanz ergaben 0.4712 g = 73.78 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.
0.63865 g Substanz ergaben 0.0123 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.69 pCt. MgO.
0.5462 g Substanz ergaben 0.0133 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.88 pCt. MgO.
0.5256 g Substanz ergaben 0.3898 g = 74.07 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.
0.5256 g Substanz ergaben 0.0028 g = 0.64 pCt. MgO.
0.5256 g Substanz ergaben 0.1009 g Na_2SO_4 = 8.38 pCt. Na_2O.
0.2664 g verbrauchten 4.52 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 12.30 pCt. V_2O_5.
0.3886 g Substanz verbrauchten 6.61 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 12.33 pCt. V_2O_5.
0.2253 g Substanz verbrauchten 3.80 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 12.23 pCt. V_2O_5. 1 ccm $KMnO_4$ entspricht 0.00725 g V_2O_5.
0.1739 g Substanz verbrauchten 2.46 ccm $Na_2S_2O_3$. Das Salz enthält demnach 12.20 pCt. V_2O_5. 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.008628 g V_2O_5.
0.1905 g Substanz verbrauchten 5.32 ccm $Na_2S_2O_3$. Das Salz enthält demnach 12.15 pCt. V_2O_5. 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.00435 g V_2O_5.
0.1772 g Substanz verbrauchten 5.08 ccm $Na_2S_2O_3$. Das Salz enthält demnach 12.42 pCt. V_2O_5. 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.004334 g V_2O_5.

	Berechnet	Gefunden im Mittel
Na_2O	8.27	8.38 pCt.
MgO	0.89	0.74 »
WO_3	61.86	61.66 »
V_2O_5	12.19	12.27 »
H_2O	16.80	16.98 »
	100.01	100.03 pCt.

F) Thonerdesalze.

Die Versuche, durch Umsetzung von Aluminiumsulfat auf dem bisher betretenen Wege ein Thonerdesalz der Wolfram- und Vanadinsäure zu erhalten, misslangen; denn die erhaltene Lauge trocknete zu einer zähen klebrigen Masse ein, aus der sich keine Verbindungen isoliren liessen. Wird hingegen die ursprüngliche Mischung der Ausgangsmaterialien mit viel Wasser gekocht, der hierbei entstehende orangefarbene Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt, so scheiden sich aus der erhaltenen rothen Lösung nach einiger Zeit dunkelgranatrothe Würfel aus. Die späteren Anschüsse bringen Alaun, der theils durch das granatrothe Salz verunreinigt ist. Die Analyse des letzteren Salzes führt zu der Formel:

$$3\left(\begin{matrix}9\,Na_2O\\Al_2O_3\end{matrix},\ 48\,WO_3\right);\ 4\,(9\,V_2O_5,\ Al_2O_3) + 504\,H_2O.$$

Es besteht demnach aus metawolframsaurem Natron, in dem $^1/_4$ der Valenzen der Wolframsäure an Aluminium und $^3/_4$ Valenzen an Natrium gebunden sind, und aus dreifachvanadinsaurer Thonerde. Wird an Stelle der Natriumoxyd- und Thonerde-Moleküle das allge-

meine $\overset{I}{R_2}O$ eingeführt, so erhält man nach der Auflösung der Formel und Division durch 12:

$$4\,R_2O,\ 12\,WO_3,\ 3\,V_2O_5,\ 42\,H_2O$$
$$= 3\,(R_2O,\ 4\,WO_3);\ (3\,V_2O_5,\ R_2O) + 42\,H_2O.$$

Das Thonerdesalz enthält also das Metawolframiat und das Trivanadat in demselben Verhältniss wie das im Anfang der Arbeit beschriebene reine Metanatronsalz. — Die Analyse des Salzes ergab folgende Werthe:

0.2877 g Substanz verloren beim Glühen 0.0505 g = 17.55 pCt. H_2O.
0.3384 g Substanz verloren beim Glühen 0.0598 g = 17.67 pCt. H_2O.
0.1941 g Substanz verloren beim Glühen 0.0343 g = 17.67 pCt. H_2O.
0.8017 g Substanz ergaben 0.6232 g = 77.73 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.
0.8017 g Substanz ergaben 0.0580 g Na_2SO_4 = 3.15 pCt. Na_2O.
0.8017 g Substanz ergaben 0.0140 g = 1.75 pCt. Al_2O_3.
0.4933 g Substanz ergaben 0.3839 g = 77.82 pCt. $WO_3 + V_2O_5$.
0.4933 g Substanz ergaben 0.0352 g Na_2SO_4 = 3.10 pCt. Na_2O.
0.4933 g Substanz ergaben 0.0080 g = 1.62 pCt. Al_2O_3.

0.1392 g Substanz verbrauchten 2.20 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 12.75 pCt. V_2O_5. 1 ccm $KMnO_4$ entspricht 0.008064 g V_2O_5.

0.3427 g Substanz verbrauchten 4.14 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 12.49 pCt. V_2O_5. 1 ccm $KMnO_4$ entspricht 0.010336 g V_2O_5.

0.2611 g Substanz verbrauchten 3.17 ccm $KMnO_4$. Das Salz enthält demnach 12.55 pCt. V_2O_5. 1 ccm $KMnO_4$ entspricht 0.010336 g V_2O_5.

0.2192 g Substanz verbrauchten 6.20 ccm $Na_2S_2O_3$. Das Salz enthält demnach 12.26 pCt. V_2O_5. 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.004334 g V_2O_5.

0.1478 g Substanz verbrauchten 2.02 ccm $Na_2S_2O_3$. Das Salz enthält demnach 12.59 pCt. V_2O_5. 1 ccm $Na_2S_2O_3$ entspricht 0.009212 g V_2O_5.

	Berechnet	Gefunden im Mittel
Na_2O	3.24	3.12 pCt.
Al_2O_3	1.78	1.68 »
WO_3	64.68	65.24 »
V_2O_5	12.74	12.53 »
H_2O	17.56	17.63 »
	100.00	100.20 pCt.

G) Kupfersalze.

Die Darstellung eines wolfram-vanadinsauren Kupfers gelang nicht. Aus der Lösung äquivalenter Mengen des Natrondoppelsalzes und Kupfersulfat krystallisirten zuerst grüne, nicht homogene Nadeln; die späteren Anschüsse brachten braune, rhombenförmige Krystalle und blumenkohlartige Efflorescenzen. Der letzte Theil der syrupösen Lauge trocknete zu einer krystallinischen, braunen Masse ein. Wird das grüne, nadelförmige Salz mit Wasser behandelt, so findet eine Abscheidung von amorphem, wolframsaurem Kupfer statt. Die abfiltrirte Lösung liefert smaragdgrüne Krystalle und eine dunkel-olivfarbene Lauge, die vorwiegend Vanadinsäure enthält. Die smaragd-

grünen Krystalle geben nach wiederholtem Umkrystallisiren reines Kupfersulfat. In einem Falle wurde aus den nicht homogenen, grünen Nadeln wolframsaures Kupfer in schönen, blaugrünen Krystallen erhalten.

Ueber die Einwirkung von parawolfram-trivanadinsaurem Natron auf die übrigen Schwermetallsalze werde ich in einer besonderen Arbeit berichten.

Betrachtet man die Formeln der vorstehenden Salze, so könnte deren complicirte Zusammensetzung Zweifel an der Richtigkeit der Resultate hervorrufen. Einerseits lässt aber das analytische Material, das grösstentheils nach verschiedenen Methoden erhalten wurde, keine andere Zusammensetzung zu, andererseits charakterisirt auch das ganze Verhalten und die Bildungsweise diese Salze als derartig zusammengesetzte Verbindungen. Es sind auf jeden Fall Doppelsalze von Para- resp. Meta-wolframiaten mit sauren Vanadaten. Das denkbar kleinste Molekül einer derartigen Verbindung kann durch die schon immerhin nicht einfachen Formeln: $1 R_2O, 4 WO_3$; $1 R_2O, 2 V_2O_5, xH_2O + y aq$ oder $5 R_2O, 12 WO_3$; $1 R_2O, 2 V_2O_5, XH_2O + y aq$ ausgedrückt werden. Die Annahme aber, dass die vorliegenden Doppelsalze ihre Componenten in den einfachsten molecularen Verhältnissen enthalten müssen, ist durch nichts gerechtfertigt. Ferner geht aus den Arbeiten von Rammelsberg[1]), Manasse[2]) und Radau[3]) hervor, dass die reinen sauren Vanadate nicht nach dem denkbar einfachsten und somit natürlichsten Verhältniss von $2 V_2O_5 : 1 R_2O$ zusammengesetzt sind, sondern dass vielmehr complicirtere Sättigungsstufen als typische beobachtet wurden[4]). Endlich muss das Molekül der vorliegenden Wolframvanadate zum Theil noch dadurch vergrössert werden, dass der elektropositive Bestandtheil desselben theilweise von verschiedenen, nicht unter einander gleichwerthigen Metallen gebildet wird. — Von der Darstellung einfacherer Erd- resp. Schwermetallsalze der Vanadin- und Wolframsäure, die sich aller Wahrscheinlichkeit nach auf dem Wege der wechselseitigen Einwirkung erreichen lässt, wenn man nicht mit äquivalenten Mengen arbeitet, und wenn man ausserdem das Gemenge der Ausgangsmaterialien mit Vanadinsäure kocht, wurde Abstand genommen, um einen eventuellen Eingriff in das Arbeitsgebiet anderer Herren thunlichst zu vermeiden.

Analyse der beschriebenen Verbindungen.

Um den Krystallwassergehalt zu bestimmen, wurde die Substanz bis zur Gewichtsconstanz geglüht, wobei darauf geachtet wurde, dass namentlich bei den schmelzenden Salzen keine reducirenden Gase in den Tiegel gelangten. — Versuche, zum Zweck, eine genaue Trennungsmethode von Vanadin- und Wolframsäure zu ermitteln, führten

[1]) Sitzungsb. Akad. d. W. 1883.
[2]) Dissert., Berlin 1886.
[3]) Dissert., Berlin 1888.
[4]) Vergl. Radau, Dissert. Seite 61.

zu keinen günstigen Resultaten. Es wurde daher nach dem bei den einzelnen Salzen etwas modificirten Berzelius-Gibbs'schen Verfahren die Gesammtmenge beider Säuren durch Fällen mittelst Quecksilberoxydulnitrat bestimmt und aus dem Totalgewicht durch Abzug der für sich ermittelten Vanadinsäure der Gehalt an Wolframsäure berechnet. Eine Reihe qualitativer, wie quantitativer Versuche ergab, dass sich die Berzelius-Gibbs'sche Methode, unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln[1]) mit gutem Erfolg zur Trennung der Wolfram- und Vanadinsäure von den Erd- und Schwermetallen anwenden lässt. Als Beleg für die Genauigkeit dieser Methode mögen folgende Angaben dienen.

Bestimmte Mengen von Vanadin- und Wolframsäure-haltigen Lösungen wurden unter Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure, bei Vermeidung der geringsten Erwärmung, mit Lösungen eines Magnesium- resp. Kupfersalzes von bekanntem Gehalt gemischt und mit Quecksilbernitrat und Quecksilberoxyd versetzt, wodurch die Abscheidung der Wolfram- und Vanadinsäure als Quecksilberoxydulsalze erfolgt. Nachdem man das erhaltene Gemenge unter öfterem Umrühren 12—24 Stunden bei Zimmertemperatur hatte stehen lassen, wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit reinem Wasser ausgewaschen und geglüht, während das Filtrat zur Bestimmung von Magnesium resp. Kupfer nach den bekannten Methoden weiter behandelt wurde. Die analytischen Resultate gestalteten sich wie folgt:

Angewendete Mengen in Cubikcentimetern	Angewendete Mengen in Grammen	Gefundene Mengen in Grammen	Verhältniss der berechneten zu den gefundenen Werthen in Procenten
I. 2.13 V_2O_5	0.2717	0.2712	100 : 99.82
9.30 WO_3			
1.87 MgO	—	—	—
II. 2.18 V_2O_5	0.2656	0.2650	100 : 99.78
9.00 WO_3			
2.02 MgO	0.02586	0.02583	100 : 99.88
III. 2.11 V_2O_5	0.2686	0.2685	100 : 99.96
9.19 WO_3			
2.18 MgO	0.0279	0.02788	100 : 99.91

1 ccm Vanadinsäurelösung enthält 0.02213 g V_2O_5.
1 ccm Wolframsäurelösung enthält 0.02415 g WO_3.
1 ccm Magnesiumsulfatlösung enthält 0.0128 g MgO.

[1]) Eine ausführliche Angabe hierüber beabsichtige ich in kürzerer Zeit zu machen.

Angewendete Mengen in Cubikcentimetern	Angewendete Mengen in Grammen	Gefundene Mengen in Grammen	Verhältniss der berechneten zu den gefundenen Werthen in Procenten
I. 5.00 V_2O_5, 9.45 WO_3	0.3377	0.3378	100 : 100.03
19.53 Cu	0.1469	0.1465	100 : 99.71
II. 5.00 V_2O_5, 5.13 WO_3	0.2328	0.2330	110 : 100.09
5.32 Cu	0.0400	0.0399	100 : 99.75
III. 5.00 V_2O_5, 14.87 WO_3	—	—	—
5.07 Cu	0.03814	0.03810	100 : 99.89

5 ccm Vanadinsäurelösung enthalten 0.1081 g V_2O_5.
1 ccm Wolframsäurelösung enthält 0.0243 g WO_3.
1 ccm Kupfersulfatlösung enthält 0.007523 g Cu.

Was die quantitative Bestimmung der Vanadinsäure anbelangt, so wurde dieselbe nach zwei Methoden ausgeführt. Theils wurde die Vanadinsäure, bei Gegenwart von Phosphor- und Schwefelsäure durch schweflige Säure reducirt und nach dem Vertreiben der letzteren mit Kaliumpermanganat titrirt, ein Verfahren, das zuerst von Gibbs[1]), später von Rosenheim[2]) angewendet wurde, theils wurde der Vanadinsäuregehalt nach der etwas veränderten Holverscheit'schen Methode[3]) ermittelt. Zu dem Zweck kocht man das betreffende Salz nach Zusatz von Phosphorsäure und Bromkalium im Kölbchen mit Salzsäure[4]), leitet das entwickelte Brom in eine Vorlage mit wässeriger Jodkaliumlösung und titrirt das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron. Diese Methode steht nach Holverscheit, was die Untersuchung reiner Vanadate anbetrifft, der besten gewichtsanalytischen an Genauigkeit nicht nach. Da nun die complicirte Zusammensetzung der vorliegenden Salze vor allem eine genaue Be-

---

[1]) Am. Chem. Journ. 5.
[2]) Dissertation, Berlin 1888.
[3]) Dissertation, Berlin 1890.
[4]) Eine ausführliche Beschreibung des Versuches und der anzuwendenden Vorsichtsmaassregeln werde ich in einer umfangreicheren Arbeit geben.

stimmung des Vanadins erfordert, wurde trotz der günstigen Resultate, die Holverscheit erhielt, diese Methode auf ihre Anwendbarkeit erstens nochmals für reine Vanadate und zweitens für Wolframvanadate untersucht. Eine Reihe diesbezüglicher Analysen ergab für beide Fälle die günstigsten Resultate. Ein Zusatz von Phosphorsäure bei wolfram-vanadinsauren Verbindungen ist unerlässlich, obwohl die Wolframsäure nicht durch die Bromwasserstoffsäure reducirt wird.

In Betreff der Titrationsmethode mittelst Kaliumpermanganat sei noch angeführt, dass ich in Uebereinstimmung mit Rosenheim eine hinreichende Genauigkeit derselben durch mehrere quantitative Versuche feststellte. Eine Reduction der Wolframsäure tritt, wie Rosenheim, irregeleitet durch die violettgraue Farbe der Lösung, annimmt, bei Gegenwart einer grösseren Menge Phosphorsäure durch das Behandeln mit schwefliger Säure nicht ein. Als Beweis hierfür diene neben den quantitativen analytischen Versuchen der Umstand, dass eine Lösung von Vanadintetroxyd, aus der die schweflige Säure völlig entfernt ist, mit Phosphorwolframiaten die schmutzig violette Färbung hervorbringt, deren Veranlassung nach Rosenheim die theilweise erfolgte Reduction der Wolframsäure [1]) sein soll.

Geht nun aus dem Vorhergesagten hervor, dass die Methode keine directen Fehlerquellen in sich schliesst, so erfordert sie immerhin eine grössere Uebung, da der Endpunkt der Reaction, das Auftreten eines schwach rothen Scheines in einer gelben Lösung, nur einem geübten Auge sofort kenntlich ist. Für einen ungeübten Beobachter liegt die Gefahr nahe, überzutitriren, indess differirten selbst bei den zu allererst ausgeführten Bestimmungen die Resultate nicht mehr als um ca. 1 pCt., während nach Friedheim [2]) Differenzen bis zu 4 pCt. erhalten werden.

Berlin, im October 1890. Privat-Laboratorium.

---

498. C. Scheibler und H. Mittelmeier: Studien über die Stärke.

[I. Mittheilung.]

A) Geschichtliches.

Von den Stoffen, welche die Pflanze in ihrem Körper zu erzeugen vermag, spielt die Stärke eine der wichtigsten Rollen für das Leben der Pflanzen, selbst auch für das der Thiere. Dieser Umstand in Verbindung mit der hohen wirthschaftlichen und technischen Bedeutung dieser Substanz hat viele Chemiker zur Untersuchung derselben ver-

[1]) Dissertation, Berlin 1888, S. 20. [2]) Diese Berichte XXIII, 353.

anlasst. Jedoch der dem Amorphismus ähnliche Zustand der Stärke und fast aller ihrer näheren Zersetzungsproducte, sowie ihre organisirte Form und ihre chemisch nicht einheitliche Zusammensetzung, ferner der Mangel an Derivaten, welche zur Bestimmung der Moleculargrösse der Stärkebestandtheile und ihrer Abkömmlinge brauchbar wären, sind die hauptsächlichsten Ursachen, dass über das Wesen der Stärke und ihrer näheren Zersetzungsproducte noch kein endgiltiges Urtheil erreicht worden ist. Wie immer in solchen Fällen mangelt es jedoch an den verschiedensten, sich oft widersprechenden Meinungsäusserungen über diesen Gegenstand durchaus nicht.

Von den zahlreichen Arbeiten, welche sich in das Kapitel der Chemie der Stärke einreihen, können wir hier nur auf diejenigen kurz hinweisen, welche von bemerkenswertheren Resultaten begleitet waren.

Die Bildung von Zucker durch Einwirkung mineralischer Säuren auf Stärke wurde zum erstenmale im Jahre 1811 von Kirchhoff[1]) beobachtet. Diese Wahrnehmung wurde im darauf folgenden Jahre von Vogel[2]) erweitert, welcher fand, dass bei der Einwirkung von Säuren auf Stärke neben Zucker auch ein Gummi sich bilde. Auf anderem Wege, nämlich durch Erhitzen, hatten Bouillon-Lagrange und Vanguelin[3]) 1811 ebenfalls aus Stärke einen gummiähnlichen Körper dargestellt. Man hielt diese als Stärkegummi bezeichnete Substanz anfänglich identisch mit Pflanzengummi, da sie in physikalischer Hinsicht ähnliche Eigenschaften wie dieses zeigte. Erst später wurde diese Ansicht verworfen, als man fand, dass die beiden Körper in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel und gegen polarisirtes Licht wesentliche Unterschiede zeigten. Von grosser Bedeutung war die weitere Beobachtung Kirchhoff's[4]), welcher 1814 fand, dass Getreideaufguss, besonders wenn das Getreide vorher dem Keimungsprocess unterworfen wurde, eine ähnliche Wirkung wie Säuren bei Einwirkung auf Stärkekleister hervorbringt, nämlich Gummi aus Stärke bildet.

Die Bildung eines gummiähnlichen Körpers aus Stärke suchte Raspail[5]) durch die Annahme zu erklären, dass das Stärkekorn aus zwei Substanzen sich zusammensetze: aus dem in Wasser löslichen Gummi und aus einer dieses umschliessenden wasserunlöslichen Hülle; indem durch die verschiedenen Agentien die Hülle zerrissen bezw. zerstört wird, tritt das Gummi in Berührung mit Wasser und wird

---

[1]) Schweigger's Journal 4, 108.
[2]) Schweigger's Journal 5, 80.
[3]) Bull. Pharm. 3, 54, 395.
[4]) Schweigger's Journal 14, 389.
[5]) Annales des sciences naturelles 6, 334.

gelöst. Diese Ansicht, welche viele Anhänger fand, wurde von Fritzsche[1]) mit gewichtigen Gründen bekämpft.

Biot und Persoz[2]), welche sich der Hypothese Raspail's anschlossen, gaben dem Stärkegummi den Namen Dextrin auf Grund ihrer Beobachtung, dass die Lösung desselben die Ebene des polarisirten Lichtstrahls stark nach rechts ablenkt.

Auf Grund von Elementaranalysen gab Payen[3]) 1836 der Stärke und dem Dextrin die Formel $C_6H_{10}O_5$. Er ist der Ansicht, dass die auf verschiedenem Wege erhaltenen Dextrine nur physikalisch von einander verschieden sind.

Eine neue Ansicht über die Bildung von Dextrin und Zucker stellte im Jahre 1860 Musculus[4]) auf. Während bisher angenommen wurde, dass Zucker nicht ein directes Zersetzungsproduct der Stärke sei, sondern erst aus primär gebildetem Dextrin entstehe, behauptete Musculus auf Grund seiner Versuche, dass bei Einwirkung starker Säuren oder von Diastase Dextrin und Zucker nicht in aufeinander folgenden Zersetzungen, sondern beide gleichzeitig gebildet werden. Nach Payen[5]) dagegen besteht die Säure- und Diastasewirkung nicht in einer derartigen Spaltung, sondern in einer gradweisen Umsetzung. Auch Schwarzer[6]), Nägeli[7]), Herzfeld[8]) hielten die Hypothese von Musculus für unrichtig, während Brown, Morris, Heron[9]), O'Sullivan[10]) dieselbe zu stützen suchten.

Bei allen Untersuchungen über die Umsetzungen der Stärke nahm man an, dass der durch Einwirkung von Säuren und Diastase auf dieselbe entstehende Zucker Traubenzucker sei. Im Jahre 1847 wies jedoch Dubrunfaut[11]) nach, dass der durch Wirkung von Diastase entstehende Zucker nicht identisch ist mit Traubenzucker, sondern eine besondere Zuckerart darstelle, welche ein bedeutend höheres optisches Drehungsvermögen besitzt. Er gab ihr den Namen Maltose. Denselben Zucker hatte schon Saussure[12]) 1819 in den Händen gehabt

---

[1]) Poggendorff's Annalen 1834, 129.
[2]) Ann. chim. phys. [2], 52, 72.
[3]) Ann. chim. phys. [2], 61, 355; [2] 65, 225.
[4]) Ann. chim. phys. [3], 60 202. — Compt. rend. 54, 194. — Ann. chim. phys. [4], 6, 177.
[5]) Compt. rend. 53, 1217. — Ann. chim. phys. [4], 4, 286 und [4] 7, 382.
[6]) Journ. f. prakt. Chem. Neue Folge I, 212.
[7]) Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe 1874, 104.
[8]) Diese Berichte XII, 2120.
[9]) Ann. Chem. Pharm. 199, 145 und 231, 72.
[10]) Journ. Chem. Soc. [2], 10, 579; [3], 1, 478; [3] 2, 125.
[11]) Ann. chim. phys. 11, 379.
[12]) Ann. chim. phys. 11, 379.

und einige Eigenschaften beschrieben. Trotz dieser Untersuchungen der Beiden blieb auch fortan noch die Annahme bestehen, dass der durch Malzferment aus Stärke sich bildende Zucker Traubenzucker sei, bis 1873 O'Sullivan [1]) und Schulze [2]) die Unrichtigkeit dieser Annahme wiederholt nachwiesen und die Resultate Dubrunfaut's bestätigten.

Ursprünglich betrachtete man das Dextrin als die einzige zwischen Stärke und Zucker stehende Substanz. Einen zwischen Dextrin und Stärke stehenden Körper stellte Jaquelin 1840 dar, der wohl identisch mit Schulze's 1840 erhaltenem Amidulin war. Aehnliche Substanzen sind Béchamp's lösliche Stärke, Musculus' unlösliches Dextrin und W. Nägeli's Amylodextrin I. Das gewöhnliche Dextrin beschrieb man als einen durch Jod sich nicht färbenden Körper. 1871 entdeckte Griessmeier ein zweites Dextrin, dessen Lösung durch Jod rothgefärbt wird und welches Brucke später als Erythrodextrin bezeichnete, während das durch Jod sich nicht färbende den Namen Achroodextrin erhielt. Auch dieses wurde im weiteren als nicht einheitliche Substanz erkannt. Ein neues der Maltose nahestehendes Dextrin fand Herzfeld 1879 und nannte es Maltodextrin [3]).

Die Stärke selbst ist als Gemenge zweier isomerer Körper zu betrachten, von denen der eine Granulose genannt, die Hauptmasse bildet, der andere Bestandtheil, die Stärkecellulose, ist beständigerer Natur gegen Zersetzungsmittel und kann daher von der Granulose getrennt werden, indem diese durch Säuren oder Fermente in lösliche Producte verwandelt wird, wobei die Stärkecellulose zurückbleibt. Einen Weg zur Reindarstellung der Granulose giebt es nicht. Da letztere jedoch den Hauptbestandtheil des Stärkekornes bildet, so können fast alle Reactionen der Stärke als die der Granulose betrachtet werden; desshalb wird auch oft der Name Stärke in gleichbedeutendem Sinne mit Granulose gebraucht.

B) Theoretische Betrachtungen.

In der nachfolgend mitgetheilten Untersuchung waren wir bemüht, neues Material zur Beurtheilung der chemischen Natur der Granulose aufzufinden. Zu diesem Zwecke war es vor allem nöthig, die Stellung der Granulose unter den verschiedenen Arten der Kohlenhydrate genauer darzulegen.

Die Kohlenhydrate können, wie im Nachfolgenden ausgeführt wird, in zwei Hauptgruppen eingetheilt werden:

---

[1]) Journ. Chem. Soc. [2], 10, 579, [3], 1, 478, [3], 2, 125.
[2]) Diese Berichte VII, 1047.
[3]) Diese Berichte XII, 2120.

I., in die einfachen Zuckerarten, zu welchen die Triosen, Tetrosen, Pentosen u. s. w. gehören;

II., in die zusammengesetzten oder höheren Zuckerarten, deren bekannteste Glieder der Rohr- und Milchzucker sind.

Der charakteristische Unterschied dieser beiden Hauptgruppen besteht darin, dass die Glieder der zweiten durch Einwirkung starker Säuren in die Zucker der ersten Gruppe übergeführt werden.

Die zusammengesetzten Zuckerarten können wir wieder in zwei Hauptklassen unterscheiden:

A) in solche, welche noch eine Aldehyd- oder Ketongruppe, also allgemein eine Carbonylgruppe C = O enthalten; dazu gehört beispielsweise der Milchzucker.

B) in solche, bei welchen dieses nicht mehr der Fall ist, wozu u. a. der Rohrzucker zu zählen ist.

Die Verschiedenheit dieser beiden Klassen in Bezug auf ihre chemische Constitution drückt sich durch verschiedene charakteristische Reactionen aus, durch welche es leicht ist, zu entscheiden, ob eine zusammengesetzte Zuckerart zu der einen oder anderen Klasse zu zählen ist. Diese hauptsächlichsten Reactionen sind folgende: Verdünnte Alkalilauge wirkt beim Erwärmen auf eine Zuckerart der ersten Klasse zersetzend bezw. zerstörend ein, was sich durch Gelb- und Braunfärbung und durch schliessliche Bildung von Huminkörpern zu erkennen giebt; die zusammengesetzten Zuckerarten der zweiten Klasse werden unter denselben Verhältnissen nicht zersetzt. Ferner bewirken die Glieder der ersten Klasse beim Kochen mit Fehling'scher Lösung Reduction der Kupferoxydlösung zu Kupferoxydul, die Zuckerarten der zweiten Klasse dagegen nicht. Endlich ist noch hervorzuheben, dass die Zuckerarten der ersten Klasse mit Phenylhydrazin Verbindungen bilden, welch wichtige Eigenschaft diejenigen der zweiten Klasse nicht besitzen.

Dass die Granulose zu den zusammengesetzten Kohlenhydraten gehört, folgt aus der längst bekannten Thatsache, dass sie durch Säuren in Traubenzucker übergeführt werden kann. Aus ihrem weiteren Verhalten geht hervor, dass sie zu derjenigen Klasse der zusammengesetzten Kohlenhydrate zu zählen ist, welche keine Carbonylgruppe besitzen; denn Stärke wird beim Kochen mit verdünnter Kalilauge nicht zersetzt, sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht und bildet keine Verbindung mit Phenylhydrazin.

Fast von allen zusammengesetzten Zuckerarten, welche in Krystallform erhalten wurden, sind jetzt die Moleculargrössen bestimmt. Auf Grund derselben können wir diese Zucker durch Zusammentritt von einfachen Zuckerarten unter Wasseraustritt entstanden denken. Maltose, Milchzucker, Rohrzucker u. s. w. besitzen demnach die Zusammensetzung $2\,C_6H_{12}O_6 - H_2O$; Melitose und Melecitose sind ge-

bildet aus $3\,C_6H_{12}O_6 - 2\,H_2O$. Wir können demnach die Zusammensetzung aller dieser bei der Hydrolyse Hexosen bildenden Zuckerarten durch die allgemeine Formel ausdrücken: $nC_6H_{12}O_6 - (n-1)H_2O$.

Diese Formel stimmt ohne Ausnahme mit allen auf experimentellem Wege gefundenen und begründeten Formeln der höheren Zuckerarten überein, so dass wir dieselbe auch auf solche Körper in Anwendung bringen dürfen, die sich auf Grund der allgemeinen Reactionen denjenigen Kohlenhydraten zugehörig erweisen, welche bei Einwirkung von Säuren einfache Zucker von der Formel $C_6H_{12}O_6$ liefern. Dazu gehört, wie schon bemerkt, die Granulose. Der einfachste Ausdruck der Ergebnisse zahlreicher Elementaranalysen ist die Formel $C_6H_{10}O_5$. Aus dem Verhalten der Stärke geht hervor, dass die thatsächliche Moleculargrösse eine viel höhere ist. Es haben daher u. a. Brown und Morris [1]) vermuthungsweise die Formel $C_{180}H_{300}O_{150}$ aufgestellt. Würde das Granulosemolekül wirklich 180 Kohlenstoffatome enthalten, so wäre seine wahrscheinlichste Moleculargrösse:

$$nC_6H_{12}O_6 - (n-1)H_2O = 30\,C_6H_{12}O_6 - 29\,H_2O = C_{180}H_{302}O_{151}.$$

In welcher Weise die Glucosegruppen der zusammengesetzten Zuckerarten mit einander verbunden sind, darüber sind bis jetzt nur Vermuthungen geäussert worden. Wir wollen hier nur an die von Tollens [2]) und E. Fischer [3]) aufgestellten Formeln erinnern.

Wir haben schon früher zwei Bindungsarten unterschieden. Bei der einen ist die Carbonylgruppe eines einfachen Zuckers durch Bindung mit Carbinolgruppen eines zweiten verschwunden, während die Carbonylgruppe dieser zweiten Glucose unverändert blieb. Diese Bindungsweise müssen wir bei allen zusammengesetzten Zuckerarten der Gruppe A annehmen, also z. B. bei dem Milchzucker. Diese Verkettung zweier einfachen Zucker haben wir als milchzuckerartige Bindung bezeichnet. Wir wollen sie von nun an mit dem allgemeinen Ausdruck Monocarbonylbindung bezeichnen.

Die zweite Bindungsart, nach welcher zwei Glucosen zusammentreten können, haben wir als rohrzuckerartige bezeichnet. Bei dieser sind beide Carbonylgruppen von zwei verbundenen Glucosen als solche verschwunden, weshalb die dazu gehörigen Zuckerarten nicht mehr Fehling'sche Lösung reduciren, nicht mehr mit Phenylhydrazin reagiren u. s. w. Wir geben dieser Verkettung in folgendem den Namen Dicarbonylbindung.

Um keine der aufgestellten Hypothesen über die Bindungsart der Glucosereste benutzen zu müssen und um die Schreibweise der oft umfangreichen Formeln einfacher zu gestalten, bezeichnen wir im

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 231, 125.
[2]) Diese Berichte XVI, 921.
[3]) Diese Berichte XXII, 2633.

Folgenden die Glucosen und Glucosereste mit R, R_1, R_2 u. s. w. und verbinden dieselben durch Zeichen $<$ in der Weise, dass durch die Stellung derselben leicht zu erkennen ist, ob die Formel einen Zucker mit Mono- oder Dicarbonylbindung bezeichnen soll. Vorhandene unveränderte Carbonylgruppen seien durch das Zeichen $\prec\!\!:$ ausgedrückt.

Demnach bezeichnen wir die Glucosen $C_6H_{12}O_6$ mit $R \prec\!\!:$ bez. $:\!\!\succ R$; die Formeln des Milchzuckers, der Maltose u. s. w. von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ drücken wir aus: $R_1 < R_2 \prec\!\!:$, die des Rohrzuckers u. s. w. von derselben Molecularzusammensetzung: $R_1 < > R_2$; die Formel der Melitriose ist demnach nach unsern früheren Resultaten: $R_1 < R_2 < > R_3$.

Diese Formeln drücken nicht die Moleculargrösse in genauer Zahlenangabe aus; nach oben entwickelter allgemeiner Formel: $n\,C_6H_{12}O_6 - (n-1)\,H_2O$ ist dieselbe jedoch im einzelnen Falle leicht festzustellen. Mittelst dieser Formelzeichen drückt sich z. B. die in zwei Phasen verlaufende Hydrolyse der Melitriose folgendermaassen aus:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Melitriose}}{R_1 < R_2 < > R_3} + H_2O = \underset{\text{Melibiose}}{R_1 < R_2 \prec\!\!:} + \underset{\text{Lävulose.}}{:\!\!\succ R_3};$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Melibiose}}{R_1 < R_2 \prec\!\!:} + H_2O = \underset{\text{Galactose}}{R_1 \prec\!\!:} + \underset{\text{Dextrose.}}{R_2 \prec\!\!:};$$

Es lässt sich aus dieser Art von Melitrioseformeln noch eine zweite Art partieller Hydrolyse ableiten, nämlich:

$$R_1 < R_2 < > R_3 + H_2O = \underset{\text{Galactose}}{R_1 \prec\!\!:} + \underset{\text{Rohrzucker oder Isomeres.}}{R_2 < > R_3}.$$

Diese Art von Hydrolyse ist aber deswegen unausführbar, weil bei hydrolysirenden Eingriffen immer zuerst die schwächere Dicarbonylbindung gelöst wird.

Führen wir diese Betrachtungen auch für solche Kohlenhydrate weiter aus, die aus mehr als drei Glucosegruppen gebildet sind, so kommen wir zu folgenden Schlussfolgerungen:

Zuckerarten, deren Glucosereste ausschliesslich durch Monocarbonylbindungen verkettet sind, besitzen noch eine reactionsfähige Carbonylgruppe. Die Formel einer derartigen Verbindung wäre z. B.:

$$R_1 < R_2 < R_3 < R_4 \prec\!\!:.$$

Es müssen also solche Zuckerarten, welche keine Carbonylgruppen mehr enthalten, ausser Monocarbonylverbindungen auch eine Dicarbonylverbindung enthalten. Ein derartiges Kohlenhydrat kann durch folgendes Formelbild veranschaulicht werden:

$$R_1 < R_2 < > R_3 > R_4.$$

Mehr als eine Dicarbonylverbindung kann das Molekül eines höheren Kohlenhydrates nicht besitzen; folgende Verbindung z. B.:

$$R < R < > R > R < > R;$$

könnte nie als eine in der Natur vorkommende Zuckerart betrachtet werden; denn bei vollständiger Hydrolyse würde entstehen:

$$R < R < > R > R < > R = R <\!\!: + R <\!\!: + :\!> R + :\!> R <\!\!: + :\!> R.$$

Unter den Producten wäre also ein Körper $:\!> R <\!\!:$, d. h. eine Glucose, welche zwei Carbonylgruppen besitzen würde. Eine derartige Verbindung ist aber als Hydrolyseproduct eines Kohlenhydrats noch nie beobachtet worden.

Wenden wir nun diese Schlussfolgerungen auf die Granulose an. Das Molekül derselben besteht aus einer noch nicht bekannten Anzahl von Glucosegruppen, die mittelst Monocarbonyl- und, da den Reactionen zufolge die Granulose keine freie Carbonylgruppe besitzt, auch mittelst einer Dicarbonylbindung verknüpft sein müssen. Von den vielen denkbaren Formeln sind folgende zwei die Grenzfälle:

$$\text{I. } R < R < R < R < \ldots . R < R < > R > R \ldots . . > R > R > R > R;$$
$$\text{II. } R < R < R < R < R < R < \ldots \ldots \ldots . R < R < > R > R.$$

Im ersteren Falle nimmt also die Dicarbonylbindung eine die Formel symmetrisch theilende Mittelstellung ein, im zweiten Falle eine Seitenstellung.

Schliesst man sich der Ansicht an, dass bei der Hydrolyse der Stärke zunächst nur Dextrine und dann aus diesen Zucker entsteht, so wird die Zersetzung in der wahrscheinlichsten Form durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$R < R < R < R < \ldots . . R < R < > R > R \ldots . > R > R > R > R + H_2O$$
$$= R < R < R < R < \ldots R < R <\!\!: + > R > R \ldots . > R > R > R > R.$$

Wie die Formeln zeigen, würden die Producte Carbonylverbindungen sein, sie müssten also Aldehydnatur besitzen und zur Klasse A der zusammengesetzten Kohlenhydrate gehören.

Wenn man sich dagegen für die Hypothese entscheidet, dass Dextrine und Zucker gleichzeitige Producte der Hydrolyse sind, so würde die erste Phase des Vorganges durch die eine oder andere der folgenden Gleichungen Ausdruck finden können:

$$\text{I. } R < R < R < R < R \ldots \ldots R < R < > R > R + H_2O$$
$$= R < R < R < R < R \ldots . R < R <\!\!: + :\!> R > R;$$

Maltose

oder

$$\text{II. } R < R < R < R < R < R \ldots . . R < R < > R > R + H_2O$$
$$= R < R < + R < R < R < R \ldots \ldots . R < R < > R > R.$$

Es würde also im ersteren Falle zunächst neben Maltose ein Dextrin mit Aldehydnatur entstehen, im anderen Falle Maltose und ein Dextrin ohne Carbonylgruppe.

Es ist über die Natur der Stärkehydrolyse nicht soviel Thatsächliches bekannt, um von den vielen möglichen Formelgleichungen die wirklich zutreffende herauszufinden. So ist insbesondere über die Natur der Dextrine noch kein endgiltiges Resultat erreicht. Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, den Process der Zersetzung der Stärke durch Säuren und Diastase, der bereits oft der Gegenstand chemischer Forschung gewesen ist, einem wiederholten Studium zu unterwerfen. Im Folgenden erlauben wir uns, die bis jetzt erreichten Resultate mitzutheilen.

C) Ueber die Natur der Dextrine.

Zur Untersuchung benutzten wir zunächst Dextrin, welches als Dextrin puriss. (alc. praec.) von den Fabriken bezogen werden kann. Trotz des versprechenden Namens erhielten wir dieses Präparat nie frei von Glucose, denn eine Prüfung mit essigsaurem Phenylhydrazin ergab stets ziemliche Mengen des Phenylglucosazons.

Die Reinigung des Handelsdextrins kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden. Wir haben es durch Fällung mit Alkohol, durch Dialyse (Osmose) und durch Gährung von Zucker zu befreien gesucht.

Auf ersterem Wege haben wir Dextrin durch dreimaliges Fällen mit Alkohol so rein erhalten, dass es mit essigsaurem Phenylhydrazin keine Abscheidung eines in Wasser bezw. in Dextrinlösung unlöslichen Osazones gab. Wird dann die Fällung noch 2 — 3 Mal wiederholt, so kann das Dextrin als zuckerfrei betrachtet werden. Bei der Fällung ist zu beachten, dass der Alkoholgehalt des Gemisches der Dextrinlösung mit Alkohol nicht über 85 pCt. beträgt.

Es ist von verschiedenen Seiten behauptet worden, dass durch Fällen mit Alkohol ein zuckerfreies Dextrin überhaupt nicht erhalten werden könne[1]), da das gefällte Dextrin in Folge von Molecularattraction stets Zucker zurückhalte. Dieser Irrthum rührt zweifelsohne daher, dass man zum Nachweis des Zuckers Fehling'sche Lösung benutzte und annahm, dass durch Dextrin keine Reduction erfolge. Fehling'sche Lösung wird jedoch, wie schon von anderen behauptet durch Dextrin reducirt. Die Ursache dieser Reductionsfähigkeit wird im Verlaufe dieser Mittheilungen klar werden.

Die Entzuckerung des Dextrins kann ferner durch Dialyse erreicht werden. Zu diesem Behufe bedienen wir uns folgender ein-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 231, 76 u. ff.

fachen Vorrichtung, die der Eine von uns seit vielen Jahren mit besten Erfolgen zur Reinigung verschiedener Producte benutzt.

Um einen Blechring wird Pergamentpapier [1]), das vorher durch Einlegen in Wasser schmiegsam gemacht worden ist, so befestigt, dass es einen Sack bildet. Man schiebt zu diesem Zwecke den Blechring über ein Becherglas, legt um dieses das Papier und befestigt es mittelst eines Bindfadens auf dem Ring, worauf das Becherglas wieder herausgeschoben wird. Den so erhaltenen Pergamentsack hängt man in eine auf einem Ringständer ruhende umgestürzte Glasglocke, welche am Boden eine Öffnung besitzt, durch die ein Glasrohr mit daran gefügtem Schlauch geführt wird. Durch Heben oder Senken des letzteren wird der Abfluss von Flüssigkeit verhindert oder herbeigeführt. Das der Osmose zu unterwerfende Dextrin wird in wenig Wasser zu einem dicken Syrup gelöst und damit der Sack auf ungefähr ein Viertel gefüllt; in die Glocke wird erwärmtes Wasser bis zum gleichen Niveau mit der Dextrinlösung gegossen und durch Nachgiessen während der Dialysirung darauf erhalten. Nach etwa 10 Stunden wird die Glocke entleert und wieder von Neuem mit destillirtem Wasser gefüllt. Nach abermaliger zehnstündiger Dauer der Osmose zeigt der nicht diffundirte Theil mittelst der Hydrazinprobe keinen Zucker mehr an. Er wird auf dem Wasserbade wieder concentrirt und dann noch 1 — 2 Mal auf oben angegebene Weise mit Alkohol gefällt.

Zur Entzuckerung des Dextrins ist auch die Gährung vorgeschlagen und angewandt worden. Es ist uns aber nicht gelungen, die Dextrinlösung auf diesem Wege vollkommen zuckerfrei zu erhalten; wir erhielten nach der Gährung mit essigsaurem Phenylhydrazin stets noch ein in heissem Wasser lösliches, in kaltem schwerlösliches Osazon in geringer Menge. Daher ist das Gährungsverfahren nicht empfehlenswerth.

Das zuckerfreie Dextrin ist, wie durch frühere Untersuchungen festgestellt ist, sicher kein einheitlicher Körper. Ein Weg zur Trennung der einzelnen Glieder des Gemenges ist nicht bekannt. Selbst wenn durch partielle und wiederholte Fällung mittelst Alkohol eine Trennung möglich wäre, so ist auf diese Weise das Ziel dennoch nicht zu erreichen, da wir für die einzelnen Gemengtheile keine Eigenschaften oder Reactionen kennen, mittelst welcher der Nachweis für die chemische Reinheit der einzelnen Bestandtheile möglich wäre.

Das aus dem Handelsdextrin dargestellte zuckerfreie Dextrin wird durch Erhitzen mit Kalilauge gelb und braun gefärbt und es reducirt deutlich alkalische Kupferlösung. Diese beiden Reactionen sind charakteristisch für die Kohlenhydrate der Gruppe A, zu welchen alle

[1]) Dasselbe wird jetzt in vorzüglicher Qualität für das Osmose-Verfahren den Zuckerfabriken geliefert.

diejenigen zu zählen sind, welche eine Carbonylgruppe besitzen. Man darf also schliessen, dass auch das Dextrin entweder ganz oder theilweise aus solchen Kohlenhydraten besteht. Das Verhalten des Dextrins zu Phenylhydrazin bestätigt die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung und führt ferner zu dem Resultate, dass es Kohlenhydrate der anderen Klasse nicht enthält.

Digeriren wir nämlich festes Dextrin mit überschüssigem Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur, so wird in wenigen Stunden ein grosser Theil des Dextrins gelöst, während der Rest im Verlauf von einem oder zwei Tagen ebenfalls vollständig in Lösung geht. Lassen wir diese Lösung in starken Alkohol unter Umschütteln des letzteren einträufeln, so erhält man einen rein-weissen Niederschlag, welcher auf dem Filter mittelst Alkohol und Aether zur Befreiung von Phenylhydrazin vollständig ausgewaschen und dann im Vacuum oder bei 100° getrocknet, ein blendend weisses, sehr feines und daher leicht zerstäubendes Pulver darstellt, das am Lichte nach einigen Tagen eine schwach gelbe Farbe annimmt. Es löst sich ebenso leicht wie Dextrin in Wasser und wird durch abermalige Fällung der concentrirten wässrigen Lösung mittelst starken Alkohols in reinem Zustande erhalten.

Es würde allen Erfahrungen über Lösungen von Körpern widersprechen, wenn man annehmen würde, dass das Dextrin mit Phenylhydrazin nur eine physikalische Lösung bildet. Es giebt nur sehr wenige und nur sehr sauerstoffreiche Lösungsmittel für das ebenfalls sauerstoffreiche Dextrin. Daher ist es sehr unwahrscheinlich, dass das Dextrin als solches sich in Phenylhydrazin löst.

In der That zeigte eine Probe des aus der Lösung gefällten Körpers durch die qualitativen Prüfungen deutlich einen Gehalt an Stickstoff an, während das verwendete Dextrin stickstofffrei war. Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs ergab folgende Resultate:

0.6970 g gaben bei $t = 18^0$ und Bar. 770.5 mm, 5.9 ccm Stickstoff, entsprechend 0.99 pCt. Stickstoff.

0.6972 g gaben bei $t = 15.5^0$ und Bar. 769.8 mm, 6.0 ccm Stickstoff, entsprechend 1.06 pCt. Stickstoff.

Die Verbindungen, welche die Dextrine mit Phenylhydrazin bilden, werden voraussichtlich eine ähnliche Constitution besitzen, wie diejenigen, welche die Base mit den bekannteren die Carbonylgruppe enthaltenden Zuckerarten z. B. Glucose, Maltose u. s. w., bildet. Wie bei diesen, so wird auch bei den Dextrinen die Stelle eines vorhandenen Carbonylsauerstoffes durch die 2-werthige Gruppe $= NNHC_6H_5$ ersetzt werden, indem gleichzeitig Wasser entsteht.

Aus folgendem Versuch ergiebt sich, dass der aus der Lösung des Dextrins in Phenylhydrazin gefällte Körper, welcher natürlich wie

das Dextrin selbst kein einheitlicher Körper ist, sich den bekannten Hydrazinen der weniger hochmolecularen Zuckerarten an die Seite stellt.

5 g vollkommen getrocknetes Dextrinphenylhydrazin wird — nach Vorschrift E. Fischer's für die Zersetzung des Glucosephenylhydrazins [1]) — portionenweise in 20 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.19 eingetragen, wobei es sich beim Umschütteln leicht zu einer rothgefärbten Flüssigkeit löst. Nach halbstündigem Stehen, wobei eine Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin nicht beobachtet wurde, wird die Lösung auf das doppelte Volumen mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt, das Filtrat mit Barytwasser alkalisch gemacht und dann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abscheiden des rothgefärbten Aethers mittelst Scheidetrichter wird derselbe abdestillirt und dadurch als Rückstand in geringer Menge ein rothgefärbtes Oel gewonnen. Dass dasselbe der Hauptsache nach aus Phenylhydrazin besteht, wird durch das Verhalten des Oeles gegen Fehling'sche Lösung bewiesen, welche durch dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur in kürzester Zeit unter Gasentwicklung zu Kupferoxydul reducirt wird.

Das Dextrinphenylhydrazin verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Dextrin selbst. Speichel und Diastase wirken saccharificirend. Durch Jod wird es wie das ursprüngliche Dextrin roth gefärbt. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reducirt.

Da die Dextrine bei vollständiger Hydrolyse nur Glucose bilden, welche Aldehydnatur besitzt, so kann die Carbonylgruppe der Dextrine ebenfalls nur einer Aldehydgruppe angehören. Die Sauerstoffatome der Dextrine sind also dreierlei Art:

a) solche, von welchen jedes mit einer Affinität an ein Kohlenstoffatom, mit der zweiten an ein Wasserstoffatom gebunden ist: Hydroxylsauerstoffatome; b) solche, welche die Bindungen zwischen den die Dextrine zusammensetzenden Glucosegruppen vermitteln, von denen also jedes mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist: Bindungssauerstoffatome; c) das Aldehydsauerstoffatom, welches mit beiden Verwandschaftseinheiten an ein Kohlenstoffatom gebunden ist.

Da das zur Darstellung des Dextrinphenylhydrazins verwendete Dextrin kein einheitlicher Körper ist, so kann auch aus dem gefundenen Stickstoffgehalt keine Formel aufgestellt werden. Immerhin wird aus dem analytischen Befunde einiges Licht über die Moleculargrösse dieser Körper verbreitet und wir setzen daher hier die gefundene Stickstoffmenge mit nach der Theorie berechneten Mengen vergleichsweise zusammen. Die theoretischen Dextrinformeln sind nach dem Ausdrucke

[1]) Diese Berichte XXII, 366.

$xC_6H_{12}O_6-(x-1)H_2O$ aufgestellt und die entsprechenden Dextrinphenylhydrazine durch Ersatz eines Sauerstoffatomes durch die Gruppe $=NNHC_6H_5$ gebildet.

Gefundene mittlere Stickstoffmenge: 1.02 pCt.

Für die Formel

$C_{84}H_{142}O_{70}N_2HC_6H_5$	berechnet sich die Stickstoffmenge:			1.18 pCt.
$C_{96}H_{162}O_{80}N_2HC_6H_5$	»	»	»	1.04 »
$C_{108}H_{182}O_{90}N_2HC_6H_5$	»	»	»	0.93 »
$C_{120}H_{202}O_{100}N_2HC_6H_5$	»	»	»	0.84 »

Es lässt sich voraussehen, dass das Dextrinphenylhydrazin bezw. die Dextrine selbst, nach Analogie mit den einfacheren Zuckerarten Osazone bilden werden. Wir haben diese Vermuthung in folgender Weise geprüft.

Dextrin oder Dextrinphenylhydrazin wird in ungefähr der fünffachen Menge Wasser gelöst, mit der dem Gewichte der gelösten Substanz entsprechenden Menge Phenylhydrazin versetzt und nur soviel Essigsäure zugefügt als zur Neutralisation der Base nöthig ist. Diese Mischung erhitzt man auf dem Wasserbade ca. 2 Stunden lang. Hierauf wird die Reactionsmasse in starken Alkohol gegossen, wobei sich ein hellgelb gefärbter Niederschlag bildet, welcher nach vollständigem Auswaschen mittelst Alkohol und Aether in wenig Wasser gelöst und wiederholt mit Alkohol gefällt wird.

0.5184 g lieferten bei 744° Barom. und 15° C. ein Volumen von 7.4 ccm Stickstoff entsprechend 1.63 pCt. Stickstoff.

Die gefällte Substanz unterscheidet sich also sowohl durch die hellgelbe Farbe als auch durch den höheren Stickstoffgehalt von dem Dextrinphenylhydrazin. Diese beiden Eigenschaften deuten darauf hin, dass das Dextrin bezw. Dextrinphenylhydrazin in das Osazon sich verwandelt hat. Dieser Schluss wird dadurch bestätigt, dass es leicht gelingt, Ammoniak und Anilin unter den Einwirkungsproducten des essigsauren Phenylhydrazins auf Dextrin oder dessen Hydrazin nachzuweisen [1]).

In Wasser löst sich das vermuthliche gelbe Osazon des Dextrins etwas langsamer als das Dextrinphenylhydrazin. Diese Löslichkeit in Wasser unterscheidet den Körper von den bis jetzt bekannten Osazonen, welche bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser unlöslich sind. Während jedoch die Osazone der einfachen Zuckerarten, wie z. B. das Phenylglucosazon in kaltem und heissem Wasser unlöslich sind, lösen sich die Osazone der zusammengesetzten Zuckerarten von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ schon ziemlich leicht in heissem Wasser. Es ist daher

[1]) s. E. Fischer, diese Berichte XX, 821.

nicht auffallend, dass Osazone von bedeutend höher molecularen Kohlenhydraten auch in Wasser von gewöhnlicher Temperatur sich lösen.

Es ist nicht wahrscheinlich, dass bei der Bildung des Osazons aus Dextrinphenylhydrazin die vollkommene Umwandlung des letzteren in ersteres stattfindet. Das durch Alkohol gefällte Osazon wird daher auch unverändertes Dextrinphenylhydrazin beigemengt enthalten, welches von dem Osazon nicht zu trennen ist. Diese Vermuthung wird durch unsere Beobachtung unterstützt, dass bei verschieden langer Einwirkungsdauer des essigsauren Phenylhydrazins auf Dextrine Producte entstehen, deren Stickstoffmengen um 0.2 bis 0.6 pCt. verschieden sind; wir fanden den Stickstoffgehalt um so höher, je grösser die Einwirkungszeit war. Deshalb halten wir es nicht für zulässig, den gefundenen Stickstoffgehalt der Osazone zu dem der Dextrinphenylhydrazine quantitativ in Beziehung zu setzen. Für die Untersuchung der Dextrine und anderer höherer Kohlenhydrate sind daher mehr die Hydrazine als die Osazone geeignet.

Die Dextrine äussern ihren Aldehydcharakter auch im Verhalten gegen Reductions- und Oxydationsmittel.

Wird eine circa achtprocentige wässerige Dextrinlösung in der Kälte mit Natriumamalgam behandelt, indem dasselbe von Zeit zu Zeit in kleinen Stücken der in schüttelnder Bewegung erhaltenen Lösung zugesetzt und die Entstehung freien Alkalis durch öfteren Zusatz kleiner Mengen von 50procentiger Essigsäure möglichst vermieden wird, so reducirt die Lösung, nachdem sie in dieser Weise einige Tage lang behandelt wurde, alkalische Kupferlösung auch nach längerem Erhitzen nicht mehr. Durch Fällen der schwach sauren Lösung mittelst Alkohol und durch öfter wiederholtes Lösen in Wasser und Wiederfällung mit Alkohol wird schliesslich ein völlig weisses, fast aschefreies Product erhalten, das nun Fehling'sche Lösung nicht mehr reduzirt, durch Erhitzen mit Kalilauge nicht mehr gelb gefärbt wird und in Phenylhydrazin selbst bei Erwärmung unlöslich ist. Aus der Darstellungsweise und aus diesen Reactionen folgt, dass das reducirte Dextrin, welches wir Dextrit nennen wollen, an Stelle der Aldehydgruppe des Dextrins eine Alkoholgruppe enthält. Durch Einwirkung starker Säuren auf Dextritlösung entsteht eine Flüssigkeit, welche stark reducirend auf Fehling'sche Lösung wirkt. In ähnlicher Weise wirkt Diastase.

Die Ueberführung der Aldehydgruppe des Dextrins in die Carboxylgruppe haben wir in folgender Weise versucht. 8procentige Dextrinlösung wird unter Abkühlung mit einigen Tropfen Brom versetzt und bis zum Verschwinden des Broms, was nach sechs bis zwölf Stunden eintritt, öfters durchgeschüttelt; dann setzt man abermals einige Tropfen zu; ist auch dieses verschwunden, d. h. in Bromwasserstoffsäure übergeführt, so wird zur Entfernung dieser Säure das

Dextrin mittelst Alkohol gefällt, dann wieder in Wasser gelöst und wiederholt in der angegebenen Weise mit Brom behandelt. Auf diese Weise wird die Oxydation fortgesetzt bis das Dextrin die Eigenschaft, alkalische Kupferlösung zu reduciren, vollständig verloren hat. Das oxydirte Dextrin wird dann mit starkem Alkohol gefällt und durch Wiederauflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt. Es stellt nach dem Trocknen ein rein weisses, aschefreies Pulver dar, dessen Lösung Lakmuspapier deutlich röthet und kohlensauren Kalk beim Erwärmen unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt. Durch Bleiessig und Kalkwasser tritt keine Fällung ein. Das Pulver wird durch Phenylhydrazin gelöst. Während es für sich Fehling-sche Lösung nicht reducirt, tritt starke Reduction ein, wenn es vorher mit einer Mineralsäure erhitzt wurde. Auch Diastase wirkt hydrolytisch.

Die Fähigkeit der Dextrine, durch Brom in der Kälte und verhältnissmässig leicht in Producte überzugehen, welche die Eigenschaften von Säuren zeigen, ist ein weiterer Beweis für das Vorhandensein von Aldehydgruppen in den Dextrinmolekülen. Zum genaueren Studium dieser Säuren, welche sich wahrscheinlich auch zur Bestimmung der Moleculargrösse der Dextrine eignen werden, ebenso zum Studium der anderen Derivate werden wir von einem besser definirten Dextrin als es das des Handels ist, auszugehen suchen.

Während Dextrin der Einwirkung von Reductionsmitteln unseres Wissens früher noch nie unterworfen worden ist, hat man dasselbe öfters mit Oxydationsmitteln behandelt. Diese Behandlung hatte jedoch nur den Zweck, den auf Grund seiner Reductionsfähigkeit vermutheten Zuckergehalt zu zerstören, wobei angenommen wurde, dass Dextrin sich nicht verändere. So will Bondoneau[1]) zuckerfreies, nicht reducirendes Dextrin durch Kochen der Lösung des unreinen Dextrins mit Kupferchlorid und Natronlauge erhalten haben. Wiley[2]) benutzt alkalische Cyanquecksilberlösung, um Glucose und Maltose zu zerstören und bestimmt nach dieser Behandlung auf optischem Wege das Dextrin. Dasselbe Reagens wenden Brown und Morris[3]) zur Darstellung von nicht reducirendem Dextrin an. In allen diesen Fällen war jedoch die Annahme irrig, dass sich das Dextrin gegen die genannten Oxydationsmittel beständig verhält; die nach obigen Methoden erhaltenen Dextrine reducirten eben deshalb nicht mehr Fehling'sche Lösung, weil durch die Oxydationsmittel die Aldehydgruppe in die Carboxylgruppe verwandelt wurde.

---

[1]) Wagner's Jahresbericht.
[2]) Chem. News 46, 175.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 231, 109.

Vor Kurzem hat C. J. Lintner[1]) eine Mittheilung veröffentlicht, nach welcher er durch Oxydation der Stärke mittelst Kaliumpermanganat zu säureartigen Producten gelangt ist, die sich durch ihre Fällbarkeit durch Bleiessig von den durch Oxydation mittelst Brom erhaltenen Säuren unterscheiden.

Durch den Nachweis der Aldehydnatur der Dextrine ist die alte Streitfrage, ob reines Dextrin alkalische Kupferlösung reducire, entschieden[2]). Von allen Denjenigen jedoch, welche annahmen, dass die Dextrine Fehling'sche Lösung reduciren, hat Keiner die Vermuthung geäussert, dass diese Eigenschaft durch eine Carbonylgruppe bedingt sei; man glaubte, dass die Dextrine durch das Seignettesalz oder durch das Alkali der Fehling'schen Lösung oder aus irgend einem Grunde eine Zersetzung erleiden, die von Zuckerbildung begleitet ist, und dass durch den gebildeten Zucker die Reduction bewirkt werde. Nur Fittig hat in seiner Abhandlung über die Constitution der sogen. Kohlenhydrate für das Dextrin unter andern Speculationen die Formel in Betracht gezogen:

$$CHO\,\underset{\diagdown O \diagup}{CH}\,.\,CH\,.\,CH(OH)\,.\,CH(OH)\,.\,CH_2(OH),$$

welche sich zwar von der wirklichen Moleculargrösse entfernt, aber der Aldehydnatur Ausdruck verleiht.

Im weiteren Verlaufe unserer Arbeiten beabsichtigen wir zu versuchen, Dextrine in möglichst einheitlicher Form darzustellen, um ihre Moleculargrösse bestimmen zu können; ferner sei versucht, die einzelnen Phasen der Stärkehydrolyse festzuhalten und ihre Producte zu untersuchen. Als Endproduct der Hydrolyse ist bis jetzt nur Glucose gefunden worden. Auch wir haben bei genügend langer Einwirkung starker Säuren auf Stärke nur diesen Zucker nachweisen können. Der Stärkezucker des Handels dagegen enthält neben Glucose in geringer Menge einen dextrinartigen Körper, der durch Vergährung der Glucose von dieser getrennt werden kann. Aus diesem unvergährbaren Bestandtheil des käuflichen Traubenzuckers haben wir mit essigsaurem Phenylhydrazin ein Osazon erhalten, durch dessen Analyse das Vorhandensein eines Zuckers von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ nachgewiesen wurde. Ueber dieses Isomere der Maltose, welches wahrscheinlich aus der Stärkecellulose entsteht, und über andere Untersuchungsresultate hoffen wir bald berichten zu können.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie, 1890, S. 546.

[2]) Siehe darüber Journ. f. pr. Chem. [2] 103, 73.

499. Oskar Widman: Ueber die Constitution der Cumenylpropionsäure. II.

(Eingegangen am 15. October.)

Die Untersuchung, welche ich in der vorigen Mittheilung unter demselben Titel [1]) beschrieben habe, führte zu dem Schlusse, dass die Cumenylpropionsäure ein Isopropylderivat ist. Wie ich schon damals hervorhob, ist dies jedoch mit dem Ergebnisse unvereinbar, zu welchem ich bei dem Studium der Derivate der *o*-Nitropropylzimmtsäure [2]) gelangt bin. Um diesen Widerspruch zu lösen, habe ich nun eine grössere Menge der äusserst schwer zugänglichen *o*-Nitropropylzimmtsäure dargestellt und darüber eine erneute Untersuchung angestellt in der Absicht, aus derselben Schritt für Schritt die Nitrogruppe zu eliminiren und so eine »Cumenylpropionsäure« mit normaler Propylgruppe zu erlangen, wodurch man eine entscheidende Antwort auf die vorliegende Frage erhalten könnte. Eine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe in Richtung nach Isopropyl war nämlich in diesem Falle nicht zu befürchten. Ueber diese Untersuchung möchte ich im Folgenden berichten.

Die *o*-Nitropropylzimmtsäure wurde zuerst in die entsprechende Amidosäure übergeführt, welche, wie auch immer vorher, die früher angegebenen Eigenschaften besass und bei 154—155° schmolz.

Da die gewöhnliche Methode, durch Diazotirung die Amidogruppen direct zu eliminiren, bekanntlich oft fehlschlägt, indem Aethoxylderivate gebildet werden, und in jedem Falle unzuverlässig ist, wählte ich den Weg, die Amidosäure unter Anwendung der Diazoreaction zuerst in Brom- und Chlorderivate überzuführen, um das Halogen dann durch Behandlung mit Natriumamalgam zu eliminiren. Diese Methode wandte ich auch, und zwar zuerst auf die *o*-Amidocumenylacrylsäure an, um eine Vergleichung zwischen den Derivaten der beiden isomeren Säuren zu ermöglichen.

Was zunächst die *o*-Bromcumenylacrylsäure:

$$(CH_3)_2\overset{4}{C}H.C_6H_3.\overset{2}{B}r.\overset{1}{C}H:CH.COOH,$$

betrifft, so ist es mir trotz einer Menge verschiedener Versuche, ausgeführt bald mit der stärksten (spec. Gew. 1.8), bald mit schwächerer (1.45) Bromwasserstoffsäure, bald mit, bald ohne Kupferbromür, nie gelungen, dieselbe ganz rein zu bekommen. Sie schmolz ziemlich unscharf bei etwa 134° und enthielt, nach dem Analysenergebnisse zu urtheilen, etwas Oxysäure. Der Bromgehalt betrug z. B. bei zwei ver-

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2266.

[2]) Diese Berichte XIX, 2779.

schiedenen Bereitungen resp. 28.91 und 27.29 pCt. (ber. für $C_{12}H_{13}BrO_2$ = 29.74 pCt.). Der Körper krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in farblosen, langen, platten Nadeln.

o-Bromcumenylpropionsäure,

$$(CH_3)_2\overset{4}{C}H.C_6H_3.\overset{2}{B}r.\overset{1}{C}H_2:CH_2.COOH,$$

wird aus dieser Säure leicht in ganz reinem Zustande erhalten. 1 Theil Bromcumenylacrylsäure wurde $^3/_4$ Stunde mit 20 Theilen Jodwasserstoffsäure und 1 Theil rothem Phosphor gekocht. Nach Erstarren des Products wurde die Säure abfiltrirt und nach Entfärbung mit schwefliger Säure in Ammoniak gelöst. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel ein langsam erstarrendes Oel aus. Dies wurde leicht von siedendem Petroleumäther aufgenommen und krystallisirte daraus in langen, feinen Nadeln, welche scharf und constant bei 55.5° schmolzen.

Ber. für $C_{12}H_{15}BrO_2$		Gefunden
C	53.14	53.48 pCt.
H	5.53	5.88 »

Bei der Reduction mit Natriumamalgam geht diese Säure leicht in die bekannte, bei 75.5° schmelzende Cumenylpropionsäure über.

o-Chlorcumenylacrylsäure,

$$(CH_3)_2CH.C_6H_3.Cl.CH:CH.COOH.$$

Diese Säure kann weit leichter als das Bromderivat in reinem Zustande erhalten werden, wahrscheinlich weil sie etwas schwerer löslich ist und deshalb besser krystallisirt. Aequivalente Mengen *o*-Amidocumenylacrylsäure und Natriumnitrit wurden in der kleinsten Menge Natronlauge gelöst und die Lösung nach Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure in eine kochende Lösung von Kupferchlorür in ziemlich viel rauchender Salzsäure eingegossen. Die dabei ausfallende Säure ist roth, entfärbt sich aber beim Umkrystallisiren aus Essigsäure und krystallisirt in glänzenden, bei 133—134° scharf und constant schmelzenden Blättern.

Ber. für $C_{12}H_{13}ClO_2$		Gefunden
Cl	15.81	15.34 pCt.

Als nun die Amidopropylzimmtsäure durch Diazotirung und folgende Zersetzung mit Bromwasserstoffsäure in das Bromderivat übergeführt wurde, entstand ein Körper, der der oben beschriebenen *o*-Bromcumenylacrylsäure ähnelte und wie diese unscharf, doch etwas niedriger (etwa 128°) schmolz. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor ergab er ein Product, das aus Petroleumäther in langen, platten Nadeln krystallisirte, welche scharf bei 55.5° oder gerade bei derselben Temperatur, wie die oben beschriebene *o*-Bromcumenylpropionsäure schmolzen. Mit dieser Säure ist jene auch sicher identisch.

Da dieses Ergebniss ganz unerwartet war, wurde ich dazu veranlasst, durch wiederholte Umkrystallisationen der *o*-Amidopropylzimmtsäure zu untersuchen, ob sie möglicherweise etwas von der bei 165° schmelzenden *o*-Amidocumenylacrylsäure enthalten könnte. Es zeigte sich dabei, dass der Schmelzpunkt bald bis auf 165° stieg und dass das so erhaltene Präparat durch Farbe, das Aussehen der Krystalle u. s. w. eine unverkennbare Aehnlichkeit mit *o*-Amidocumenylacrylsäure aufwies. Die ersten Mutterlaugen gaben nach Concentriren eine Krystallisation vom Schmelzpunkte 145°. Bei der Umkrystallisation dieser Fraction stieg der Schmelzpunkt wieder bis auf 165°, dieses Präparat war aber anfangs braun, nicht gelb und wurde bei erneuten Krystallisationen nach und nach entfärbt, bis es so gut wie farblos wurde. Aus Aether schied sich der Körper in schönen Krystallen ab, bald mit 6-, bald mit 8-seitiger Begrenzung, völlig gleich einem Präparate von *m*-Amidocumenylacrylsäure. Dass die Substanz in der That aus der Metasäure bestand, ging ausserdem daraus hervor, dass sie beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid die früher von mir dargestellte, bei 240° schmelzende *m*-Acetamidocumenylacrylsäure ergab.

Die angewendete, als *o*-Amidopropylzimmtsäure aufgefasste Säure war also eine Mischung von Ortho- und Metaamidocumenylacrylsäure, in welcher jene mit etwa zwei Drittel, diese mit einem Drittel vorhanden war. Infolge dessen war auch zu vermuthen, dass die *o*-Nitropropylzimmtsäure in der That eine Mischung von ungefähr zwei Drittel Ortho- und einem Drittel Metanitrocumenylacrylsäure sein könnte.

Die *o*-Nitropropylzimmtsäure wird bekanntlich als Nebenproduct bei der Nitrirung von Cumenylacrylsäure erhalten, indem hauptsächlich *o*-Nitrocumenylacrylsäure und *p*-Nitrozimmtsäure gebildet werden. Die letztere bleibt bei wiederholten Auskochungen mit Benzol ungelöst und die *o*-Nitrocumenylacrylsäure wird dann aus der Lösung nach ein paar Umkrystallisationen leicht rein erhalten. In den Mutterlaugen dieser Säure tritt die *o*-Nitropropylzimmtsäure auf, deren weitere Verarbeitung ich auf folgende Weise beschrieben habe[1]): »Die gesammten Mutterlaugen wurden stark concentrirt und abgekühlt. Dabei schied sich eine fast die ganze Flüssigkeit erfüllende, undeutlich krystallisirte Masse von graubrauner Farbe ab. Sie ist in Benzol sehr leicht löslich. Wird die Substanz mehrmals aus heissem Benzol umkrystallisirt, so wird sie nach und nach entfärbt, die Löslichkeit wird vermindert und das Krystallisationsvermögen nimmt zu. Schliesslich schmilzt die Verbindung bei 122—123° und krystallisirt in zu Ballen vereinigten Nadeln. Bei drei auf einander folgenden Umkrystallisationen aus Benzol blieb

[1]) Studien in der Cuminreihe, Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal. Ser. III 1885, S. 152.

sie ganz unverändert. Zur Controle wurde sie noch einmal aus Alkohol krystallisirt; der Körper zeigte aber dabei denselben Schmelzpunkt«. Ich fügte dann hinzu: »Dass der Körper wirklich eine selbständige, von den anderen beiden isomeren Nitrocumenylacrylsäuren verschiedene Verbindung ist, darf man wohl als unzweifelhaft ansehen. Das Metaderivat krystallisirt in bei 141° schmelzenden Nadeln, das Orthoderivat in bei 154° schmelzenden Nadeln, die sich nie zu Ballen vereinigen. An jenes erinnert die Verbindung gar nicht, besonders da sie eine gelbe Amidosäure ergiebt. Der Orthosäure steht sie zwar näher, da sie gleichzeitig mit dieser gebildet wird und da die *o*-Amidosäure auch gelb gefärbt ist, unterscheidet sich aber davon scharf durch den um 31° niedrigeren Schmelzpunkt und einen anderen Habitus der Krystalle. Dass eine in der Orthosäure vorhandene Verunreinigung den Schmelzpunkt herabdrücken und ihre Krystallisirung beeinflussen würde, kann auch nicht angenommen werden, da die fragliche Verbindung an und für sich jedes Kennzeichen von Reinheit besitzt und es ganz unbegreiflich wäre, warum ein kleiner Theil der *o*-Nitrocumenylacrylsäure sich so ausserordentlich schwer reinigen lassen sollte, während der grösste Theil durch nur eine oder höchstens zwei Krystallisationen rein wird«.

Aus diesen Gründen musste ich die Substanz als einen einheitlichen Körper und aus gewissen, angeführten Ursachen als *o*-Nitropropylzimmtsäure auffassen. Ich kann nunmehr hinzufügen, dass ich seitdem wiederholt sowohl die Nitrosäure als die Amidosäure dargestellt und immer dieselben Schmelzpunkte und dieselben Eigenschaften im Uebrigen beobachtet habe, welche ich bei deren erster Beschreibung angegeben. Ueberhaupt habe ich nie vorher die geringste Andeutung, dass Mischungen statt chemischer Individuen vorlagen, wahrgenommen [1]).

Indessen ist nichtsdestoweniger die sogen. *o*-Nitropropylzimmtsäure ein Gemisch von etwa zwei Dritteln *o*-Nitrocumenylacrylsäure und einem Drittel *m*-Nitrocumenylacrylsäure, was ausser oben erwähnter Beobachtung bei dem Amidoderivate auch daraus hervorgeht, dass wenn man 2 Theile reine Ortho- mit 1 Theil Metanitrocumenylacrylsäure zusammenmischt, man einen Körper erhält, welcher bei Umkrystallisationen ganz dasselbe Verhalten aufweist wie die *o*-Nitropropylzimmtsäure. Nachdem er ein

---

[1]) Da die Ausbeute an Nitrosäure sehr schlecht ist (nur 3 pCt. von angewendeter Cumenylacrylsäure), habe ich, um Verlust zu vermeiden, immer vorher die Amidosäure nur einmal und zwar aus Benzol krystallisirt, was ich ruhig thun zu können glaubte, da ich vorher die Nitrosäure genau gereinigt hatte und es sich bei der Reduction der *o*-Nitrocumenylacrylsäure mit Ferrohydrat erwiesen hatte, dass die Amidosäure direct rein erhalten wird.

homogenes Aussehen angenommen hatte, habe ich denselben dreimal nach einander umkrystallisirt, ohne irgend eine Veränderung in dem Schmelzpunkte zu sehen. Der Körper schmolz in diesem Falle bei 125°.

Dass zwei isomere Körper, die nicht isomorph sind und sogar in ganz verschiedenen Typen krystallisiren (der eine in Nadeln, der andere in Tafeln) sich zu Krystallen besonderer Art, mit constantem Schmelzpunkte, eigenen Löslichkeitsverhältnissen und wenigstens im Grossen Ganzen constanter Zusammensetzung, zusammenschliessen können, ist ein in hohem Grade bemerkenswerthes Verhalten, das wohl geeignet ist, die Forschung irrezuführen. Glücklicherweise dürften jedoch solche Fälle äusserst selten sein, wenn auch nicht ganz unbekannt, wie z. B. bei *a*-Thiophensulfonsäure nebst *a*-Thiophensäure, *α*-Dichlornaphtalin u. a.

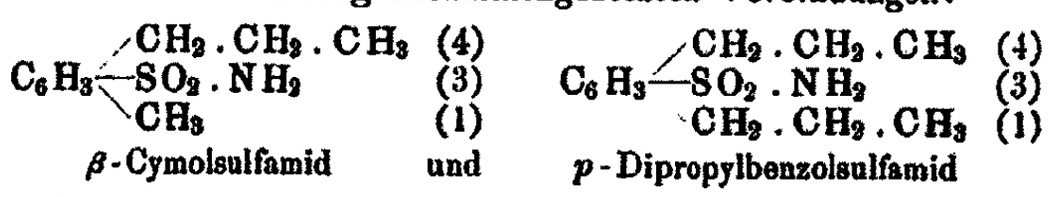
Demnach fällt indessen jeder Grund weg für die Annahme, dass die Cumenylpropionsäure eine normale Propylgruppe enthalte. Die bei 75.5° schmelzende Cumenylpropionsäure ist somit unzweifelhaft ein Isopropylderivat. Aus derselben Ursache ist auch das bei 134—135° schmelzende »Propylhydrocarbostyril« ein Isopropylderivat und kann Hydrocumostyril benannt werden. Schliesslich ist auch die Säure, welche ich neben *o*-Nitrocuminsäure (resp. *o*-Nitrooxyisopropylbenzoësäure) bei der Oxydation der »*o*-Nitropropylzimmtsäure« erhielt und welche ich der Bildungsweise nach als *o*-Nitropropylbenzoësäure auffasste, nichts anderes als *m*-Nitrocuminsäure, womit auch der gefundene Schmelzpunkt (156—157.5°) gut stimmt.

---

500. Oskar Widman: Ueber die Umlagerungen des Propyls in Isopropyl innerhalb der Cuminreihe.

(Eingegangen am 15. October.)

In einer früheren Mittheilung [1]) habe ich nachgewiesen, dass, wenn man in den beiden analog zusammengesetzten Verbindungen:



β-Cymolsulfamid und *p*-Dipropylbenzolsulfamid

die in Parastellung hinsichtlich der Propylgruppe befindlichen Gruppen in Carboxyl überführt, eine Umlagerung des Propyls in Isopropyl in jenem, nicht aber in diesem Falle eintritt, d. h. wenn Methyl, nicht aber wenn Propyl oxydirt wird. Dasselbe ist übrigens auch der

[1]) Diese Berichte XXII, 2274.

Fall, wenn die Kohlenwasserstoffe selbst der Oxydation unterworfen werden. Cymol ergiebt, wie bekannt (in alkalischer Lösung), immer Isopropylderivate, indem nach der Art des Oxydationsmittels entweder Cuminsäure oder Oxyisopropylbenzoësäure gebildet wird. *p*-Dipropylbenzol und *p*-Propylisopropylbenzol ergeben aber beide (bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure) *p*-Propylbenzoësäure, aber kein Isopropylderivat. Es taucht nun die Frage auf: Wie wird es sich verhalten, wenn statt Methyl und Propyl eine in derselben Stellung befindliche Aethylgruppe, welche ja hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in der Mitte zwischen diesen beiden Gruppen steht, zu Carboxyl oxydirt wird. Die Beantwortung dieser Frage ist der Zweck der Untersuchung gewesen, welche im Folgenden beschrieben werden soll.

p-Aethylpropylbenzol,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 . CH_2 . CH_3 & (4) \\ CH_2 . CH_3 & (1) \end{matrix}.$$

Dieser bisher nicht dargestellte Kohlenwasserstoff diente als Ausgangsmaterial für die Untersuchung. Zu seiner Darstellung bin ich von Brombenzol ausgegangen und habe durch Einwirkung von Propylbromid und Natrium dieses zunächst in Propylbenzol übergeführt. Durch Bromirung unter starker Abkühlung und bei Gegenwart von Jod stellte ich dann daraus das *p*-Brompropylbenzol dar. Den Siedepunkt dieses Körpers fand ich unter 758 mm Barometerdruck bei 216—217° (uncorr.) oder bei 222—223° (corr.). R. Meyer[1]), der vorher dieselbe Substanz dargestellt hat, giebt den Siedepunkt 220° (corr.) an.

Als nun 57 g Brompropylbenzol (Ausbeute von 100 g Brombenzol) mit Bromäthyl und Natrium behandelt wurden, bekam ich nach einer Reihe von Destillationen über Natrium 16 g reines *p*-Aethylpropylbenzol. Der Kohlenwasserstoff siedete bei 196—199° (uncorr.) oder bei 202—205° (corr.) unter einem Barometerdruck von 765 mm und zeigte ein spec. Gew. von 0.867 bei 19°. Der Geruch war angenehm und erinnerte sehr an Cymol. Die Analyse ergab folgende Procentzahlen:

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	89.19	88.39 pCt.
H_{16}	16	10.81	10.87 »
	148	100.00.	

[1]) Journ. für prakt. Chemie [2], Bd. 34, 101.

Die Oxydationsproducte des *p*-Aethylpropylbenzols.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Propylbenzoësäure bei der Einwirkung von alkalischen Oxydationsmitteln, z. B. von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, vergleichsweise sehr leicht in Terephtalsäure übergeht, während dagegen die Cuminsäure unter denselben Verhältnissen weit beständiger ist und hauptsächlich nur zu Oxyisopropylbenzoësäure oxydirt wird. Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure ist aber die Propylbenzoësäure sehr beständig. Will man also entscheiden, ob ein hierher gehörender Kohlenwasserstoff bei der Oxydation ein Isopropylderivat ergiebt, so hat man in alkalischer Lösung zu oxydiren, will man aber constatiren, dass keine Umlagerung stattfindet, oder mit anderen Worten, dass Propylbenzoësäure entstehen kann, so hat man mit verdünnter Salpetersäure zu oxydiren. Ich habe das Aethylpropylbenzol auf beide Weisen der Oxydation unterworfen.

Als der Kohlenwasserstoff mit Chamäleonlösung in sowohl stark als schwach alkalischer Lösung behandelt wurde, zeigte es sich, dass er in der Kälte nicht angegriffen wird, wohl aber, wenn auch langsam, beim Kochen, und dass das Product ausschliesslich aus Terephtalsäure besteht. Bei der Destillation des Products im Wasserdampfstrom ging keine flüchtige Säure (Cuminsäure oder Propylbenzoësäure, über und konnte auch keine Spur von Oxyisopropylbenzoësäure wahrgenommen werden. Das Aethylpropylbenzol verhält sich somit bei der Oxydation in alkalischer Lösung ganz anders als Cymol und hat keine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe bei diesem Versuche statt gefunden.

In einem anderen Versuch wurde der Kohlenwasserstoff während 10 bis 12 Stunden mit verdünnter Salpetersäure von 1.07 specifischem Gewicht gekocht, worauf die Lösung mit Wasserdämpfen destillirt wurde. Dabei ging eine Säure über, welche in platten Nadeln erstarrte und direct bei 117—118° schmolz. Nach einigen Umkrystallisationen aus verdünntem Alkohol stieg indessen der Schmelzpunkt bis auf 139° und der Körper krystallisirte in Blättern und zeigte alle Eigenschaften und die Zusammensetzung der Propylbenzoësäure:

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$	Gefunden
C	73.17	73.24 pCt.
H	7.32	7.45 »

Die Säure wurde übrigens in ein Baryumsalz übergeführt, das in glänzenden, in Wasser ziemlich schwerlöslichen Blättern krystallisirte. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser und stimmte also mit dem von

Paternò und Spica [1]) beschriebenen Baryumpropylbenzoat überein.

Ber. für $(C_9H_{11}COO)_2Ba + 2H_2O$		Gefunden
Ba	27.45	27.95 pCt.
H_2O	7.21	7.31 »

Dass das Oxydationsproduct anfangs so niedrigen Schmelzpunkt zeigt, kommt daher, dass gleichzeitig auch eine andere Säure gebildet wird, welche in den Mutterlaugen wiedergefunden wurde und bei 113° schmolz. Diese ist sicher durch die Oxydation der Propylgruppe gebildet und ist nichts anderes als *p*-Aethylbenzoësäure, welche auch nach Aschenbrandt's Angabe bei 112—113° schmilzt.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure verhält sich also das Aethylpropylbenzol ganz wie *p*-Dipropylbenzol und *p*-Propylisopropylbenzol, indem Propylbenzoësäure gebildet wird. Dagegen nimmt eine in ähnlicher Weise ausgeführte Oxydation von Cymol einen anderen Verlauf, da in diesem Falle, wie sowohl mehrere andere Forscher, als ich selbst gefunden habe, die Propylgruppe zuerst angegriffen wird und nur Paratoluylsäure (neben Terephtalsäure) entsteht.

Auch dieser Versuch beweist also, dass keine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe eintritt, wenn eine in Parastellung befindliche Aethylgruppe zu Carboxyl oxydirt wird.

Zu demselben Schluss bin ich übrigens auch auf eine andere Weise gelangt.

Bekanntlich haben J. Remsen und W. C. Day [2]) das *β*-Cymolsulfamid:

$$C_6H_3\begin{cases} CH_2.CH_2.CH_3 & (4) \\ SO_2NH_2 & (3) \\ CH_3 & (1) \end{cases}$$

dargestellt, dasselbe mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt und so eine bei 244° schmelzende Säure von der Zusammensetzung:

$$C_6H_3\begin{cases} CH_2.CH_2.CH_3 & (4) \\ SO_2NH_2 & (3) \\ COOH & (1) \end{cases}$$

erhalten. Remsen und H. Keiser oxydirten auf ganz dieselbe Weise *p*-Dipropylbenzolsulfamid:

$$C_6H_3\begin{cases} CH_2.CH_2.CH_3 & (4) \\ SO_2NH_2 & (3) \\ CH_2.CH_2.CH_3 & (1) \end{cases}$$

---

[1]) Diese Berichte X, 1746.

[2]) Diese Berichte XVI, 2511—2512.

und erhielten dabei eine andere Säure, isomer mit jener und bei 212 bis 213° schmelzend. Es gelang mir später die beiden Säuren zu synthetisiren, ausgehend einerseits von der Cuminsäure, andererseits von der Propylbenzoësäure, und ich legte dadurch dar, dass die bei 244° oder richtiger bei 246° (corr.) schmelzende Säure die Sulfamincuminsäure (das Isopropylderivat) war und die bei 212—213° oder eher bei 217—218° (corr.) schmelzende die Sulfaminpropylbenzoësäure (das normale Propylderivat).

Meine Aufgabe war es nun, das »β-Aethylpropylbenzolsulfamid«:

$$C_6H_3\begin{cases} CH_2 . CH_2 . CH_3 & (4) \\ SO_2NH_2 & (3) \\ CH_2 . CH_3 & (1) \end{cases}$$

darzustellen und dasselbe in ganz derselben Weise mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu oxydiren.

Wenn Cymol sulfurirt wird, tritt die Sulfonsäuregruppe hauptsächlich in die Orthostellung hinsichtlich der Methylgruppe ein, so dass die »α-Cymolsulfosäure« entsteht. Um das »β-Cymolsulfamid« darzustellen, machten Remsen und Day deshalb einen Umweg, indem sie zuerst das Cymol bromirten, darauf das Bromcymol sulfurirten und dann aus der gebildeten β-Bromcymolsulfonsäure das Bromatom eliminirten. Dieser Weg führte voraussichtlich auch beim Aethylpropylbenzol am leichtesten zu einer β-Sulfonsäure, wenn man auch a priori annehmen konnte, dass α- und β-Derivate hier in das Product in minder ungleichen Mengen eingehen würden, da die Alkylgruppen weit weniger von einander differiren als im Cymol.

Als nun das *p*-Aethylpropylbenzol bromirt wurde, entstand ein Product von sehr variirendem Siedepunkt (220—260°). Die grösste Fraction destillirte zwischen 240—250°. Schon dieses zeigte, dass das Product bei Weitem nicht einheitlich war, was auch bei dem Studium der Sulfonsäure und ihrer Salze bestätigt wurde. Und überhaupt machte die vorläufige Untersuchung, welche ich mit den Salzen und dem Amid der Sulfonsäure ausführte, den Eindruck, dass ein Trennen der darin enthaltenen beiden Isomeren nur mit grosser Schwierigkeit durchzuführen war.

Ich verliess darum bald diesen Weg und sulfurirte direct das Aethylpropylbenzol in der Hoffnung, dass sich die beiden α- und β-Sulfamide aus ihrer Mischung trennen lassen würden. Dieser Weg führte auch zum Ziel.

Sulfurirung des *p*-Aethylpropylbenzols.

Der Kohlenwasserstoff löst sich ziemlich leicht in 5—6 Theilen concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen im Wasserbade. Das aus der Lösung dargestellte Baryumsalz ist äusserst leicht löslich, sowohl in kaltem als warmem Wasser und in Alkohol. Obwohl es deutlich

eine Mischung von α- und β-Salz war, wurde dennoch eine Baryum-Bestimmung ausgeführt, um zu entscheiden, ob es von Disulfonat frei war. Bei 150° getrocknete Probe ergab dabei:

Ber. für $[C_{11}H_{15}SO_3]_2Ba$		Gefunden
Ba	23.18	22.92 pCt.

Das Bleisalz ist auch sehr leicht löslich in Wasser, besonders in warmem, und noch viel löslicher in Alkohol. Eine sehr concentrirte wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von feinen Nadeln.

Da somit Fractionirung der Salze nicht zum Trennen der Säuren geeignet war, wurde alles in Chlorid übergeführt. Das Chloridgemisch, welches ein nicht erstarrendes Oel darstellte, wurde dann direct mit concentrirtem, kaustischem Ammoniak gekocht, wobei ein langsam erstarrendes Product entstand. Glücklicher Weise treten die beiden isomeren Amide in Krystallen von so verschiedenem Habitus auf, dass sie vergleichungsweise ziemlich leicht von einander zu trennen sind. Bei der Krystallisation aus verdünntem Alkohol scheiden sich zunächst Nadeln und dann aus den Mutterlaugen bald Kuben bald Nadeln ab, je nachdem die Einen oder die Anderen vorherrschen oder zuerst zu krystallisiren beginnen. Prachtvolle, grosse Kuben können jedoch »Nadelsubstanz« enthalten, was sich bei erneuten Krystallisationen zeigt, da Nadeln in den Mutterlaugen auftreten. Die beiden Gattungen müssen deshalb wiederholt bis zur vollständigen Reinheit umkrystallisirt werden. Nach den erhaltenen, völlig reinen Mengen von α- und β-Sulfamid zu urtheilen, scheint jenes in doppelt so grosser Menge als dieses in dem Reactionsproducte vorhanden zu sein.

p-Aethylpropylbenzol-α-sulfamid, $C_6H_3\begin{cases}CH_2.CH_2.CH_3 & (4)\\ SO_2NH_2 & (2)\\ CH_2.CH_3 & (1)\end{cases}$,

krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Ligroïnbenzol in langen, platten Nadeln, die bei 112—113° schmelzen und sowohl in Alkohol als Benzol äusserst leicht löslich sind.

Ber. für $C_{11}H_{17}NSO_2$		Gefunden
N	6.48	6.36 pCt.

p-Aethylpropylbenzol-β-sulfamid, $C_6H_3\begin{cases}CH_2.CH_2.CH_3 & (4)\\ SO_2NH_2 & (3)\\ CH_2.CH_3 & (1)\end{cases}$,

krystallisirt in schönen, klaren Krystallen, welche Kuben sind oder mindestens solchen sehr ähneln. Die Substanz giebt zwar schon bei 106° Anzeichen zum Schmelzen, schmilzt aber eigentlich erst bei 108°. Die Löslichkeit ist ungefähr dieselbe wie bei der Isomeren.

Ber. für $C_{11}H_{17}NSO_2$		Gefunden
N	6.48	6.54 pCt.

Oxydation von Aethylpropylbenzol-α-sulfamid.

1 Theil Sulfamid wurde 4—5 Stunden mit einer Mischung von 5.8 Theilen Kaliumbichromat und 8.8 Theilen concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit 3 Vol. Wasser, gekocht. Die dabei gebildete Säure, welche sich beim Erkalten der Lösung in fester Form abscheidet, wurde nach dem Auswaschen in lauwarmer Sodalösung gelöst, wobei unzersetztes Sulfamid grösstentheils ungelöst bleibt und durch Filtriren weggeschafft werden kann. Dann wurde die wieder ausgefällte Säure mehrmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt und so in Form von langen, bei 259—260° (corr.) schmelzenden Nadeln erhalten. Theils zufolge dessen, theils zufolge der procentischen Zusammensetzung ist es unzweifelhaft, dass der Körper identisch ist mit der von Remsen und Noyes[1]) durch Oxydation von *p*-Diäthylbenzolsulfamid dargestellten Sulfaminäthylbenzoësäure:

$$C_6H_3\begin{cases} COOH & (4) \\ SO_2NH_2 & (2), \\ CH_2CH_3 & (1) \end{cases}$$

welche nach ihrer Angabe bei 261—262° (corr.) schmilzt.

Ber. für $C_9H_{11}SNO_4$		Gefunden
C	47.17	47.98 pCt.
H	4.80	5.33 »

Wahrscheinlich enthielt die Substanz noch ein wenig unzersetztes Amid.

Oxydation von Aethylpropylbenzol-β-sulfamid.

Die oben beschriebene, in Kuben krystallisirende und als β-Sulfamid bezeichnete Verbindung wurde auf ganz dieselbe Weise wie das α-Sulfamid oxydirt. Um jede Spur von unzersetztem Amid zu entfernen, wurde in diesem Falle die Sodalösung des Reactionsproducts wiederholt mit Aether geschüttelt. Die gebildete Säure krystallisirte aus siedendheissem Wasser in schönen, langen Nadeln, welche fest ins Rohr eingeführt bei 216° (corr.) und nach Schmelzen und Erstarren im Rohr bei 217—218° (corr.) schmolzen, d. h. bei ganz derselben Temperatur, wie die von mir aus der Propylbenzoësäure dargestellte Sulfaminpropylbenzoësäure:

$$C_6H_3\begin{cases} CH_2.CH_2.CH_3 & (4) \\ SO_2NH_2 & (3). \\ COOH & (1) \end{cases}$$

Die Zusammensetzung ist auch, wie folgende Analysenresultate erweisen, damit übereinstimmend:

Ber. für $C_{10}H_{13}NSO_4$		Gefunden
C	49.38	49.31 pCt.
H	5.36	5.39 »

[1]) Amer. chem. Journ. 4, 201.

Dass von den beiden Sulfamiden das eine bei der Oxydation die Sulfaminäthylbenzoësäure, das andere die Sulfaminpropylbenzoësäure ergiebt, wird leicht aus J. Remsen's bekannten Salze von der schützenden Einwirkung saurer Gruppen auf in Orthostellung vorhandene Seitenketten erklärt.

Indessen entsteht also nur Sulfaminpropylbenzoësäure bei der Oxydation des Aethylpropylbenzol-β-sulfamids. Eine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe bei dem Uebergang des Aethyls in Carboxyl ist somit auch nicht in diesem Falle eingetreten, was desto bemerkenswerther ist, als die Oxydation auf ganz dieselbe Weise, wie bei dem β-Cymolsulfamid, wo Umlagerung eintritt, ausgeführt worden ist, und die Reaction in diesen beiden Fällen im Uebrigen ganz analogen Verlauf genommen hat.

Die Versuche das Aethylpropylbenzol selbst sowohl in alkalischer als in saurer Lösung zu oxydiren, wie auch die Versuche sein Derivat, das β-Sulfamid, zu oxydiren, haben also einstimmig dargethan, dass keine Umlagerung von Propyl in Isopropyl eintritt, wenn eine in Parastellung zur Propylgruppe vorhandene Aethylgruppe zu Carboxyl oxydirt wird. Die Aethylgruppe verhält sich also in dieser Hinsicht ganz wie Propyl, Isopropyl und Acetyl d. h. alle Gruppen ausser der Methylgruppe, welche in der fraglichen Hinsicht untersucht worden sind. Da somit einerseits kein einziger Fall von Umlagerung des Propyls in Isopropyl bekannt ist, ohne dass eine in Parastellung befindliche Methylgruppe oxydirt worden ist[1]) und andererseits solche Umlagerung immer eintritt, wenn Methyl oxydirt wird, so wird man zu dem Schlusssatze getrieben, dass die fraglichen Umlagerungen gerade mit der Oxydation der Methylgruppe specifisch verbunden sind.

Auf diesem Punkte befindet sich die Frage gegenwärtig. Das Resultat erscheint jedoch in hohem Grade unwahrscheinlich. Es zwingt in der That zu einer neuen Revision der Untersuchungen über die Constitution des Cymols und der Cuminsäure, auf welcher, wie ich in einem folgenden Aufsatze Anlass bekommen dürfte näher darzuthun, die Annahme von den Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe beruht. Ich habe auch eine solche Revision schon in Angriff genommen, wie wenig wahrscheinlich es auch a priori sei, dass sie etwas Neues ergeben kann, da die Constitution dieser Verbindungen Gegenstand unter sich stimmender und einander bestätigender Unter-

[1]) Der Fall von Umlagerung, welche man bisher angenommen hat bei der Oxydation der »o-Nitropropylzimmtsäure« fällt nunmehr fort, nachdem es sich erwiesen hat, dass diese Säure nichts anderes ist als eine Mischung von Ortho- und Metanitrocumenylacrylsäure (siehe die vorhergehende Mittheilung).

suchungen einer Reihe von Forschern gewesen ist und keine Lücke in der Beweisführung vorhanden zu sein scheint. Die Constitution des Cymols wird auch seit 12 Jahren einstimmig als endgültig festgestellt betrachtet, und dasselbe ist der Fall mit der Cuminsäure nach der bekannten R. Meyer'schen Synthese der Cuminsäure, sowie der Propylbenzoësäure aus *p*-Bromcumol, resp. *p*-Brompropylbenzol, Kohlensäure und Natrium.

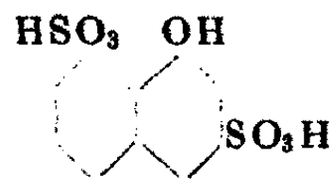
Upsala, im Juni 1890. Universitätslaboratorium.

---

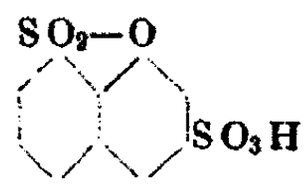
501. August Bernthsen: Zur Kenntniss der Naphtosultonsulfosäuren und α-Naphtolsulfamidsulfosäuren.

(Eingegangen am 13. October.)

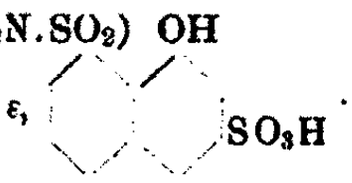
In einer früheren Mittheilung[1]) ist gezeigt worden, dass der α-Naphtoldisulfosäure ε



ein inneres Anhydrid der Peri-Reihe, die

Naphtosultonsulfosäure ε, 

entspricht, welches sich von ersterer charakteristisch unterscheidet, und besonders durch die Eigenschaft ausgezeichnet ist, sich mit Ammoniak zu einem Sulfamid, der

α-Naphtolsulfamidsulfosäure ε, 

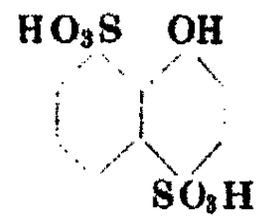
zu vereinigen. Während die Naphtosultonsulfosäure ε als solche mit Diazoverbindungen nicht reagirt, liefert die Sulfamidsulfosäure mit diesen Azofarbstoffe von sehr bemerkenswerthen Eigenschaften (s. u.)[2]).

---

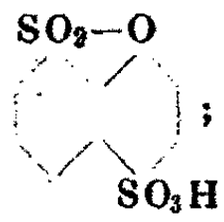
[1]) Diese Berichte XXII, 3327.

[2]) Meiner Besprechung der verschiedenen Verfahren zur Darstellung der α-Naphtylamin-ε-disulfosäure (in diesen Berichten XXII, 3327) ist von G. Schultz (ibid. XXIII, 77) mit der Behauptung, die Verfahren seien gleich, entgegengetreten worden. Hr. Schultz hat aber dabei die Begriffe »Bildungs-

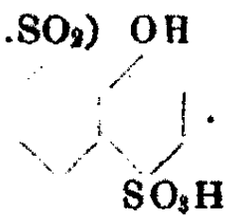
Ganz ähnliche Verhältnisse haben sich nun auch in der isomeren Reihe der α-Naphtoldisulfosäure δ ergeben, welche in dem D. R. P. 40571 zuerst beschrieben und als »δα-Säure im D. R. P. 43125 bezeichnet worden ist, und welcher nach H. E. Armstrong[1]) in Uebereinstimmung mit einer Vermuthung von P. Friedländer[2]) die Constitutionsformel



zukommt. Dieser Säure entspricht gleichfalls ein inneres Anhydrid von der Formel



ich bezeichne dasselbe als »Naphtosultonsulfosäure δ«. Es ist der isomeren Naphtosultonsulfosäure der ε-Reihe im Verhalten sehr ähnlich, und zeigt gleichfalls die interessante Eigenschaft, mit Ammoniak zusammenzutreten zu einem Sulfamid, der »α-Naphtolsulfamidsulfosäure δ«, von der Constitution:



Letzgenannte Verbindung vermag dann wiederum, wie die Naphtolsulfosäure ε, sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen zu vereinigen. Die letzteren, wie die isomeren Farbstoffe der ε-Reihe zeigen ein sehr merkwürdiges Verhalten, indem sie einerseits durch Alkalien, andererseits durch concentrirte Schwefelsäure in zwei andere (unten zu beschreibende) Klassen von Azofarbstoffen übergehen: ein bisher bei Azofarbstoffen noch nicht wahrgenommenes Verhalten.

---

weise« und »Verfahren zur Darstellung« im patentrechtlichen Sinn nicht genügend auseinandergehalten. Ich enthalte mich einer weiteren Erörterung, um der Beurtheilung von zuständiger Seite nicht vorzugreifen, und halte im Uebrigen meine Angaben vollkommen aufrecht. Dass in den Mutterlaugen der Naphtylamin-ε-disulfosäure noch andere Naphtylaminsulfosäuren vorhanden sind, ist auch von mir beobachtet worden.

[1]) Proc. Chem. Soc. (1890) No. 86, 127.

[2]) Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 395.

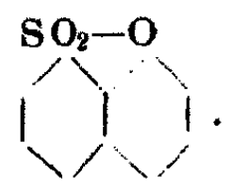
α-Naphtol-δ-disulfosäure, $C_{10}H_5(OH)(SO_3H)_2$ (1:4:8).

Zur Darstellung der α-Naphtoldisulfosäure δ verfährt man nach dem D. R. P. 40571 der »Schöllkopf Aniline- and Chemical Company«, Buffalo, vom 23. Dec. 1885, folgendermaassen:

Es wird zunächst das durch Nitriren von Naphtalin-α-sulfosäure entstehende Gemisch von zwei Nitrosulfosäuren (1.5 und 1.8) durch Reduction in die entsprechenden Amidosäuren verwandelt. Von diesen bildet die 1.8-Säure ein relativ schwer lösliches Natronsalz, mittelst dessen sie leicht isolirt werden kann[1]). Sie wird dann nach einer der beiden folgenden Methoden weiter verarbeitet:

a) Man führt sie durch weitere Sulfurirung in die α-Naphtylamindisulfosäure δ[2]) über, trägt die Diazoverbindung der letzteren in angesäuertes kochendes Wasser ein, neutralisirt mit Kalk und führt das Kalksalz in bekannter Weise (durch Umsetzen mit Soda) in das Natronsalz der neuen Naphtoldisulfosäure über;

b) man diazotirt die 1.8-Naphtylaminsulfosäure, kocht die Diazoverbindung mit Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert war, und erhält so das in der Patentbeschreibung irrthümlich als Naphtolsulfosäure bezeichnete Naphtosulton[3]),



Das Naphtosulton wird dann mittelst concentrirter Schwefelsäure weiter sulfurirt; die Masse wird, sobald sie wasserlöslich geworden, in Wasser gegossen, und später auf übliche Weise das Natronsalz gebildet.

Die Patentbeschreibung giebt als Eigenschaften dieses Natronsalzes nur an, dass es »aus concentrirter Lösung« krystallisirt, und fügt zu, dass »die auf die eine oder die andere Weise erhaltene neue Naphtoldisulfosäure« (mit Diazoverbindungen) werthvolle . . . Farbstoffe giebt.

---

[1]) Vgl. Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 247, 318.

[2]) Das neutrale Natronsalz dieser Säure krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung in langen Nadeln, aus etwas verdünnteren Lösungen auch wohl in compacten, meist hellgelben klaren Krystallen, die in Wasser leicht löslich sind und zwei Moleküle Krystallwasser enthalten:

	Berechnet für $C_{10}H_5(NH_2)(SO_3Na)_2 + 2H_2O$	Gefunden	
H_2O	9.4	9.3	9.5 pCt.

Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird das Salz durch Zusatz von Natronlauge krystallisirt abgeschieden.

[3]) G. Schultz, diese Berichte XX, 3162; Erdmann, l. c. 344.

Ueber ihre Eigenschaften mag hier weiter bemerkt werden, dass das genannte Natronsalz in Blättchen krystallisirt, in Wasser sehr leicht löslich ist, und dass die wässerige Lösung durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt wird. Das entsprechende Baryumsalz ist in Wasser schwer löslich.

Naphtosultonsulfosäure δ, $C_{10}H_5 \left\{ \begin{matrix} O \\ SO_2 \end{matrix} \right\} SO_3H$.

Die obige Naphtoldisulfosäure ist nicht das directe Product der Sulfurirung des Naphtosultons, sie bildet sich erst bei der weiteren Verarbeitung der Sulfurirungsmasse nach Maassgabe des D. R. P. 40571. Es entsteht vielmehr zunächst eine Sulfosäure des Naphtosultons, und zwar, wie sich gezeigt hat, ein Isomeres der früher beschriebenen Naphtosultonsulfosäure ε. Zu seiner Isolirung verfährt man nach einer Patentanmeldung der Badischen Anilin- und Sodafabrik folgendermaassen: Ein Theil Naphtosulton wird in 8 Theile Schwefelsäure von 5 pCt. Gehalt an freiem Anhydrid unter Kühlung allmählich eingetragen. Nach etwa einer Stunde bezw. sobald eine Probe der Masse in Wasser klar löslich ist, trägt man dieselbe in eine Mischung von 12 Theilen Eis und 16 Theilen gesättigter Kochsalzlösung unter Rühren und äusserer Kühlung ein. Das nach einiger Zeit abgeschiedene naphtosultonsulfosaure Natron wird abfiltrirt und kann durch Umkrystallisiren leicht weiter gereinigt werden.

Die gleiche Verbindung erhält man bei entsprechender Behandlung der 1.8-Naphtolsulfosäure.

Das δ-naphtosultonsulfosaure Natron krystallisirt aus Wasser in dünnen Blättchen oder Tafeln von oft länglich-sechseckiger Form, welche die Formel

$$C_{10}H_5 \left\{ \begin{matrix} O \\ SO_2 \end{matrix} \right\} (SO_3Na) + 3H_2O,$$

also die gleiche Zusammensetzung wie die isomere ε-Verbindung besitzen.

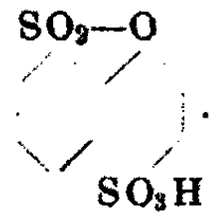
		Berechnet	Gefunden
a) lufttrocken:	H_2O	14.9	14.9 pCt.
	Na	6.4	6.6 »
b) bei 110° getrocknet:	C	39.0	38.5 »
	H	1.6	1.7 »
	Na	7.5	7.5 »

Es ist in Wasser weit leichter als das isomere ε-Salz, aber schwerer als das α-Naphtol-δ-disulfosaure Natron löslich. Die Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich. Die Verschiedenheit des obigen Natronsalzes von α-naphtol-δ-disulfosaurem Natron ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:

Natronsalz der	Naphtosultonsulfosäure δ	Naphtoldisulfosäure δ
Zusammensetzung:	$C_{10}H_5(OSO_2)SO_3Na+3H_2O$	$C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)_2$ [1]
Löslichkeit in Wasser	relativ gering	sehr gross
Eisenchlorid giebt	keine Färbung	blaue Färbung
Baryumsalz ist in Wasser	leicht löslich	schwer löslich
Mit Ammoniak entsteht	Sulfamidsulfosäure	keine Sulfamidsulfosäure
Mit Diazoverbindungen entstehen (bei Ausschluss von Umwandlung durch Alkali u. s. w., s. u.)	keine Azofarbstoffe	Azofarbstoffe

Das naphtosultonsulfosaure Natron geht durch Wasseraufnahme leicht in die Naphtoldisulfosäure bezw. ein Salz derselben über. Diese Wasseraufnahme erfolgt sehr schnell bei der Einwirkung von Alkali, Alkalicarbonat, Kalk, u. s. f., aber auch schon bei längerem Kochen mit Wasser, oder bei nicht zu langem Kochen mit (verdünnter fünfprocentiger) Schwefelsäure. Umgekehrt kann die hydratische Säure durch Behandeln mit geeigneten wasserentziehenden Mitteln, z. B. mit concentrirter Schwefelsäure bei 100°, wieder in die Sultonsulfosäure zurückverwandelt werden.

Die Constitution der letzteren ist somit die folgende:



Naphtolsulfamidsulfosäure δ, $C_{10}H_5(OH)<^{SO_2.NH_2}_{SO_3H}$.

Die Bildung der Sulfamidsulfosäure der δ-Reihe vollzieht sich in gleicher Weise wie in der isomeren ε-Reihe [2]); beim Eintragen des naphtosulton-δ-sulfosauren Natrons in concentrirte Ammoniaklösung entsteht zunächst ein Natriumammoniumsalz, aus dessen concentrirter Lösung auf Zusatz von Salzsäure unter Kühlung das naphtolsulfamid-δ-sulfosaure Natron sich abscheidet. Dasselbe krystallisirt in rhombenähnlichen Blättchen oder Täfelchen von der Zusammensetzung

$$C_{10}H_5(OH(SO_2.NH_2)(SO_3Na)) + 2H_2O:$$

	Berechnet	Gefunden	
H_2O	9.97	10.0	10.05 pCt.

[1]) Hierbei bleibt etwaiger Gehalt an Krystallwasser (der nicht eigens bestimmt wurde) ausser Betracht.

[2]) A. Bernthsen, diese Berichte XXII, 3333.

Die bei 110° getrocknete Verbindung ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	36.93	37.1 pCt.
H	2.46	3.2 »
S	19.70	20.0 »

Ihr Verhalten ist ein ganz ähnliches wie dasjenige des ε-naphtolsulfamidsulfosauren Natrons.

Azofarbstoffe der Naphtolsulfamidsulfosäuren.

Da die durch Einwirkung von Diazoverbindungen aus der Sulfamidsulfosäure δ entstehenden Farbstoffe denjenigen aus der isomeren ε-Säure im Allgemeinen völlig entsprechen, so seien hier nur die letzteren näher besprochen.

Die Azofarbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf die Salze der Naphtolsulfamidsulfosäure ε entstehen, sind von den aus der Naphtoldisulfosäure ε und den betreffenden Diazoverbindungen sich ableitenden Farbstoffen völlig verschieden. Sie färben in wesentlich rötheren bezw. blaueren Tönen als die letzteren, sind in der Regel auch weniger leicht in Wasser löslich, und besitzen z. Th. ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit. Sie enthalten in ihrem Molekül noch das in Form der Sulfamidgruppe eingeführte Stickstoffatom, und entsprechen daher (als Farbstoffsäuren) in ihrer Zusammensetzung der Formel

$$R.N = N.C_{10}H_4(OH)<^{(SO_2.NH_2)}_{(SO_3H)}.$$

Die Combination mit Anilin ist ein »blaues« Orange; mit Xylidin, α-Naphtylamin und Benzidin entstehen beziehungsweise ein sehr blaues Ponceau, ein Weinroth und ein Blauviolett.

Reducirt man den Anilinfarbstoff mit Zinnchlorür und Salzsäure, so entsteht ausser Anilin und Ammoniak das saure Natronsalz einer Amidonaphtoldisulfosäure, welche auch bei der Reduction des entsprechenden Azofarbstoffes aus Anilin- und α-Naphtol-ε-disulfosäure sich bildet. Neben der Reduction vollzieht sich also gleichzeitig eine Abspaltung von Ammoniak aus der Sulfamidgruppe:

$$\text{a)}\ C_6H_5.N = N.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2 + 4H$$
$$= C_6H_5.NH_2 + H_2N.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2.$$

$$\text{b)}\ C_6H_5.N = N.C_{10}H_4(OH)<^{SO_2.NH_2}_{SO_3H} + 4H + H_2O$$
$$= C_6H_5.NH_2 + H_2N.C_{10}H_4(OH)<^{SO_3H}_{SO_3H} + NH_3.$$

Die entstandene Amidonaphtoldisulfosäure entspricht sehr wahrscheinlich der Constitutionsformel:

Einwirkung von Alkalien auf die Sulfamidsulfosäure-Farbstoffe.

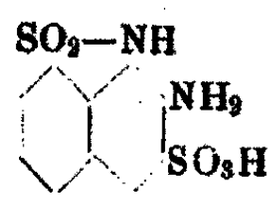
Erwärmt man die bläulich-rothe Lösung des Farbstoffes aus *m*-Xylidin und Naphtolsulfamidsulfosäure *s* kurze Zeit mit Alkali oder einem Alkalicarbonat zum Sieden, so verändert sich ihre Farbe in hellrothgelb. Eine analoge Farbenänderung nach Gelb, bezw. Roth hin tritt auch bei den anderen Sulfamidsulfosäure-Farbstoffen ein. Die Lösungen enthalten nach Vollendung des Farbenumschlags nunmehr neue Azofarbstoffe, welche durch Kochsalz, eventuell unter Zufügung von etwas Mineralsäure, abgeschieden werden. Dieselben unterscheiden sich von den ursprünglichen Farbstoffen durch ihr Verhalten gegen Säuren. Während die Lösungen der letzteren Farbstoffe durch Säurezusatz in der Farbnuance wenig beeinflusst werden, tritt nach der Umwandlung dadurch ein stärker Umschlag nach Violett (oder Blau, im oben besprochenen Fall nach Violett) hin ein, ähnlich wie man ihn bei manchen Amidoazofarbstoffen beobachtet. In den neu entstandenen Farbstoffen ist das von der Sulfamidgruppe herrührende Stickstoffatom noch vorhanden. Sie sind meist krystallisirbar, und in Wasser bei Gegenwart von etwas Alkali sehr leicht löslich. Sie färben Wolle in saurem Bade mit wesentlich blaueren Tönen als die ursprünglichen Farbstoffe, die Combinationen mit Anilin, *m*-Xylidin, *α*-Naphtylamin und Benzidin geben beziehungsweise ein blaues Ponceau, ein Cochenille, ein röthliches Violett und ein Stahlblau.

Die Constitution der Farbstoffe ergiebt sich aus ihrem Verhalten gegen Reductionsmittel.

Bei der Reduction des obengenannten Xylidinfarbstoffes mit Zinnchlorür entsteht ausser Xylidin eine schwer lösliche, in flachen langen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche sich in Alkali leicht mit gelber Farbe löst, und durch Säuren wieder farblos gefällt wird. Die Analyse ergab die Formel: $C_{10}H_8N_2S_2O_5 + 2H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
C	35.7	36.0 pCt.
H	3.6	3.2 »
N	8.3	8.5 »
S	19.1	19.1 »
H_2O	10.7	9.1 »

Die Verbindung besitzt sehr wahrscheinlich folgende Constitutionsformel:



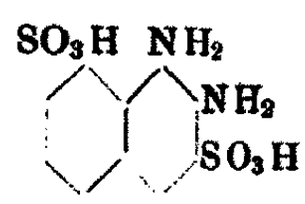
Sie erscheint hiernach als das Anhydrid einer *o*-Naphtylendiamindisulfosäure. Sie kann in *o*-Naphtylendiamin übergeführt werden, und erweist sich als ein Abkömmling dieses Diamins durch ihre Fähigkeit, mit Phenanthrenchinon beim längeren Kochen in Eisessiglösung ein Azin zu geben. Sie ist aber nicht etwa die Naphtylendiamindisulfosäure selbst, denn der zum Vergleich dargestellte Azofarbstoff aus Anilin und Naphtylamindisulfosäure *e* erwies sich als verschieden von dem durch Soda umgelagerten Anilin-Sulfamidsulfosäure-Farbstoff, und gab bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure eine von obigem Reductionsproduct verschiedene Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel

$$C_{10}H_4(NH_2)_2(SO_3H)(SO_3Na) + 3\,H_2O$$

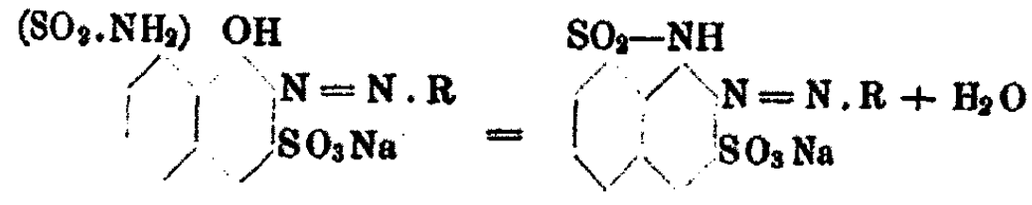
entsprach:

	Berechnet	Gefunden				
C	30.5	30.6	30.6	—	—	pCt.
H	3.8	4.3	4.4	—	—	»
N	7.1	—	—	6.6	—	»
Na	5.8	—	—	—	5.5	»

Die Verbindung bildet kleine Krystallnadeln von weit grösserer Löslichkeit, wie erstere; mit Phenanthrenchinon tritt gleichfalls Azinbildung ein. Es liegt mithin hier das saure Natronsalz einer wirklichen Naphtylendiamindisulfosäure von der Constitution



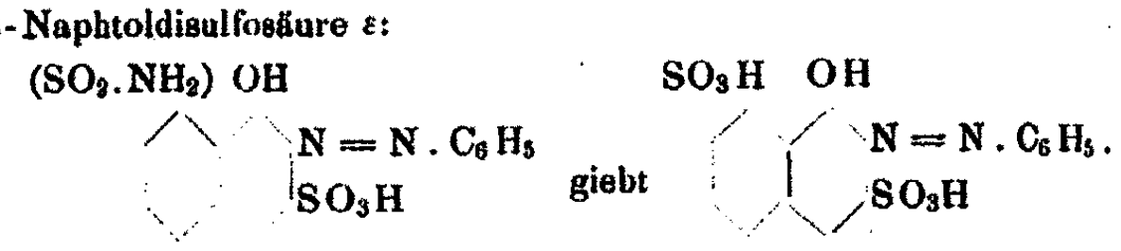
vor. Hieraus dürfte hervorgehen, dass die Einwirkung des Alkalis auf die Sulfamidsulfosäure-Farbstoffe merkwürdigerweise auf einer einfachen Wasserabspaltung beruht:



Für diesen Vorgang sind seither auf dem Gebiet der Azofarben keine analogen Fälle vorhanden.

Umwandlung der Sulfamidsulfosäure-Farbstoffe durch concentrirte Schwefelsäure.

Trägt man die ε-Sulfamidsulfosäurefarbstoffe in concentrirte Schwefelsäure ein, so lösen sie sich zunächst mit einer bestimmten Farbe, der *m*-Xylidinfarbstoff z. B. fucheinroth in derselben auf. Diese Farbe ändert sich jedoch schon nach kurzem Stehen nach Gelb bezw. Roth (beim Xylidinfarbstoff nach Gelb) hin, und es bilden sich neue Farbstoffe. Einige derselben sind offenbar identisch mit den correspondirenden α-Naphtol-ε-disulfosäure-Farbstoffen. Aus dem Farbstoff aus Anilin und Naphtolsulfamidosulfosäure ε wird z. B. Ammoniak abgespalten, und das Umwandlungsproduct giebt bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure die oben erwähnte Amidonaphtoldisulfosäure. Die Umwandlung besteht mithin hier in einer Verseifung der Sulfamidgruppe, und Bildung des Farbstoffs der α-Naphtoldisulfosäure ε:



In anderen Fällen zeigt der neue Farbstoff Abweichungen von dem analogen Farbstoff der α-Naphtoldisulfosäure ε. So ist z. B. in der α-Naphtylamin-Reihe letzterer roth, ersterer von weit blauerer Nuance. Der Farbstoff aus ε-Naphtoldisulfosäure wird durch Zinnchlorür in α-Naphtylamin und Amidonaphtoldisulfosäure gespalten, während der durch Schwefelsäure umgewandelte Farbstoff zwar diese Disulfosäure, aber statt des α-Naphtylamins ein anderes nicht näher untersuchtes Product liefert. Es haben sich also hier an die Verseifung der Sulfamidgruppe noch weitere Reactionen angeschlossen.

Ludwigshafen a. Rh., den 23. September 1890.

Laboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

---

502. E. Drechsel: Ueber die Bildung von Harnstoff aus Eiweiss.

(Eingegangen am 13. October.)

Die Lösung der Frage, ob und auf welche Weise Harnstoff aus Eiweiss gebildet werden könne, ist schon zu mehreren Malen versucht worden, da das Resultat in jedem Falle nicht nur ein rein chemisches, sondern auch ein hohes physiologisches Interesse darbietet. Beim Menschen und bei vielen Thieren wird bekanntlich der allergrösste Theil des mit der Nahrung eingeführten Stickstoffs in Form von Harn-

stoff aus dem Körper wieder ausgeschieden, und da wiederum der allergrösste Theil dieses Stickstoffs in der Nahrung in Form von Eiweiss enthalten ist, so ist es leicht verständlich, dass man genauere Vorstellungen über die chemischen Vorgänge, denen der Harnstoff im Organismus seine Entstehung verdankt, zu gewinnen suchte. Den ersten Versuch in dieser Richtung hat meines Wissens Béchamp[1]) angestellt. Ausgehend von der Thatsache, dass der thierische Stoffwechsel im Wesentlichen auf Oxydationsvorgängen beruht, glaubte er den Harnstoff als ein Oxydationsproduct des Eiweiss ansehen zu dürfen und unterwarf deshalb letzteres der Einwirkung von übermangansaurem Kali. Er erhielt in der That eine kleine Menge einer Substanz, welche er nach ihren Eigenschaften und Reactionen als Harnstoff betrachtete. Dieser Angabe wurde jedoch bald darauf von Städeler[2]) widersprochen, welcher nach dem Verfahren von Béchamp keinen Harnstoff, sondern nur Benzoësäure gewinnen konnte. Béchamp[3]) hielt zwar in einer neuen Abhandlung seine Angaben über die Bildung von Harnstoff bei der Einwirkung von Permanganat auf Eiweiss aufrecht, indessen konnte O. Loew[4]) dieselben ebenso wenig wie Städeler bestätigen. Darauf erschienen eine Arbeit von E. Ritter[5]), welcher behauptete, zu denselben Resultaten wie A. Béchamp gekommen zu sein und Harnstoff aus Eiweiss durch Permanganat erhalten zu haben, und einige dem zustimmende Bemerkungen von Béchamp[6]); allein auch Tappeiner[7]) gelangte bei Wiederholung der Béchampschen Versuche nur zu völlig negativen Ergebnissen. Damit schien die Sache erledigt zu sein, als einige Jahre später eine Untersuchung von F. Lossen[8]) erschien, in welcher derselbe nachwies, dass bei der Oxydation des Eiweiss durch Permanganat in schwach alkalischer Lösung zwar kein Harnstoff, aber kleine Mengen von Guanidin entstehen, und da solche leicht mit Harnstoff verwechselt werden können, so vermuthet Lossen, dass auch Béchamp und Ritter Guanidin unter den Händen gehabt haben dürften.

Hatte nun auch Lossen ein positives Resultat erhalten, so war doch die Frage, ob Harnstoff aus Eiweiss durch Oxydation entstehen könne, dadurch nicht in bejahendem Sinne beantwortet worden, denn wenn auch das Guanidin dem Harnstoff sehr nahe steht und leicht in diesen übergeführt werden kann, so ist doch die Entstehung des-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 100, 247.
[2]) Journ. für prakt. Chem. 72, 251.
[3]) Compt. rend. 70, 866.
[4]) Journ. für prakt. Chem. [2] II, 289.
[5]) Compt. rend. 73, 1219.
[6]) ibid. S. 1323.
[7]) Journ. für prakt. Chem. [2] IV, 408.
[8]) Ann. Chem. Pharm. 201, 369.

selben nicht der des letzteren unmittelbar gleich zu setzen. Auch sind die Versuche Lossen's nicht absolut einwurfsfrei, denn da nur ca. 0.06 pCt. des angewandten Eiweiss an Guanidin erhalten wurde und Lossen »käufliches Eiereiweiss«, d. h. eingedampftes Hühnereiweiss benutzte, so ist wenigstens die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das von Lossen gefundene Guanidin nicht aus dem Albumin, sondern aus einem noch unbekannten Bestandtheile des Eiereiweiss hervorgegangen sei. In der That würde z. B. ein Gehalt des trockenen »Eiweiss« von 0.16 pCt. Guanin, welches ja bekanntlich bei der Oxydation mit chlorsaurem Kali und Salzsäure Guanidin liefert, genügen, um die gefundenen 0.06 pCt. Guanidin entstehen zu lassen. Indessen selbst wenn man annimmt, dass das Guanidin wirklich dem Albumin entstammt, so ist doch der ganze Verlauf der Reaction vorläufig noch so vollständig dunkel, dass irgend welche sichere Schlüsse daraus nicht gezogen werden können. Wenn aber die Darstellung von Harnstoff aus Eiweiss auf chemischem Wege wirklich von Bedeutung für die Physiologie des Stoffwechsels sein soll, so muss der Weg, der zum Ziele führt, vollkommen klar und leicht zu übersehen sein, so dass man ihn Schritt für Schritt verfolgen kann. Dies ist nun der Fall bei dem Wege, den ich kürzlich aufgefunden habe, und über den ich im Folgenden berichten will.

Meine Untersuchungen über die Spaltungsproducte des Caseïns[1]) hatten ergeben, dass beim Kochen dieses Eiweisskörpers mit concentrirter Salzsäure und etwas Zinnchlorür nach dem Verfahren von Hlasiwetz und Habermann ausser den von diesen Forschern gefundenen Zersetzungsproducten auch noch mehrere Basen entstehen, von denen eine in Form eines Doppelsalzes isolirt werden konnte, einer Verbindung ihres Nitrates mit salpetersaurem Silberoxyd. Dieses Salz, dessen Darstellung später beschrieben werden soll, krystallisirt in prachtvollen, langen, weissen, etwas silberglänzenden Nadeln, welche sich am Lichte röthlich färben, in Wasser leicht löslich sind und aus dieser Lösung durch Alkohol, noch besser durch einen weiteren Zusatz von Aether, gefällt werden; der Niederschlag ist zunächst ölig, wird aber beim Stehen allmählich krystallinisch. Die Analyse dieses Salzes führte zu der Formel: $C_6H_{13}N_3O_2 . HONO_2 + AgONO_2$, in welcher höchst wahrscheinlich ein Molekül Krystallwasser angenommen werden muss, wodurch die Formel der Base $C_6H_{11}N_3O$ wird. Diese Formeln sind aber mit denen des Kreatins $C_4H_9N_3O_2$ und des Kreatinins $C_4H_7N_3O$ empirisch homolog, und die Vermuthung lag desshalb nahe, dass diese Basen, welche Lysatin bezw. Lysatinin heissen mögen, auch wirklich die Constitution des Kreatins bez. Krea-

[1]) Sitz.-Ber. d. Königl. Sächs. Ges. d. Wiss. Math.-phys. Kl. 23. April 1889. Journ. f. prakt. Chem. [2] XXXIX, 425.

tinins besitzen möchten. War diese Ansicht richtig, so war zu erwarten, dass die Base des Silberdoppelsalzes beim Kochen mit Barytwasser Harnstoff liefern werde, denn Kreatin lässt solchen bei der gleichen Behandlung nach Liebig entstehen, und Kreatinin wird bekanntlich durch Behandlung mit Alkalien wenigstens theilweise in Kreatin übergeführt, muss also auch Harnstoff liefern. Ich habe desshalb 10 g des genannten Doppelsalzes in Wasser gelöst, durch einen kleinen Ueberschuss von Chlorbaryum zunächst vom Silber befreit und das Filtrat vom Chlorsilber ca. 25 Minuten lang mit überschüssigem Barytwasser im Sieden erhalten. Nach Abscheidung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und Filtriren wurde auf dem Wasserbade zum Syrup verdampft und dabei die alkalische Reaction durch ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure abgestumpft. Der Syrup wurde sodann in der Kälte mit absolutem Alkohol öfters durchgerührt, wobei er sehr zähe wird, die alkoholische Lösung sodann wieder zum Syrup verdampft, dieser mit Eis gekühlt und vorsichtig mit eiskalter ausgekochter concentrirter Salpetersäure versetzt, wobei alles zu einem Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde dann abgesaugt und auf Thonplatten völlig getrocknet; der in Alkohol unlösliche zähe Rückstand wurde nochmals mit Barytwasser gekocht und wie angegeben behandelt, wodurch noch eine kleine Menge salpetersauren Harnstoffs gewonnen wurde.

Die Gesammtmenge des so erhaltenen salpetersauren Harnstoffs betrug ca. 1 g, eine ganz beträchtliche Menge (ca. $^1/_3$ der berechneten), wenn man bedenkt, dass erstens die Spaltung des Kreatins durch Barytwasser nicht glatt verläuft und zweitens der schon gebildete Harnstoff der Gefahr ausgesetzt ist, durch das kochende Barytwasser sofort weiter zersetzt zu werden. Dieselbe wurde in Wasser gelöst, mit Baryumcarbonat (welches sich unter Aufbrausen löste) eingedampft, der Rückstand mit kochendem absolutem Alkohol erschöpft, das alkoholische Filtrat eingedampft, der Rückstand mit kaltem absolutem Alkohol aufgenommen, das Filtrat wiederum eingedampft, der Rückstand in einer Mischung von 1 Volum Alkohol und 4 Volumen Chloroform kochend gelöst, filtrirt und erkalten gelassen. Dabei schieden sich lange farblose Prismen ab, welche gesammelt und getrocknet wurden; die Mutterlauge wurde wieder eingedampft, der Rückstand in kaltem Wasser gelöst (wobei eine Spur eines flockigen Niederschlages zurückblieb), filtrirt und eingedampft. Dass nun wirklich Harnstoff vorlag, ergab sich aus folgenden Reactionen. Die Substanz krystallisirte aus Wasser beim langsamen Verdampfen in den bekannten langen, flachen, dem Kalisalpeter ähnlichen Prismen; die wässerige Lösung reagirte neutral, wurde durch Goldchlorid nicht gefällt und gab mit Salpetersäure, Oxalsäure, Palladiumchlorür, salpetersaurem Quecksilberoxyd die bekannten für Harnstoff charakteristischen Nieder-

schläge (der quecksilberhaltige löste sich sofort auf Zusatz von etwas Kochsalz), von denen die ersten drei unter dem Mikroskope die charakteristischen Krystallformen zeigten. Der trockene Harnstoff schmolz beim Erhitzen, und in höherer Temperatur wurde die Schmelze unter Gasentwicklung und Bildung eines öligen und eines entfernteren pulverigen Sublimates allmählich fest: das ölige Sublimat erstarrte beim Erkalten krystallinisch, löste sich leicht in Wasser und gab mit Kupfervitriol und Natronlauge die bekannte Rothfärbung des Biurets. Der fest gewordene weisse Rückstand löste sich in Wasser nur sehr wenig, etwas mehr in Ammoniak, und diese Lösung gab mit einer ammoniakalischen Kupferlösung nach kurzer Zeit violettrothe prismatische Kryställchen; in verdünnter Natronlauge löste sich der Rückstand sehr leicht, und diese Lösung schied auf Zusatz von concentrirter Natronlauge beim Erhitzen zum Sieden schöne farblose Nädelchen ab. Durch diese beiden Reactionen ist also die Gegenwart von Cyanursäure sicher nachgewiesen. Endlich ergab eine mit allerdings nur 0.0969 g Substanz von Hrn. Dr. Siegfried ausgeführte Stickstoffbestimmung nach Dumas 40.6 ccm Stickstoff bei 21° und 755 mm Druck = 47.29 pCt. Stickstoff, während sich für Harnstoff 46.67 pCt. Stickstoff berechnen.

Durch die beschriebenen Reactionen und das Resultat der Stickstoffbestimmung ist mit völliger Sicherheit nachgewiesen, dass bei der Spaltung des Lysatins bezw. Lysatinins durch Kochen mit Barytwasser wirklich Harnstoff entsteht, und da diese Base auch aus anderen Eiweissstoffen, wie Leim und Conglutin erhalten werden kann, so ist damit zugleich ein Weg gegeben, um Harnstoff überhaupt aus Eiweiss zu erhalten. Zugleich ist damit der Beweis geliefert, dass das Lysatin bezw. Lysatinin wirklich die Constitution des Kreatins bezw. Kreatinins besitzt. Dieser Umstand wirft auch ein neues Licht auf die Versuche von F. Lossen, welche oben kurz erwähnt worden sind; er zeigt, dass das von diesem Forscher erhaltene Guanidin wirklich dem Albumin bezw. dem aus diesem entstehenden Lysatin entstammt und nicht einem etwa beigemengten Xanthinkörper. Wie aus Kreatin durch Oxydation mit Quecksilberoxyd Methylguanidin, d. i. Methylguanidin, hervorgeht, so wird das Lysatin bei der Oxydation Guanidin liefern, eine Voraussetzung, welche ich noch experimentell zu bestätigen hoffe.

Wenn man daher auch berechtigt ist, Lossen's Guanidin als ein wirkliches Oxydationsproduct des Eiweisses zu betrachten, so ist dies doch nicht mit dem von mir erhaltenen Harnstoff der Fall. Dieser ist kein Oxydations-, sondern im Gegentheil ein hydrolytisches Spaltungsproduct des Eiweiss. Wird dieses nach Hlasiwetz und Habermann durch Kochen mit Salzsäure und Zinnchlorür zersetzt, so verhindert letzteres jede Oxydation des Eiweiss,

es entsteht aber durch Hydrolyse (neben Leucin etc.) Lysatin, und dieses zerfällt beim Kochen mit Barytwasser wiederum ohne Oxydation in Harnstoff und andere krystallisirbare Producte, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Die Bedeutung meiner Versuche für den thierischen Stoffwechsel liegt auf der Hand. Dieselben zeigen unwiderleglich, dass Harnstoff ohne jede Oxydation, einfach durch Hydrolyse aus Eiweiss entsteht, und wir können daraus schliessen, dass auch im thierischen Organismus Harnstoff auf diese Weise gebildet wird, um so mehr, als man bisher das Lysatin noch nirgends in thierischen Flüssigkeiten, besonders auch nicht im Harn gefunden hat. Damit soll aber natürlich nicht behauptet werden, dass der gesammte Harnstoff des Harns auf diese Weise gebildet werde, im Gegentheil, es ist dies nur Ein Weg, neben dem noch andere zum gleichen Ziele führen. Der Stickstoff der Amidosäuren, vor allem der des Leucins, wird jedenfalls durch die Zwischenstufe der Carbaminsäure in Harnstoff übergeführt. Nunmehr erhebt sich aber die neue Frage nach dem Verhältnisse, in welchem die auf beiden Wegen gebildeten Harnstoffmengen zu einander stehen, eine Frage, welche wir unter gewissen Voraussetzungen leicht lösen können. Schützenberger hat bekanntlich nachgewiesen, dass bei der Zersetzung der Eiweisskörper durch Barythydrat Kohlensäure gebildet wird, welche nach den Ergebnissen meiner Versuche aus dem Lysatin stammen muss, indem der primär gebildete Harnstoff sofort weiter zersetzt worden ist. Wir können deshalb unbedenklich die von Schützenberger bestimmte Menge Kohlensäure, die beim Erhitzen des Eiweiss mit Baryt auftritt, als Aequivalent für das zuerst abgespaltene Lysatin und den aus diesem hervorgehenden Harnstoff betrachten und auf dieser Grundlage die Rechnung ausführen. Schützenberger erhielt nun im Maximum aus 100 Th. Eiweiss 12.5 Th. $BaCO_3$, entsprechend 2.79 Th. Kohlensäure. Da nun 1 Mol. Lysatinin, $C_6H_{11}N_3O$, 1 Mol. Harnstoff bezw. Kohlensäure liefert, so würden diese 2.79 Th. Kohlensäure 8.95 Th. Lysatinin bezw. 3.8 Th. Harnstoff entsprechen; d. h. also, 100 Th. Eiweiss würden bei ihrer Spaltung im Organismus, ohne irgend welche Oxydation zu erleiden, 3.8 Th. Harnstoff liefern können, wenn nur das Lysatinin völlig in dieser Richtung zersetzt wird. Da nun 100 Th. Eiweiss mit rund 16 Th. Stickstoff im Ganzen 34.3 Th. Harnstoff liefern können, so ergiebt unsere Rechnung, dass $^1/_9$ der gesammten zur Ausscheidung gelangenden Harnstoffmenge durch einfache Spaltung aus dem Eiweiss hervorgehen kann [1]). Es wird von Interesse sein, die thermischen Verhältnisse

[1]) In Folge eines Versehens sind in den Sitz.-Ber. d. Königl. Sächs. Ges. d. Wiss. vom 1. August 1890 zu niedrige Werthe angegeben, die hierdurch berichtigt werden.

dieser Reactionen zu untersuchen, um festzustellen, ob bei denselben Energie frei wird oder nicht.

Aber auch in anderer Hinsicht sind meine Versuche von Bedeutung für den Stoffwechsel. Sie zeigen zum ersten Male, dass ein Kreatin aus Eiweiss durch Spaltung hervorgehen kann, und wenn das Lysatin mit dem eigentlichen Kreatin auch nicht identisch ist, so erweckt seine Entstehung doch die Hoffnung, dass es unter geeigneten Bedingungen noch gelingen werde, auch dieses aus dem Eiweiss zu erhalten. Und selbst der Gedanke, dass die von mir aus dem Eiweiss dargestellten Basen in gewissem Sinne die Muttersubstanzen aller Alkaloïde seien, dass mit ihrer Hülfe die Synthese solcher in vielen Fällen gelingen werde, erscheint nicht zu kühn, wenn man bedenkt, dass, wo Alkaloïde im Pflanzenkörper entstehen, auch Eiweiss zu Grunde geht.

Leipzig, im October 1890.

---

503. Emil Fischer und Oscar Piloty: Ueber kohlenstoffreichere Zuckerarten aus Rhamnose.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. October.)

Die Rhamnose (Isodulcit) ist eine Methylpentose und hat im wasserfreien Zustand die Formel: $CH_3 . (CH . OH)_4 . COH$; sie lässt sich in Folge dessen in derselben Art wie die gewöhnlichen Hexosen in kohlenstoffreichere Zuckerarten verwandeln. Wir haben die Synthese bis zur Methyloctose durchgeführt und bezeichnen die Producte nach dem Ursprung aus Rhamnose mit Weglassung des »Methyls« als Rhamnohexose, Rhamnoheptose, Rhamnooctose. Die Namen der zugehörigen Säuren und Alkohole ergeben sich daraus von selbst. Die betreffenden Zuckerarten sind der Rhamnose sehr ähnlich und keine derselben ist gährfähig.

Endlich ist es auch gelungen, den aus der Rhamnose durch Reduction entstehenden fünfwerthigen Alkohol krystallisirt zu erhalten; derselbe ist als Rhamnit zu bezeichnen.

Für diese Versuche war eine grössere Menge von Rhamnose nothwendig, deren Bereitung aus Quercitrin immerhin einige Mühe macht; wir sind deshalb Hrn. Dr. Geigy in Basel, welcher uns eine reichliche Quantität des auf technischem Wege gewonnenen Zuckers zur Verfügung stellte, zu grossem Danke verpflichtet.

Rhamnit, $CH_3.(CH.OH)_4.CH_2.OH$.

Dass die Rhamnose durch Natriumamalgam reducirt wird, ist bereits von Fischer und Tafel [1]) beobachtet worden, welche dabei einen süssschmeckenden in Alkohol leicht löslichen Syrup erhielten. Will man letzteren zum Krystallisiren bringen, so ist es nothwendig, die Reduction unter besonderen Bedingungen auszuführen. Die besten Resultate lieferte folgendes Verfahren: eine zehnprocentige wässrige Lösung von Rhamnose wird nach und nach unter andauerndem heftigen Schütteln mit $2^1/_2$procentigem Natriumamalgam versetzt und gleichzeitig gekühlt. Während der ersten Hälfte der Operation wird die Flüssigkeit durch öfteren Zusatz von Schwefelsäure schwach sauer und später ganz schwach alkalisch gehalten. Die Reaction ist beendigt, wenn die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Bei Anwendung von 5 g Rhamnose erfordert dieselbe etwa 10 Stunden. Zum Schluss wird die alkalische Lösung filtrirt, mit Schwefelsäure genau neutralisirt, dann auf dem Wasserbade stark concentrirt und endlich in heissen absoluten Alkohol eingegossen. Verdampft man die alkoholische Lösung zum dünnflüssigen Syrup, so erstarrt derselbe beim Erkalten zu einer farblosen Krystallmasse. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pCt. des angewandten Zuckers. Für die Analyse wurde das Product aus heissem Aceton umkrystallisirt und bei 110° getrocknet.

0.2497 g Substanz gaben 0.3954 g Kohlensäure und 0.1891 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	43.37	43.45 pCt.
H	8.43	8.46 »

Der Rhamnit schmeckt süss, schmilzt bei 121° und destillirt zum Theil unzersetzt; er ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Chloroform und Aceton schwer und in Aether fast gar nicht löslich. Aus der concentrirten Lösung in Aceton scheidet er sich zunächst in feinen Tröpfchen aus, welche bald erstarren und dann zu ziemlich grossen Krystallen anwachsen. Die Untersuchung der letzteren hat Hr. Professor Haushofer in München gütigst übernommen und macht darüber folgende Mittheilung:

»Prismatische Krystalle, zu Gruppen verwachsen, von welchen sich soviel sagen lässt, dass sie dem triklinen System angehören. Die Messungen ergaben jedoch so unsichere Resultate, dass sie als Grundlage einer Berechnung der morphologischen Elemente unzulänglich erscheinen. Das Prisma besitzt einen Kantenwinkel von circa 93° 50'; eine schiefliegende Fläche bildet mit den Prismenflächen Winkel von 113° und 121°, eine andere 86° und 94°.«

[1]) Diese Berichte XXI, 1658.

Im Gegensatz zu den übrigen mehrwerthigen Alkoholen, welche das polarisirte Licht entweder gar nicht oder in merklicher Weise erst auf Zusatz von Borax drehen, ist der Rhamnit optisch ziemlich stark activ. Eine Lösung von 11.0187 g, welche 0.9529 g oder 8.648 pCt. Rhamnit enthielt und das specifische Gewicht 1.026 besass, drehte bei 20° im 1 dcm-Rohr 0.94° nach rechts [1]); daraus berechnet sich die specifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = + 10.7°$.

Der Rhamnit reducirt Fehling'sche Lösung nicht; von Salpetersäure wird er leicht oxydirt und liefert dabei Producte, welche die Zuckerreactionen zeigen. Ebenso leicht wird er beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure reducirt.

Rhamnohexonsäure, $CH_3.(CH.OH)_5.COOH$.

Die Verbindung ist früher unter dem Namen Isodulcitcarbonsäure resp. Rhamnosecarbonsäure beschrieben worden [2]). Beim Abdampfen der wässrigen Lösung verwandelt sich die Säure in das schön krystallisirende Lacton. Von letzterem haben wir nachträglich das Drehungsvermögen bestimmt.

Eine wässrige Lösung, welche 2.5084 g in 25 ccm enthielt, drehte bei 20° im 2 dcm-Rohr 16.81° nach rechts; daraus berechnet sich das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = + 83.8$. Das Drehungsvermögen war nach 6 stündigem Aufbewahren der wässrigen Lösung unverändert.

Rhamnohexose, $CH_3.(CH.OH)_5.COH$.

Zur Gewinnung des Zuckers wird eine Lösung von 20 g Rhamnohexonsäurelacton in 200 g Wasser durch eine Kältemischung bis zum Gefrieren abgekühlt und dann in dieselbe 320 g $2^1/_2$ procentiges Natriumamalgam in mehreren Portionen eingetragen; während dessen wird die Flüssigkeit fortwährend geschüttelt und gekühlt und die Reaction durch öfteren Zusatz von verdünnter Schwefelsäure stark sauer gehalten; erst gegen Schluss der Operation, welche etwa $^3/_4$ Stunden dauert, entweicht Wasserstoff. Wenn das Natriumamalgam ganz verbraucht ist, wird die Flüssigkeit vom Quecksilber getrennt und mit soviel Natronlauge versetzt, dass die Reaction nach einer viertel Stunde noch alkalisch ist; dies geschieht, um etwa unverändertes Lacton in Natriumsalz zu verwandeln. Jetzt neutralisirt man die Flüssigkeit in der Kälte genau mit Schwefelsäure, verdampft auf dem Wasserbade, bis eine reichliche Menge von Natriumsulfat auskrystallisirt ist

---

[1]) Diese Zahl ist das Mittel verschiedener Ablesungen, wobei die stärkste Abweichung vom Mittel 0.03° betrug; dasselbe gilt von den später angeführten Drehungswinkeln.

[2]) Diese Berichte XXI, 1658.

und giesst dann in kochenden absoluten Alkohol ein; dabei fallen die Natriumsalze aus, während der Zucker völlig in Lösung geht; derselbe bleibt beim Verdampfen der alkoholischen Mutterlauge krystallinisch zurück und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol leicht rein gewonnen. Die Ausbeute beträgt, wenn die Reduction richtig verläuft, 60—65 pCt. des angewandten Lactons.

Die Rhamnohexose bildet farblose, kleine aber gut ausgebildete, kurze Säulen oder dicke Tafeln und schmilzt bei 180—181° (uncorr.) ohne Zersetzung. Sie hat die Zusammensetzung $C_7H_{14}O_6$.

0.2219 g Substanz gaben 0.3510 g Kohlensäure und 0.1418 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	43.33	43.13 pCt.
H	7.2	7.12 »

Sie unterscheidet sich mithin von der Rhamnose, welche wasserfrei ein Syrup ist und welche im krystallisirten Zustand die wasserreichere Formel $C_6H_{14}O_6$ besitzt. Die Rhamnohexose ist in absolutem Alkohol ziemlich schwer, in heissem Methylalkohol etwas leichter löslich und wird deshalb am besten aus dem letzteren umkrystallisirt. Die wässrige Lösung schmeckt rein süss, zeigt alle die gewöhnlichen Zuckerreactionen, gährt aber nicht mit Bierhefe. Sie dreht das polarisirte Licht nach links und zeigt ziemlich starke Birotation. Eine Lösung, welche in 16.5639 g 1.6025 g mithin 9.6746 pCt. Rhamnohexose enthielt und das specifische Gewicht 1.0247 besass, drehte bei 20° etwa ½ Stunde nach der Auflösung 16.6° nach links; nach 12 Stunden betrug die Drehung nur noch 12.3° und blieb jetzt constant; aus der letzteren Zahl berechnet sich das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -61.1°$.

Rhamnohexosazon, $C_7H_{12}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$.

Während das Phenylhydrazon des Zuckers in Wasser leicht löslich und deshalb wenig charakteristisch ist, fällt das Osazon beim Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade nach etwa 15 Minuten in feinen gelben, verfilzten Nadeln. Für die Analyse wurde dasselbe in Alkohol gelöst, durch heisses Wasser wieder gefällt und bei 110° getrocknet.

0.1848 g Substanz gaben 0.4166 g Kohlensäure und 0.1082 g Wasser; 0.2090 g Substanz gaben 27.6 ccm Stickstoff bei 19° und 755 mm.

	Berechnet	Gefunden
C	61.29	61.57 pCt.
H	6.45	6.49 »
N	15.05	15.07 »

Die Verbindung schmilzt gegen 200° unter Gasentwickelung; ebenso wie das Rhamnosazon ist sie in kochendem Alkohol leicht, in Wasser dagegen fast gar nicht löslich.

Rhamnohexit, $CH_3.(CH.OH)_5.CH_2.OH$.

Dieser 6werthige Alkohol wird in der gleichen Art dargestellt wie der Rhamnit. Die Reduction verläuft auch hier ziemlich langsam; bei Anwendung von 3 g Rhamnohexose war 6stündiges anhaltendes Schütteln mit überschüssigem Natriumamalgam erforderlich. Die Isolirung des Rhamnohexits bietet keine Schwierigkeit; denn er löst sich in heissem Aethyl- und Methylalkohol ziemlich leicht und krystallisirt beim Verdunsten sehr schön. Für die Analyse wurde das Präparat bei 110° getrocknet.

0.1277 g Substanz gaben 0.2006 g Kohlensäure und 0.0937 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	42.86	42.83 pCt.
H	8.16	8.15 »

Der Rhamnohexit beginnt gegen 170° zu sintern und schmilzt vollständig bei 173° ohne Zersetzung. Aus heissem Alkohol krystallisirt er in kleinen farblosen Prismen; er reducirt die Fehling'sche Lösung nicht und dreht nach rechts. 0.261 g wurden in 4.255 g Wasser gelöst; diese Lösung besass das specifische Gewicht 1.0137 bei 20° und drehte im 1 dm-Rohr 0.58° nach rechts; daraus berechnet sich die specifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +11.6$. Die Zahl ist jedenfalls nicht ganz genau, weil bei der geringen Menge Substanz, welche für den Versuch verwendet werden musste, die Ablesungsfehler zu grossen Einfluss ausübten.

Rhamnoheptonsäure, $CH_3.(CH.OH)_6.COOH$.

30 g Rhamnohexose wurden in 120 g Wasser gelöst und zu dieser Lösung 6 g wasserfreie Blausäure gegeben. Nach 2 Tagen ruhigen Stehens bei gewöhnlicher Temperatur begann die Ausscheidung einer weissen Krystallmasse, des Amides der Rhamnoheptonsäure. Nach weiteren 6 Stunden war die ganze Masse zu einem Brei erstarrt und begann sich schwach gelb zu färben. Hier wurde die Reaction unterbrochen, der ganze Inhalt des Gefässes auf dem Wasserbade erwärmt, bis alle Blausäure entfernt war und dann mit 45 g Barythydrat, in 300 g Wasser gelöst, auf dem Wasserbade eingedampft, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war.

Die Lösung enthält jetzt rhamnoheptonsaures Baryum; der darin suspendirte Niederschlag ist ein basisches Salz. Die schwach braungefärbte Reactionsmasse wurde ohne vorherige Filtration mit Schwefelsäure genau barytfrei gemacht, mit Thierkohle entfärbt und das stark sauer reagirende Filtrat auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft; dabei verwandelt sich die Säure in ihr Lacton; das Letztere bleibt erst als farbloser Syrup zurück, der bald zu concentrisch gelagerten Nädelchen erstarrt, die aus absolutem Alkohol leicht umkrystallisirt

werden können. Völlig konnte das Lacton nicht von der Säure befreit werden; selbst nach achtmaligem Umkrystallisiren war seine Reaction ganz schwach sauer; aber die Menge der Säure war so gering, dass sie auf die Resultate der Analyse keinen Einfluss ausübte.

Die Ausbeute an Lacton betrug etwa 19 g, was 63 pCt. vom angewandten Zucker entspricht. Die sorgfältig gereinigte Substanz sintert bei 158° und ist bei 160° geschmolzen, ohne sich zu zersetzen; für die Analyse war dieselbe bei 110° getrocknet.

0.2225 g Substanz gaben 0.3509 g Kohlensäure und 0.1277 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	43.24	43.02 pCt.
H	6.31	6.38 »

Das Lacton ist in Wasser sehr leicht, in Aethyl- und Methylalkohol ziemlich leicht, in Aether jedoch nicht löslich.

Für die Untersuchung des Drehungsvermögens diente eine wässrige Lösung von 20°, welche in 25 ccm 2.5091 g Lacton enthielt. Dieselbe drehte im 2 dm langen Rohr 11.16° nach rechts; daraus ergiebt sich als specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = + 55.6°$. Nach 6 Stunden war das Drehungsvermögen der Lösung noch unverändert.

Rhamnoheptonsäurehydrazid, $C_8H_{15}O_7 . N_2H_2 . C_6H_5$.

Erhitzt man die Säure oder ihr Lacton in etwa 10 procentiger wässriger Lösung mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so beginnt nach etwa 3/4 Stunden die Abscheidung des Hydrazids; die Hauptmenge desselben krystallisirt dagegen erst beim Abkühlen. Aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt bildet die Verbindung feine, weisse, meist kugelförmig gruppirte Nadeln, welche für die Analyse ebenfalls bei 110° getrocknet wurden.

0.1083 g Substanz gaben 0.2017 g Kohlensäure und 0.0651 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	50.91	50.79 pCt.
H	6.67	6.65 »

Das Hydrazid färbt sich beim raschen Erhitzen gegen 215° und schmilzt einige Grade höher unter lebhafter Gasentwicklung. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser und Alkohol recht schwer löslich.

Rhamnoheptose, $CH_3.(CH.OH)_6.COH$.

Die Reduction des Rhamnoheptonsäurelactons zur Heptose geht nicht so glatt vor sich, wie bei der Rhamnohexonsäure. Es ist hier besser, das Natriumamalgam in kleinen Portionen rasch hintereinander einzutragen und dabei die Reaction stets schwach sauer zu erhalten. Die im Uebrigen analog der Rhamnohexose isolirte Rhamnoheptose

bildet einen farblosen Syrup, welcher in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich ist, dagegen von Aether nicht aufgenommen wird und bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Durch das in absolutem Alkohol merklich lösliche Natriumsalz der Rhamnoheptonsäure ist er stets verunreinigt. Um den Zucker völlig aschenfrei zu erhalten, ist der Umweg über das Hydrazon nothwendig. Das letztere ist in kaltem Wasser schwer löslich und lässt sich genau in derselben Art wie das Mannosephenylhydrazon [1]) in den Zucker zurück verwandeln. So gereinigt bildet derselbe einen farblosen süss schmeckenden Syrup, welcher ebenfalls keine Neigung zum Krystallisiren zeigte. Das Drehungsvermögen konnte in Folge dessen nur annähernd bestimmt werden. Für den Zweck wurde der Syrup möglichst scharf bei 100° getrocknet. Das Product bildet dann nach dem Erkalten eine harte glasige Masse. Eine wässrige Lösung, welche 2.35 g in 25 ccm enthielt, drehte bei 20° im 2 dcm Rohr 1.57° nach rechts. Daraus berechnet sich das specifische Drehvermögen $[\alpha]_D^{20} = +8.4^0$; diese Zahl ist aber mit Rücksicht auf die Eigenschaften des Materials nur als ein Annäherungswerth zu betrachten.

Charakteristisch für die Rhamnoheptose ist das in kaltem Wasser schwer lösliche Phenylhydrazon; dasselbe fällt aus der wässrigen Lösung des Zuckers auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte nach kurzer Zeit krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten. Es hat die Zusammensetzung $C_8H_{16}O_6 . N_2H . C_6H_5$.

0.2143 g Substanz gaben 0.4224 g Kohlensäure und 0.1380 g Wasser. — 0.2984 g gaben 22.8 ccm Stickstoff bei 18° und 749.5 mm.

	Berechnet	Gefunden
C	53.50	53.75 pCt.
H	7.01	7.14 »
N	8.90	8.68 »

Die Verbindung bildet farblose, feine Nadeln, welche gegen 200° unter Zersetzung schmelzen. Dass sie durch Spaltung mit Salzsäure in den Zucker zurückverwandelt werden kann, ist zuvor schon erwähnt.

Wird das Hydrazon oder der Zucker selbst mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erhitzt, so beginnt nach etwa 10 Minuten die Krystallisation des Osazons $C_8H_{14}O_5 . (N_2H . C_6H_5)_2$. Dasselbe bildet feine, gelbe Nadeln, welche in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich sind und gegen 200° unter Zersetzung schmelzen.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1806 und XXII, 365.

0.2598 g Substanz gaben 0.5661 g Kohlensäure und 0.1575 g Wasser. — 0.3416 g gaben 42.1 ccm Stickstoff bei 20° und 747 mm.

	Berechnet	Gefunden
C	59.7	59.47 pCt.
H	6.47	6.73 »
N	13.93	13.84 »

Charakteristisch für das Osazon ist die geringe Löslichkeit in heissem Alkohol, wodurch es sich von den entsprechenden Derivaten der Rhamnose und Rhamnohexose scharf unterscheidet; überhaupt sind die Eigenschaften des Osazons und Hydrazons bei diesem Zucker derart, dass seine Erkennung nicht die geringste Schwierigkeit bietet.

Rhamnooctonsäure, $CH_3.(CH.OH)_7.COOH$.

Die Addition von Blausäure an Rhamnoheptose verläuft ähnlich, wie bei der Darstellung der Heptonsäure angegeben ist. 6 g der syrupförmigen Heptose wurden in 24 g Wasser gelöst und mit 0.73 g wasserfreier Blausäure versetzt. Da die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam von Statten geht, so ist es besser, die Flüssigkeit auf 40° zu erwärmen. Nach 3 Tagen war sie dann vollständig mit weissen Krystallen des Rhamnooctonsäureamids erfüllt. Die Verseifung der Reactionsmasse mit Baryt und die Verarbeitung des Barytsalzes auf die freie Säure wurde genau in der früher beschriebenen Weise durchgeführt. Die letztere verwandelt sich beim Abdampfen ihrer Lösung in das Lacton, welches als krystallinische Masse zurückbleibt und dessen Menge etwa 70 pCt. des angewandten Zuckers beträgt. Das rohe Lacton enthält etwas Asche, von welcher es durch einfaches Umkrystallisiren schwer zu befreien ist; für die völlige Reinigung haben wir deshalb den Umweg über das Hydrazid vorgezogen. Die Bereitung desselben und seine Rückverwandlung geschah nach der früher öfters geschilderten Methode. Das so gewonnene Lacton erstarrte beim Verdampfen der wässrigen Lösung direct zu farblosen concentrisch gruppirten Nadeln und wird durch Umkrystallisiren aus Aceton ganz rein erhalten.

0.1753 g gaben 0.2742 g Kohlensäure und 0.0999 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	42.86	42.73 pCt.
H	6.35	6.33 »

Es schmilzt, wie alle Lactone dieser Gruppe, nicht ganz scharf bei 171—172° ohne Zersetzung. In Wasser und Alkohol ist es leicht, in Aceton dagegen ziemlich schwer löslich.

Eine wässrige Lösung, welche in 7.1062 g 0.3384 g Lacton enthielt, mithin 4.762 procentig war, drehte bei 20° im 1 dcm-Rohr 2.46° nach links; daraus berechnet sich das specifische Drehvermögen $[\alpha]_D^{20} = -51.2°$.

Das Phenylhydrazid, $CH_3(CH.OH)_7.CO.N_2H_2.C_6H_5$, wird in der üblichen Weise durch Erhitzen der Säure oder des Lactons mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade gewonnen; es ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 220° unter Gasentwicklung und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, weissen Nadeln.

0.1620 g gaben 11.1 ccm Stickstoff bei 17° und 748 mm.

	Berechnet	Gefunden
N	7.78	7.84 pCt.

Durch Reduction des Rhamnooctonssäurelactons entsteht ein Zucker, welcher unzweifelhaft die Rhamnooctose ist, für dessen genaue Untersuchung indessen das Material nicht mehr ausreichte. Wir haben uns desshalb darauf beschränkt die Entstehung desselben durch Fehling'sche Lösung und die Bildung des in Wasser unlöslichen Osazons, welches gegen 216° schmilzt, festzustellen.

Zum Schluss geben wir eine Uebersicht über die jetzt bekannten Verbindungen der Rhamnosereihe und deren specifisches Drehvermögen, soweit dasselbe ermittelt wurde:

	spec. Drehung
Rhamnonsäurelacton	—
Rhamnose	+ 8 bis 9°
Rhamnit	+ 10.7°
Rhamnohexonsäurelacton	+ 83.8°
Rhamnohexose	— 61.1°
Rhamnohexit (approximativ)	+ 11.6°
Rhamnoheptonsäurelacton	+ 55.6°
Rhamnoheptose (approximativ)	+ 8.4°
Rhamnooctonsäurelacton	— 51.2°

---

504. E. Steiger und E. Schulze: Ueber den Furfurol gebenden Bestandtheil der Weizen- und Roggenkleie.

(Eingegangen am 15. October.)

Bekanntlich liefern Weizen- und Roggenkleie bei der Destillation mit Schwefelsäure viel Furfurol. Ueber die Natur des Furfurol gebenden Bestandtheils der Kleie sind schon vor längerer Zeit von Gnakow [1]) Versuche angestellt, welche ein entscheidendes Resultat nicht hatten; doch ergab sich aus denselben, dass man jenen Bestandtheil durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure der Kleie entziehen

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1870, 360, sowie diese Berichte III, 425.

kann. Nachdem durch Tollens und seine Schüler der Nachweis dafür geliefert worden war, das vorzugsweise die Pentaglucosen (Arabinose und Xylose) und die bei der Hydrolyse in letztere übergehenden Kohlenhydrate Furfurol geben, musste es für sehr wahrscheinlich erklärt werden, dass ein Kohlenhydrat solcher Art in der Kleie enthalten ist. Stone und Tollens [1]) suchten dies nachzuweisen, indem sie die zuckerhaltige Flüssigkeit untersuchten, welche beim Kochen von Weizenkleie mit verdünnter Schwefelsäure entsteht. Es gelang ihnen aber nicht, aus derselben Arabinose oder Xylose zu isoliren [2]); doch fanden sie, dass ein beim Erhitzen der zuckerhaltigen Flüssigkeit mit essigsaurem Phenylhydrazin sich ausscheidendes Osazon den Schmelzpunkt des Phenylarabinosazons besass.

Im Verfolg der Arbeiten über die chemische Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen, über deren Ergebnisse auch in dieser Zeitschrift von uns berichtet wurde [3]), haben wir auch Weizen- und Roggenkleie in Untersuchung gezogen. Es gelang uns dabei nachzuweisen, dass die Kleie in der That ein Kohlenhydrat enthält, welches bei der Hydrolyse Arabinose liefert. Für die ersten Versuche verwendeten wir Weizenkleie. Dieselbe wurde zunächst durch Behandeln mit Malzauszug vom Stärkemehl, durch Extraction mit kalter 0.5 procentiger Kalilauge von den Eiweissstoffen möglichst vollständig befreit, hierauf gut mit Wasser ausgewaschen. Dann kochten wir sie einige Stunden lang mit 3 procentiger Schwefelsäure. Nach Beendigung des Erhitzens wurde die vom Ungelösten abfiltrirte zuckerhaltige Flüssigkeit durch Eintragen von Baryumcarbonat von der Schwefelsäure befreit und sodann bei gelinder Wärme vorsichtig zum Syrup eingedunstet. Letzteren extrahirten wir mit heissem 95procentigem Weingeist. Die weingeistige Lösung überliessen wir über concentrirter Schwefelsäure der langsamen Verdunstung. An den Wänden des Gefässes schieden sich nach einigen Tagen warzenförmige Krystallaggregate ab. Dieselben wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Wir erhielten so ein vollkommen weisses und aschenfreies, in kleinen Prismen krystallisirtes Präparat, welches die Eigenschaften der Arabinose zeigte. Beim Erhitzen mit Phloroglucin und verdünnter Salzsäure gab es eine kirschrothe Flüssigkeit. Bei Bestimmung des specifischen Drehungsvermögens wurde $[\alpha]_D = +104.2^0$ gefunden, während für reine Arabinose $[\alpha]_D = +104.4^0$ bis $+105.4^0$ angegeben wird [4]). Das Osazon, dargestellt durch Erwärmen der

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 249, 239 ff.

[2]) Dagegen gelang es ihnen, aus Biertrebern diese Zuckerarten darzustellen.

[3]) Diese Berichte XXII, 609 und XXIII, 2579.

[4]) Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, S. 248.

wässrigen Zuckerlösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf 70—80°, zeigte den Schmelzpunkt des Arabinosazons (158—160°).

Für ein in gleicher Weise aus einer anderen Weizenkleiensorte von uns dargestelltes Präparat wurde bei Bestimmung des Drehungsvermögens $[\alpha]_D = +104.1^0$ gefunden.

Auch aus Roggenkleie liess sich nach dem gleichen Verfahren Arabinose darstellen. Für ein durch Umkrystallisiren gereinigtes Präparat, welches mit Phloroglucin und Salzsäure sehr schöne Rothfärbung gab, wurde $[\alpha]_D = +103.0^0$ gefunden [1]).

Aus den Mutterlaugen liessen sich in allen Fällen Zuckerpräparate gewinnen, deren Drehungsvermögen niedriger war als dasjenige der Arabinose. Es ist möglich, dass dieselben neben letzterer Zuckerart Xylose enthielten (Galactose und Mannose konnten nicht nachgewiesen werden) [2]). Doch erhielten wir kein Präparat, dessen Drehungsvermögen demjenigen der reinen Xylose ($[\alpha]_D = +18^0$ bis $+19^0$) nahe lag. Der niedrigste Werth, welcher für $[\alpha]_D$ beobachtet wurde, war $= +43^0$.

Die gleichzeitig mit der chemischen Untersuchung zur Ausführung gelangte mikroskopische Prüfung der Kleie lässt keinen Zweifel darüber, dass die Muttersubstanz der Arabinose, welche man als Metaraban bezeichnen kann, einen Bestandtheil der Zellmembranen bildet. Da dieselbe sich von der neben ihr sich vorfindenden Cellulose nicht unverändert trennen lässt, so ist es schwierig, ihre Eigenschaften vollständig zu ermitteln; aus dem Verhalten der von Stärkemehl, Eiweissstoffen, Fett u. s. w. möglichst vollständig befreiten Zellfaser lässt sich jedoch folgendes schliessen: Die genannte Substanz giebt beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure eine kirschrothe Lösung. Sie ist unlöslich in Wasser, in sehr verdünnter kalter Kali- oder Natronlauge [3]), in verdünnter Ammoniakflüssigkeit, in sehr verdünnten kalten Mineralsäuren, in Diastaselösung und in den Lösungen der thierischen Verdauungsfermente, wahrscheinlich auch unlöslich in Kupferoxydammoniak. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren geht sie rasch in Lösung, wird dabei aber in Zucker umgewandelt. Auch

---

[1]) Alle hier aufgeführten Bestimmungen des Drehungsvermögens wurden mit Hülfe eines Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparates ausgeführt, und es dienten für dieselben wässrige Lösungen der Zuckerpräparate, welche in 100 ccm nahezu 10 g Substanz gelöst enthielten.

[2]) Auf Mannose wurde die Mutterlauge untersucht. Mit Hefe entwickelte das krystallisirte Product nur eine geringe Gasmenge.

[3]) Doch muss es als möglich bezeichnet werden, dass kalte verdünnte Alkalien und kalte verdünnte Mineralsäuren bei längerer Einwirkung einen Theil der Substanz auflösen.

beim Erhitzen mit Alkalien oder alkalischen Erden wird sie gelöst, erleidet dabei aber gleichfalls eine Veränderung. Versetzt man die alkalischen Lösungen mit Salzsäure und Weingeist, so erhält man Niederschläge, welche nach dem Abfiltriren und Trocknen eine weisse leicht zerreibliche Masse bilden, die in Wasser zuerst aufquillt und dann in Lösung geht. Die Lösung ist linksdrehend.

Dass der im Vorigen beschriebene Bestandtheil der Zellmembranen zugleich die Muttersubstanz des aus der Kleie entstehenden Furfurols ist, kann als zweifellos betrachtet werden [1]).

Zürich, Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

505. R. Wischin: Ueber eine Metaxyloldisulfosäure und einige Derivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Rostock.]

(Eingegangen am 15. October.)

Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Metaxylol entsteht immer nur eine Monosulfosäure von der Stellung: $CH_3 : CH_3 : HSO_3 = 1 : 3 : 4$, nebst geringen Mengen einer zweiten von der Stellung: $CH_3 : CH_3 . HSO_3 = 1 : 3 : 2$ [2]).

Durch Erwärmen von *m*-Xylol mit rauchender, krystallisirter Schwefelsäure hingegen entsteht eine Disulfosäure von der Stellung: $CH_3 : CH_3 : HSO_3 : HSO_3 = 1 : 3 : 2 : 4$.

Reines *m*-Xylol wurde mit etwa der vierfachen Menge rauchender, krystallisirter Schwefelsäure auf 150° C. erhitzt. Durch Zusatz von Wasser lässt sich die gebildete Disulfosäure nur sehr schwer abscheiden und bildet kleine undeutliche Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure nicht rein erhalten werden konnten. Aus der Lösung der Disulfosäure in Schwefelsäure wurde letztere, nachdem mit Wasser verdünnt war, durch kohlensauren Baryt

---

[1]) Nur lässt sich nicht mit Sicherheit behaupten, dass diese Substanz die ausschliessliche Quelle des Furfurols ist. Es ist ja möglich, dass auch lösliche Bestandtheile der Kleie sich an der Furfurolbildung betheiligen. Doch erhielten Stone und Tollens (loc. cit.) nur sehr wenig Furfurol, als sie die Extracte, welche bei Behandlung von Kleie mit Malzauszug und verdünnter Ammoniakflüssigkeit resultirten, eindunsteten und den Verdampfungsrückstand mit Schwefelsäure destillirten.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 184, 188; diese Berichte X, 1015.

gefällt, das Baryumsalz der Disulfosäure mittelst Soda in das Natriumsalz übergeführt, und aus diesem mittelst Phosphorpentachlorid das Sulfochlorid gebildet.

Dasselbe krystallisirt aus Aether in schönen, nadelförmigen Krystallen, die bei 129° C. schmelzen.

Das Amid krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 249° C.

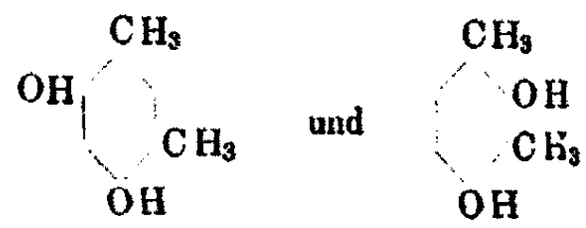
Dioxyxylol.

Beim Verschmelzen des Sulfochlorides mit Kalihydrat bildet sich ein Dioxyxylol.

Nachdem die Schmelze in heissem Wasser gelöst war, wurde mit Salzsäure angesäuert, filtrirt und aus dem Filtrate das Phenol mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieb es als braune Krystallmasse, die durch Sublimation gereinigt wurde. Das Dioxyxylol sublimirt in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 146° C. Es löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt.

Um die Stellung der beiden Hydroxylgruppen zu bestimmen, verschmolz ich es im Rohre mit Phtalsäureanhydrid. Die Lösung der Schmelze in Natronlauge zeigte grüne Fluorescenz, wodurch die Metastellung der Hydroxylgruppen bewiesen ist.

Für ein Dioxymetaxylol sind zwei Fälle einer Metastellung der Hydroxylgruppen möglich:



Die erste Formel entspricht dem *m*-Xylorcin, welches den Schmp. 125° C. hat[1]), und es bleibt daher für das fragliche Dioxyxylol nur mehr die Möglichkeit der zweiten Formel. Es käme ihm also der Name zu: »Benachbartes Dioxymetaxylol«.

Dichlormetaxylol.

Zahlreiche Beispiele haben gelehrt, dass weder die Kalischmelze noch die Destillation mit Cyankalium verlässliche Mittel sind, um die Stellung von Sulfogruppen zu bestimmen, weshalb ich den von Nölting[2]) angegebenen Weg einschlug, um die Stellung der beiden Sulfogruppen in der *m*-Xyloldisulfosäure festzustellen.

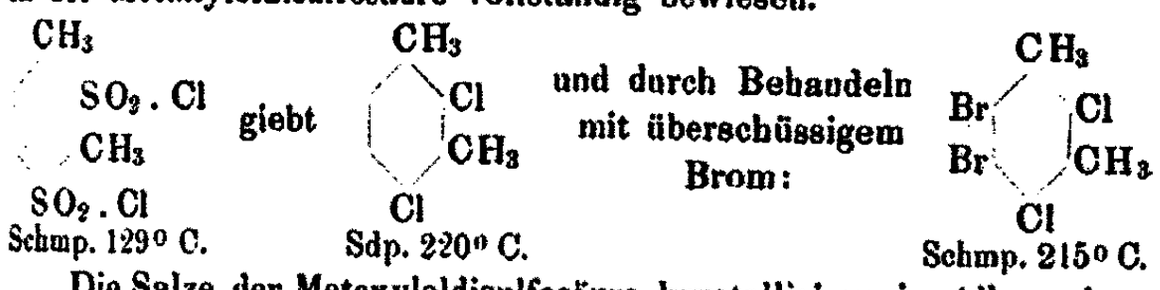
---

[1]) Pfaff, diese Berichte XVI, 1138.
[2]) Nölting, diese Berichte VIII, 1091.

Das Disulfochlorid wurde mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohre etwa 10 Stunden auf 180° C. erhitzt, wobei die Sulfogruppen vollständig durch Chlor ersetzt werden. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser behandelt, um überschüssiges Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid zu entfernen. Durch fractionirte Destillation wurde das Dichlorxylol als farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 220° C. siedete.

Beim Behandeln mit überschüssigem Brom in der Kälte erstarrte das Gemisch krystallinisch, und nach Entfernen des Broms mit Natronlauge und Umkrystallisiren des Bromproductes aus heissem Eisessig erhielt ich dasselbe in schönen Nadeln vom Schmp. 215° C. — Somit war das Dichlorxylol identisch mit dem von Koch [3]) beschriebenen benachbarten Dichlormetaxylol und das Bromproduct das von ihm dargestellte Dibromdichlormetaxylol [1]).

Durch diese Reactionen war die Stellung der beiden Sulfogruppen in der Metaxyloldisulfosäure vollständig bewiesen.



Schmp. 129° C. Sdp. 220° C. Schmp. 215° C.

Die Salze der Metaxyloldisulfosäure krystallisiren im Allgemeinen schlecht.

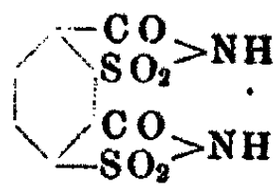
Das Natriumsalz krystallisirt aus Wasser in kleinen, schuppigen Krystallen, die in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind.

Das Baryumsalz krystallisirt aus Wasser in Blättchen.

Durch Oxydation des Natriumsalzes mittelst Kaliumpermanganat in wässriger Lösung gelangte ich zu einer Disulfoisophtalsäure.

Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen, körnigen Krystallen vom Schmp. 250° C. (uncorr.).

Durch Oxydation des Disulfamides vom Schmp. 249° C. mit Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung erhielt ich ein Kaliumsalz der Disulfaminisophtalsäure. Nach Zusatz von concentrirter Salzsäure entsteht nicht die freie Säure, sondern es bildet sich das Anhydrid, was daraus zu schliessen ist, dass der Körper nicht mit Phosphorpentachlorid reagirt.



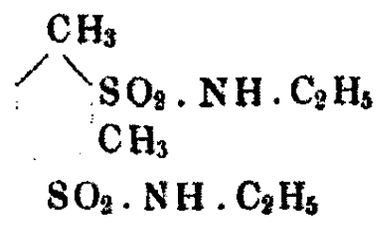
---

[1]) Koch, Dissertation. Rostock 1890 und diese Berichte XXIII, 2320.

Das Anhydrid krystallisirt aus Alkohol in kleinen undeutlichen Krystallen vom Schmp. 225° C., löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und heissem Wasser. Es hat einen intensiv bitteren Geschmack.

Metaxyloldisulfäthylamid.

Durch Einwirkung von Aethylaminlösung auf das Disulfochlorid entstand der Körper:



der aus heissem Wasser in seideglänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 135° C. schmelzen.

Monobromxyloldisulfosäure:

Durch Erwärmen von 1, 3, 4-Monobromxylol mit rauchender, krystallisirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade entstand eine Monobromxyloldisulfosäure von der Stellung:

$$CH_3 : CH_3 : Br : HSO_3 : HSO_3 = 1:3:4:2:6.$$

Auch diese lässt sich nur schlecht durch Wasser aus ihrer Lösung in Schwefelsäure ausscheiden.

Die Salze krystallisiren schlecht.

Das Chlorid krystallisirt aus Aether in schönen, weissen, säulenförmigen Krystallen vom Schmp. 160° C.

Das Amid krystallisirt aus heissem Wasser in Nadeln, die bei 265° C. (uncorr.) schmelzen.

Durch Reduction des Natriumsalzes der Monobromxyloldisulfosäure mittelst Zinkstaub und Ammoniak wurde das Brom eliminirt, und das gebildete Natriumsalz erwies sich als das der Metaxyloldisulfosäure, da es, durch das Chlorid in das Amid übergeführt, ein solches vom Schmp. 249° C. gab.

Durch Verschmelzen des Bromxyloldisulfochloridos mit Kalihydrat entstand das Bromdioxyxylol, welches nach dem Ansäuern mit Aether ausgezogen wurde. Dasselbe hinterbleibt nach Verdunsten des Aethers als braune Masse, die sich durch Sublimation reinigen lässt und weisse Nadeln vom Schmp. 126° C. liefert. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt.

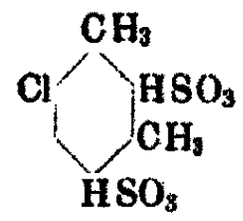
Analyse:

0.543 g der Substanz gaben 0.493 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	37.0	38.6 pCt.

Monochlorxyloldisulfosäure.

Bei der Einwirkung von rauchender, krystallisirter Schwefelsäure auf Monochlorxylol unter Erwärmen entstand eine Disulfosäure von der Stellung:



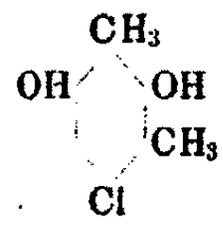
Dieselbe krystallisirt schlecht; ebenso ihre Salze.

Das Chlorid krystallisirt aus Aether in weissen Nadeln, die bei 155° C. schmelzen.

Das Amid bildet, aus heissem Wasser krystallisirt, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 270° C. (uncorr.).

Chlordioxyxylol.

Entstand durch Verschmelzen des Chlorides mit Kaliumhydroxyd und bildet, durch Sublimation gereinigt, schöne weisse Nadeln vom Schmp. 106° C. Leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol und Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. Seine Constitution ist wahrscheinlich analog der des Bromdioxyxylols:



---

506. C. Bauch: Ueber die Constitution einer Jodmetaxylolsulfonsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.)

(Eingegangen am 15. October.)

Kürzlich berichtete Hammerich[1]) über das Verhalten des Jod-*m*-xylols gegen concentrirte Schwefelsäure. Ich habe diese Versuche wieder aufgenommen, um die Constitution der bei dieser Reaction entstehenden Producte zu ermitteln.

Zur Darstellung des Jod-*m*-xylols verfuhr ich wie Hammerich, nur wurde das Oel vor der Destillation über Aetzkali mit Wasser-

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1634.

dämpfen übergetrieben. Das klare, farblose Product siedete constant bei 233° (uncorr.) und besass die von Hammerich angegebenen Eigenschaften. Dem angewandten Xylidin entsprechend ist die Constitution $CH_3 : CH_3 : J = 1 : 3 : 4$. Zur Darstellung der in der erwähnten Mittheilung schon beschriebenen Jod-*m*-xylolsulfonsäure wurde reines Jodxylol ungefähr 4 Wochen lang mit der 3—4 fachen Menge concentrirter Schwefelsäure stehen gelassen. Das sich hierbei als fester Krystallbrei abscheidende Dijodxylol wurde abfiltrirt und das Filtrat, mit Wasser verdünnt, zwecks Darstellung der Baryumsalze mit Baryumcarbonat erwärmt. Das Filtrat vom schwefelsauren Baryum ergab in der Hauptsache monojodmetaxylolsulfonsaures Baryum, in der Mutterlauge befand sich in geringer Menge wahrscheinlich xylolsulfonsaures Baryum. Ersteres wurde in das Natriumsalz verwandelt.

Es lag die Annahme nahe, dass der Jodxylolsulfonsäure die Constitution $CH_3 : CH_3 : J : SO_3H = 1 : 3 : 4 : 6$ zukäme, da nach Jacobsen's[1]) und Weinberg's[2]) Untersuchungen über die Chlor- und Brom-*m* xylolsulfonsäuren, dargestellt durch Behandeln von Chlor- und Brom-*m*-xylol von der Stellung 1, 3, 4 mit concentrirter Schwefelsäure, sich für die Sulfogruppe die Stellung 6 ergeben hatte.

Durch die Kalischmelze war demnach das Dioxy-*m*-Xylol von der Stellung $CH_3 : CH_3 : OH : OH = 1 : 3 : 4 : 6$ zu erwarten, welches den Schmelzpunkt 125° besitzt.

Zur Darstellung des Phenols wurden 4 g Jod-*m*-xylolsulfonsaures Natrium mit Aetzkali im Silbertiegel auf 250—260° erhitzt. Nach beendeter Reaction wurde die Schmelze gelöst, mit Salzsäure versetzt und filtrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt und im Scheidetrichter die ätherische Lösung des Phenols getrennt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt, aus dem klaren Destillat das Phenol wieder mit Aether ausgeschüttelt und nach Verdunsten desselben in feinen schneeweissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 148° lag. Die wässerige Lösung des Phenols gab mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung.

Dass das Jodatom durch die Kalischmelze eliminirt war, bewies eine Prüfung auf Jod.

Die Reaction mit Eisenchlorid wies auf die Metastellung der beiden Hydroxylgruppen hin; es trifft das auch für das oben erwähnte, vermuthete Phenol zu, jedoch liegt der Schmelzpunkt desselben bei 125°, also 23° niedriger. Es bleibt daher nur die Annahme übrig, dass das entstandene Product die Constitution $CH_3 : OH : CH_3 : OH = 1 . 2 . 3 . 4$ besitzt.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1762.

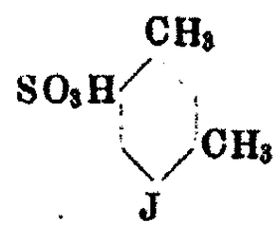
[2]) Diese Berichte XI, 1064.

Wischin[1]) hat aus der benachbarten *m*-Xyloldisulfosäure durch Kalischmelze ein Dioxymetaxylol erhalten, welches ebenfalls höchst wahrscheinlich die benachbarte Constitution besitzt. Er giebt den Schmelzpunkt 146° an, im Uebrigen stimmen die von ihm gemachten Angaben mit meinen Beobachtungen überein.

Das Dioxymetaxylol sublimirt in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 148°, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung.

Zum sicheren Nachweis der Constitution der Jodxylolsulfonsäure wurden ungefähr 5 g des Natriumsalzes einige Tage mit Zinkstaub und starkem Ammoniak stehen gelassen. Nach Verdampfen des Ammoniaks wurde vom Zink und Zinkoxyd das xylolsulfonsaure Natrium nach dem Behandeln mit Wasser abfiltrirt und in das Sulfamid übergeführt. Dieses wurde zur Reinigung in Natronlauge gelöst, durch Einleiten von Kohlensäure wieder gefällt und aus Alkohol und Wasser krystallisirt. Es bildete lange weisse Nadeln vom Schmp. 137°, ist also identisch mit dem bei 137° schmelzenden *m*-Xylolsulfamid von der Stellung $CH_3 : CH_3 : SO_2NH_2 = 1 : 3 : 4$.

Somit ergiebt sich die Constitution der Jod-*m*-xylolsulfonsäure als analog den von Jacobsen und Weinberg untersuchten Chlor- und Brom-*m*-xylolsulfonsäuren.



Ueber die Constitution des bei der Behandlung des Jod-*m*-xylols mit concentrirter Schwefelsäure entstehenden Dijodxylols und die aus letzterem beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 70—80° entstehenden Dijodxylolsulfonsäuren sowie über Jodxyloldisulfonsäuren werde ich bald berichten können.

[1]) Vorangehende Mittheilung.

Berichtigungen:

Jahrg. XXIII, No. 13, S. 2503, Z. 16 v. o. lies: »$Pt(NH_3)_4Cl_2$« statt »$Pt(NH_3)_4Cl$«.

» » » 13, » 2505, » 5 v. u. lies: »Chloroplatinit« statt »Chloroplatinat«.

» » » 13, » 2505, » 2 v. u. lies: »$PtCl_2$« statt »$PtCl_4$«.

» » » 13, » 2505, » 1 v. u. lies:

$$\text{»}Pt_2(NH_3)_2Cl_4 = Pt\begin{cases} NH_3-NH_3-Cl \\ Cl \end{cases}, PtCl_2\text{«}$$

$$\text{statt »}Pt_2(NH_3)_2Cl = Cl_4\begin{cases} NH_3-NH_3-Cl \\ Cl \end{cases}, PtCl_4\text{«}.$$

» » » 13, S. 2706, Z. 8 v. o. lies: »kleine Krystalle« statt »kline Krystalle«.

» » » 13, » 2707 am Schluss lies: »Isobutylenbromid« statt »Isobutylbromid«.

» » » 13, » 2917, Z. 3 v. o. lies: »Vinylmethylenoxylbenzalhemipinimidin« statt »Aethenylmethylenoxylbenzalhemipinimidin«.

Nächste Sitzung: Montag, 27. October 1890, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45|46.

Sitzung vom 27. October 1890.

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

Der Vorsitzende beklagt, die Versammlung von neuen Lücken in Kenntniss setzen zu müssen, welche der Tod in die Reihen der chemischen Forscher gerissen habe. Verspätet sei dem Vorstande Kunde von dem Hintritte des

Hrn. Dr. HEINRICH SCHWARZ,

Professor an der technischen Hochschule in Graz

zugegangen. Gesundheitsrücksichten hatten denselben vor etwa Jahresfrist veranlasst, aus seinem Amte auszuscheiden und sich nach Eberswalde zurückzuziehen, wo er am 15. September verschieden ist. In Heinrich Schwarz verliert die Chemische Gesellschaft ein langjähriges eifriges Mitglied, die Wissenschaft einen zumal auf technischem Gebiet hervorragenden Forscher, dessen vorzeitiger Tod von einem grossen Kreise von Freunden betrauert wird. Der Vorstand hoffe von einem dieser Freunde ausführlichere Mittheilungen über das Leben und über wissenschaftliche Thätigkeit des Verstorbenen zu erhalten.

Der Vorsitzende theilt gleichzeitig mit, dass

Hr. Dr. HEINRICH WILL,

Professor der Chemie an der Universität Giessen

am 15. October aus dem Kreise der Lebenden geschieden sei. Er versucht in bewegten Worten ein Lebensbild des Verewigten zu geben, der ihm auf der Schwelle seiner chemischen Studien ein treuer Lehrer gewesen und mit dem er während eines halben Jahrhunderts in engster Freundschaft verbunden geblieben sei, bemerkt aber gleichzeitig, dass er sich bemühen werde, seine eigenen Erinnerungen durch die anderer Freunde zu ergänzen, um den Lebensgang und die Lebensarbeit des edlen Dahingeschiedenen in mehr geordneter Form darzulegen.

Die Anwesenden erheben sich, um die Todten zu ehren.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Sack, Erwin, Frankfurt a./M.;
Neuhaus, Carl, Elberfeld;
Aschan, Carl Wolter, Berlin;
Reinbrecht, Otto, Würzburg;
Burgdorf, Dr. C., Elberfeld;
Brandt, Dr. Jules, Cosmanos-Josefsthal;
Reitzenstein, Fritz, Würzburg;
Weiss, Dr. Ludwig, Königinhof;
Ohnmais, Dr. Carl, } München;
Müller, Jens, } München;
Neger, Franz, } München;
Aronson, Dr. med., Hans, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Nagel, Dr., Trinity College, Oxford (durch A. Ladenburg und F. Ahrens);
Reicher, Dr. M., Univers.-Laboratorium, Bern (durch St. v. Kostanecki und A. Bistrzycki);
Kruse, H., Kirchstr. 3, I, } Berlin } (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki).
Streeb, E., Mittelstr. 37, } Berlin } (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki).
Karsten, W., Potsdamerstr. 14, } Berlin } (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki).
Holt, A., Bismarckstr. 108, } Charlottenburg } (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki).
Boecking, O., Bismarckstr. 31, } Charlottenburg } (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 40 (Phenanthren—Phenole). Breslau 1890.
26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortges. von C. Hell. Bd. 4 Lfrg. 1 (Sabadillin—Salicylsäure). Braunschweig 1890.
658. Δαμβέργης, A. K. Στοιχεία χημείας. Ἐν Ἀθήναις 1890.
659. Hjelt, E. Principes of general organic chemistry. Transl. by J. Bishop Tingle. London 1890.
660. Meyer, Lothar. Grundzüge der theoretischen Chemie. Leipzig 1890.
661. Meyer, Victor und Jacobson, Paul. Lehrbuch der organischen Chemie. I. 1. Hälfte. Leipzig 1891.
662. Schluttig, Osw. und Neumann, G. S. Die Eisengallustinten. Grundlagen zu ihrer Beurtheilung. Dresden 1890.

Der Vorsitzende: A. W. von Hofmann.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

507. H. Elion: Darstellung und Eigenschaften des Natriumacetessigesters und Natriumäthylacetessigesters.

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

Früher[1]) habe ich nachgewiesen, dass der wasserfreie Natriumacetessigester, welcher von früheren Beobachtern als eine in Aether unlösliche Verbindung betrachtet wurde, und ebenso der wasserfreie Natriumäthylacetessigester in Aether gut lösliche Körper sind, dass beide aber mit Wasser ein in Aether unlösliches Hydrat bilden. Auch habe ich für die Darstellung der wasserfreien Verbindungen eine Methode angegeben, nach welcher diese in ätherischer Lösung erhalten werden.

Eine von Otto und Rössing gemachte Bemerkung veranlasst mich nochmals auf diesen Gegenstand zurückzukommen. Diese Herren empfehlen[2]) die Methode der Darstellung von Natracetessigester mittelst Acetessigester, Benzol und Natrium, gegenüber der üblichen in solchen Fällen, wo es sich um die Gewinnung der trocknen Natriumverbindung handelt, »da bei diesem Verfahren bekanntlich ein Hydrat sich ergiebt, welches erst durch längeres Verweilen über Schwefelsäure wasserfrei wird«.

Hinsichtlich dieser schon von Wislicenus empfohlenen Methode habe ich dem Früheren[3]) nichts mehr hinzuzufügen. Die nach meiner Methode bereitete ätherische Lösung ist besonders für diejenigen Reactionen geeignet, wobei Wasser oder Alkohol zu vermeiden ist, sie diente mir für die Bereitung des Diacetylessigesters und Aethyldiacetylessigesters. Falls es sich darum handelt, die trocknen Natriumverbindungen in festem Zustande zu gewinnen, ist die Verdampfung des Aethers bei niedriger Temperatur zu empfehlen, wenn man aber die Zersetzung durch höhere Temperatur nicht fürchtet, kann man selbstverständlich den Aether einfach destilliren. Der wasserfreie Natracetessigester konnte, in Gegensatz zu den Angaben von Otto und Rössing, nicht erhalten werden, wenn das Hydrat über Schwefelsäure gestellt wurde. Den dabei stattfindenden Gewichtsverlust glaubte ich auf langsame Zersetzung zurückführen zu müssen.

Gleichzeitig benutze ich die Gelegenheit, um gegen eine von Arthur Michael angestellte Betrachtung in seiner Abhandlung »Zur

---

[1]) Recueil des Travaux Chim. des Pays-Bas, Tome II, p. 33, 203; Tome III, p. 231.

[2]) Diese Berichte XXIII, 1653.

[3]) Recueil des Travaux Chim. des Pays-Bas, Tome III, p. 232.

Constitution des Natriumacetessigäthers«[1]) einige Einwendungen zu machen. Michael beschreibt u. a. die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf das in trocknem Aether suspendirte, trockne Natriumsalz des Acetessigesters[2]) und bemerkt[3]):

»..... der Natriumacetessigäther scheint in zweifachem Zustande zu existiren, indem er, nach der Darstellungsweise von Elion gewonnen, in Aether leicht löslich sein soll, während er, mittelst Natriums durch Einwirkung auf Acetessigäther in ätherischer Lösung oder mittelst trocknen Natriumäthylats dargestellt und im Vacuum getrocknet, ziemlich unlöslich ist«.

Hiernach sollte man glauben, dass die Löslichkeit des trocknen Natriumacetessigesters in Aether eine Eigenthümlichkeit ist, welche von der von mir angegebenen Darstellungsweise bedingt wird; dies ist indessen keineswegs der Fall. Meine Versuche haben vielmehr ergeben, dass die Löslichkeit der betreffenden Natriumverbindungen in Aether ein Kriterium ist für ihre Reinheit und Anhydricität. Den wasserfreien Natriumäthylacetessigester z. B. habe ich mit denselben Eigenschaften mittelst Natriumäthylats nach der Conrad-Limpachschen Methode erhalten, nachdem der Alkohol bei vermindertem Druck destillirt war, und bei der Darstellung von Natriumacetessigester nach meiner Methode bieten gerade die im ersten Stadium der Reaction sich bildenden, in Aether unlöslichen Producte, bei unvorsichtigem Arbeiten, einige Schwierigkeit. Es wurde deshalb besonders betont, wie es gelang, ihre Abscheidung aus der Lösung grossentheils zu verhüten. Auch wurde schon darauf hingewiesen, dass die ätherische Lösung des trocknen Natriumacetessigesters nicht nur mit Wasser, sondern auch mit Acetessigester einen in Aether unlöslichen Niederschlag giebt und beim Aufbewahren in Aether unlösliche Zersetzungsproducte bildet. Dass aber die reine trockne Natriumverbindung, wie Michael zu glauben scheint, als in Aether unlöslicher Körper auftritt, ist nicht bewiesen und im hohen Grade unwahrscheinlich. Die Frage, ob sich bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigäther ein von Acetmalonsäureäther verschiedener Körper bildet, ist deshalb, wie mir scheint, durch die von Michael angestellten Versuche nicht entschieden. Dafür ist es nothwendig, dass der Versuch mit der in Aether löslichen trocknen Natriumverbindung wiederholt oder vorher der Beweis geliefert wird, dass auch ein in Aether unlöslicher reiner trockner Natriumacetessigester existirt.

Rotterdam, im October 1890.

---

[1]) Journal für prakt. Chemie [2] 37, 473.
[2]) Loc. cit. 474.
[3]) Loc. cit. 479.

508. O. Loew: Katalytische Reduction der Sulfogruppe.

(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem mir vor einiger Zeit gelungen war, die Salpetersäure von Nitraten durch Digestion mit Glucose und Platinmohr in Ammoniak umzuwandeln [1]), habe ich mehrfach versucht, Sulfate zu Schwefelmetallen durch einen analogen Process zu reduciren.

Wir wissen, dass Pflanzen aus Sulfaten ihren Schwefel zur Eiweissbildung entnehmen können. Da der Schwefel allem Anschein nach ebenso wenig als Sulfogruppe, wie der Stickstoff als Nitrogruppe im Eiweissmolekül vorhanden ist [2]), so dürfte zunächst aus den Sulfaten Schwefelwasserstoff gebildet werden, welcher im Moment seines Entstehens sofort in eine organische Verbindung verwandelt, resp. zur Eiweissbildung verwendet wird. Nur gewisse Arten von Spaltpilzen bereiten mehr [3]) davon als sie unmittelbar bedürfen.

Die plausibelste Erklärung dieses Vorganges ist, dass die intensiven Atomschwingungen im activen Eiweiss resp. lebenden Protoplasma auf Sulfate und gelöste organische Materien (Zuckerarten u. s. w.) übertragen werden und letztere beide unter diesem Einflusse so aufeinander wirken, dass der Sauerstoff der Schwefelsäure auf die organische Materie und Wasserstoff aus letzterer auf den Schwefel geworfen wird. Mit anderen Worten, es ist ein katalytischer Vorgang anzunehmen, welcher Oxydation und Reduction zugleich herbeiführt.

Die Versuche indessen, welche ich mit verschiedenen Sulfaten bei Gegenwart von Platinmohr anstellte, führten nicht zu dem erwarteten Resultat.

Dagegen findet mit ziemlicher Leichtigkeit eine Reduction der Sulfogruppe im formaldehydschwefligsauren Natron [4]) — besser wohl oxymethylsulfonsaures Natron genannt — statt, wenn eine wässerige Lösung dieses Salzes bei Gegenwart von kohlensaurem Natron mit Platinmohr auf dem Wasserbad erhitzt wird.

Ich erwärmte 5 g jenes Salzes mit dem doppelten Gewicht krystallisirter Soda, gelöst in 100 g Wasser, in einem fast ganz damit gefüllten

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 675.

[2]) Die Eiweisskörper spalten bekanntlich bei Digestion mit Aetzalkalien einen Theil ihres Schwefelgehalts als Schwefelwasserstoff ab.

[3]) Nicht nur aus Sulfaten, sondern auch aus Natriumhyposulfit können manche Bacterien (Proteus sulfureus) Schwefelwasserstoff erzeugen (Holschewnikoff, Fortschr. d. Med. März 1889).

[4]) Dieses Salz wurde von Eschweiler und Grossmann beschrieben; Ann. Chem. Pharm. 258, 95.

Kölbchen und fügte 16 g Platinmohr[1]) zu. Nach einigen Stunden liess sich ein lauchartiger Geruch wahrnehmen (Spur $(CH_2S)_3$?) und die Flüssigkeit gab nach dem Erkalten eine schöne Purpurreaction mit Nitroprussidnatrium. Ferner wird beim Ansäuern mit Essigsäure ein in den Kolben eingehängter, Bleizucker enthaltender Papierstreifen sofort auf das Intensivste geschwärzt. Es ist also Schwefelnatrium durch Reduction entstanden und andererseits musste eine entsprechende Menge des angewandten Salzes oxydirt worden sein.

Vermehrt man bei diesem Versuche die Menge des Platinmohrs und des sulfonsauren Salzes, so erinnert der auftretende Geruch auf das deutlichste an faulende Eiweissstoffe. Es liegt nahe, zu vermuthen, dass hier eine Spur Methylmercaptan gebildet wird, ein Körper, welcher in neuerer Zeit ein hohes physiologisches Interesse erregt hat; denn M. Nencki und N. Sieber haben ihn als Product der Eiweissfäulniss[2]) und Leon Nencki als Bestandtheil der Darmgase[3]) nachgewiesen.

Lässt man bei obigen Versuchen den Platinmohr weg, so findet keine Spur jener Reductionswirkung statt, man bemerkt lediglich den Geruch von etwas freiwerdendem Formaldehyd und schliesslich wird etwas Formose gebildet, welche rasch weiter unter Gelbfärbung zersetzt wird.

Man könnte einwenden, dass es sich bei jenem Vorgange vielleicht um eine Reduction durch nascirenden Wasserstoff handele; indessen, ich habe mich überzeugt, dass eine verdünnte Lösung von Formaldehyd beim Erwärmen mit Mohr und kohlensaurem Natron keinen Wasserstoff entwickelt, wenn auch dieses in geringem Maasse bei Anwendung von Kali- oder Natronlauge eintritt, wie ich schon früher beobachtet habe[4]).

---

[1]) Dieser Mohr war nach der von mir beschriebenen Methode bereitet; diese Berichte XXIII, 290.

[2]) Wien. akad. Berichte S. 93 [II], Mai 1889.

[3]) Ibidem, October 1889.

[4]) Diese Berichte XX, 145.

509. Emanuel Glatzel: Darstellung von Chrom aus Kaliumchromichlorid und Magnesium.

(Eingegangen am 25. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Chrom ist bereits nach sehr verschiedenen Methoden dargestellt worden. Richter[1]), Vauquelin und Deville[2]) gewannen es durch Reduction von Chromoxyd mittelst Kohle, V. und E. Rouff[3]) stellten es aus Gemischen von chromsauren Salzen der Alkalien oder Erdalkalien mit Kieselsäure und Kohle dar, Debray[4]) durch Schmelzen von chromsaurem Blei mit Kohle und Behandeln des entstandenen Bleiregulus mit Salpetersäure, Wöhler[5]) durch Zersetzen von violettem Chromchlorid, dem Chlornatrium und Chlorkalium beigemengt war, mittelst Zinkgranalien. Statt des Zinks wandte er auch Magnesium, jedoch, wie erwähnt wird, ohne Vortheil an. Als das Zink durch Cadmium ersetzt wurde, explodirte die Masse beim Schmelzen sehr heftig. Zettnow[6]) gewann das Chrom durch Einwirkung von Zink auf Kaliumchromichlorid, Berzelius[7]) durch Reduction von Chromchlorid mittelst Kalium, und Fremy[8]) mittelst Natriumdampf, der mit Hülfe eines Wasserstoffstromes über das in einer Porzellanröhre rothglühende Chlorid geleitet wurde. Deville[9]) stellte es durch Reduction einer gepulverten Schmelze von violettem Chromchlorid und überschüssigem Chlornatrium mittelst Natrium in einem mit Thonerde ausgefütterten, rothglühenden Tiegel dar, Bunsen[10]) durch Elektrolyse von chromchloridhaltigem, wässerigem Chromchlorür, Loughlin[11]) durch Reduction von Chromoxyd mittelst Cyankalium unter Zusatz von Thierkohle, Vincent[12]), Roussin[13]) und Moissan[14]) endlich durch Destillation von Chromamalgam im Steinöldampf resp. im Wasserstoffstrome.

---

[1]) J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5. umgearbeitete Originalauflage, 2. Band S. 311.

[2]) Ann. Chim. Phys. [3] 46, 182; Jahresber. 1856, 317.

[3]) Diese Berichte XXI, 383.

[4]) Wurtz, Dictionnaire 1, 855.

[5]) Ann. Chem. Pharm. 111, 230; Jahresber. 1859, 168.

[6]) Pogg. Ann. 148, 477; Jahresber. 1871, 300.

[7]) Ann. Chem. Pharm. 49, 247; Berzelius, Jahresber. 24, 34.

[8]) Compt. rend. 44, 633; Jahresber. 1857, 197.

[9]) Compt. rend. 44, 676.

[10]) Pogg. Ann. 91, 619; Jahresber. 1854, 319.

[11]) Sill. Am. J. [2] 45, 131; Jahresber. 1868, 220; 1869, 268.

[12]) Phil. Mag. J. [4] 24, 328; Jahresber. 1862, 146.

[13]) Journ. Pharm. [4] 3, 413; Jahresber. 1866, 170.

[14]) Compt. rend. 88, 180; Jahresber. 1879, 304.

Ich bereite das Chrom aus Magnesium und Kaliumchromichlorid, welchem Chlorkalium beigemengt ist. Die Methode, bei welcher von demselben Chromsalz ausgegangen wird, dessen sich bereits Zettnow zur Chromdarstellung bediente, führt schnell und sicher zum Ziel, das gewonnene Chrom ist fast chemisch rein und die Ausbeute an Chrom beträgt etwa drei Viertel der theoretisch berechneten Menge.

Bei der Darstellung verfahre ich wie folgt: Ich löse 100 g Kaliumbichromat in möglichst wenig Wasser auf, setze zu der Lösung 400 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.124 und füge hierzu nach und nach 100 ccm 80 procentigen Alkohol. Hierdurch entsteht nach der Gleichung:

$$K_2Cr_2O_7 + 8\,HCl + 3\,C_2H_5OH = (2\,KCl + Cr_2Cl_6) + 3\,CH_3COH + 7\,H_2O$$

Kaliumchromichlorid. Zu der erhaltenen Lösung bringe ich nun, um bei dem später erfolgenden Einschmelzen eine genügend grosse feuerflüssige Salzmasse zu haben, 160 g Chlorkalium, d. i. etwa so viel, als aus den verwendeten 100 g Kaliumbichromat Kaliumchromichlorid gebildet worden ist. Nach der Lösung desselben filtrire ich die Flüssigkeit, dampfe das Filtrat zur Trockne ein und entwässere die trockne Masse durch weiteres Erhitzen vollständig. Ich befreie sie darauf von grünen Theilen, welche sich durch Zersetzen des Kaliumchromichlorids gebildet haben, pulverisire sie und mische sie mit 50 g Magnesiumfeilspänen, d. i. mit etwa der doppelten Menge, welche nach der Gleichung:

$$(2\,KCl + Cr_2Cl_6) + 3\,Mg = 2\,KCl + Cr_2 + 3\,MgCl_2$$

zur völligen Reduction des aus 100 g Kaliumbichromat entstandenen Kaliumchromichlorids erforderlich ist. Ich verwende das Magnesium nicht in Form von Stücken, sondern von Feilspänen, um dasselbe gleichmässig durch die Masse vertheilen zu können, und benutze es in so grossen Mengen, damit eine vollständige Reduction des in dem Kaliumchromichlorid enthaltenen Chroms erfolgt und verhindert wird, dass sich dem Chrom Chromoxyd beimenge, welches sich beim Erhitzen des Kaliumchromichlorids leicht bildet und von dem Chrom später kaum getrennt werden kann. Das Gemisch bringe ich nun in einen hessischen Tiegel, der mit einem Deckel versehen wird, und erhitze den Tiegel in einem Windofen. Ich steigere die Temperatur bis zur Rothgluth des Tiegels und erhalte den Tiegel etwa eine halbe Stunde in derselben. Es ist darauf zu achten, dass der Tiegel nicht bis zur völligen Verdampfung des Chlorkaliums erhitzt werde, weil sonst ein Theil des Chroms zu Chromoxyd verbrennen und letzteres das Chrom verunreinigen würde. Darauf lasse ich den Tiegel erkalten, zerschlage ihn, entferne die Tiegelstücke von der grauschwarz aussehenden Schmelze und befreie letztere von grünen Chromoxydtheil-

chen, welche sich an der Oberfläche vorfinden. Die so gereinigte Masse bringe ich in Wasser. In diesem zerfällt sie in ein feines Pulver. Ich befreie dieses darauf von dem grössten Theil des Chlorkaliums und des aus dem Kaliumchromichlorid und Magnesium gebildeten Chlormagnesiums durch Decantiren und koche dann den Rückstand zur Entfernung des überschüssig angewendeten Magnesiums und von entstandener Magnesia mit verdünnter Salpetersäure. Hierauf entferne ich das salpetersaure Magnesium und die in zu grosser Menge benutzte Salpetersäure gleichfalls durch Decantiren und trockne schliesslich das so gereinigte Chrom auf dem Wasserbade. Die Ausbeute beträgt etwa 27 g. Es ist nicht angebracht, das Chrom auf einem Filter auswaschen zu wollen, weil es sich in ungemein feiner Vertheilung befindet und durch die Poren des Filters hindurchgehen würde.

Das nach der beschriebenen Methode dargestellte Chrom bildet ein hellgraues Pulver, welches zerriebenem Schiefer sehr ähnlich sieht. Wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, besteht es aus sehr kleinen Kryställchen, die metallisch glänzen und weiss oder speisgelb gefärbt sind. In der Achatschale gerieben, liefert es einen metallisch glänzenden Strich, welcher dem Strich des Bleies sehr ähnlich ist. Bei einer Temperatur von 16° C. wurde sein specifisches Gewicht in einem Falle zu 6.7370, in einem zweiten zu 6.7179, im Mittel also zu 6.7284 gefunden. Richter giebt dasselbe zu 5.9 an, Wöhler bei 25° zu 6.81, Loughlin zu 6.2 und Bunsen zu 6.7. Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der von mir bei der specifischen Gewichtsbestimmung gefundenen Resultate:

1. Gewicht der specifischen Gewichtsflasche	2. Gewicht der mit Wasser gefüllten specifischen Gewichtsflasche bei 16° C.	3. Gewicht der mit Chrom versehenen specifischen Gewichtsflasche	4. Gewicht der mit Chrom und Wasser gefüllten specifischen Gewichtsflasche	5. Das Gewicht des zur specifischen Gewichtsbestimmung verwendeten Chroms ergiebt sich aus 3 und 1 zu:	6. Das Gewicht des durch das Chrom verdrängten Wassers folgt durch Addition von 5 und 2 und Subtraction von 4 zu:	7. Das specifische Gewicht des Chroms ist also bei 16° C.:	8. Das specifische Gewicht des Chroms beträgt also bei 16° C. im Mittel:
5.9200 g	10.8775 g	7.4100 g	12.1464 g	1.4900 g	0.2211 g	6.7390	6.7284
5.9200 g	10.8775 g	7.2656 g	12.0228 g	1.3456 g	0.2003 g	6.7179	

Ein Stahlmagnet, welcher mit Leichtigkeit 1 kg Eisen zu tragen im Stande ist, übte keine Einwirkung auf das Chrom aus. Alle Versuche es in einem Windofen einzuschmelzen, in welchem leicht Roheisen und Kupfer bis zu 1 kg flüssig gemacht werden können, waren vergeblich; nur in einem Deville'schen Ofen, welcher mit Retortengraphit geheizt und durch ein Roots-Gebläse mit Luft ver-

sehen wurde, gelang es, dasselbe, mit entwässertem Borax gemengt, bei der höchsten erreichbaren Temperatur zum Schmelzen zu bringen. Es zeigte dann auf Bruchflächen ein silberweisses Aussehen.

Das erhaltene Chrom erweist sich als fast chemisch rein. Es löst sich in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung bis auf minimale Spuren mit grüner Farbe auf und enthält weder Silicium noch Magnesium. Die Analyse ergab einen Chromgehalt von 99.53 pCt. resp. 99.57 pCt. Dieser wurde in der Weise festgestellt, dass je 0.5 g Chrom in Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt, die Flüssigkeit zur Trockniss eingedampft, der Rückstand zur Entfernung der Ammoniumsalze geglüht und das zurückgebliebene Chromoxyd gewogen wurde. Es ergaben sich hierbei in einem Falle 0.7250 g, in einem zweiten 0.7253 g Chromoxyd.

Breslau, im October 1890. Laboratorium der Königl. Oberrealschule.

---

510. E. Erlenmeyer: Ueberführung der Zimmtsäure in Isozimmtsäure.

(Eingegangen am 21. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da sich die von Liebermann entdeckte Isozimmtsäure so leicht in gewöhnliche Zimmtsäure verwandeln lässt, kam mir der Gedanke, ob die beiden Bromzimmtsäuren, von welchen die β-Bromsäure nach Glaser und Anderen leicht in α-Bromsäure übergeht, nicht in einem ähnlichen Verhältniss zu einander ständen, wie die Isozimmtsäure zu der gewöhnlichen Zimmtsäure.

Wenn das der Fall ist, so durfte die eine der beiden Säuren nicht α-, die andere β-Bromzimmtsäure sein, sondern beide mussten das Brom in der gleichen Stellung zur Carboxylgruppe enthalten.

Durch die Oxydation mit Chamäleon musste sich entscheiden lassen, in welcher Stellung sich das Brom befindet. α-Bromzimmtsäure, $C_6H_5 . CH : CBr . COOH$, muss bei der Oxydation zunächst Benzaldehyd geben, während β-Bromzimmtsäure, $C_6H_5 . CBr : CH . COOH$, Benzoylbromür, resp. direct Benzoësäure liefern muss.

Da nun bei der Oxydation der beiden Säuren nach meinen Versuchen Benzaldehyd entsteht, so enthalten beide das Brom in der α-Stellung. Ich glaubte daher annehmen zu können, dass die sogen. β-Bromzimmtsäure der Iso- und die sogen. α-Säure der gewöhnlichen Zimmtsäure entspricht, und hielt es für möglich, durch Einführung von

Wasserstoff an die Stelle des Broms aus der sogen. β-Bromzimmtsäure (α-Bromisozimmtsäure) Isozimmtsäure zu gewinnen.

Nach einer Reihe von orientirenden Versuchen gelang es, in der sogen. β-Bromzimmtsäure das Brom durch Wasserstoff zu substituiren. Es wurde so in der That Isozimmtsäure gebildet, welche all' die von Liebermann an der natürlichen Isozimmtsäure beobachteten Eigenschaften besitzt. Neben dieser entstand aber immer auch gewöhnliche Zimmtsäure. Die Mengen derselben waren jedoch bei verschiedenen Versuchen verschieden, deshalb hoffe ich noch die Versuchsbedingungen zu finden, unter welchen nur Isosäure gebildet wird.

Immerhin ergiebt sich aber aus meinen Versuchen, dass man von der gewöhnlichen Zimmtsäure ausgehend die Isozimmtsäure künstlich darstellen kann, resp. dass sich die gewöhnliche Zimmtsäure in Isozimmtsäure überführen lässt.

Die ausführliche Beschreibung meiner Versuche, bei deren Anstellung ich mich der eifrigen Unterstützung meines Assistenten Hrn. Dr. O. Baither zu erfreuen hatte, werde ich in Liebig's Annalen folgen lassen.

Frankfurt a/M., den 19. October 1890.

---

511. A. G. Green, C. F. Cross und E. J. Bevan: Ein neues photographisches Verfahren.

(Eingegangen am 27. October.)

Von den zahlreichen Verbindungen, welche lichtempfindlich sind, erfüllen nur wenige die Bedingungen zur Erzeugung eines photographischen Bildes, und diejenigen Substanzen, welche sich bis jetzt als brauchbar erwiesen haben, sind grösstentheils anorganische, meist metallische Verbindungen.

Die Anwendung, welche die Farbstoffe des Steinkohlentheers in der Photographie gefunden haben, ist bisher eine nur indirecte oder unterstützende gewesen. Der erste Versuch, ein photographisches Verfahren aufzufinden, bei welchem das Bild in Form einer diesen grossen Gruppen angehörenden Farbstoffverbindung entwickelt wird, ist dasjenige, welches A. Feer vor Kurzem veröffentlicht hat (D. R.-P. 53455, December 1889, auch Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse, Febr. 1890). Dasselbe beruht auf der Lichtempfindlichkeit der diazosulfosauren Salze, erhalten durch Einwirkung von Sulfiten auf die Diazoverbindungen. Die Wirkung des Lichts besteht in einer Zersetzung dieser

Salze, wodurch die Diazogruppe in Freiheit gesetzt wird und mit gleichzeitig vorhandenem Amin oder Phenol synthetische Reactionen eingehen kann, welche zur Bildung von Farbstoffen führen. Die alkalische Mischung von einem diazosulfosaurem Salz mit einem Phenol, auf eine geeignete Oberfläche gebracht und dem Licht ausgesetzt, wie bei der gebräuchlichen Methode des photographischen Druckes, kann auf diese Weise zur Hervorbringung eines gefärbten — natürlich einfarbigen — Bildes benutzt werden; und da die Löslichkeit der ursprünglichen Mischung viel grösser ist als diejenige der auf der gegebenen Unterlage entwickelten Farbstoffe, so kann der unveränderte Theil durch Waschen entfernt werden und das Endresultat ist dann, wenn unter einem Positiv belichtet wurde, ein gefärbtes Negativ, da die Entwickelung des Farbstoffes in den verschiedenen Theilen der Platte genau proportional ist der Lichtmenge, welche das Bild durchdringt.

Wir haben nun andererseits gefunden, dass die Diazoverbindungen des Dehydrothiotoluidins und seiner condensirten Derivate, welche die Farbstoffe der »Primulingruppe« bilden[1]), zur Hervorbringung photographischer Bilder benutzt werden können, welche dem bedeckenden Bilde gleichartig sind, und dieser Vorgang, welchen wir in Kürze beschreiben wollen, stellt eine neue Entwickelungsphase der photographischen Kunst dar, da er einen neuen Weg zur Anwendung dieser Farbstoffe eröffnet.

Die in Rede stehenden Diazoverbindungen sind, wie man seit einiger Zeit weiss, empfindlich gegen die Wirkung des Lichts, d. h. sie werden beim Exponiren zersetzt und die Zersetzungsproducte besitzen keine der für die Diazogruppe charakteristischen Eigenschaften.

Wir haben gefunden, dass diese Lichtempfindlichkeit sehr gesteigert wird durch die Combination dieser Diazokörper mit der Substanz der thierischen oder pflanzlichen Gewebefaser. Ein baumwollenes oder seidenes Gewebe, welches mit Primulin (1—2 pCt.) gefärbt und durch Diazotiren des letzteren lichtempfindlich gemacht ist, stellt eine photographische Platte dar, welche im Stande ist, bei 40—180 Secunden dauernder Exposition ein vollkommenes positives Bild zu geben, d. h. diese Expositionsdauer ist nöthig, um die vollständige Zersetzung der Diazoverbindung in den »hellen Lichtern« des Bildes zu bewirken. Die halben Lichter oder Schatten bringen dadurch, dass sie das Licht im Verhältniss zu ihrer Tiefe abhalten, eine verhältnissmässig schützende Wirkung auf die Diazoverbindung hervor, und es resultirt also eine vollkommene Wiedergabe des Originals in Form von Diazoprimulin. Das Bild kann dann in Form jedes beliebigen der verschiedenen Farb-

---

[1]) Vgl. A. G. Green, Journ. Soc. Chem. 1888, 179; Journ. Soc. Chem. 1889, 227. Diese Berichte XXII, 968.

stoffe, welche die Verbindung durch Combination mit Aminen oder Phenolen liefert, »entwickelt« werden.

Unsere Untersuchungen zur Aufklärung der hierbei statthabenden Reactionen sind zwar noch nicht vollständig abgeschlossen, doch haben sie bereits einige interessante Thatsachen ergeben, welche wir hier in Kürze mitzutheilen Gelegenheit nehmen.

1. Die Wirkung des Lichts besteht in der Zersetzung der Diazogruppe unter Entwicklung von Stickstoffgas vermuthlich unter Bildung des zugehörigen Primulinphenols.

2. Die Geschwindigkeit der Wirkung des Lichts variirt ceteris paribus mit der Natur der Substanz, mit welcher die Diazoverbindung vereinigt ist, dieselbe hat daher einen ganz bestimmten Antheil an der Zersetzung.

3. Photographische Aufnahmen des Spectrums zeigen eine Wirkung der Lichtstrahlen, deren Reihenfolge und Vertheilung eine andere ist als diejenige, welche die Halogensilberverbindungen hervorrufen; dieselbe stimmt thatsächlich sehr nahe überein mit der Ordnung der durch das Auge wahrnehmbaren Intensitäten.

In einer späteren Mittheilung hoffen wir einen vollständigeren Bericht über unsere Untersuchungen geben zu können.

---

512. Paul Remse: »Ueber Condensationsproducte des *p*-Nitrobenzylcyanids«.

(Eingegangen am 27. October.)

Anschliessend an die Arbeit von v. Howard V. Frost[1]) habe ich das *p*-Nitrobenzylcyanid mit Benzaldehyd und einigen anderen aromatischen Aldehyden condensirt. Die Condensation verlief wie beim Benzylcyanid unter Austritt von einem Molekül Wasser.

$$C_6H_4{<}^{CH_2 . CN}_{NO_2} + C_6H_5 . COH = C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C}H \quad C_6H_4{<}^{\overset{\cdot\cdot}{C} . CN}_{NO_2} + H_2O.$$

Das für die folgenden Versuche nöthige *p*-Nitrobenzylcyanid wurde nach der von Gabriel[2]) angegebenen Methode dargestellt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 250, 157.

[2]) Diese Berichte XIV, 2324.

Condensationsproduct aus *p*-Nitrobenzylcyanid und Benzaldehyd,

$$C_6H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C}H$$
$$C_6H_4 < \begin{matrix} C . CN \\ NO_2 \end{matrix}$$

5 g Nitrobenzylcyanid wurden in wenig Alkohol gelöst und mit der molecularen Menge Benzaldehyd vermischt, darauf dem Gemisch, welches die Temperatur 50—55° hatte, so viel Natriumalkoholat unter Schütteln hinzugesetzt, bis gerade Blaufärbung eintrat. Das Gemisch erstarrte zu einer dunklen Masse, welche abgesaugt und durch mehrmaliges Aufkochen mit wenig Alkohol und Filtriren gereinigt wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bestand das Product aus schönen gelben Nadeln, die bei 175—176° schmolzen. Der Körper ist löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Der zur Analyse verwendete Theil wurde bei 120° getrocknet.

Setzt man zuviel Natriumalkoholat zu dem Gemisch hinzu, so tritt eine stürmische Selbsterwärmung ein und das Product verharzt.

Analyse:

0.1980 g Substanz gaben 0.5219 g Kohlensäure und 0.0810 g Wasser.

	Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_2$		Gefunden
C_{15}	180	72.00	71.92 pCt.
H_{10}	10	4.00	4.54 »

Nach der oben beschriebenen Methode wurden alle folgenden Condensationsproducte erhalten.

Condensationsproduct aus Orthonitrobenzaldehyd und *p*-Nitrobenzylcyanid,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ CH \end{matrix}$$
$$C_6H_4 < \begin{matrix} \overset{\cdot\cdot}{C} . CN \\ NO_2 \end{matrix}$$

Dieser Körper wurde, aus Eisessig umkrystallisirt, in grossen gelblich-weissen Nadeln gewonnen, welche, bei 120—130° getrocknet, den Schmelzpunkt 184—185° zeigten. Der Körper ist löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, vielem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Analyse:

0.2563 g Substanz gaben 0.5708 g Kohlensäure und 0.0765 g Wasser.

	Ber. für $C_{15}H_9N_3O_4$		Gefunden
C_{15}	180	61.01	60.71 pCt.
H_9	9	3.05	3.35 »

Condensationsproduct aus Metanitrobenzaldehyd und *p*-Nitrobenzylcyanid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH\end{matrix}$$
$$C_6H_4<\begin{matrix}C.CN\\NO_2\end{matrix}$$

Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man den Körper in gelben Nädelchen, aus Eisessig in gelb-weissen Nadeln, welche, bei 120 bis 130° getrocknet, bei 195° schmolzen.

Das Product ist löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, weniger löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Der aus Eisessig umkrystallisirte Theil wurde der Analyse unterworfen.

Analyse:

0.1935 g Substanz gaben 0.4327 g Kohlensäure und 0.0649 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_{15}	180	61.01	61:13 pCt.
H_9	9	3.05	3.25 »

Condensationsproduct aus Anisaldehyd und *p*-Nitrobenzylcyanid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\CH\end{matrix}$$
$$C_6H_4<\begin{matrix}C.CN\\NO_2\end{matrix}$$

wurde, aus Alkohol umkrystallisirt, in schönen, intensiv gelben Nadeln gewonnen, welche bei 165—166° schmolzen und in Eisessig, Benzol, vielem Aether löslich waren.

Bevor der Körper der Analyse unterworfen wurde, wurde er bei 120° getrocknet.

Analyse:

0.2552 g Substanz gaben 0.6378 g Kohlensäure und 0.1043 g Wasser.

	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O_3$		Gefunden
C_{15}	192	68.56	68.18 pCt.
H_{12}	12	4.25	4.50 »

Condensationsproduct aus Zimmtaldehyd und *p*-Nitrobenzylcyanid,

$$C_6H_5.CH:CH.CH$$
$$C_6H_4<\begin{matrix}C.CN\\NO_2\end{matrix}$$

wurde, aus Eisessig umkrystallisirt, in kleinen, gelben Nadeln gewonnen, welche bei 205—206° schmolzen und löslich waren in Benzol, Chloro-

form, vielem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Der zur Analyse verwendete Theil wurde bei 125° getrocknet.

Analyse:

0.1649 g Substanz gaben 0.4462 g Kohlensäure und 0.0714 g Wasser.

	Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_2$		Gefunden
C_{17}	204	73.91	73.80 pCt.
H_{12}	12	4.39	4.81 »

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer.

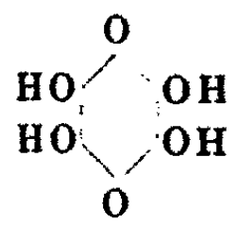
513. R. Nietzki: Ueber die Constitution der Rhodizonsäure.

(Eingegangen am 27. October.)

Die im Jahr 1827 von Heller in dem Kohlenoxydkalium aufgefundene Rhodizonsäure wurde vor etwa 5 Jahren von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Th. Benckiser aus Hexaderivaten des Benzols dargestellt, und als ein secundäres Dioxychinon von der Formel $C_6(OH)_2(O_2)_2$ erkannt.

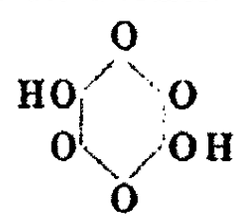
Das Hexaoxybenzol $C_6(OH)_6$ geht durch Oxydation in das um zwei Wasserstoffatome ärmere Tetraoxychinon über, und aus diesem entsteht durch nochmalige Abstossung zweier Wasserstoffatome die Rhodizonsäure.

Es konnte nun mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen werden, dass die Chinonsauerstoffatome des Tetraoxychinons die Parastellung einnehmen, dass dasselbe mithin als ein Derivat des gewöhnlichen Chinons von der Formel:



angesehen werden muss.

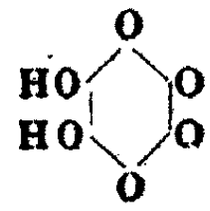
Es lag nun von vornherein nahe, der durch weitere Oxydation des Tetraoxychinons entstehenden zweiten Chinongruppe ebenfalls die Parastellung zuzuschreiben und die Constitution der entstehenden Rhodizonsäure entsprechend der Formel:



aufzufassen.

Ein sicherer Beweis für diese Formel konnte aber bis jetzt ebensowenig wie für irgend eine andere beigebracht werden.

In einer unlängst erschienenen Abhandlung spricht Hr. Nef[1]) sich gegen diese Formel und zu Gunsten der benachbarten:



aus.

Dass ich schon vor drei Jahren die Möglichkeit letzterer Formel ernstlich erwogen hatte, geht aus meinem im Jahr 1888 gedruckten aber schon 1887 geschriebenen Artikel »Kohlenoxydkalium« in Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie (Bd. 6, S. 214) hervor.

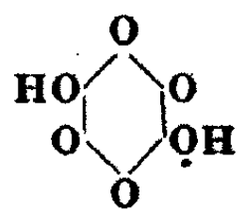
Inzwischen aber haben sich die Thatsachen, welche zu Gunsten der benachbarten Formel sprechen, erheblich gehäuft, und obwohl ich die Diskussion dieser Frage für eine ausführliche Abhandlung aufgespart hatte, sehe ich mich durch Nef's Publication veranlasst, dieselbe schon jetzt aufzunehmen.

Die schon in dem citirten Handbuch-Artikel zu Gunsten der benachbarten Rhodizonsäureformel in's Feld geführte Thatsache war Folgende:

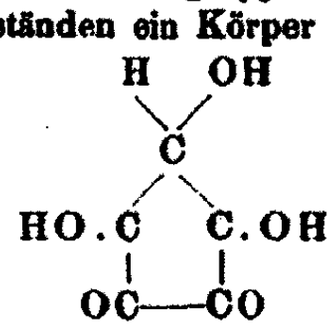
Die Rhodizonsäure geht bei der Behandlung mit concentrirter Alkalilauge unter Abspaltung von Kohlensäure in das Krokonsäurehydrür $C_5H_4O_5$ über, welches durch Oxydation in die Krokonsäure, $C_5H_2O_5$, umgewandelt wird.

Erfahrungsgemäss unterliegt bei derartigen Reactionen stets die eine von zwei in benachbarter Stellung befindlichen CO-gruppen der Abspaltung.

Denken wir uns nun diese Kohlensäureabspaltung an einer Verbindung von der Formel:



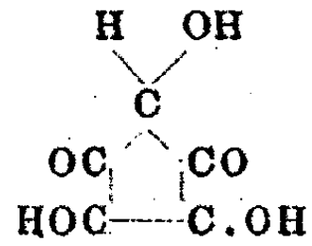
vollzogen, in welcher die vier CO-gruppen völlig gleichwerthig sind, so muss unter allen Umständen ein Körper von der Constitution:



[1]) Nef, Journ. für prakt. Chem. 42, 61.

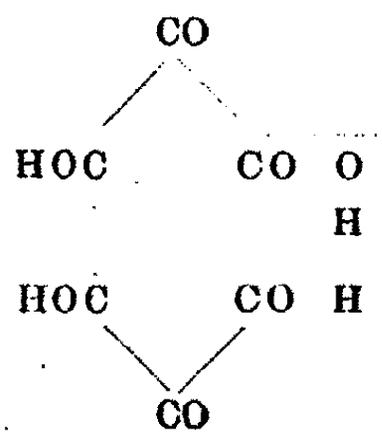
entstehen. Ein solcher Körper enthält noch zwei CO-gruppen in benachbarter Stellung, und sollte mit Orthodiaminen die allen Orthodiketonen eigenthümliche Azincondensation eingehen.

Das aus der Rhodizonsäure dargestellte Krokonsäurehydrür zeigt sich aber gegen Orthodiamine völlig wirkungslos, während die um zwei Wasserstoffatome ärmere Krokonsäure leicht Azine bildet. Es wird dadurch wahrscheinlich, dass die im Krokonsäurehydrür enthaltene Gruppe $C<^{OH}_{H}$ die beiden CO-Gruppen von einander trennt, diesem mithin die Constitution



zukommt.

Die Bildung eines Körpers dieser Constitution lässt sich aber nur erklären, wenn man in der Rhodizonsäure die benachbarte Stellung annimmt und sich die Reaction im Sinne des nachstehenden Schemas vorstellt:



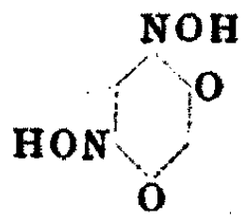
d. h. wenn man annimmt, dass unter Wassereinwirkung eine der beiden mittelständigen CO-Gruppen in Form von Kohlensäure ausgeschieden würde.

Das Ausbleiben der Azinreaction bei der Behandlung des Krokonsäurehydrürs mit Orthodiaminen kann zwar nicht als ein sicherer Beweis gegen die Existenz zweier benachbarter CO-Gruppen in ersterem betrachtet werden. Für die benachbarte Stellung der Rhodizonsäure spricht aber zur Zeit noch ein wichtiger Analogiefall, während ein solcher für die symmetrische Constitution bis jetzt gänzlich fehlt.

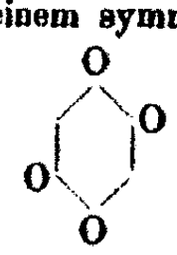
Als ein solcher Analogiefall muss nämlich das sogenannte Dinitrosoresorcin gelten, ebenso das daraus dargestellte Tetroxim von Goldschmidt und Strauss.

Diese Körper sind nichts anderes als die Oxime eines unbekannten secundären Chinons von der Formel $C_6H_2(O_2)_2$.

Zur Zeit meiner früheren Arbeiten über die Rhodizonsäure wurde das Dinitrosoresorcin allgemein für eine Diparaverbindung von der Formel



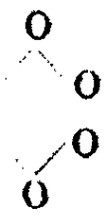
angesehen, welche sich von einem symmetrischen Diparachinon:



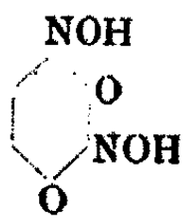
ableitet. Es war daher fast selbstverständlich, dass die Rhodizonsäure als Dihydroxylderivat dieses Chinons aufgefasst werden musste.

Inzwischen hat v. Kostanecki den Nachweis geführt, dass dem Dinitrosoresorcin die benachbarte Stellung zukommt. Gestützt wurde diese Auffassung durch die von Nietzki und Schmidt bewirkte Ueberführung des Körpers in ein Tetramidobenzol, welches sich als verschieden von dem schon bekannten symmetrischen erwies, und welchem daher, weil die unsymmetrische Formel ausgeschlossen ist, die benachbarte Stellung zukommen musste.

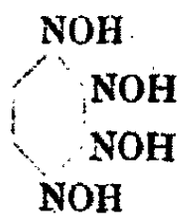
Das Dinitrosoresorcin muss sich demnach von einem benachbarten secundären Chinon ableiten:



Secundäres Chinon (unbekannt)



Dioxim (Dinitrosoresorcin)



Tetroxim (von Goldschmidt und Strauss).

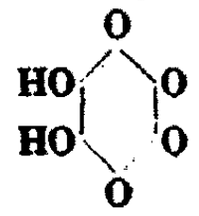
Hr. Nef führt gegen die symmetrische Rhodizonsäureformel die schon bekannte, allerdings sehr wichtige Thatsache in's Feld, dass sich die Anilsäuren nicht zu secundären Chinonen oxydiren lassen[1]). Ich habe ein ähnliches Verhalten auch an der Muttersubstanz der Anilsäuren, dem symmetrischen Dioxychinon, constatiren können.

Dadurch wird die Existenzfähigkeit eines symmetrischen Diparachinons stark in Zweifel gezogen, während andererseits die Constitution des Dinitrosoresorcins für die Existenz einer benachbarten Verbindung dieser Art spricht.

---

[1]) Das von Nef untersuchte Chinondibromid würde ebenfalls gegen diese Formel sprechen, wenn hier die Orthostellung der Bromatome wirklich bewiesen wäre.

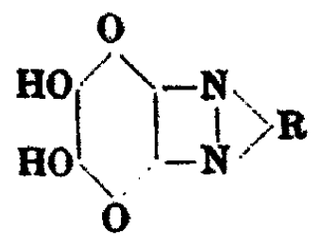
Wenn nun auch keiner der hier angeführten Thatsachen eine absolute Beweiskraft zugeschrieben werden kann, so sprechen sie doch in der Summe dafür, dass eine zweite Chinongruppe, wenn sie in ein primäres Parachinon eintritt, eine Orthogruppe ist, für die Rhodizonsäure mithin die benachbarte Constitution:



als die wahrscheinlichste betrachtet werden muss.

Durch diese Formel wird auch das früher mitgetheilte Verhalten der Rhodizonsäure gegen Orthodiamine [1]) verständlich.

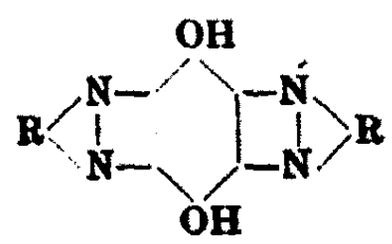
Die Rhodizonsäure condensirt sich zunächst nur mit einem Diaminrest zu einem Monazin, weil hier in erster Linie die wahre Orthodiketongruppe in Reaction tritt und ein Azin von der Constitution:



gebildet wird.

Bei energischerer Einwirkung der Orthodiamine wird direkt das Dihydrür des Triazins gebildet.

Bei einer symmetrisch constituirten Rhodizonsäure wäre die Bildung eines Diazins:



zu erwarten gewesen, wie ein solches beispielsweise aus dem symmetrischen Tetramidobenzol mit Vorliebe entsteht. Hier konnte aber das Diazin bisher überhaupt nicht erhalten werden.

Mit der symmetrischen Rhodizonsäureformel werden aber auch die Schlüsse hinfällig, welche aus derselben zu Gunsten der diagonalen Benzolformel gezogen wurden. Ebensowenig kann ich aber die theoretischen Folgerungen, welche Nef aus seinen Versuchen bezüglich der Constitution des Chinons ableitet, als einwandsfrei ansehen.

Aus der Bildung des Chinondi- und Tetrabromids zieht Nef den Schluss, dass im Chinon je zwei benachbarte Kohlenstoffatome dop-

---

[1]) Nietzki und Kehrmann, diese Berichte XX, 322.

pelt gebunden seien und diese Bindung durch Addition je zweier Bromatome gelöst würde.

Obwohl hier die Orthostellung zweier Bromatome des Chinondibromids als besonders beweisend für die Fittig'sche Chinonformel hingestellt wird, fehlt für diese Stellung gerade der Beweis, und Nef bewegt sich deshalb hier in einem Cirkelschluss.

Ich gebe zu, dass sowohl durch die von Nef beigebrachten Thatsachen, als durch die Existenz des Dinitrosoresorcins die Fittig'sche Formel und damit die Existenz zweier Orthobindungen an Wahrscheinlichkeit gewinnt, aber wohin würde man gelangen, wenn man consequent aus der Einführbarkeit einer Chinongruppe auf eine unmittelbare lösbare Bindung der betreffenden beiden Kohlenstoffatome schliessen wollte?

Das Hydrochinon müsste alsdann ausser den im Chinon enthaltenen Orthodoppelbindungen noch eine Parabindung enthalten, welche bei der Chinonbildung gelöst würde. Dem Benzol aber müsste alsdann die Formel:

zukommen müssen, eine Formel, die sich in jeder Hinsicht als unbrauchbar erweist!

Nehmen wir im Benzol aber drei Doppelbindungen an, d. h. stellen wir uns auf den Boden der Kekulé'schen Benzolformel, so müssen wir beim Uebergang von Hydrochinon in Chinon im Sinne der Fittig'schen Formel eine Verlegung der Doppelbindung nach dem anderen Kohlenstoffpaar hin annehmen!

Alsdann gelangen wir aber zu der Ansicht, dass die sogenannten inneren Bindungen im Benzol überhaupt verlegbar sind, und damit würde dann jede weitere Discussion über die Lage dieser Bindungen überflüssig geworden sein.

Aus dieser Discussion haben wir allerdings bis jetzt hauptsächlich nur Eins gelernt: dass nämlich keine der bis zur Zeit aufgestellten Benzolformeln geeignet ist, allen Thatsachen in gleichmässiger Weise Rechnung zu tragen!

Basel, Universitätslaboratorium.

514. E. Uhlhorn: Ueber Diisopropylbenzole.

(Eingegangen am 27. October.)

Gelegentlich der Darstellung des Isopropylbenzols nach der Friedel-Craffts'schen Synthese gelang es mir, eine Menge von ca. 40 g eines von 200—210° siedenden Kohlenwasserstoffs zu isoliren. In Anbetracht des Siedepunktes, der um ca. 50° höher liegt als der des Isopropylbenzols (153°), ist die Annahme begreiflich, in diesem Kohlenwasserstoff ein oder verschiedene Diisopropylbenzole zu vermuthen. Da die Trennung der nach der Friedel-Craffts'schen Synthese gewonnenen Diäthylbenzole durch Sulfonsäuren und deren Salze bewerkstelligt worden ist, so wurde auch hier auf ähnliche Weise verfahren.

Die ganze Menge des bei 200—210° siedenden Kohlenwasserstoffs wurde mit der anderthalbfachen Menge concentrirter Schwefelsäure längere Zeit geschüttelt; ohne grosse Erwärmung oder bedeutende Braunfärbung ging die Lösung des Kohlenwasserstoffs vor sich. Durch Eisstücke schied sich eine bald fest werdende

Sulfonsäure aus, die, nach den Krystallformen zu schliessen, eine einheitliche Säure zu sein schien. Es stellte sich jedoch heraus, dass diese Annahme hinfällig wurde, weil sich 2 Reihen von sulfonsauren Baryumsalzen unterscheiden liessen.

Baryumsalz.

Durch fractionirte Krystallisation liess sich ein leichtlösliches Salz (β), welches in Warzen krystallisirte, und ein schwerlösliches (α), welches lange, dünne Nadeln bildete, isoliren.

Das letztere, *m*-diisopropylbenzolsulfonsaures Baryum, besitzt 2 Mol. Krystallwasser.

Wasserbestimmung:

0.2450 g verlieren bei 120° 0.0136 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5.4	5.5 pCt.

Baryumbestimmung:

0.2314 g entsprechen 0.0902 g Baryumsulfat = 0.0530 g Baryum.

	Berechnet	Gefunden
Ba	22.1	22.8 pCt.

m-diisopropylbenzolsulfonsaures Kupfer, schwachblau gefärbte, verfilzte, lange Nadeln mit $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Wasserbestimmung:

0.1292 g Salz verlieren 0.0161 g Wasser.

	Ber. für $4^1/_2$ Mol.	Gefunden
H_2O	12.4	12.9 pCt.

m-diisopropylbenzolsulfonsaures Magnesium krystallisirt in äusserst regelmässig ausgebildeten, prismatischen Tafeln, ist ziemlich schwer löslich in Wasser und eignet sich besonders zur Trennung von Salzgemischen.

Es enthält 4 Mol. Wasser.

Wasserbestimmung:

0.1543 g Salz verlieren 0.0188 g Wasser.

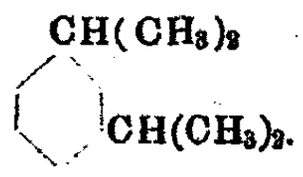
	Ber. für 4 Mol.	Gefunden
H_2O	12.1	12.4 pCt.

Die Natrium- und Calciumsalze haben keine besonders charakteristischen Eigenschaften, krystallisiren in dünnen Nadeln und sind äusserst leicht löslich.

m-Diisopropylbenzolsulfamid, aus dem Natriumsalz dargestellt, bildet weisse, atlasglänzende Blättchen, die bei 145° schmelzen.

Trinitro-*m*-diisopropylbenzol, bildet gelbliche Nadeln und schmilzt bei 110—111°.

Der aus dem bei 145° schmelzenden Sulfamid mittelst Salzsäure im Druckrohr bei 180° abgesprengte Kohlenwasserstoff siedet bei 204° (im Dampf). Um die Stellung der Isopropylgruppen zu ermitteln, wurde ein Theil des Diisopropylbenzols mit verdünnter Salpetersäure (1:3) einige Tage am Rückflusskühler erhitzt. Die so entstandene Säure zeigt nach dem Umkrystallisiren und Reinigen einen Schmelzpunkt, der über 300° liegt. Hieraus wie aus anderen übereinstimmenden Eigenschaften dieser Säure mit Isophtalsäure ($CO\overset{1}{O}H\overset{3}{C}OOH$) ergiebt sich die Anwesenheit dieser letzteren. Die Constitution des bei 204° siedenden Diisopropylbenzols ist also folgende:



Das oben schon erwähnte, leicht lösliche, in warzenförmigen Gebilden krystallisirende Baryumsalz (β) liess unter dem Mikroskop noch eine bedeutende Menge nadelförmiger Krystalle, bestehend aus *m*-diisopropylbenzolsulfonsaurem Baryum, erkennen. Die Trennung dieser beiden Salzgemische gelang mir durch das Kupfersalz. Durch fractionirte Krystallisation scheidet sich ein schwerer lösliches Salz in Blättern aus und ein leichter lösliches in Nadeln, welch' letzteres ein bei 145° schmelzendes Sulfamid ergab und deswegen *m*-diisopropylbenzolsulfonsaures Kupfer war.

Das schwerer lösliche Kupfersalz, welches sich als *o*-diisopropylbenzolsulfonsaures Kupfer herausstellte, bildet, wie oben bemerkt, Blätter und besitzt $6^1/_2$ Mol. Wasser.

Wasserbestimmung:

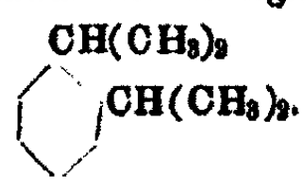
0.2960 g Salz verlieren bei 120° 0.0524 g Wasser.

	Ber. für $6^1/_2$ Mol.	Gefunden
H_2O	17.7	17.7 pCt.

Die Magnesium-, Calcium- und Natriumsalze sind äusserst leicht löslich und schlecht krystallisirbar, weswegen von der Beschreibung derselben Abstand genommen wurde.

Aus dem durch Umsetzung des Kupfersalzes mittelst Natriumsulfat erhaltenen Natriumsalz wurde durch Zusammenreiben mit Phosphorpentachlorid ein Sulfochlorid erhalten, welches, in starke Ammoniakflüssigkeit eingetragen, ein

Sulfamid ergab, welches nach dem Reinigen bei 102° schmolz. Der hieraus abgesprengte Kohlenwasserstoff siedete bei 209° (im Dampf). Durch Oxydation desselben entstand die *o*-Phtalsäure ($CO\overset{1}{O}HCO\overset{2}{O}H$), woraus sich die Stellung der Isopropylgruppen des bei 209° siedenden Kohlenwasserstoffs ergiebt.



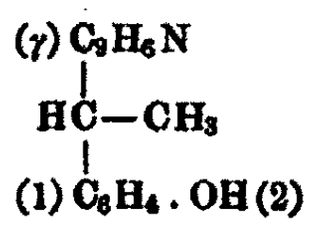
---

515. Wilhelm Koenigs: Ueber Condensationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Phenolen.

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

(Eingegangen am 29. October.)

Veranlassung zu den folgenden Versuchen gab das Homapocinchen, $C_{17}H_{15}NO$, welches Comstock und ich durch Abbau des Cinchonins gewonnen haben. Da wir dasselbe weder auf γ-Phenylchinolin zurückführen, noch in glatter Weise in ein einfaches Chinolinderivat und eine stickstofffreie aromatische Verbindung spalten konnten, so lag die Vermuthung nahe, dass die Constitution des Homapocinchens vielleicht durch die Formel



auszudrücken sei.

Die Synthese einer derartigen Verbindung war daher wünschenswerth, und sie erschien möglich, wenn es gelang, das dem Styrol entsprechende γ-Vinylchinolin $\left|\begin{matrix} C_9H_6N \\ CH=CH_2 \end{matrix}\right.$, dessen Darstellung ich bereits in Angriff genommen habe, mit Phenol oder Benzol zu condensiren und das in letzterem Falle resultirende Phenyl-γ-Chinolyläthan in die gewünschte Orthooxyverbindung überzuführen.

Zunächst prüfte ich zwei einfachere und leichter zugängliche ungesättigte Substanzen, das Isoamylen (aus gewöhnlichem Amylalkohol) und das Styrol, auf ihre Fähigkeit, sich mit Phenol zu verbinden. Ich fand, dass die beiden genannten Kohlenwasserstoffe schon bei gewöhnlicher Temperatur nach ein- bis zweitägigem Stehen mit der äquivalenten Menge Phenol und etwa dem zehnfachen Volum einer Mischung von 1 Volum concentrirter Schwefelsäure und 9 Volumen Eisessig beträchtliche Mengen der erwarteten Additions- — oder richtiger gesagt — Condensationsproducte liefern.

Aus 7 g gewöhnlichen Amylens, welches gröfstentheils zwischen 36—44° destillirte, erhielt ich neben viel unverändertem Phenol und in Alkali unlöslichen Producten 1 g von dem *p*-Isoamylphenol (Schmelzpunkt 93°), welches Liebermann [1]) durch Erhitzen von Phenol mit Amylalkohol und Chlorzink auf 180° erhalten hat.

Das Styrol gab gleich beim ersten Versuch über 40 pCt. von einem gut krystallisirten Phenol (Schmelzpunkt 57—58°), welches die erwartete Zusammensetzung eines Oxydiphenyläthans besass. Da dasselbe mit Wasserdämpfen sehr viel schwerer flüchtig ist als das gewöhnliche Phenol, so lässt es sich von demselben einfach dadurch trennen, dass man so lange mit Wasserdampf destillirt, bis eine Probe des Destillats, mit Aether ausgeschüttelt, nach dem Verdunsten des Aethers durch Eisenchlorid kaum mehr gefärbt wird. Die Vorlage wird dann gewechselt und unter allmählicher Erhitzung des Destillationskolbens auf 160—170° das Oxydiphenyläthan mit überhitztem Wasserdampf als zähflüssiges, sehr schwer lösliches Oel übergetrieben. Zu weiterer Reinigung wurde dasselbe durch Schütteln mit 10procentiger Natronlauge und Benzoylchlorid in das Benzoat übergeführt, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 83° zeigte. Durch Verseifen mit weingeistigem Kali wurde daraus das Phenol regenerirt, welches aus der mittelst frischgeglühter Potasche getrockneten ätherischen Lösung nach Verjagen des Aethers endlich krystallinisch erstarrte.

0.1986 g der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0.6179 g Kohlensäure und 0.1314 g Wasser.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1844 und XV, 151.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}O$
C	84.85	84.84 pCt.
H	7.95	7.07 »

Das Oxydiphenyläthan löst sich in 8—10 procentiger Natronlauge leicht auf, aus einem Ueberschuss der letzteren scheidet sich dann nach kurzer Zeit das in schönen weissen Nädelchen krystallisirte Natronsalz aus.

Durch Oxydation eines Aethers des Oxydiphenyläthans hoffe ich bald entscheiden zu können, ob sich dasselbe von dem symmetrischen oder — was mir wahrscheinlicher dünkt — von dem unsymmetrischen Diphenyläthan ableitet, ob ihm also die Formel I oder II zukommt:

I. $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . C_6H_4OH$

II. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4OH \end{matrix} > CH . CH_3.$

Ebenso leicht wie Phenol scheint sich auch Resorcin mit Amylen und Styrol zu condensiren.

Wahrscheinlich bilden sich bei den besprochenen Condensationen vorübergehend durch Addition von 1 Mol. Schwefelsäure die sauren Schwefelsäureäther der zugehörigen Alkohole, welche dann mit 1 Mol. des Phenols unter Abspaltung von Schwefelsäure zusammentreten. Diese Reaction würde sich dann also auf's Engste anschliessen an die bekannten Condensationen von Alkoholen mit aromatischen Verbindungen, welche zuerst von Baeyer[1]) mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, dann Otto Fischer[2]) mit aromatischen Basen und endlich Liebmann[3]) mit Phenolen ausgeführt hat. Andrerseits sei noch erinnert an die von Balsohn[4]) aufgefundene Synthese des Aethylbenzols durch Einwirkung von Aethylen auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Auch in diesem Falle findet scheinbar eine directe Addition eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs an eine aromatische Substanz statt.

Versuche, andere Phenole sowie andere aromatische Verbindungen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu condensiren, sowie auch den Mechanismus der von mir oben mitgetheilten Condensationen weiter aufzuklären, sind im Gange.

Herrn Karl Bernhart sage ich für seine eifrige Unterstützung meinen besten Dank.

---

[1]) Diese Berichte VI, 224; vergl. auch V. Meyer und Warster ib. VI, 963 und H. Goldschmidt ib. XV, 1066.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 206, 113 und 155.

[3]) Diese Berichte XIV, 1842, XV, 150, 1595 und 1990.

[4]) Bulletin 31, p. 539.

516. Max Rosenfeld: Ueber die Reduction von Sauerstoffverbindungen durch Natrium.

(Eingegangen am 29. October.)

Natrium lässt sich, wenn es mit anderen festen Körpern verrieben wird, in ein höchst feines Pulver verwandeln und wirkt dann in diesem fein zertheilten Zustande auf viele damit auf diese Weise vermengte Körper ohne Hinzuführen von Wärme unter Erglühen reducirend ein: Zinkoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd werden durch Verreiben mit Natrium zu Metall reducirt, Gyps wird zum grossen Theile in Calciumsulfid umgewandelt.

Viele sauerstoffhaltige organische Substanzen werden entweder schon während des Verreibens mit Natrium oder erst dann, wenn die Mischung eine sehr innige geworden, unter lebhafter Verbrennungserscheinung zu Kohle reducirt. So z. B. entzündet sich das Natrium sofort und wird unter Verbrennung des Wasserstoffs Kohle ausgeschieden beim Verreiben mit Gallussäure, Pyrogallussäure, Tannin, Inulin, Weizenstärke und Salicylsäure; Weinsäure und Natrium dagegen (nach gleichen Moleculargewichten gemengt) können miteinander verrieben werden, ohne dass eine Reaction eintritt, und entzünden sich erst, wenn sie sehr innig gemengt sind, aber dann plötzlich und unter bedeutender Flammenbildung. Eine noch mächtigere Wasserstoffflamme entsteht, wenn bei Ausführung dieser Reaction auf 1 Moleculargewicht Weinsäure 2 Moleculargewichte Natrium verwendet werden.

Auf manche organische Körper wirkt das Natrium erst dann ein, wenn es aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und dann durch Wasserzersetzung eine höhere Temperatur erlangt hat. So z. B. lässt sich Rohrzucker sowie Milchzucker mit Natrium[1]) sehr innig verreiben ohne dass Entzündung eintritt; dieselbe erfolgt jedoch nach wenigen Secunden unter Abscheidung grosser Mengen von Kohle und unter Flammenbildung, wenn man das Pulver an feuchter Luft liegen lässt. Ist die Luft trocken, so erfolgt keine Reaction. Berührt man das Gemenge mit einem mit Wasser befeuchteten Glasstabe, so entzündet es sich momentan unter Ausscheidung eines porösen Kohlenschwammes. Noch empfindlicher gegen die Luftfeuchtigkeit scheint Mannit zu sein. Dieser Körper lässt sich mit Natrium, ohne dass eine Einwirkung erfolgt, auf das innigste verreiben[2]), entzündet sich jedoch stets nach wenigen Secunden mit grosser Heftigkeit unter bedeutender Flammenbildung und Abscheidung von poröser Kohle, wenn

[1]) 1 Moleculargewicht Zucker und 2 Moleculargewichte Natrium.

[2]) Man verwende auf 1 Gewichtstheil Natrium 2 Gewichtstheile Mannit.

man das Gemenge ein wenig gelockert an der Luft liegen lässt. Das Natrium verwandelt sich bei der hier beschriebenen Reaction theils in Oxyd, theils in Carbonat.

Verreibt man Natrium mit solchen organischen Verbindungen, in welchen sämmtlicher Sauerstoff sich in den Carboxylgruppen vorfindet, so tritt das Natrium ohne Ausscheidung von Kohle an die Stelle des Wasserstoffs der Carboxylgruppe. So z. B. bildet sich beim Verreiben von Benzoësäure mit der entsprechenden Menge Natrium unter Temperaturerhöhung, jedoch ohne Ausscheidung von Kohle, nur Natriumbenzoat. Auf sublimirte Oxalsäure wirkt Natrium beim Verreiben unter Freiwerden von Wasserstoff sehr heftig ein und als Reactionsproduct erhält man, auch wenn ein Ueberschuss von Natrium verwendet wird, Natriumoxalat. Auch aus Palmitin- und Stearinsäure wird unter diesen Verhältnissen ohne Ausscheidung von Kohle das Natriumsalz erhalten.

Auf die meisten stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, in welchen der Stickstoff nicht an Sauerstoff gebunden vorkommt, scheint als Natrium beim Verreiben gar nicht einzuwirken. Wenigstens war dies der Fall bei Leucin, Glycocoll, Rosanilin, Toluidin, Albumin, Brucin, Morphin und Strychnin. Berührt man diese Gemenge mit einem mit Wasser befeuchteten Glasstabe, so erfolgt Entzündung und es scheidet sich Kohle ab.

Es konnte nur in dem von den oben genannten fünf ersteren Körpern erhaltenen kohligen Rückstande Natriumcyanid nachgewiesen werden. Brucin, Morphin und Strychnin gaben eine cyanfreie Kohle.

Verreibt man Chinin mit Natrium (1 Theil Chinin und 0,7 Theile Natrium) und berührt das Gemenge mit einem feuchten Glasstabe[1]), so entzündet sich dasselbe unter Abscheidung einer ungemein voluminösen Kohle, so dass man dieses Gemenge statt des giftigen Quecksilberrhodanids zur Herstellung der sogenannten Pharaoschlangen benützen kann[2]). Die Kohle enthält kein Natriumcyanid, liefert jedoch dieses, wenn man sie auch im ausgeglühten Zustande mit Natrium zusammenschmilzt.

Verreibt man Harnsäure mit Natrium (1 Theil Harnsäure und 0.5 Theile Natrium) so entzündet sich das Gemenge in den meisten Fällen schon durch die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit unter Abscheidung minimaler Mengen von Kohle und der Rückstand besteht aus Cyannatrium und Natriumcyanat.

---

[1]) Manchmal entzündet sich das Gemenge, wenn man längere Zeit verreibt, von selbst.

[2]) Dieselbe Erscheinung kann auch durch Einschliessen eines Gemenges von 1 Theil Rohrzucker und 0.2 Theilen Natrium in einem Stanniolhütchen und nachherige Entzündung hervorgebracht werden.

Saccharin (Fahlberg) entzündet sich beim Verreiben mit Natrium unter Abscheidung von Kohle und der Rückstand enthält Natriumthiosulfat und Natriumcyanid.

Der Stickstoff der Amidoverbindungen zeigt also auch bei dieser Reaction einen anderen chemischen Charakter, als der Stickstoff der Pyridin- und Chinolinderivate.

Wie ersichtlich, sind die Erscheinungen, welche beim Verreiben des Natriums mit anderen Körpern auftreten, interessant genug, um zu weiteren, eingehenderen Studien in dieser Richtung aufzumuntern, und ich behalte mir daher weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vor, bis ich in der Lage sein werde, ein vollständiges Versuchsmaterial sammeln zu können.

Teschen, im October 1890.

---

517. A. Fock und K. Klüss: Pyroschwefligsaures Ammonium.

(Eingegangen am 30. October.)

Bekanntlich sind fast alle Ammoniumsalze mit den entsprechenden Kaliumverbindungen isomorph. Einige bemerkenswerthe Ausnahmen scheinen indessen bei den Säuren des Schwefels vorzukommen. Zwischen den neutralen schwefelsauren Salzen des Kaliums und des Ammoniums besteht freilich noch eine recht vollkommene Isomorphie, aber bei den sauren Salzen tritt dieselbe wenigstens in dem äusseren Habitus der Krystalle nicht mehr scharf zu Tage.

Von den übrigen Säuren des Schwefels steht der Schwefelsäure wohl am nächsten die Thioschwefelsäure. In einer früheren Arbeit[1]) haben wir nun gezeigt, dass zwischen der Kalium- und der Ammoniumverbindung dieser Säure gleichfalls von keiner Isomorphie im engeren Sinne mehr die Rede sein kann, und ebenso wurde schon vordem[2]) von uns dargethan, dass zwischen den unterschwefelsauren Salzen der genannten Alkalien keinerlei krystallographische Beziehungen existiren.

Auch bei den schwefligsauren Verbindungen des Kaliums und des Ammoniums scheint nach den Untersuchungen von Marignac[3]) und Rammelsberg eine Aehnlichkeit in der Krystallform nicht zu

---

[1]) Diese Berichte XXII, 3096.

[2]) Zeitschr. für Kryst. 14, 340.

[3]) Rammelsberg, Handbuch der kryst. Chemie I.

bestehen, doch konnten in dieser Beziehung noch Zweifel aufkommen, namentlich, da das pyroschwefligsaure Ammonium bisher nur recht unvollkommen bekannt war. Es ist uns nun gelungen, das letztere Salz, $(NH_4)_2S_2O_5$ von Neuem in messbaren Krystallen darzustellen und daran nachzuweisen, dass es mit dem gleich zusammengesetzten Kaliumsalz, $K_2S_2O_5$, der Form nach keinerlei Aehnlichkeit besitzt.

Man erhält das pyroschwefligsaure Ammonium, wenn man in eine concentrirte Ammoniakflüssigkeit bei gleichzeitigem Abkühlen so lange schweflige Säure leitet, bis die den pyroschwefligsauren Salzen eigenthümliche Gelbfärbung eintritt. Durch Verdunsten einer solchen Lösung im Vacuum neben concentrirter Schwefelsäure wurden grosse leicht zerfliessliche Krystalle erzielt, deren chemische Analyse die nachstehenden Zahlen lieferte:

	Ber. für $(NH_4)_2S_2O_5$		Gefunden
$(NH_4)_2O$	52	28.89	28.54 pCt.
$2SO_2$	128	71.11	69.79 »
	180	100.00	

Die starke Differenz zwischen dem gefundenen und dem berechneten Gehalt an schwefliger Säure ist dem Umstande zuzuschreiben, dass die Krystalle an der Luft sofort schweflige Säure abgeben.

Die krystallographische Untersuchung des Salzes ergab folgendes:

Krystallsystem: rhombisch

$$a : b : c = 0.3939 : 1 : 0.4770.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\}\infty\breve{P}\infty,\ m = \{110\}\infty P \text{ und } q = \{011\}\breve{P}\infty.$$

Die farblosen glänzenden Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und bis 10 mm lang und 4 mm dick. Von den Flächen der Prismenzone herrscht vielfach das Brachypinakoïd stark vor, so dass einzelne Individuen besser als dick tafelförmig zu charakterisiren sind. Sämmtliche Krystallflächen werden in wenigen Minuten durch Zersetzung matt.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	$= 44^0\ 20'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	$= 51^0\ 0'$	—
$q : m = (011) : (110)$	$= 81^0\ 12'$	$80^0\ 51'$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Brachypinakoïd b.

Ebene der optischen Axen = Basis.

Erste Mittellinie = Axe a.

$2E = 57^0$ in Glas für Natriumlicht.

Dispersion der Axen stark und zwar $\varrho > v$.

Das pyroschwefligsaure Kalium ($K_2S_2O_5$) gehört nach den Untersuchungen von Marignac dem monosymmetrischen Systeme an und hat die Constanten $a:b:c = 1.4628:1:1.2227$; $\beta = 48^0\ 15'$. Falls nicht eine Dimorphie vorliegt, können somit krystallographische Beziehungen zwischen diesem Salze und der gleich zusammengesetzten Ammoniumverbindung nicht bestehen.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

---

518. C. Stoehr: Ueber das β-Methylpyridin und die Isomerieverhältnisse in der Pyridinreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

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

Im Einklang mit unseren theoretischen Anschauungen, welche in der Körner'schen Formel ihren bildlichen Ausdruck finden, hatten wir es bislang in der Pyridinreihe mit drei isomeren Monosubstitutionsderivaten zu thun, entsprechend der Anzahl von Biderivaten des Benzols. Nun will Ladenburg[1]) Thatsachen gefunden haben, welche diese unsere seitherigen Anschauungen wesentlich zu modificiren geeignet wären, welche ihn bestimmt haben zur Annahme eines vierten isomeren Methylpyridins, eines von dem synthetischen β-Picolin verschiedenen β'-Picolins (aus Strychnin). Diese Thatsachen, auf welche Ladenburg sich stützt, sind aber nichts Neues, sind nichts Anderes, als was ich bereits vor längerer Zeit an dieser Stelle mitgetheilt habe[2]), ohne freilich gleich so gewagte Schlüsse daraus zu ziehen. Neben einigen anderen Differenzen war mir namentlich und in erster Linie auffällig der nicht unbeträchtliche Siedepunktsunterschied zwischen meinem aus Strychnin erhaltenen β-Picolin und der nach Zanoni's Methode aus Glycerin, Acetamid und Phosphorsäureanhydrid erhaltenen synthetischen Base. Ich dachte gerade nicht ängstlich, doch conservativ genug, diese meine Beobachtungen erst noch einmal einer gründlichen Prüfung zu unterziehen, bevor ich theoretische Speculationen daran knüpfen mochte. Die Untersuchungen waren vielfach langwierig und zeitraubend, namentlich auch hinsichtlich der Beschaffung des Materiales. Wenn nun inzwischen Ladenburg bei Wiederholung meiner Arbeit meine früheren Resultate bestätigt fand, so muss ich dennoch dieselben heute berichtigen.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2688.

[2]) Diese Berichte XX, 810 und 2727.

Das reine β-Picolin aus Strychnin zeigt in seinem Siedepunkt keinen Unterschied von der synthetischen Base. Bei seiner genaueren Untersuchung findet zwar Ladenburg für die Base aus Strychnin den Siedepunkt 146—149.5°, also meine Angabe von früher bestätigt. Gleichwohl ist dieser Siedepunkt nicht richtig. Ich hielt früher die Base aus Strychnin für einen einheitlichen Körper auf Grund meiner Analysen, und zwar habe ich nicht allein ihre Nebenfractionen analysirt, wie Ladenburg behauptet, ich unterzog selbstverständlich auch die Hauptfraction und diese in erster Linie der analytischen Untersuchung. Sie ergab die für Methylpyridin erforderlichen Werthe [1]) und in dieser Hinsicht waren Ladenburg's Besorgnisse gegenstandslos. Da nun die Nebenfraction, die Fraction 150—160°, übereinstimmende Resultate lieferte und ausserdem bei der Oxydation und zwar — wie dies absichtlich geschah — des am niedrigsten und am höchsten siedenden Antheils der Base nur Nicotinsäure, Schmelzpunkt 227°, erhalten wurde, so musste ich anfänglich an die Einheitlichkeit der Base glauben, ein Irrthum, in dem Ladenburg auch heute noch befangen scheint. Im Laufe meiner fortgesetzten Untersuchungen mit grösseren Mengen von Destillationsproducten des Strychnins stellte sich nach sorgfältiger Fractionirung, wie solche bei kleinen Mengen von Material nicht durchzuführen ist, bald heraus, dass die Base keineswegs einheitlicher Natur ist, dass es indess schwer fällt und vielfacher Operationen bedarf, um aus ihr das β-Picolin in vollkommen reinem Zustande zu isoliren, zu trennen von beigemengten höheren Homologen. Es gelang schliesslich mit Hülfe der Salze und diese reine Base zeigte nun den Siedepunkt 142—143°. Genau der gleiche Siedepunkt wurde auch beobachtet an einem β-Picolin, das ich in Gemeinschaft mit L. B. Berend aus Brucin [2]) bei der Destillation mit Kalk erhielt. Den Siedepunkt der synthetischen Base giebt nun neuerdings Ladenburg zu 141.5—142° an. Damit ist die seitherige Siedepunktsdifferenz beseitigt. Alle β-Picoline der verschiedenen Herkunft zeigen gleichen Siedepunkt; auch die synthetische Base aus Trimethylendiamin wird davon keine Ausnahme machen, nachdem jetzt für das β-Picolin aus Strychnin der vermeintliche höhere Siedepunkt keine Giltigkeit mehr hat.

Weitere Differenzen sollen nach Ladenburg die Schmelzpunkte der Salze beider Picoline zeigen, des synthetischen und des Productes aus Strychnin. Mir sind keine solche Differenzen bekannt, wenigstens keine, denen man solche Bedeutung beilegen könnte. Von den Salzen sind wohl das Quecksilbersalz gemeint und das Platinsalz. Für ersteres fand ich früher den Schmelzpunkt 139—140°; das Salz aus reiner

[1]) Diese Berichte XX, 2728.

[2]) Journ. für prakt. Chem., Bd. 42, pag. 419.

Base vom Siedepunkt 142—143° zeigt den Schmelzpunkt 145—146°. Den gleichen Schmelzpunkt giebt nun neuerdings auch Ladenburg für das Quecksilbersalz der synthetischen Base, den Hesekiel[1]) früher bei 143° beobachtete. Hier herrscht also völlige Uebereinstimmung.

Was das Platinsalz betrifft, so machte zuerst Hesekiel[2]) eine Angabe über dessen Schmelzpunkt; danach sollte das Salz der synthetischen Base bei 214° schmelzen. An dem Salz meiner Base aus Strychnin beobachtete ich, dass es bei 195° unter lebhafter Gasentwicklung schmolz und mit jenem Hesekiel'schen Salz in seinen Krystallformen identisch war. Ladenburg liess dann die so vielfache Unrichtigkeiten enthaltende Arbeit Hesekiel's revidiren und giebt den Schmelzpunkt des Platinsalzes zu 191° an[3]), eine Angabe, welche keinen Anspruch hat auf Correctheit, denn sie wird offenbar gemacht auf Grund einer Arbeit Bachér's[4]), der das Platinsalz aus dem Vorlauf der synthetischen Base darstellte, fractionirt krystallisirte und bei den einzelnen Fractionen, ohne dass dieselben weiter umkrystallisirt waren, Schmelzpunkte erhielt wie 187—188°, 189—190°, 190—191°. Inzwischen fanden Ladenburg und J. Sieber[5]) bei einem synthetischen β-Picolin aus Trimethylendiamin den Schmelzpunkt des Platinsalzes bei 197—198° resp. 194—195°, also ziemlich in Uebereinstimmung mit meiner Angabe, und F. B. Ahrens[6]) beobachtete 196—197° als den Schmelzpunkt des Platinsalzes eines Methylpyridins aus Veratrin, das er für β-Picolin hält.

Ich habe auch dieses Platinsalz aus meiner dem Strychnin entstammenden, nunmehr reinen Base vom Siedepunkt 142—143° nochmals dargestellt und einmal aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Dabei zeigte sich, dass jene kleinen, rothen Prismen mehr charakteristisch sind für ein aus nicht ganz reinem Material dargestelltes Salz. Der reine Körper zeigt zwar die gleichen Formen, doch bilden sich Krystalle von beträchtlicher Grösse und von hellerer Farbe. Auch jene von Baeyer[7]) erwähnten Krystalle mit rhombischem Habitus lassen sich dabei beobachten, enthalten aber gleichfalls Krystallwasser. Ob dieselben wirklich krystallographisch verschieden sind von den andern, wird ihre Untersuchung ergeben. Den Schmelzpunkt dieses Salzes aus reinem Material fand ich bei 201—202°, also um einige Grad höher wie früher; es schmilzt bei dieser Temperatur unter lebhafter Gasentwicklung.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3092. [2]) Diese Berichte XVIII, 3093.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 247, 9. [4]) Diese Berichte XXI, 293.
[5]) Ladenburg und Sieber, diese Berichte XXIII, 2727.
[6]) Diese Berichte XXIII, 2706.
[7]) Ann. Chem. Pharm. 155 (1870), 285.

Beim Kochen dieses Platinsalzes in wässriger Lösung zeigt es die Anderson'sche Reaction und geht unter Abgabe von Salzsäure über in das Platinosalz, $(C_6H_7N)_2PtCl_4$. Es setzt sich dieses aus der kochenden Lösung allmählich ab als gelber, in Wasser kaum löslicher Niederschlag. Man filtrirt die heisse Lösung und erhält so das Salz als einen aus mikroskopischen Blättchen oder Nädelchen bestehenden Körper von schwefelgelber Farbe mit einem Stich in's Grünliche. Es ist wasserfrei und schmilzt unter lebhafter Zersetzung und Verkohlung bei 257—257.5°.

0.1333 g, bei 105° getrocknet, hinterliessen 0.0494 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_7N)_2PtCl_4$
Pt	37.05	37.22 pCt.

Die gleichen Beobachtungen machte nun auch Ladenburg an dem Salz der Base aus Strychnin, seine Befunde stimmen völlig überein mit meinen Resultaten. Anders soll es sich aber mit dem gleichen Salz der synthetischen Base verhalten. Es soll den Schmelzpunkt 240—241° zeigen und auch in seinem Aeussern Unterschiede aufweisen, von denen sich aber nicht behaupten lasse, dass sie constant auftreten! Dieses schon, sowie die von Ladenburg erwähnte rothgelbe Farbe liessen vermuthen, dass eben die Anderson'sche Reaction noch nicht vollendet, dass der Salzsäureverlust des normalen Salzes noch kein vollständiger war. Bei Wiederholung des Versuches mit synthetischem Material konnte ich diese Vermuthung vollkommen bestätigen. Auch das Platinosalz der synthetischen Base zeigt genau den gleichen Schmelzpunkt 257°, sowie das schwefelgelbe Aussehen mit Stich in's Grünliche, wie ich das oben für das Salz des Picolins aus Strychnin in Uebereinstimmung mit Ladenburg angeführt habe. Zum Ueberfluss beweist die Identität der beiden Körper auch die Thatsache, dass die aus ihrem Platinosalz vom Schmelzpunkt 257°, mittelst Schwefelwasserstoff regenerirte Base aus Strychnin ein Quecksilbersalz liefert, das bei 145—146° schmilzt. Offenbar hat also Ladenburg das Salz seiner synthetischen Base nicht hinreichende Zeit gekocht, auf welche Weise freilich Salzgemenge mit allen möglichen Schmelzpunkten erhalten werden. Wie schon v. Baeyer[1]) beobachtete, bildet sich bei diesem Kochen auch ein Salz $\left.\begin{matrix}C_6H_7N.HCl\\C_6H_7N\end{matrix}\right\}PtCl_4$, gewissermaassen eine Zwischenstufe zwischen dem normalen Salz und dem Platinosalz. Auch dieses Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, reichlich dagegen in heissem und krystallisirt aus seiner heissen Lösung beim Abkühlen in schönen, glänzenden, 4- oder 6-seitigen, wasserfreien Blättchen von goldgelber Farbe; wie ich bereits früher gezeigt, entsteht es auch beim Trocknen des normalen, wasserhaltigen Salzes bei 120°.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 155, 288.

Demnach sind die Salze der von Ladenburg als β- und β'-Picolin bezeichneten Basen vollkommen identisch. Das gleiche gilt auch von dem Verhalten der Basen selbst gegen Wasser. Die Thatsachen, welche Ladenburg besonders frappant erscheinen, kann ich nicht bestätigen. Die Löslichkeit der synthetischen Base in Wasser hat schon v. Baeyer[1]) betont und vor ihm Claus[2]). Dass aber auch die Base aus Strychnin, desgleichen die aus Brucin mit Wasser mischbar, in Wasser in jedem Verhältniss löslich ist, habe ich bereits an anderer Stelle als charakteristische Eigenschaft des β-Picolins angeführt[3]). Bei Zusatz der ersten Tropfen Wasser zur Base tritt schwache Erwärmung ein, genau wie beim Pyridin und wie ich dies auch beim α-Picolin beobachtet habe. Zunächst bildet sich also wohl ein Hydrat. Nie aber tritt eine Trübung oder gar Abscheidung der Base ein, wie dies Ladenburg als Vorlesungsversuch gezeigt hat. Die Base löst sich in jedem Verhältniss in der Kälte, wie in der Siedehitze in Wasser, zeigt also auch hierin keinerlei Unterschied von der synthetischen Base.

Zur Uebersichtlichkeit mögen die beobachteten Thatsachen, welche die Identität der beiden Methylpyridine völlig ausser Frage stellen, in folgender tabellarischen Zusammenstellung wiederholt werden. Soweit die Angaben nicht von mir selbst herrühren, ist der Autor beigefügt.

	Synthetisches β-Picolin	β-Picolin aus Strychnin, resp. Brucin
Siedepunkt	141.5—142° (Ladenburg)	142—143°
Specifisches Gewicht	0.9771 g (Zanoni)	0.9756 g
Löslichkeit in Wasser . . .	löslich in jedem Verhältniss (Ladenburg)	löslich in jedem Verhältniss, auch in der Siedehitze
Schmelzpunkt des Quecksilbersalzes	145—146° (Ladenburg)	145—146°
Schmelzpunkt des normalen Platinsalzes	191° (Ladenburg) 197–198, resp. 194–195° (Ladenburg und Sieber)	201—202°
	Krystallform identisch	
Schmelzpunkt des Platinosalzes	257°	257—257.5°

[1]) Ann. Chem. Pharm. 155, 284.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl.-Bd. II, 134.
[3]) Journ. für prakt. Chemie, Band 42, 410.

Zur Zeit giebt es also keine einzige Thatsache, welche zur Annahme eines zweiten, isomeren β-Picolins nöthigen könnte. Alle β-Methylpyridine jedwelcher Herkunft erscheinen als völlig identische Körper. Damit ist wohl auch zugleich die Vermuthung Ladenburg's erledigt bezüglich einer isomeren Nicotinsäure.

Aber es sollen auch zwei isomere α-Picoline existiren, wofür es nach Ladenburg nicht an bestätigenden Thatsachen fehlen soll. Auch diese Base habe ich bereits vor längerer Zeit eingehend untersucht, veranlasst namentlich durch die irrthümliche Angabe über den Schmelzpunkt ihres Platinsalzes, wie solche von O. Lange[1]) und von Ladenburg[2]) selbst gemacht, von Dürkopf und Schlaugk[3]) merkwürdigerweise bestätigt wurde. Ich fand den Schmelzpunkt des normalen α-Picolinplatinsalzes nicht bei 178°; das Salz schmilzt unter Zersetzung und Gasentwickelung bei 195°, zeigt also annähernd gleichen Schmelzpunkt wie das Salz des β-Picolins. Den Siedepunkt der Base selbst fand ich bei 128° (uncorr.). 300 g einer durch fractionirte Destillation und mit Hülfe des Quecksilbersalzes aus Theerölpicolin isolirten Base destillirten vollständig bei dieser Temperatur. Die ersten Antheile gingen bei 127.5°, die letzten Tropfen bei 128.5° über.

Bezüglich des Platinsalzes, welches von Ladenburg zu seinen Betrachtungen herangezogen wird, sind nun ausser dem eben berichtigten Schmelzpunkt noch eine ganze Reihe unrichtiger Thatsachen in der Literatur verbreitet, wie ich an anderer Stelle bereits ausführlich mitgetheilt habe[4]). So beruhen die Angaben Weidel's[5]) über den Krystallwassergehalt, die Krystallform und die Löslichkeit dieses Platinsalzes in Wasser auf Irrthum. Das Salz der reinen Base krystallisirt stets wasserfrei und nach den Messungen von Haushofer in ganz anderen Formen als in jenen, die Ditscheiner an Weidel's Präparat gefunden hat. Auch ist es in Wasser nicht schwerer, sondern leichter löslich als β-Picolinplatinchlorid.

Mit Aufklärung dieser Irrthümer soll natürlich nicht bewiesen sein, dass ein zweites α-Picolin nicht existirt; eine Thatsache aber, welche zu dieser Annahme berechtigen könnte, liegt meines Erachtens nirgend vor. Ebensowenig giebt es einen ausreichenden Grund zur Annahme zweier Picolinsäuren.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3438.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 247, 7.
[3]) Diese Berichte XXI, 298.
[4]) Journal für prakt. Chemie, Band 42, 420.
[5]) Diese Berichte XII, 1989.

Damit erledigen sich wohl die Prognosen Ladenburg's über die Isomerieverhältnisse in der Pyridinreihe; alle diese Körper von neuem und ab ovo zu untersuchen, wird nicht nöthig sein. Hat dies erst Ladenburg mit den Destillationsproducten seiner 2.5 kg Strychnin ausgeführt, so wird er wohl meine heutigen Angaben bestätigt finden. Sollte aber auch wirklich einmal ein viertes oder gar fünftes isomeres Monoderivat einer Pyridinbase aufgefunden werden, was gerade nicht sehr viel Wahrscheinlichkeit hat, so dürfte das übrigens noch nicht anzusehen sein als ein endgiltiger Beweis für die Prismenformel des Benzols.

Schliesslich sehe ich mich noch genöthigt zu bemerken, dass meine Arbeiten in keiner anderen Beziehung zu Ladenburg stehen, als dass sie in dessen früherem Institut ausgeführt wurden.

Kiel, September 1890.

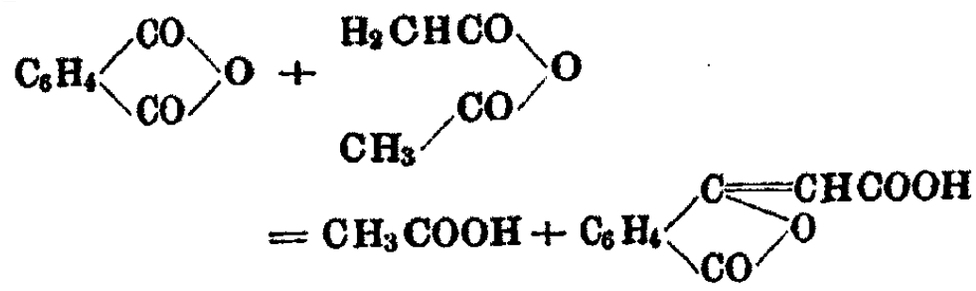
---

519. E. Heilmann: Ueber *m*-Xylalphtalid und seine Derivate.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCC.]

Ueber die Condensationsproducte, welche bei der Einwirkung von Fettsäuren und phenylirten Fettsäuren auf Phtalsäureanhydrid erhalten werden, sind eine Reihe von Untersuchungen von S. Gabriel und A. Michael in den Berichten veröffentlicht worden [1]).

Essigsäure und Propionsäure ergaben mit Phtalsäureanhydrid unter Austritt von Wasser ungesättigte Lactonsäuren, deren Bildung sich analog der Perkin'schen Synthese vollzieht.



Phtalidessigsäure [2]).

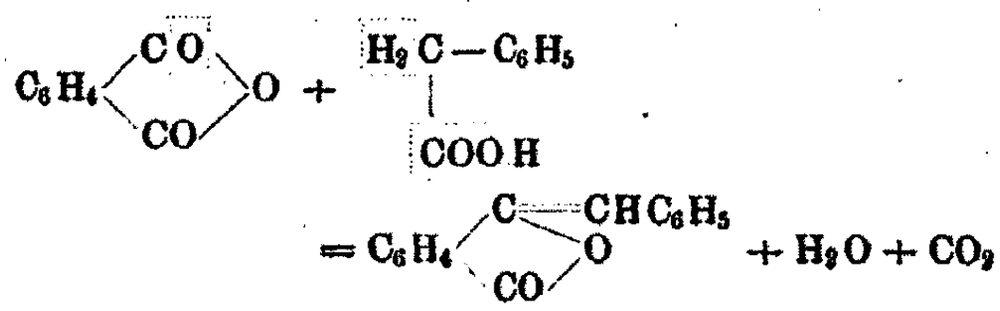
Phenylessigsäure, Bernsteinsäure, Isobuttersäure, Phenoxacetsäure und Kresoxacetsäure lieferten mit Phtalsäureanhydrid ungesättigte

---

[1]) Eine Zusammenstellung dieser Arbeiten findet sich in meiner Inauguraldissertation: das Xylalphtalid und seine Derivate. Berlin 1889.

[2]) Diese Berichte X, 391 u. ff.

Lactone, indem bei diesen Verbindungen ausser Wasser ein Molekül Kohlensäure austrat:



Benzylidenphtalid [1]).

Die grosse Reactionsfähigkeit dieses Körpers liess es wünschenswerth erscheinen, die Homologen des Benzylidenphtalids kennen zu lernen.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. S. Gabriel habe ich die Einwirkung von *m*-Toluylessigsäure auf Phtalsäureanhydrid studirt, mit der Absicht, zu dem methylirten Benzylidenphtalid und seinen Abkömmlingen zu gelangen.

Die *m*-Toluylessigsäure wurde im Wesentlichen nach der von B. Radziszewski und P. Wispeck [2]) angegebenen Methode dargestellt.

Das fractionirte *m*-Toluylacetonitril verwandelt man aber nicht erst durch Wasserstoffsuperoxyd in das Amid, sondern direct in die Säure. Zu dem Ende wird das Nitril im eingeschlossenen Rohr mit der dreifachen Menge rauchender Salzsäure 4—5 Stunden auf 100° erhitzt. Die entstandenen Krystalle lösen sich leicht in Ammoniak; nur eine geringe Menge einer öligen Verunreinigung bleibt ungelöst und wird mit Aether ausgezogen. Durch Salzsäure wird in schneeweissen Krystallen Toluylessigsäure gefällt. Sie zeigt den Schmelzpunkt 54° und siedet bei 265° und 740 mm Druck unter theilweiser Zersetzung.

Einwirkung von *m*-Toluylessigsäure auf Phtalsäureanhydrid.

Erhitzt man gleiche Gewichtstheile Toluylessigsäure und Phtalsäureanhydrid in einem Kolben mit $^1/_{50}$ Theil getrocknetem Natriumacetat, so tritt bald nach dem Schmelzen des Gemisches eine Reaction ein, welche durch einen gleichmässig aus der Flüssigkeit aufperlenden Kohlensäurestrom sichtbar wird.

Das neben der Kohlensäure frei werdende Wasser lässt man durch ein auf der Temperatur 100° gehaltenes, aufrecht stehendes Luftkühlrohr, das am oberen Ende abwärts gebogen ist, entweichen. Wenn die hellgelbe, durchsichtige Schmelze eine halbe Stunde auf freiem Feuer

---

[1]) Diese Berichte XI, 1017.

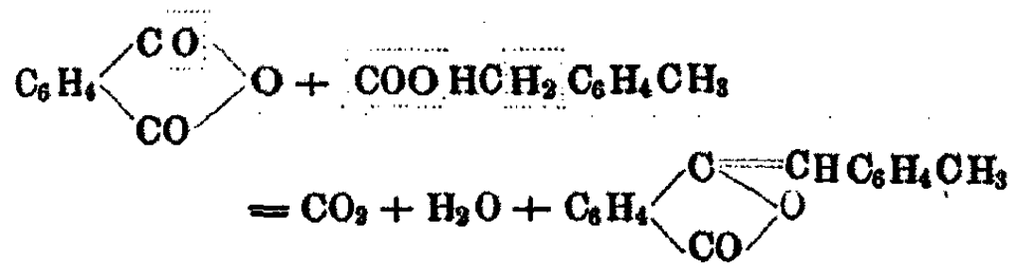
[2]) Diese Berichte XV, 1746; XVIII, 1282.

erhitzt ist, beginnt sie sich dunkler zu färben. Sobald starkes Aufschäumen eintritt, muss man die Hitze mässigen, um ein Verharzen des Kolbeninhalts zu vermeiden. Nach anderthalb Stunden wird das flüssige Product ausgegossen, nach dem Erkalten gepulvert und in viel kochendem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen der Lösung setzen sich schöne, gelblichweisse Nadeln ab vom Schmelzpunkt 152—153°.

Wie die Analyse erweist:

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_3$	Gefunden
C	81.35	80.81 pCt.
H	5.08	5.17 »

ist der neue Körper nach folgender Gleichung gebildet:



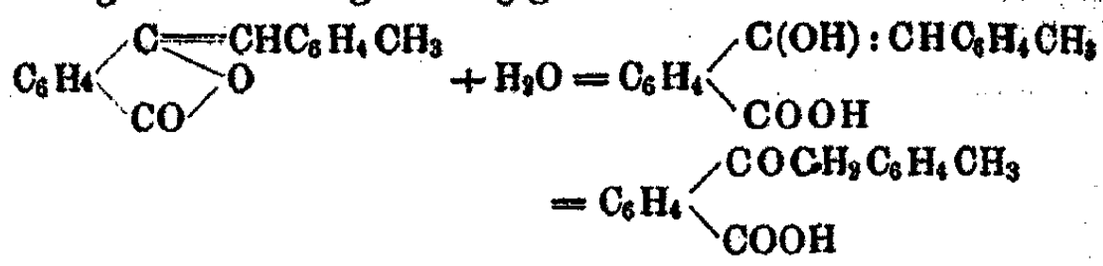
und demnach, wenn man die zweiwerthige Gruppe $= CHC_6H_4CH_3$ Xylal nennt, als *m*-Xylalphtalid zu bezeichnen. Aus dem Gemisch von 100 g Phtalsäureanhydrid und 100 g Toluylessigsäure resultiren ca. 100 g reines Xylalphtalid, d. h. 64 pCt. der theoretischen Ausbeute. Die üblichen Lösungsmittel: Aether, Benzol, Chloroform u. s. w. nehmen gleich wie Alkohol auch in der Hitze nur geringe Mengen des Körpers auf.

Einwirkung von Kalilauge auf *m*-Xylalphtalid.

Erwärmt man 2 g Xylalphtalid mit 10 ccm gewöhnlicher Kalilauge eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, so geht es ohne Rückstand mit gelbrother Farbe in Lösung. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure fällt ein gelbes Harz aus, welches, kurze Zeit der Winterkälte ausgesetzt, krystallinisch erstarrt. Die neue Säure ist im Gegensatz zum Xylalphtalid in den gewöhnlichen Krystallisationsmitteln ungemein leicht löslich. Zur Reinigung löst man sie in heissem Alkohol und tröpfelt zu der erkalteten Lösung so lange Wasser, als die entstandene Trübung beim Umschütteln noch eben wieder verschwindet. Nach 24stündigem Stehen haben sich glasglänzende, wohl ausgebildete Säulen abgesetzt, die bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden können. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 111 bis 112°.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_3$	Gefunden
C	75.58	75.04 pCt.
H	5.51	5.59 »

Der Eintritt eines Moleküls Wasser in die Lactonbindung wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:



Die Verbindung ist also die Orthocarbonsäure des *m*-Methyldesoxybenzoïns.

Um sie als einbasische Säure zu identificiren, wurde das Silbersalz analysirt:

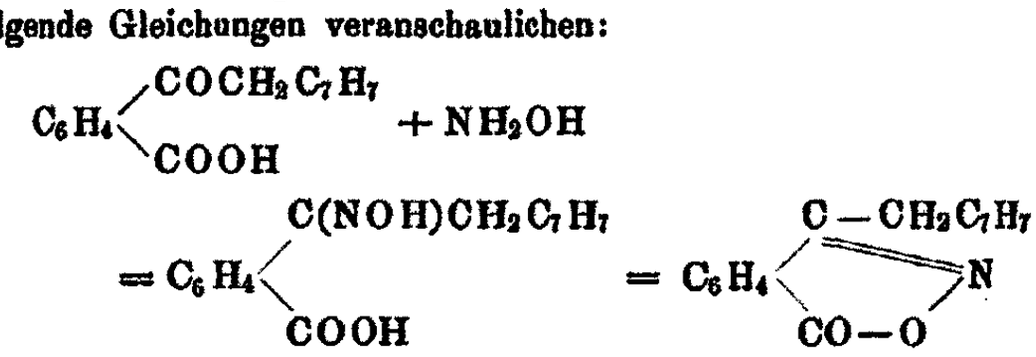
	Ber. für $C_{16}H_{13}O_3Ag$	Gefunden
Ag	29.92	29.49 pCt.

Dass die bei der Sprengung der Lactonbindung primär gebildete ungesättigte Oxysäure sich nach der Erlenmeyer'schen Regel [1]) in eine gesättigte Ketonsäure umgelagert hat, erhellt aus dem im Folgenden geschilderten Verhalten der Verbindung gegen Hydroxylamin.

Gleiche Gewichtstheile der Säure und Hydroxylaminchlorhydrats wurden in 20 Theilen Alkohol suspendirt, mit wenigen Tropfen Salzsäure versetzt und im zugeschmolzenen Rohre 5—6 Stunden bei einer Temperatur von 170° erhalten. Das überschüssige Hydroxylaminchlorhydrat zieht man mit Wasser aus dem nach dem Verdampfen des Alkohols hinterbleibenden Harz aus; letzteres wird aus heissem, stark verdünntem Alkohol krystallisirt, wobei weisse, glänzende, derbe Nadeln resultiren, welche bei 133—134° schmelzen. Die Analysen stimmen auf einen Körper von der Formel $C_{16}H_{13}NO_2$.

	Ber. für $C_{16}H_{13}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	76.49	—	76.12 pCt.
H	5.18	—	5.53 »
N	5.58	5.79	—

Die Umsetzung ist offenbar in zwei Phasen verlaufen, wie sie folgende Gleichungen veranschaulichen:



Das Endproduct ist also das Oximidolacton der *m*-Xylylphenylacetoxim-*o*-carbonsäure. Die Substanz ist in kaltem

[1]) Diese Berichte XIII, 309.

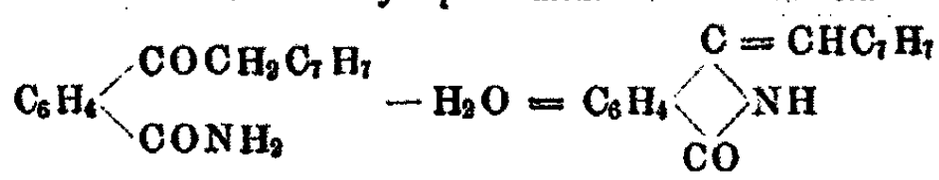
und heissem Alkali unlöslich; durch längeres Erhitzen geht sie in Lösung, aber nicht ohne Zersetzung.

Einwirkung von Ammoniak auf *m*-Xylaphtalid.

Ganz ähnlich wie die Wasseraddition durch Kalilauge verläuft die Einfügung von Ammoniak in die Lactonbindung.

5 g Xylalphtalid wurden mit 20 ccm alkoholischem Ammoniak während drei Stunden bei der Temperatur des siedenden Wassers im Rohr erhitzt. Der Röhreninhalt besteht aus einer roth gefärbten, klaren Lösung, die auf dem Wasserbade zur Trockniss gedampft, ein rothes Harz zurückläßt.

Dasselbe enthält das Amid der Methyldesoxybenzoïncarbonsäure, welches aber schwer zu isoliren ist wegen seiner Neigung, Wasser abzuspalten und sich in *m*-Xylalphtalimidin zu verwandeln



Um ein einheitliches, analysenfähiges Product zu gewinnen, empfiehlt es sich daher durch wasserentziehende Mittel die Umwandlung zu vervollständigen. Das zuerst erhaltene Harz wird zu dem Ende in Eisessig gelöst, aus welchem sich beim Erkalten gelblich gefärbte Nadeln ausscheiden. Beim Verdünnen der Essigsäurelösung vermehrt sich der Niederschlag noch beträchtlich. Aus Alkohol umkrystallisirt schmilzt die Verbindung bei 165°.

Die Analysen bestätigen die Bildung des *m*-Xylalphtalimidins.

	Ber. für $C_{16}H_{13}NO$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	81.70	81.95	—	pCt.
H	5.53	5.87	—	»
N	5.95	—	6.21	»

Da nach älteren Beobachtungen [1]) aus ungesättigten Phtalidderivaten durch Behandlung mit Salpetrig- resp. Untersalpetersäure sehr reactionsfähige Additions- resp. Substitutionsproducte hervorgehen, so wurden ähnliche Versuche mit den vorangehend beschriebenen Körpern angestellt.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *m*-Xylalphtalimidin.

Löst man 3 g Xylalphtalimidin in 30 ccm heissen Benzols, kühlt die Flüssigkeit schnell ab und leitet durch den fein vertheilten Krystallbrei salpetrige Säure, wie sie sich aus arseniger Säure und roher Salpetersäure (d = 1.33) entwickelt, so entsteht nach kurzer Zeit eine grün

[1]) S. Gabriel, diese Berichte XVIII, 1251, 2433, 3470; XIX, 836, 1145.

gefärbte, klare Lösung. Nach dem Verdunsten derselben hinterbleibt ein gelbes von Krystallen durchsetztes Harz. Aus heissem Alkohol erhält man den Körper analysenrein in gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 157—159°.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	68.57	67.97	—	pCt.
H	4.28	4.57	—	»
N	10.00	—	10.10	»

Der Körper ist mithin als

Nitroxylalphtalimidin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=}C(NO_2)C_7H_7\\ NH\\ CO\end{matrix}\right.$,

zu bezeichnen, und zwar wahrscheinlich aus einem zunächst entstandenen N_2O_4-Additionsproduct,

$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(NO_2).CH(NO_2)C_7H_7\\ NH\\ CO\end{matrix}\right.$,

durch Austritt von HNO_2 hervorgegangen[1]).

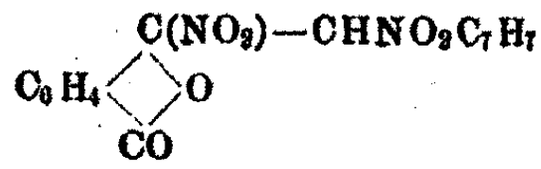
Einwirkung von salpetriger Säure auf Xylalphtalid.

Während bei der vorhergehenden Reaction eine Isolirung des zuerst entstandenen Additionsproductes durch die Zersetzlichkeit desselben ausgeschlossen war, gelingt es unter bestimmten Bedingungen, das Dinitrür des Xylalphtalids selbst zu fassen. Wird durch den in Benzol suspendirten Krystallbrei von Xylalphtalid bis zur Sättigung salpetrige Säure unter Kühlung eingeleitet, so erhält man wie vorhin eine grüne Flüssigkeit, welche bei einer Temperatur von 30—40° abgedunstet wird. Das rückständige gelbe Oel wird in ganz gelind erwärmten Eisessig gelöst und die Lösung bis zur beginnenden Trübung tropfenweise mit Wasser versetzt. Nach eintägigem Stehen derselben findet man eine weisse Krystallmasse; schöne, glasglänzende, rhomboëdrische Tafeln scheiden sich aus, wenn man die wasserfreie Essigsäurelösung längere Zeit in einem offenen Gefäss sich selbst überlässt. Der Körper wird bei 110° gelb, sintert gegen 125° und schmilzt bei 133° unter Entwicklung rother Gase.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_6$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	58.53	58.04	—	—	pCt.
H	3.66	3.97	—	—	»
N	8.54	—	9.16	7.95	»

[1]) Eine derartige indirecte Nitrirung nimmt Wallach auch ganz allgemein bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf ungesättigte Verbindungen der Fettreihe an. Ann. Chem. Pharm. 241, 311 Anm.

Die Constitutionsformel des Xylalphtaliddinitrürs ist demnach folgende:

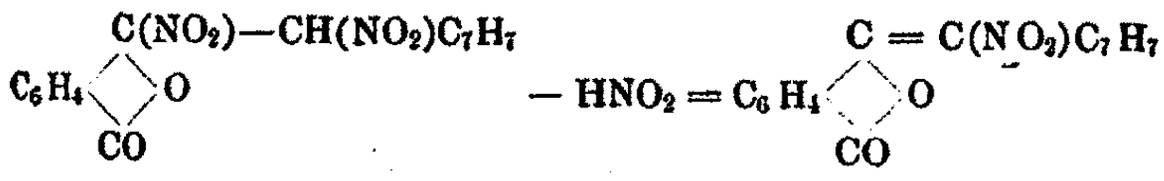


Abspaltung von HNO_2 aus dem Xylalphtaliddinitrür.

Bei der Darstellung der eben beschriebenen Verbindung ist jede Erhitzung vermieden worden, weil anderenfalls der Körper zerfallen würde. Eine Zersetzung der Substanz lässt sich nun nach bestimmter Richtung herbeiführen, wenn man 10 g Substanz mit 20 ccm Alkohol auf dem Wasserbad löst und die Lösung mit 10 ccm kochendem Wasser versetzt. Eine stürmische Gasentwicklung zeigt den Eintritt der Reaction an; das Gas besteht aus Aethylnitrit. Nach einer halben Stunde hat sich am Boden des Kolbens eine harzig-krystallinische gelbe Masse abgesetzt, welche man in kochendem 96 procentigen Alkohol löst. Beim Erkalten krystallisiren gelbe, glänzende Nadeln, heraus, welche bei 144° unter Zersetzung schmelzen. Die Analysen weisen auf einen Körper von der Formel $C_{16}H_{11}NO_4$ hin.

Ber. für $C_{16}H_{11}NO_4$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	68.33	68.43	—	pCt.
H	3.92	4.31	—	»
N	4.98	—	4.98	»

Die Reactionsgleichung führt zu folgender Constitutionsformel:

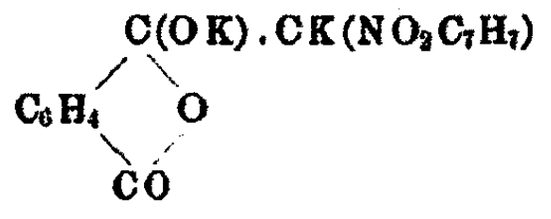


Das Nitroxylalphtalid ist in den üblichen Mitteln schwer löslich.

Zur Darstellung in grösserem Maassstabe ist nun die oben angegebene Methode unvortheilhaft; es wurden aus dem Xylalphtalid stets nur 30 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen. Bessere Resultate lieferte folgendes Verfahren. Xylalphtalid wurde in wasserfreiem Benzol aufgeschwemmt und unter Kühlung mit der theoretisch nothwendigen Menge Untersalpetersäure versetzt, welche aus trocknem Bleinitrat bereitet war; beim Umschütteln ging alles in Lösung, welche jetzt das Dinitrür enthielt. Die Weiterverarbeitung und Salpetrigsäureabspaltung wurde in der oben angegebenen Art ausgeführt. Im günstigten Fall ergaben sich 47 pCt. an Nitroxylalphtalid.

Darstellung des *m*-Toluylnitromethans und Reduction desselben.

Behandelt man 5 g Nitroxylalphtalid mit einer Lösung von 2.5 g Kaliumhydroxyd in Wasser, so entsteht beim Erwärmen eine klare Lösung. Dieselbe sollte nach Massgabe der Beobachtung am Nitrobenzalphtalid ein Salz von der Formel:



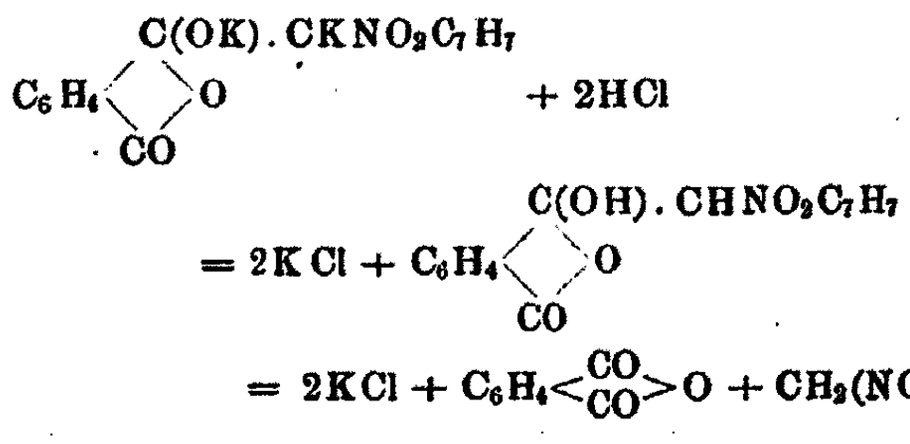
enthalten. Es wurde zwar nicht isolirt, doch geht seine Existenz aus der Natur der Spaltungsproducte hervor.

Versetzt man nämlich die Lösung mit einer der angewandten Kalilauge äquivalenten Menge Salzsäure, so erhält man als Niederschlag ein Gemisch von Krystallen und öligen Partikelchen. Die festen Bestandtheile erwiesen sich, nachdem sie durch Waschen mit Alkohol von den flüssigen befreit waren, als Phtalsäureanhydrid.

Zur Isolirung des Oels wird dasselbe mit Wasserdampf abgeblasen, und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, nach dessen Verdampfung ein etwas gelblich gefärbtes Oel von eigenthümlichem stechenden Geruch zurückbleibt. Dasselbe konnte nicht weiter gereinigt werden, da die geringe Menge einerseits, die Zersetzlichkeit andererseits eine fractionirte Destillation unmöglich machten. Zur Analyse wurde das Oel eine halbe Stunde auf 100° erhitzt, darauf mit einem Stückchen geschmolzenen Chlorcalciums versetzt und nach 24stündigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure analysirt.

	Ber. für $C_8H_9NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	63.57	62.75	—	pCt.
H	5.96	6.00	—	»
N	9.27	—	9.28	«

Die Zersetzung des Salzes durch Salzsäure wird durch folgende Formel erläutert:



Das so gewonnene *m*-Toluylnitromethan oder *m*-Nitromethyltoluol $C_8H_9NO_2$ musste bei der Reduction in *m*-Xylylamin:

$$CH_3 . C_6H_4 . CH_2NH_2$$

übergehen. Durch Behandeln desselben mit Zinn und Salzsäure wird diese Umwandlung in der That sehr leicht vollzogen. Das betreffende Amin ist erst kürzlich von R. Brömme[1]) in reinem Zustand aus Metaxylylbromid mittelst der Gabriel'schen Phtalimidkaliumreaction dargestellt worden. Identificirt wurde das von mir erhaltene Reductionsproduct als *m*-Xylylamin durch seinen an den der Heringslake erinnernden Geruch, durch den Schmelzpunkt des in goldgelben Blättchen krystallisirenden Platindoppelsalzes 214° und endlich durch eine Platinbestimmung des letzteren Salzes:

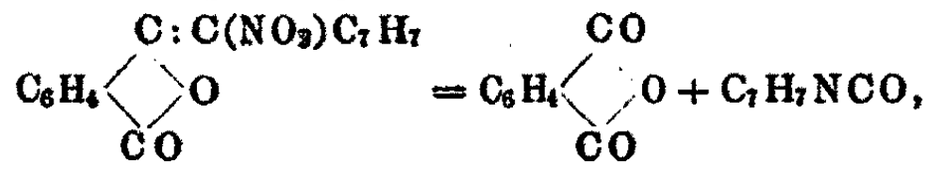
	Ber. für $(C_8H_9NH_2)_2PtH_2Cl_6$	Gefunden
Pt	29.85	30.12 pCt.

Nachzutragen ist noch, dass das Toluylnitromethan analog dem Phenylnitromethan die Liebermann'sche Reaction auf Nitrosokörper zeigt. Versetzt man dasselbe mit Phenol und Schwefelsäure, so tritt eine kupferrothe Färbung ein, welche beim Uebersättigen mit Alkali in ein intensives Königsblau übergeht.

Verhalten des Nitroxylalphtalids in der Hitze; Darstellung des *m*-Toluylisocyanats, C_7H_7NCO.

In einem Fractionskolben mit aufsteigendem Kühlrohr, der in ein Schwefelsäurebad taucht, werden 5 g Nitroxylalphtalid erhitzt. Bei 190° tritt eine Reaction unter momentaner, heftiger Gasentwicklung ein. Nachdem dieselbe zum Stillstand gekommen ist, destillirt man die dunkel gefärbte Flüssigkeit und fängt die Fraction von 190—200° gesondert auf. Der Quecksilberfaden steigt darnach ziemlich schnell und wird bei 274—276° dem Siedepunkt des Phtalsäureanhydrids stationär; als solches wurde das Destillationsproduct auch durch die Fluoresceïnreaction erkannt.

Der zuerst übergegangene Antheil ist ein farbloses Oel, welchem ein unangenehm stechender, zu Thränen reizender Geruch eigen ist. Nach dem Vorgang in der nächst niederen, homologen Reihe war folgende Reactionsgleichung wahrscheinlich:



$$C_6H_4\langle{}^{C:C(NO_2)C_7H_7}_{CO}\rangle O = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + C_7H_7NCO,$$

sollte also das Oel aus *m*-Toluylisocyanat bestehen. Dass letzteres in der That vorliegt, wurde durch die Analyse eines festen, durch Krystallisation leicht zu reinigenden Derivates dargethan.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2071.

Behandelt man nämlich das Oel mit gewöhnlichem Ammoniak, so bilden sich unter ziemlich starker Erwärmung Krystalle, die aus heissem Wasser in glänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 142° anschiessen. Der Körper erwies sich als identisch mit dem von Cosack[1]) erhaltenen *m*-Tolylharnstoff. Seine Bildung findet in der üblichen Weise statt:

$$CO:NC_7H_7 + NH_3 = CO\begin{cases} NHC_7H_7 \\ NH_2 \end{cases}$$

Ber. für $C_8H_{10}N_2O$		Gefunden
N	18.66	18.70 pCt.

Synthese des *m*-Tolylisochinolins.

I. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf Nitroxylalphtalid.

Die mit dem halben Gewicht rothen Phosphors fein verriebene Nitroverbindung wird in schwach siedende Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) in kleinen Portionen eingetragen. Auf 15 g dieser Mischung nimmt man 40 ccm der Säure.

Bei jedesmaligem Zusatz findet heftiges Aufwallen statt; die gelbe, feste Masse verwandelt sich in ein dickes, braunes Oel, welches auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. Zum Schluss erhitzt man das Gemenge noch eine Stunde am Luftkühlrohr. Das nach dem Erkalten zurückbleibende starre Harz wird von dem eingeschlossenen Jod durch Erhitzen mit einer sehr verdünnten Natriumbisulfitlösung möglichst befreit.

Hierauf behandelt man das Product mit heissem Alkohol und leitet in die vom überschüssigen Phosphor abfiltrirte, vom Jod noch roth gefärbte Flüssigkeit bis zur Entfärbung schweflige Säure ein. Beim längeren Stehen der Lösung scheiden sich weisse, dünne Säulen aus, welche bei 92—93° schmelzen. Der Körper hat die Formel $C_{16}H_{12}O_2$, wie folgende Zahlen beweisen:

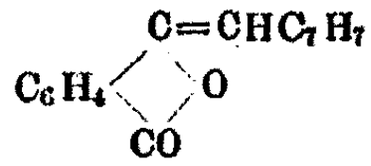
Ber. für $C_{16}H_{12}O_2$		Gefunden
C	81.35	81.05 pCt.
H	5.08	5.31 »

Die neue Verbindung ist also isomer mit dem Xylalphtalid; sie wird deshalb Isoxylalphtalid genannt. Im Hinblick auf die Beobachtungen bei der entsprechenden Benzalverbindung konnte ihr die Constitution

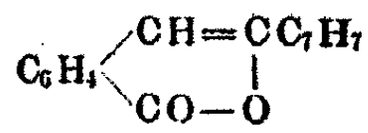
$$C_6H_4\begin{cases} CH=C.C_7H_7 \\ \quad\quad\;\; | \\ CO-O \end{cases}$$

[1]) Diese Berichte XII, 1450.

zugeschrieben werden, welche dann auch durch die nachstehend geschilderten Umsetzungen bestätigt wird.



Schmp. 152—153°
Xylalphtalid.



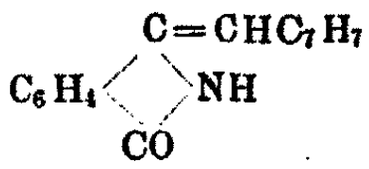
Schmp. 92—93°
Isoxylalphtalid.

II. Einwirkung von Ammoniak auf Isoxylalphtalid.

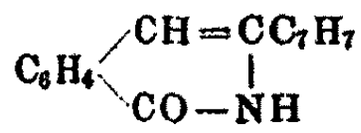
Isoxylalphtalid wird mit der fünffachen Menge alkoholischen Ammoniaks 5 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct stellt einen Krystallbrei von glänzenden Nadeln dar, welche in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. äusserst schwer löslich sind. Der bei 196° schmelzende Körper hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}NO$.

Ber. für $C_{16}H_{13}NO$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	81.70	81.22	—	pCt.
H	5.53	6.03	—	«
N	5.95	—	6.23	«

Der neue mit Xylalphtalimidin isomere Körper wird Isoxylalphtalimidin genannt:



Schmp. 165°
Xylalphtalimidin.



Schmp. 196°
Isoxylalphtalimidin.

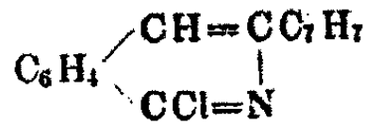
III. Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Isoxylalphtalimidin.

Erwärmt man Isoxylalphtalimidin mit der doppelten Menge Phosphoroxychlorid eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, so entsteht ein Chlorkörper, welcher in dem überschüssigen Phosphoroxychlorid gelöst bleibt. Letzteres zerstört man durch langsamen Zusatz von Alkohol unter Kühlung und fügt zu der nunmehr entstandenen alkoholischen Lösung Wasser. Die Emulsion verdichtet sich beim Stehen zu glänzenden, weissen Nadeln. Man fährt jetzt mit dem Zusatz von Wasser so lange fort, als die öligen Trübungen beim Umschütteln noch erstarren. Den Analysen zufolge liegt eine Verbindung der Formel $C_{16}H_{12}NCl$ vor.

Ber. für $C_{16}H_{12}NCl$		Gefunden I.	Gefunden II.	
N	5.52	5.52	—	pCt.
Cl	14.00	—	14.34	»

Die Substanz schmilzt bei 43—44° und stellt

(3)-*m*-Tolyl-(1)-chlorisochinolin:

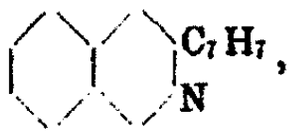


dar.

IV. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf Tolylchlorisochinolin.

Durch dreistündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im eingeschlossenen Rohr bei 170° wird der Chlorkörper in das jodwasserstoffsaure Salz einer chlorfreien Base verwandelt, welches man durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol von Verunreinigungen befreit.

Beim Zersetzen des Salzes durch Kalilauge wird die freie Base als ein durchsichtiges, farbloses Oel erhalten. Dasselbe wird mit Aether ausgeschüttelt, und nach dem Verjagen desselben der Rückstand eine Stunde auf 100° erhitzt. Beim Erkalten im Exsiccator beginnt die Krystallbildung nach wenigen Minuten; der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 51—52°. Der neue Körper

(3) *m*-Tolylisochinolin,  ,

ist äufserst schwer verbrennlich; nur bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome wurden stimmende Zahlen gefunden:

	Ber. für $C_{16}H_{13}N$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	87.67	87.86	— pCt.
H	5.94	6.21	— »
N	6.39	—	6.65 »

Beim Verdunstenlassen ihrer methylalkoholischen Lösung erhält man die Base in langen, glänzenden Nadeln.

Das pikrinsaure und Platindoppelsalz sind mikrokrystallisirte ziemlich unansehnliche Salze. Das salzsaure Salz krystallisirt in feinen Säulen, das schwefelsaure in Doppelfächern.

520. G. Kraemer und A. Spilker: Ueber die Styrolverbindungen der Benzolkohlenwasserstoffe und ihr Uebergang in Anthracen bezw. methylirte Anthracene.

(Eingegangen am 30. October.)

I. Theil[1]).

Unterwirft man eine styrolhaltige Rohxylolfraction der leichten Steinkohlentheeröle der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, so findet eine starke Erwärmung statt. Es scheidet sich eine schwere Säureschicht ab und in dem aufschwimmenden Oele befindet sich ein eigenthümlicher, flüssiger Körper, von hohem Siedepunkt gelöst, der das gesammte Styrol, welches vorher im Rohxylol durch Brommitrirung nachgewiesen war, enthält. Es lag nahe, in ihm ein polymeres Styrol zu sehen. Dieses ist jedoch nicht der Fall, wie sich bei der weiteren Untersuchung leicht feststellen liess. Wird das aufschwimmende Oel von der Säureschicht getrennt, durch Schütteln mit Natronlauge neutralisirt und mit Wasserdampf abgeblasen, so geht ein Gemisch homologer Xylole über und als Rückstand verbleibt eine dickliche Flüssigkeit, die am besten im luftverdünnten Raum abdestillirt wird. Mit Weglassung kleiner Mengen Vorlauf und Nachlauf, erhält man als Destillat ein ziemlich constant bei 293—294° (uncorr.) siedendes farbloses Oel vom spec. Gewicht 0.987 bei 15°, welches bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Zahlen gab:

			Ber. für $C_{16}H_{18}$
Kohlenstoff . .	91.07	91.57	91.43 pCt.
Wasserstoff . .	9.09	8.73	8.57 »

Die Moleculargewichts-Bestimmung nach Raoult ergab in Eisessiglösung: 216 und 198 im Mittel 207.

Berechnet: 210.

Hiernach ist die neue Verbindung durch Anlagerung von 1 Mol. Styrol an 1 Mol. Xylol entstanden, und es kann wohl kaum bezweifelt werden, dass die vermittelnde Rolle dabei die Schwefelsäure gespielt hat, indem nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH=CH_2 + H_2SO_4 = C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . SO_4H,$$

[1]) Infolge einer gefälligen brieflichen Mittheilung des Dr. Königs, wonach derselbe über die von ihm aus Styrol und Phenol erhaltenen Condensationsproducte schon in dem gegenwärtigen Heft zu berichten wünscht, sahen wir uns veranlasst, den druckfertigen ersten Theil unserer Arbeit gleichfalls zum Abdruck zu bringen. Wir werden nunmehr den zweiten Theil, sowie eine Mittheilung über Inden im Steinkohlentheer, auf welche in der vorliegenden Abhandlung mehrfach Bezug genommen ist, in dem Heft No. 16 folgen lassen.

zunächst Styrolschwefelsäure entsteht, die sich mit Xylol in Xylolstyrol und Schwefelsäure umsetzt und zwar allem Anschein nach so, dass die letztere dabei mit einem zweiten Xylolmolekül in Xylolschwefelsäure übergeht. Die zweite Phase der Reaction würde also nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH_2 . CH_2SO_4H + 2C_6H_4(CH_3)_2$$
$$= C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_4(CH_3) + C_6H_3(CH_3)_2SO_3H + H_2O$$

sich vollziehen.

Wir ziehen in diesem Falle aus noch im Weiteren zu gebenden Gründen vor, das Wasserstoffatom, das zur Regenerirung des Schwefelsäuremoleküls dient, einer der Methylgruppen des Xylols zu entnehmen, obwohl nicht zweifelhaft ist, dass mit gleichem Recht auch eins der Wasserstoffatome des Benzolkerns dazu befähigt sein kann, die Reaction in diesem Sinne zu vollziehen.

Es muss diese Frage umsomehr noch offen bleiben, als die Thatsache zu berücksichtigen ist, dass die von Hrn. von Baeyer[1]) und seinen Schülern schon im Jahre 1874 erhaltenen Kondensationsproducte des Form- und Acetaldehyds mit Benzolkohlenwasserstoffen, das Diphenylmethan, Ditolylmethan und -äthan u. a. m. eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit den Styrolverbindungen zeigen und zum Theil sogar dieselben Spaltungsproducte geben.

Die bindende Wirkung des Styrols erstreckt sich nun keineswegs auf das Xylol allein, sie scheint vielmehr gegenüber den methylirten Benzolkohlenwasserstoffen eine ganz allgemeine zu sein. Wo immer Schwefelsäure, Methylbenzole und Styrol zusammentreffen, bilden sich moleculare Verbindungen von Styrol mit den Methylbenzolen. Es wird über die dabei im Einzeln beobachteten Vorgänge, bei welchen das aus Zimmtsäure erhaltene Styrol zu Versuchen diente, noch in dem zweiten Theil der Abhandlung zu berichten sein; hier sei nur erwähnt, dass mit Auffindung dieser eigenthümlichen Körper der Process der Schwefelsäurewäsche bei den Rohbenzolen nunmehr wohl als aufgeklärt gelten dürfte.

In den Rohcumolfractionen der leichten Steinkohlentheeröle führt die Schwefelsäure das Cumaron und Inden in die Paraverbindungen über, in der Rohxylolfraction dagegen tritt das Styrol zu der neuen Verbindung zusammen. Beide bleiben in dem Xylol bezw. Cumolgemisch gelöst, während die Schwefelsäure mit kleinen Mengen harzartiger Körper, deren Entstehung ihrer oxydirenden Wirkung zu danken ist, sowie mit einem gewissen Antheil an Sulfonsäuren, in Form der sogenannten Abfallsäure, sich als schwere Schicht unter der Kohlenwasserstofflösung ansammelt. Da die Sulfonsäuren in der Abfallsäure

[1]) Baeyer, diese Berichte VII, 1181.

ein nie fehlender Bestandtheil sind, so darf man auch annehmen, dass sie bei dem Process betheiligt sind, und die Verbindung im Sinne der oben gegebenen Gleichung zu Stande kommt. Uebrigens wird auch diese Frage noch einer weiteren Prüfung unterzogen werden und ebenso die, ob durchaus nur die Schwefelsäure dazu befähigt ist, oder auch andere Mineralsäuren wie die Salzsäure u. a. m. die Reaction vollziehen können.

Die Styrolverbindungen sind ein regelmässiges Abfallproduct der Rohbenzolwäschen, und es wird namentlich das Xylolstyrol in je nach dem Ausgangsmaterial wechselnder Reinheit in ansehnlichen Mengen gewonnen. Dieser Umstand legte es nahe, an die Verwerthung desselben zu denken, und so sind denn auch schon vor Jahren diesbezügliche Versuche von Dr. Klotz unternommen. Es ist festgestellt worden, dass bei dem Ueberhitzen solcher Benzolrückstände ein fester Kohlenwasserstoff erhalten wird, der die grösste Aehnlichkeit mit Methylanthracen zeigte, auch bei der Oxydation in Eisessig und Chromsäurelösung in eine in Kali lösliche Chinoncarbonsäure überging. Analysen wurden damals unterlassen, weil die Natur des Ausgangsmaterials noch zu wenig aufgeklärt war.

Wir griffen nunmehr auf diese Versuche zurück und leiteten die aus einer ziemlich constant siedenden Rohxylolfraction erhaltene Styrolverbindung durch das zur dunkelen Rothgluth erhitzte Doppelrohr, wie dies in unserer früheren Abhandlung schon beschrieben ist. Der Erfolg war ein durchschlagender. Neben einem Gasstrome, der mit schwachleuchtender Flamme brannte und der offenbar aus einem Gemisch von Wasserstoff und Methan bestand, erhielten wir einen festen Kohlenwasserstoff, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Pyridin sogleich reines Monomethylanthracen vorstellte. Es zeigte einen Schmelzpunkt von 200° uncorr. und gab bei seiner Verbrennung:

		Berechnet für $C_{14}H_9(CH_3)$
Kohlenstoff	93.40	93.75 pCt.
Wasserstoff	6.57	6.25 »

Es hatte also bei der Ueberhitzung des Xylolstyrols eine Abspaltung von je einem Molekul Wasserstoff und Methan stattgefunden gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_6H_4(CH_3)$$

$$= H_2 + CH_4 + C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C_6H_3(CH_3).$$

Gerade diese Thatsache, dass das Xylolstyrol Monomethylanthracen liefert und nicht Dimethylanthracen, bestimmte uns dazu, seine Bildung nach der oben gegebenen Gleichung zu veranschaulichen. Auch wurde diese Annahme noch gestützt durch die weitere, experimentell

belegte Thatsache, dass reines Benzol unter denselben Operationsbedingungen die Verbindung mit Styrol nicht eingeht. Mit welchen Einschränkungen dies als richtig gelten kann, wird noch zu ermitteln bleiben. Die Spaltung der Styrolverbindung ist, trotz des naturgemäss nie ohne Nebenreactionen verlaufenden Ueberhitzungsprocesses eine äusserst glatte. Als man in der auf der Fabrik befindlichen kleinen Oelgasanstalt 20 Kilo des Materials überhitzte, wurden 12.5 Kgr. warm gepresstes Methylanthracen gewonnen, das nach einmaligem Umkrystallisiren sogleich den richtigen Schmelzpunkt zeigte.

In gleicher Weise haben sich die bis jetzt untersuchten Verbindungen des Styrols mit Toluol, Metaxylol und Pseudocumol bei der Ueberhitzung gespalten. In allen Fällen wurden neben Methan und Wasserstoff Anthracene erhalten, aus dem Toluolstyrol das Anthracen, aus den übrigen beiden das Methyl bezw. Dimethylanthracen, deren Constitution durch die bekannte Stellung der Methylgruppen ohne Weiteres gegeben ist.

Wir zweifeln nicht, dass sämmtliche Methylanthracene, wie sie nach dieser Synthese mit den zahlreichen bekannten Methylverbindungen des Benzols denkbar sind, mit Leichtigkeit auf diese Weise erhalten werden können.

Auch mit den Kresolen und deren Homologen scheint das Styrol derartige Verbindungen einzugehen, doch ist noch festzustellen, ob bei ihrer Ueberhitzung eine ähnliche Condensation zu Anthracenabkömmlingen beobachtet werden kann.

Mit dieser Synthese scheint uns die langgesuchte Erklärung gegeben zu sein für das Auftreten der Parallelreihen von Kohlenwasserstoffen in dem Steinkohlentheer, wie sie in dem Anthracen und Phenanthren so charakteristisch veranschaulicht sind. Das letztere bildet sich, wie wir nachgewiesen haben, aus dem Cumaron und Naphtalin, das erstere aus dem Styrol und Toluol. Dass dergleichen Isomerien auch in anderen noch unbekannten Bestandtheilen des Steinkohlentheeres nachzuweisen sind, darf wohl mit Sicherheit angenommen werden. Für jetzt müssen wir uns daran genügen lassen, in der beschriebenen Synthese eine weitere sehr einleuchtende Erklärung zu sehen für die so erstaunliche Mannigfaltigkeit in den schon heute bekannten Bestandtheilen des Steinkohlentheeres.

Woher stammt nun das Styrol und mit ihm das Cumaron und Inden? Sollen wir sie als Abbauproducte gewisser Säuren (Zimmtsäure, Cumarilsäure) auffassen, wie sie in Form von Ammoniakverbindungen in dem Steinkohlentheer, oder gar als noch complicirtere Paarlinge in dem ersten Ausgangsmaterial der Steinkohle vorhanden gedacht werden können, oder sind sie durch Aufbau auf ähnlichem

Wege entstanden, wie das aus dem Styrol erhaltene Anthracen? Es könnte ja beispielsweise das Styrol aus dem Aethylen, dem ersten Styrol der Fettreihe, durch Condensation mit Toluol entstanden sein. Wir halten die erste Alternative für die wahrscheinlichere.

Allerdings ist der Versuch gemacht worden, alle derartigen Kohlenwasserstoffe sich aus den einfachsten Bruchstücken, dem Acetylen und Aethylen zusammensetzen zu lassen. Das Benzol wäre darnach ein Triacetylen, das Styrol ein Tetraacetylen. Eine Stütze dafür bietet die von Berthelot[1]) bewirkte Synthese dieser Körper. Bedenkt man aber, dass die pyrogenen Processe bei der Vergasung der Steinkohle in erster Linie den Abbau dieser auf alle Fälle sehr complicirten Verbindung bewirken, so liegt es näher, die Anwesenheit der Mehrzahl der Stoffe und zumal der niedriger siedenden Destillationsproducte durch eine ähnliche Spaltung zu erklären, wie heute die Entstehung der Petrolkohlenwasserstoffe erklärt wird, welche darnach in ihrem durch weitere geologische Prozesse noch unberührten Zustande der Spaltung von Fettsäuren ihr Dasein verdanken. Gewiss laufen daneben, durch die unvermeidliche Ueberhitzung der ersten Spaltungsproducte an den heissen Wänden der Retorten, sekundäre Prozesse, auf welchen die Bildung mancher, namentlich vieler hochsiedenden Bestandtheile des Steinkohlentheers beruhen mag, immer sind dies aber nur Kondensationen wasserstoffreicher Kohlenstoffverbindungen zu wasserstoffarmen, niemals wird umgekehrt Wasserstoff sich in das Molekul einschieben können.

Es ist schon öfter behauptet, allerdings auch eben so oft wiederlegt worden, dass man durch Vergasung von Steinkohlentheer namhafte Mengen Leuchtgas erzielen könne, und neuerdings gewinnt diese Behauptung wieder einmal scheinbar eine Stütze durch den sogenannten Dinsmoreprozess, wonach durch nachfolgende Ueberhitzung der Vergasungsprodukte in einer zu dem Zweck leer gelassenen Retorte mehr Gas und solches von erheblich höherer Leuchtkraft erzielt werden soll. Watson Smith[2]) giebt darüber an, dass nach Versuchen von Mr. Carr per Tonne Kohlen in diesem Falle 9800 Kubikfuss mit 20—21 Kerzenlichtstärke erhalten werden, während in gewöhnlicher Weise vergast dieselbe Kohle nur 9000 Kubikfuss Gas mit 15 Kerzenlichtstärke gab.

Wir müssen bezweifeln, dass hierbei der in dem Rohgas noch enthaltene Steinkohlentheer irgend etwas damit zu thun hat. Es mögen das Methan und die Olefine in dem Gase selbst durch Condensationen in Benzol und damit die geringere Leuchtkraft der ersteren in die höhere des

[1]) Berthelot, Ann. Chem. Pharm. 14, 181.
[2]) Watson Smith, Journal of Gas Lighting Vol LV S. 882.

Benzole verwandelt werden, die fast ausschliesslich kohlenstoffreichen Verbindungen des Steinkohlentheers, deren Zusammensetzung im Durchschnitte weit unter CH bleibt, können aber zu der höheren Leuchtkraft nichts wesentliches beitragen, da sie mit Ausnahme der Benzole wegen ihres hohen Schmelz- und Siedepunkts nicht in dem Gas verbleiben, sondern als schwerer Theer wieder abgesetzt werden. Danach würde die Zunahme der Leuchtkraft auf Kosten der leichten Kohlenwasserstoffe vor sich gehen. Dies erscheint aber als ein fragwürdiger Gewinn, wenn man bedenkt, dass die wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffe, von der Zusammensetzung CH_2 und darüber, die werthvolleren sind, da sie als Leuchtstoffe direct dienen können, was bei den wasserstoffärmeren Kohlenstoffverbindungen nicht zutrifft.

Erkner, im October 1890.

521. Mejer Wildermann: Vorläufige Mittheilung über die Geschwindigkeit der Halogenirung der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

(Eingegangen am 30. October.)

Wirkt man mit Brom (Chlor) im Sonnenlichte, sowie in der Wärme auf Amylbromid, Amylenbromid, flüssiges und krystallinisches Tribrompentan, Tetrabrompentan, Amylenchlorid, so ergiebt sich der erste Satz der Halogenirung: je mehr der positive Kohlenwasserstoff durch das weitere Eintreten von negativen Elementen neutralisirt wird, desto langsamer wird seine weitere Substitution durch Brom (Chlor); hierbei ergiebt sich, dass die Constitution und die physikalischen Eigenschaften der Körper von Einfluss sind.

Aus diesem Satze lässt sich a priori der zweite Satz der Halogenirung ableiten: je grösser der positive Theil im Halogenderivat ist, desto rascher wird seine Substitution durch Halogene von statten gehen. Und in der That ergab es sich bei der Einwirkung des Broms auf Aethylenbromid, Propylenbromid, Trimethylenbromid, Isobutylenbromid, Isamylenbromid, dass dieser Satz in der Wärme, sowie im Sonnenlichte seine volle Geltung findet.

Wie man sieht, sind beide Sätze logische Folgen von einander und drücken dasselbe Gesetz der Neutralisation in der Halogenirung aus. Die beiden oben angegebenen Sätze finden ihre Geltung bei den

gesättigten, sowie ungesättigten Verbindungen. Bei den ungesättigten Verbindungen ist meine Untersuchung noch nicht vollständig. Auch lässt sich eine Reihe anderer theoretischer Ergebnisse ableiten, sie fordern aber vorher eine experimentelle Bestätigung. Eine ausführliche Mittheilung hoffe ich in Bälde machen zu können.

Organisches Laboratorium von Prof. Hell zu Stuttgart.

---

522. E. Schulze: Berichtigung.

(Eingegangen am 30. October.)

In meiner Mittheilung »Zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen«[1]) ist gesagt, dass viele Zellwandungen neben einem in verdünnten Säuren unlöslichen und nach seinem Verhalten für Cellulose zu erklärenden Theil auch Kohlenhydrate enthalten, welche beim Erhitzen mit verdünnten Säuren rasch gelöst werden und dabei in Galactose, Mannose und Pentaglucosen übergehen, und dass es im Hinblick darauf wünschenswerth sei, zu prüfen, ob jener in verdünnten Säuren unlösliche Theil der Zellwände (die eigentliche Cellulose) nur Traubenzucker oder auch andere Glucosen liefert. Da diese Aeusserungen über die Zusammensetzung der Zellwände, obwohl sie sich zunächst nur auf bestimmte, von uns untersuchte Objecte beziehen[2]), doch so gedeutet werden könnten, als ob nach meiner Meinung die Cellulose der einzige in verdünnten Säuren unlösliche Bestandtheil der pflanzlichen Zellmembranen sei, so bitte ich statt »Theil der Zellwände« an jener Stelle »Bestandtheil der Zellwände« lesen zu wollen.

[1]) Diese Berichte, XXIII, 2579.

[2]) Wie aus dem Hinweis auf diese Untersuchungen in Anmerkung 2 auf S. 2579 hervorgeht.

Nächste Sitzung: Montag, 10. November 1890, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45|46.

Sitzung vom 10. November 1890.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Spanjaard, J.,
Dyken, B. van,
Stadt, H. J. van de,
Kooy, D. M.,
} Amsterdam;

Hodgkin, John, London;

Landenberger, Hermann, Philadelphia, Pa., U. S. A.;

Hughes, Frank, The Causeway, Bishops Stortford;

Wagner, Max,
Radenhausen, Rudolf,
Mischel, Ernst,
Rauterberg, Ferdinand,
Schöfer, Georg,
Howeg, Carl,
} Kiel;

Wischin, Dr. Rudolf, Nagy-Sztricze (Ungarn);

Otto, Dr. Alexander, Höchst a/M;

Heiser, Dr. Albert, Frankfurt a/M.;

Reichold, Dr. Albert,
Schulz, Dr. Heinrich,
} Waldhof bei Mannheim;

Tretzel, Fritz,
Stollberg, Karl,
} Erlangen;

Pekrun, Dr. H., Ludwigshafen a/Rh.;

Lindsey, J. B., Göttingen;

Chatelan, Alfred,
Stauss, Walther,
Arnold, Karl,
Gebhard, Alfred,
Pospischill, Theodor,
Devrient, Arthur,
Mann, Heinrich,
} Leipzig.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Michaëlis, Leopold, Apotheker, Wallnertheaterstr. 28,
Krümmel, Hans, Markthallenstrasse A. II,
} Berlin (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);

Lohmann, Julius, Kronenstr. 64 III, Berlin W. (durch S. Gabriel und O. Borgmann);

Sieber, Frau Dr. med., Stadtbach 36, Bern (durch M. Nencki und St. v. Kostanecki);

Konek, Fritz von, Barerstrasse 40/0,
Mai, Carl, Bahnhofplatz 5 III,
} München (durch Ed. Buchner und W. Koenigs);

Smith, Albert W.,
Kraft, Friedrich,
Häuptli, Arnold,
} chem. Lab. d. Polytechnikums Zürich (durch A. Hantzsch und Ferd. Tiemann);

Riegler, Charles,
Zetter, Albert,
Freyss, Georg,
} Chemie-Schule, Mülhausen

Moritz, René, Usine Poerrier, St. Denis bei Paris
Schulhoff, Dr., Adr.: Wissel & Cie., Neuville s. Saône (France)
} (durch E. Noelting und E. Trautmann);

Erlenbach, Dr. Arnold, Plobenhoferstrasse 2, Nürnberg (durch H. Stockmeier und G. Thurnauer);

Macadam, W. Ivison, Prof. of Chemistry, Surgeons Hall, Edinburgh (durch A. Pinner und B. Brauner);

Teitler, Dr. Sigmund, Assistent a. chem. techn. Institut, Brünn (durch L. Meyer und K. Seubert);

Kossak, M., Thurmstr. 28, Berlin NW., (durch M. Schöpff und A. Hafner);

Foerster, Dr. Hans, Adr.: Dahl & Co., Barmen (durch H. Müller und F. Bauer).

Der Vorsitzende: A. W. von Hofmann.

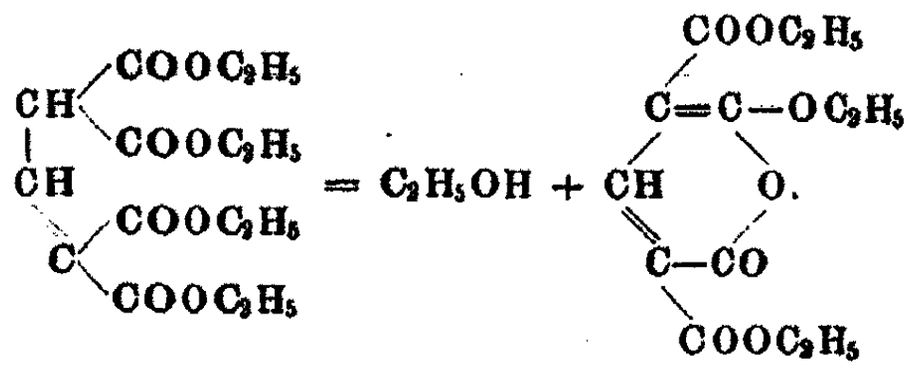
Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

523. M. Guthzeit und O. Dressel: Ueber alkylsubstituirte Dicarboxylglutaconsäureester und über eine neue Synthese von α-α-(R-R') Dialkylglutarsäuren.

(Eingegangen am 27. October.)

Wie vor einiger Zeit von uns mitgetheilt wurde[1]), geht der Dicarboxylglutaconsäureester beim Erhitzen im Vacuum, unter Alkoholaustritt, glatt in den (6)-Aethoxyl-α-pyron-(3.5)-dicarbonsäureester über:



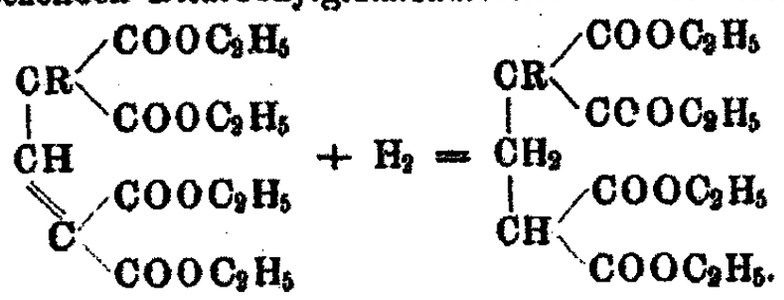
Wenn nun unsere für diesen Vorgang (loc. cit.) gegebene Erklärung richtig war und das labile Wasserstoffatom des Dicarboxylglutaconsäureesters die Ursache dieser Reaction ist, so war es anzunehmen, dass dieser Ester die Fähigkeit zur Condensationsbildung verlieren würde, sobald man jenes Wasserstoffatom durch ein Alkyl ersetzte.

Diese Ueberlegung gab uns die Veranlassung zu den in vorliegender Abhandlung beschriebenen Versuchen über die alkylirten Dicarboxylglutaconsäureester. Zugleich aber leitete uns dabei noch ein weiterer Gedanke.

Bekanntlich gelingt es leicht, wie jüngst von dem Einen von uns[2]) näher dargethan wurde, vom Dicarboxylglutarsäureester ausgehend dialkylsubstituirte Glutarsäuren zu gewinnen; jedoch ist es immer nur möglich gewesen, zwei gleiche Alkyle gleichzeitig einzuführen und eine Synthese von monosubstituirten und damit auch von disubstituirten Glutarsäuren mit zwei verschiedenen Alkylen war auf diesem Wege nicht geglückt. Bei dem Interesse jedoch, welches diese dialkylirten Glutarsäuren wegen der dabei auftretenden stereochemischen Verhältnisse, namentlich nach den anregenden Untersuchungen von C. A. Bischoff[3]) u. a. besitzen, hielten wir es nicht für unwichtig, einen Weg zur Darstellung dieser Säuren ausfindig zu machen. Wir ge-

[1]) Diese Berichte XXII, 1413.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 256, 171.
[3]) Diese Berichte XXIII, 628.

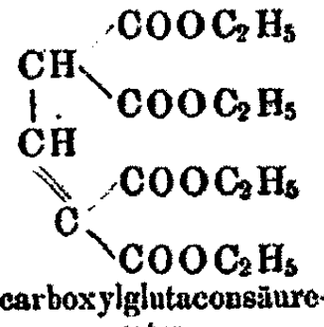
dachten zu diesem Zwecke die Alkyldicarboxylglutaconsäureester zu den entsprechenden Dicarboxylglutarsäureestern zu reduciren[1]):



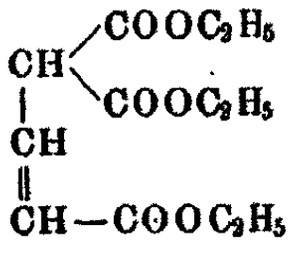
Von diesen Estern konnte man durch Verseifung zu den α-Alkylglutarsäuren gelangen, welche man bekanntlich auch aus β-Jodpropionsäureester und Alkylacetessig- oder Malonester nach Wislicenus und Limpach[2]) erhält. Bei der Behandlung mit Natriumäthylat und einem neuen Alkylhalogen, Verseifung des Productes und Kohlensäureabspaltung endlich, mussten diese Ester die gewünschten α-α-(R-R')-Dialkylglutarsäuren liefern.

Wir haben uns bei vorliegenden Versuchen auf den benzylirten und äthylirten Dicarboxylglutaconsäureester beschränkt und theilen die Resultate mit, wenn wir auch bezüglich unseres letzten Zieles, der Darstellung von α-α-Benzyläthylglutarsäure in ganz reiner Form, nicht von entscheidendem Erfolge begleitet waren. Zur Veröffentlichung dieser Versuche sind wir trotzdem bewogen worden, weil wir vorläufig dieselben nicht fortsetzen können und weil unterdessen Hr. N. Mintz aus Riga im hiesigen Laboratorium die Brauchbarkeit der angegebenen Methode durch die Darstellung des methylirten Aethyldicarboxylglutarsäureesters weiter geprüft hat. Ueber das Resultat der noch nicht abgeschlossenen Untersuchung wird seiner Zeit Mittheilung gemacht werden.

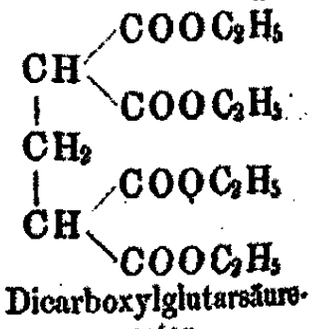
Die Alkyldicarboxylglutaconsäureester sind, wie aus dem experimentellen Theile ersichtlich, unzersetzt destillirbar; unsere Voraussetzung hat sich also als richtig erwiesen und es ist hierin eine neue Stütze zu sehen für die Erklärung, welche wir für den Bildungsvorgang des Pyronderivates aus Dicarboxylglutaconsäureester aufgestellt haben. Man darf hierbei freilich nicht verkennen, dass das verschiedene Verhalten der drei folgenden Ester in der Hitze höchst auffällig ist:



Dicarboxylglutaconsäureester



Isaconitsäureester[3])



Dicarboxylglutarsäureester

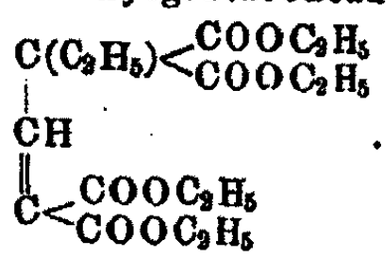
[1]) Ann. Chem. Pharm. 256, 173. [2]) Ann. Chem. Pharm. 192, 128.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 222, 255 und diese Berichte XXII, 1425.

Nur der erste Ester erleidet, wie wir wissen, beim Erhitzen die Condensation zu dem Pyronderivat; die beiden andern lassen keine Erklärung für ihr abweichendes Verhalten (sie destilliren ganz unzersetzt) aus der Formel zu. Es ist indessen wohl möglich, dass hier stereochemische Verhältnisse eine nicht unbedeutende Rolle spielen und dass man zu ähnlichen Vorstellungen wird greifen müssen, wie sie Bischoff[1]) in geistreicher Weise über die Anhydridbildung der substituirten Bernsteinsäuren entwickelt hat. Die Kenntnisse und Erfahrungen bezüglich solcher, unter Alkoholaustritt stattfindender Condensationsvorgänge, sind freilich noch zu gering und lückenhaft, um weitere theoretische Erörterungen daran zu knüpfen.

Wenn also auch durch die festgestellte Destillirbarkeit der Alkyldicarboxylglutaconsäureester noch kein völlig scharfer Beweis für die Richtigkeit unserer Auffassung des Condensationsvorganges erbracht ist, so darf dieser Umstand doch als eine willkommene Bestätigung derselben berücksichtigt werden. Den sichersten Beweis für die dem Condensationsproduct beigelegte Constitution hat uns das nähere Studium der Einwirkung von Ammoniak auf das Pyronderivat ergeben, Untersuchungen, über die wir demnächst an anderem Orte berichten werden.

Experimenteller Theil.

Aethyldicarboxylglutaconsäureester,



Zur Darstellung dieses Esters versuchten wir zuerst nach der von M. Conrad und dem einen von uns[2]) angegebenen Methode zu verfahren, indem wir Aethyljodid mit der Natriumverbindung des Dicarboxylglutaconsäureesters in alkoholischer Mischung auf höhere Temperatur erhitzten. Es stellte sich indessen heraus, dass man so zu einem unreinen Product gelangt, weil bei höherer Temperatur Alkohol zersetzend auf die Natriumverbindung einwirkt. Wir haben deshalb den Alkohol ganz ausgeschlossen und sind so zu befriedigenden Resultaten gelangt. Zweckmässig erhitzt man Portionen von 10 bis 12 g Natriumverbindung mit Jodäthyl in starkem Ueberschuss in zugeschmolzenen Röhren 3—4 Stunden auf 170—180°. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich gewöhnlich etwas Druck. Der Inhalt wurde

[1]) Diese Berichte XXII, 620.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 222, 258.

mit Aether herausgespült, vom Jodnatrium abfiltrirt und dann Aether und Jodäthyl abdestillirt. Das zurückbleibende Oel, nach dem Trocknen im Vacuum der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen, ging unter 11 mm Quecksilberdruck ohne jede Zersetzung zwischen 195—202° vollständig farblos über. Die Ausbeute betrug bei Anwendung obiger Mengenverhältnisse etwa 8—10 g. Die Analyse dieses Destillates bewies, dass der gesuchte Ester vorlag:

I. 0.1514 g Substanz gaben 0.3146 g Kohlensäure und 0.0990 g Wasser.
II. 0.1420 g Substanz gaben 0.2955 g Kohlensäure und 0.0950 g Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{17}H_{26}O_8$
C	56.66	56.75	56.98 pCt.
H	7.27	7.43	7.26 »

Der Aethyldicarboxylglutaconsäureester ist also, wie erwartet worden war, im Gegensatz zum Dicarboxylglutaconsäureester selbst, ein im Vacuum unzersetzt flüchtiges, farbloses Oel. Dasselbe zeigte keine Neigung zum Krystallisiren. In alkoholischer Lösung giebt der Ester mit Eisenchlorid keine Färbung.

Bei der Verseifung mit wässrig-alkoholischem Kali wurde nach dem Ansäuern (wobei heftiges Aufbrausen stattfand) und nach dem Ausschütteln mit Aether ein Syrup erhalten, der über Schwefelsäure allmählich in feinen Körnern erstarrte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und Aether, unter Beihülfe von Thierkohle, wurde eine weisse krystallinische Säure erhalten, deren Schmelzpunkt bei 118—120° lag. Die Elementaranalyse stimmte zur Formel der erwarteten Aethylglutaconsäure:

$$COOH.(C_2H_5)CH.CH:CH.COOH.$$

0.1094 g Substanz gaben 0.2120 g Kohlensäure und 0.0618 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{10}O_4$
C	52.85	53.16 pCt.
H	6.27	6.33 »

Die neutrale Ammoniaklösung der Säure lieferte mit Chlorbaryum und Chlorcalcium keine Fällung; mit Silbernitrat einen weissen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag, der in viel Wasser löslich ist. Mit Eisenchlorid entstand eine braune Fällung und mit Zinkacetat erst beim Erwärmen eine Ausscheidung.

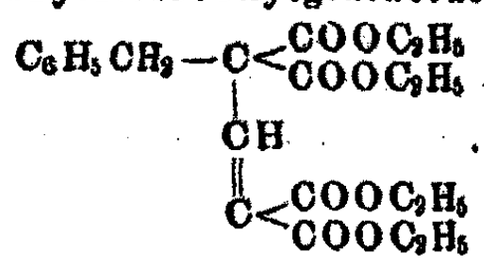
Das exsiccatortrockene Silbersalz zeigte bei der Analyse den zu der Formel: $C_7H_8O_4Ag_2$ stimmenden Gehalt an Silber.

0.1958 g gaben 0.1132 g Silber.

	Gefunden	Berechnet
Ag	57.81	58.06 pCt.

Welche der beiden stereochemisch isomeren Aethylglutaconsäuren oder ob ein Gemenge beider vorlag, haben wir nicht zu entscheiden versucht.

Benzyldicarboxylglutaconsäureester,



Der Vorschrift zur Darstellung dieses Esters [1]) und der Beschreibung seiner Eigenschaften haben wir Nichts hinzuzufügen.

Benzylchlorid wirkt auf die Natriumverbindung weit leichter ein, als Aethyljodid, sodass man den Alkohol bei der Reaction nicht auszuschliessen braucht.

Wir haben nun auch diesen Ester auf sein Verhalten in der Hitze geprüft, und es erwies sich derselbe gleichfalls destillirbar.

Der Benzyldicarboxylglutaconsäureester siedet im Vacuum (unter 11—12 mm Druck) ohne jede Zersetzung bei etwa 240° (uncorr.). Das Destillat erstarrte alsbald in der Vorlage schön krystallinisch. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurden die charakteristischen glasglänzenden Rechtecke vom Schmelzpunkt 78° erhalten.

Wir versuchten nun durch Reduction der alkylsubstituirten Dicarboxylglutaconsäureester vermittelst Zinkstaub und Eisessig zu den betreffenden Monalkyldicarboxylglutarsäureestern zu gelangen. Dabei zeigte es sich jedoch, dass dieselben der Reduction einen weit grösseren Widerstand entgegensetzen, als der Dicarboxylglutaconsäureester selbst, bei welchem fünfstündige Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig genügte, um ihn in den gesättigten Ester überzuführen [2]). Am schwierigsten reducirbar erwies sich der benzylirte Ester, denn als wir 18 g desselben in 600 g Eisessig mit 70 g Zinkstaub behandelten, erhielten wir nach 6 Stunden ein Oel, welches reichlich Krystalle ausschied, die sich durch den Schmelzpunkt als unveränderten Benzyldicarboxylglutaconsäureester charakterisiren liessen. Als wir die ganze Menge einer abermaligen Reduction während 7 Stunden unterwarfen, wurde zwar ein Oel erhalten, welches lange Zeit flüssig blieb, schliesslich aber doch auch Krystalle des unreducirten Esters auszuscheiden begann. Wir gaben deshalb die Versuche mit dem Benzyldicarboxylglutaconsäureester auf, um so mehr, als wir unterdessen mit dem äthylirten Ester einen besseren Erfolg erzielt hatten. Es sei übrigens erwähnt, dass wir uns durch einen Substitutionsversuch überzeugten, ob wenigstens zum grossen Theil Reduction stattgefunden. Zweifellos war dieses der Fall, denn bei Behandlung mit Natriumäthylat und Jodäthyl wurde ein Oel erhalten, das theilweise unter 12 mm Queck-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 222, 260.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 256, 172.

silberdruck zwischen 210—230° siedete und bei der Analyse Zahlen gab, die den aus der Formel des Benzyläthyldicarboxylglutarsäureesters nahe lagen.

Der Aethyldicarboxylglutaconsäureester scheint sich aber leichter reduciren zu lassen, als der benzylirte. Als wir in bekannter Weise 35 g desselben mit 900 g Eisessig und 80 g Zinkstaub während 8—10 Stunden behandelten, erhielten wir ein Oel, das im Vacuum (10—11 mm) bei 195—197° (uncorr.) glatt überging.

Die Analyse lieferte Zahlen, die genau den aus der Formel des Aethyldicarboxylglutarsäureesters berechneten entsprechen:

0.1503 g Substanz gaben 0.3119 g Kohlensäure und 0.1016 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{28}O_2$
C	56.59	56.67 pCt.
H	7.52	7.78 »

Bei den diesen Werthen naheliegenden Procentzahlen des unreducirten Esters ist diesem Resultat kein grosses Gewicht beizumessen, erst der Verlauf des Versuches, die Benzylgruppe nun einzuführen, konnte darüber sicheren Aufschluss geben, ob die Reduction vor sich gegangen wäre.

Benzyläthyldicarboxylglutarsäureester,

$$\begin{array}{l} C(CH_2C_6H_5)<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C(C_2H_5)<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} \end{array}$$

Wenn man den vorigen Ester zu der berechneten Menge (oder besser etwas überschüssiger) alkoholischer Natriumäthylatlösung fügt, dann Benzylchlorid zusetzt und erwärmt, so reagirt die Masse in kurzer Zeit neutral. Der nach dem Verdampfen des Alkohols unter Wasserzusatz abgeschiedene und mit Aether aufgenommene Ester wurde nach dem Trocknen im Vacuum abdestillirt. Es ging nach einem nicht unerheblichen Vorlaufe die Hauptmenge zwischen 210 bis 230° (bei 12 mm), als ein äusserst dickflüssiges Oel über, welches aber auf keine Weise zum Erstarren zu bringen war.

Die Analyse stimmte, so gut sich erwarten liefs, auf den gesuchten Ester:

I. 0.1626 g Substanz gaben 0.3870 Kohlensäure und 0.1086 Wasser.
II. 0.1360 g Substanz gaben 0.3236 Kohlensäure und 0.0924 Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{34}H_{43}O_8$
C	64.88	64.88	64.00 pCt.
H	7.41	7.55	7.55 »

Dieser Ester musste nun bei der Verseifung und Kohlensäureabspaltung zur Benzyläthylglutarsäure resp. deren beiden stereochemisch Isomeren

$$\begin{array}{c} COOH \\ HC(CH_2C_6H_5) \\ HCH \\ HC(C_2H_5) \\ COOH \end{array}$$

führen.

Die Verseifung bewirkten wir durch ca. 6stündiges Kochen mit concentrirter alkoholischer Kalilauge, Wasserzusatz und Wegkochen des Alkohols, Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln der theilweise ausfallenden Säure mit Aether.

Die Tetracarbonsäure stellte einen schwachgelb gefärbten Syrup dar, der auch nach längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nur Spuren von Krystallbildung zeigte. Da es uns hauptsächlich auf die Gewinnung der substituirten Glutarsäure ankam, so versuchten wir hier keine weitere Reinigung, sondern schritten gleich zur Kohlensäureabspaltung.

Beim Erhitzen der Masse im Oelbade begann die Kohlensäureentwicklung schon unter 100° und wurde nach etwa einstündigem Erhitzen bis auf 210° als beendet betrachtet. Zurück blieb ein dunkelgelber Syrup, der in Wasser nur sehr schwer mit saurer Reaction löslich war. Durch Auflösen in Kalilauge, Kochen mit Thierkohle, Wiederausfällen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether, sowie mehrfache Behandlung der ätherischen Lösung mit Thierkohle gelang es uns zwar, den Syrup fast völlig farblos zu erhalten, doch glückte es uns bis jetzt leider nicht, eine krystallisirte Benzyläthylglutarsäure daraus abzuscheiden. Es wurde daher mit dem im Schiffchen bis zu constantem Gewicht getrockneten Syrup direct eine Elementaranalyse vorgenommen, deren Resultat, wie kaum anders zu erwarten stand, kein genau zur Theorie der gesuchten Säure stimmendes war, aber mit genügender Deutlichkeit für das Vorliegen derselben spricht:

0.2549 g Substanz lieferten 0.6175 g Kohlensäure und 0.1654 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{18}O_4$
C	66.06	67.20 pCt.
H	7.22	7.20 »

Die Differenz von 1 pCt. Kohlenstoff ist wahrscheinlich zurückzuführen auf eine geringe Beimengung von Aethylglutarsäure, aus deren Formel $C_7H_{12}O_4$ sich C = 52.5 und H = 7.5 pCt. berechnet.

Die Benzyläthylglutarsäure in fester Form zu erhalten, darauf mussten wir nach langen erfolglosen Bemühungen und Reinigungs-

versuchen verzichten und haben uns damit begnügt, noch die Reactionen der neutralen Ammonsalzlösung zu studiren. Es geben mehr oder weniger schwerlösliche Niederschläge die Salzlösungen von Silber, Kupfer, Blei, Quecksilber, Kobalt, Nickel, Zink und Mangan. Mit Eisenchlorid wurde eine dicke hellgelbe Ausscheidung erhalten, während Chlorbaryum und Chlorcalcium in der Kälte keine, beim Erwärmen aber sofort weisse Fällungen erzeugten, die in viel Wasser sich wieder lösten.

Wir hoffen durch gelegentliche weitere Ausarbeitung diese noch etwas unvollkommenen Versuche ergänzen zu können.

Leipzig, I. chem. Universitätslaboratorium.

---

524. Alb. Vesterberg: α- und β-Amyrin, ihre Ester und Bromderivate.

(Eingegangen am 31. October.)

Vor drei Jahren machte ich in diesen Berichten eine vorläufige Mittheilung: Ueber Amyrin [1]). Die weiteren Ergebnisse dieser nachher fortgesetzten Untersuchung will ich in diesen und einigen folgenden Aufsätzen kurz wiedergeben [2]).

Das meiste von mir verarbeitete Elemiharz habe ich unter dem Namen Manillaelemi von der Instructions-Apotheke »Nordstjernan« zu Stockholm bezogen. Es zeigte mit etwas Alkohol angerührt unter dem Mikroskope zahllose, prismatische Krystalle von Amyrin nebst wenigen isodiametrischen Krystalle von Elemisäure. Dieses Harz gab mir 16.5 pCt. aus Alkohol einmal umkrystallisirtes Amyringemenge (davon $^2/_3$—$^3/_4$ α-, das übrige β-Amyrin). Der Totalgehalt von Amyrin im Harze dürfte zu 20—25 pCt. geschätzt werden können.

Auch die zu 50—60 pCt. geschätzten amorphen Bestandtheile des Harzes sind, wenigstens theilweise, alkoholischer Natur, denn 1 g Harz bindet beim Kochen mit Essigsäureanhydrid soviel desselben,

---

[1]) Diese Berichte XX, 1242.

[2]) Eine ausführliche Darstellung dieser und einiger verwandter Untersuchungen findet sich in meiner neuerdings ausgegebenen Inaugural-Dissertation: Kemiska studier öfver några hartser. 1. Om de kristalliserande hartssyrorna i gaipot. 2. Om elemihartsets kristalliserande beståndsdelar. Upsala 1890.

als 17.9 ccm $^1/_{10}$ Normalalkali entspricht. 25 pCt. Amyrin entsprechen aber nur 5.9 ccm.

Bestimmung der empirischen Formel der Amyrine.

Die Elementaranalyse der beiden Amyrine ergab:

	Gefunden α	Gefunden β	Berechnet für $C_{30}H_{50}O$
C	84.47	84.44	84.51 pCt.
H	12.07	12.03	11.74 »

Dass Rose, Hess und Johnstone in Amyrin scheinbar um 0.7 pCt. mehr Kohlenstoff gefunden haben, hängt, wie mir Hr. R. Mauzelius mitgetheilt hat, davon ab, dass ihre Analysen mit dem ältesten, fehlerhaften Atomgewichte des Kohlenstoffes berechnet sind. Buri dagegen hat nahe 1 pCt. Kohlenstoff weniger als ich gefunden.

Da indessen die Elementaranalysen nicht entscheiden können, ob Amyrin C_{29}, C_{30} oder C_{31} enthält, habe ich die Frage durch Verseifung der Amyrinacetate mit titrirter alkoholischer Kalilauge und Zurücktitriren mit $^1/_2$ Normalsalzsäure[1]) und Phenolphtaleïn zu beantworten versucht. Je 2 g α-Amyrinacetat verbrauchten in drei Versuchen: 8.35; 8.34; 8.35 ccm $^1/_2$ Normalalkali und β-Acetat auf dieselbe Weise 8.30 und 8.40 ccm. Hieraus berechnet sich für die beiden Acetate dasselbe »Verseifungsäquivalent«, 479. Es ergiebt sich hieraus: 1) dass α- und β-Amyrin isomer (nicht homolog) sind; 2) dass die Formel $C_{30}H_{49}.OH$ die richtige ist. Denn zwar liegt das für die Acetate gefundene Aequivalent etwas näher: $C_{33}H_{54}O_2$ (= 482) als $C_{32}H_{52}O_2$ (= 468); es ist aber wahrscheinlich, dass das gefundene Aequivalent eher zu hoch als zu niedrig ist.

α- und β-Amyrin

gleichen einander sehr. Sie bilden lange, seidenglänzende, biegsame, feine Nadeln, die sich in Benzol, Aether, Eisessig und heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol und Ligroïn schwerer lösen. Von Alkohol (98.3 pCt., Richter) erfordern zur Lösung bei 19—19.5° C. α-Amyrin 21.36, β-Amyrin 36.44 Theile (Verhältniss wie 3 : 5.12).

α-Amyrin schmilzt, wenn rein bei 181—181.5°, β-Amyrin bei 193—194°. Gewöhnlich schmelzen sie aber etwas niedriger, denn sie sind schwer von glattem Schmelzpunkte zu erhalten.

α- und β-Amyrin sind beide rechtsdrehend. Hr. Aron Svensson, der auf mein Verlangen das optische Drehungsvermögen der Amyrine und mehrerer ihrer Derivate gütigst bestimmt hat, fand für Benzollösungen beim α-Amyrin (3.839 g in 100 ccm Lösung) bei 16.7° C.:

[1]) Besser noch ist $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ Normalsäure zu verwenden. Beim Titriren muss etwas säurefreier Aether zugesetzt werden um das Amyrin in Lösung zu halten.

$[\alpha]_D = + 91.59^0$ und beim β-Amyrin (1.9055 g in 100 ccm Lösung) bei 19.1 C.: $[\alpha]_D = + 99.81^0$.

Auch nach Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Alkohol enthalten die beiden Amyrine im Gegensatze zu Cholesterin ($C_{26}H_{44}O + H_2O$), Lactucerol ($C_{18}H_{20}O + H_2O$) u. a. verwandten, einwerthigen Alkoholen kein Krystallwasser.

Sie sind secundäre (möglicher Weise primäre) Alkohole, denn sie geben mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid Ester und durch Oxydation mit Chromsäure Ketone (Aldehyde?), $C_{30}H_{48}O$, α- und β-Amyron [1]).

Mit Phosphorpentachlorid geben sie keine Chloride sondern Kohlenwasserstoffe, $C_{30}H_{48}$, die rechtsdrehenden Amyrilene. Durch Wasserentziehung mittelst Phosphorpentaoxyd giebt wenigstens das α-Amyrin einen mit diesen isomeren aber linksdrehenden Kohlenwasserstoff, das Lävo-α-amyrilen [1]).

Da die Amyrinacetate mit Brom keine Additions-, sondern Substitutionsderivate geben [2]), haben die Amyrine im Gegensatze zu den Terpenen und Cholesterinen keine hervortretenden ungesättigten Eigenschaften.

Ester des α- und β-Amyrins.

1. Die Acetate, $C_{30}H_{49}.C_2H_3O_2$, werden erhalten bei der Trennung der beiden Amyrine [3]), aber müssen um rein zu werden wiederholt aus Ligroïn oder Benzol umkrystallisirt werden.

Beide sind sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Aceton; leichter in Ligroïn (besonders warm), noch leichter in Benzol und Schwefelkohlenstoff, am leichtesten in Chloroform. Die α-Verbindung ist wie gewöhnlich leichter löslich als die β-Verbindung.

Beide sind rechtsdrehend. Hr. Aron Svensson hat für Benzollösungen erhalten:

	Gramm Substanz in 100 ccm Lösung	Temperatur	$[\alpha]_D$
α-Acetat	4.074	17.6°	77.0°
β-Acetat	4.151	16.7°	78.6°

α-Amyrinacetat bildet grosse (1 bis mehrere ccm), spaltbare Tafeln, die völlig rein bei 221° schmelzen.

β-Amyrinacetat bildet (1—2 ccm) lange, prismatische Krystalle, die rein bei 236° schmelzen.

Durch Oxydation mit Chromsäure vertauschen die Acetate H_2 gegen O und geben Oxyamyrinacetate, $C_{30}H_{47}O.C_2H_3O_2$

[1]) Siehe einen späteren Aufsatz.

[2]) Siehe unten.

[3]) Diese Berichte XX, 1243.

(siehe einen späteren Aufsatz). — Brom giebt Monosubstitutionsproducte (siehe unten).

2. Amyrinbenzoate, $C_{30}H_{49}.C_7H_5O_2$, erhält man durch Lösen von 2 Theilen der resp. Amyrine in 1 Theil Benzoylchlorid und Erhitzen auf 130°, so lange Chlorwasserstoffgas entweicht. Die Reactionsproducte werden mit ein wenig Alkohol ausgekocht und aus Aetheralkohol (α) resp. Ligroïn (β) umkrystallisirt.

α-Amyrinbenzoat löst sich schwer in kaltem Alkohol, etwas leichter in warmem; ziemlich leicht in Aether; am leichtesten in Ligroïn und Benzol.

β-Amyrinbenzoat ist fast unlöslich auch in warmem Alkohol, schwer löslich in Aether und in kaltem Ligroïn, leichter in heissem, leicht löslich in Benzol.

Bromderivate von α- und β-Amyrin.

Wenn α- oder β-Amyrinacetat in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst tropfenweise mit Brom (unverdünnt oder in Eisessig gelöst) versetzt wird, färben sich die Lösungen sogleich braungelb, und bald beginnt Bromwasserstoff zu entweichen. Nachdem 2—3 Atome Brom zugesetzt sind, lässt man die Lösung einen Tag stehen und dann freiwillig verdunsten. Man erhält so krystallinische Massen, die durch Umkrystallisiren aus Benzol oder (β) Ligroïn gereinigt werden können. Durch Verseifung der fein gepulverten Bromacetate mit alkoholischer Kalilauge (ziemlich viel, möglichst wasserfreier Alkohol!) erhält man die entsprechenden Bromamyrine.

Brom-α-amyrin, $C_{30}H_{48}Br.OH$, gleicht völlig α-Amyrin. Schmelzpunkt 177—178°. Es löst sich schwer in kaltem Eisessig und Alkohol, leichter in warmem, ziemlich leicht in Aether und Benzol; fast unlöslich in Ligroïn.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	15.83	15.84 pCt.

Brom-α-amyrin ist rechtsdrehend. Hr. Aron Svensson hat für Benzollösung (2.590 g Substanz in 100 ccm Lösung) bei 16.3° C. $[\alpha]_D = +72.8°$ gefunden.

Brom-α-amyrinacetat, $C_{30}H_{48}Br.C_2H_3O_2$, bildet aus Benzol sechsseitige Tafeln oder platte Prismen, die Krystallbenzol enthalten und an der Luft verwittern. Es ist fast unlöslich in Alkohol, Aether und Essigäther, wenig löslich auch in warmem Ligroïn, ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol.

Es gelang mir nicht, die Verbindung völlig rein zu erhalten: der Schmelzpunkt war nicht ganz glatt, und die Analyse gab einen etwas zu niedrigen Bromgehalt zu erkennen. Der wahre Schmelzpunkt dürfte indessen nahe bei 268° liegen.

Analyse:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Br	13.16	13.69	14.62 pCt.

Da das Acetat beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Bromamyrin giebt, muss das Bromatom ziemlich fest gebunden sein. Dasselbe zeigte sich beim Kochen des Acetates mit Anilin oder Erhitzen mit alkoholischem Ammon (3 Stunden bei 145—150°): das Acetat wurde dabei nicht verändert.

Brom-β-amyrin[1]), $C_{30}H_{48}Br.OH$, konnte ich nicht krystallisirt erhalten. Die warmen Lösungen desselben in Alkohol, Eisessig, Benzol, Ligroïn erstarrten nämlich beim Erkalten zu durchsichtiger Gallerte, auch wenn die Lösungen ziemlich verdünnt waren. Die Verbindung löst sich sehr leicht in heissem Eisessig und Benzol, schwerer in heissem Alkohol und Ligroïn. Die bei 98° getrocknete Substanz schmolz bei etwa 182—186° und gab bei Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	15.14	15.83 pCt.

Brom-β-amyrinacetat[1]), $C_{30}H_{48}Br.C_2H_3O_2$, bildet prismatische Krystalle, die nach Umkrystallisiren aus Ligroïn constant bei 238° schmelzen. Es löst sich sehr leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, schwer in kaltem Ligroïn sowie in Aether und Eisessig, sehr schwer in Alkohol.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	14.56	14.62 pCt.

Da Brom-β-amyrinacetat in heissem Ligroïn ziemlich löslich, Brom-α-amyrinacetat dagegen fast unlöslich ist, können sie direct aus einem Gemenge von α- und β-Amyrin dargestellt werden, ohne dass man genöthigt ist, die beiden Amyrine nach der in meiner vorigen Mittheilung[2]) erwähnten, mühsamen Methode zu trennen. Man behandelt einfach das acetylirte Amyringemenge in Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösung mit Brom und trennt die beiden Bromamyrinacetate durch Auskochen des Reactionsproductes mit Ligroïn.

Das Acetyliren des Amyringemenges wird am leichtesten so ausgeführt, dass kochendes Essigsäureanhydrid mit seinem dreifachen Gewichte von Amyrin portionenweise versetzt wird. Anfangs löst sich alles zu einer klaren Flüssigkeit, aber bei fortgesetztem Kochen trübt sich diese nach einigen Minuten, um bald zu einem festen Kuchen von Amyrinacetat zu erstarren.

Ultuna, Upsala, October 1890.

---

[1]) Diese Verbindung ist nicht in meiner schwedischen Abhandlung beschrieben.

[2]) Diese Berichte XX, 1243.

525. W. Markownikoff: Ueber das Rosenöl.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

In dem achten Hefte dieser Berichte beschreibt Hr. F. W. Semmler seine Untersuchungen über das Geraniumöl und erwähnt dabei, dass in dem Breslauer Laboratorium des Chem.-Pharm. Instituts auch Untersuchungen über Rosenöl im Gange sind. Seit zwei Jahren habe ich die Untersuchung von verschiedenen Sorten des bulgarischen Rosenöls angefangen. Mit anderen Arbeiten beschäftigt, beeilte ich mich nicht mit derselben. Die Resultate erlauben aber schon jetzt, sich eine ziemlich bestimmte Vorstellung über die chemischen Eigenschaften der Hauptbestandtheile dieses kostbaren Products zu machen. Das Oel besteht, wie bekannt, aus dem flüssigen Theile und dem Stereopten. Das letztere schmilzt bei 36.5° und hat alle Eigenschaften eines Paraffins. Es ist vollständig geruchlos und hat, in Betreff der Qualität des Oels, gar keinen Werth. Das Eleopten besteht fast ausschliesslich aus einem in engen Grenzen siedenden Theile. Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen und Analysen ist das eine Mischung von zwei Körpern $C_{10}H_{20}O$ und $C_{10}H_{18}O$, von denen nur der Eine alkoholischer Natur ist. Das ist der Hauptbestandtheil des Rosenöls.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Moscau, den $\frac{7.}{19.}$ October 1890.

---

526. Paul von der Becke: Ueber das *m*- und *p*-Aethylisopropylbenzol.

(Eingegangen am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Darstellung dieser Kohlenwasserstoffe wurde nach der Friedel-Krafts'schen Synthese ausgeführt. Nach den Untersuchungen von Gustavson (diese Berichte XI, 1251), Silva (Bull. soc. chim. 48, 317), Kekulé und Schrötter wird im normalen Propylbromid die Propylgruppe durch Aluminiumchlorid in die Isopropylgruppe umgewandelt. Dementsprechend war es gleichgültig, ob man bei obiger Synthese Normalpropylbromid oder Isopropylbromid auf Aethylbenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken liess. 300 g Aethylbenzol wurden mit 50 g Aluminiumchlorid versetzt und allmählich 450 g Normalpropylbromid hinzugesetzt. Nach 8 tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reactionsgemisch gewaschen,

getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Die verschiedenen Reactionsproducte sammelten sich nach vielem Fractioniren zwischen folgenden Graden:

I.	150—155°	ungefähr	12	ccm
II.	178—185°	»	37	»
III.	189—195°	»	50	»
IV.	195—201°	»	53	»
V.	202—208°	»	10	»

Die höher siedenden Antheile, welche nicht getrennt werden konnten, betrugen ungefähr 80 ccm. Die Fractionen von 189—195° und 195—201° wurden als Aethylisopropylbenzole festgestellt. Durch Lösen in dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und dem halben rauchender wurden die Sulfonsäuren dargestellt. Aus der Lösung der Fraction 189—195° wurde ein gut krystallisirendes Baryumsalz erhalten, welches sich als äthylisopropylbenzolsulfosaures Baryum erwies; aus derjenigen der Fraction 195—201° ein charakteristisches Magnesiumsalz, *p*-äthylisopropylbenzolsulfosaures Magnesium. Das Magnesiumsalz, aus der Mutterlauge des obigen Baryumsalzes dargestellt, erwies sich mit jenem Magnesiumsalz identisch. Durch Erhitzen der Kaliumsalze mit Salzsäure im Druckrohr wurden die reinen Kohlenwasserstoffe dargestellt.

m-Aethylisopropylbenzol. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 190—192°, welche bei —20° nicht fest wird.

0.227 g des Kohlenwasserstoffes lieferten bei der Verbrennung 0.739 g Kohlensäure = 0.2015 g Kohlenstoff und 0.2263 g Wasser = 0.0251 g Wasserstoff.

	Ber. für $C_{11}H_{16}$	Gefunden
C	89.20	88.79 pCt.
H	10.81	11.07 »

Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wurde eine Säure erhalten, welche sich als Isophtalsäure erwies.

m-Aethylisopropylbenzolsulfosaures Baryum, krystallisirt in glänzenden, zu Büscheln vereinigten, wasserfreien Nadeln, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

0.477 g lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0.185 g schwefelsauren Baryt = 0.1087 g Baryum.

	Ber. für $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba$	Gefunden
Ba	23.2	22.8 pCt.

m-Aethylisopropylbenzolsulfosaures Kupfer, krystallisirt in grossen blauen, atlasglänzenden Blättern mit 4 Molekülen Krystallwasser.

Das Kaliumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und konnte nicht krystallinisch erhalten werden.

Das Sulfochlorid aus dem Kaliumsalz durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid ist ein gelbes Oel.

Das *m*-Aethylisopropylbenzolsulfamid, durch Eintragen des Sulfochlorids in Ammoniak erhalten, ist ebenfalls ein Oel, löslich in Ammoniak, Alkohol und Aether, aus denen es beim Verdunsten flüssig ausfällt.

Durch Behandeln des Kohlenwasserstoffes mit Brom unter Zusatz von Jod, sowie mit Salpeterschwefelsäure wurden flüssige Reactionsproducte erhalten, welche bei wochenlangem Stehen im Exsiccator nicht fest wurden.

p-Aethylisopropylbenzol. Eine das Licht stärker als Wasser brechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 197—198°, die bei —20° nicht fest wird.

0.207 g lieferten bei der Verbrennung 0.6805 g Kohlensäure = 0.1856 g Kohlenstoff und 0.2105 g Wasser = 0.02338 g Wasserstoff.

	Ber. für $C_{11}H_{16}$	Gefunden
C	89.20	89.65 pCt.
H	10.81	11.10 »

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit verdünnter Salpetersäure verläuft sehr langsam. Nach tagelangem Kochen wurde schliesslich eine Säure erhalten, welche sich als Terephtalsäure herausstellte.

p-Aethylisopropylbenzolsulfosaures Magnesium, krystallisirt in gut ausgeprägten, eckigen, mit einander verwachsenen Tafeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

0.333 g des lufttrockenen Salzes verloren bei zweistündigem Erhitzen auf 120° 0.035 g Wasser.

	Berechnet für $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Mg + 4$ aq.	Gefunden
H_2O	15.85	16.06 pCt.

0.4715 g mit Schwefelsäure abgeraucht, lieferten 0.098 g schwefelsaure Magnesia = 0.0196 g Magnesium.

	Berechnet	Gefunden
Mg	4.22	4.19 pCt.

Das sulfosaure Kupfersalz ksystallisirt in kleinen atlasglänzenden, in Wasser leicht löslichen Blättchen mit 4 Mol. Wasser.

Das Kaliumsalz wurde nur als eine in Wasser leicht lösliche, amorphe Masse erhalten.

Das Sulfochlorid, in oben beschriebener Weise erhalten, ist ein gelbes Oel.

Das Sulfamid zeigt ähnliche Eigenschaften wie das der *m*-Verbindung, durch langes Stehen im Exsiccator wird es theilweise fest.

Das Sulfanilid, durch Eintragen des Sulfochlorids in Anilin erhalten und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet kleine warzenförmig mit einander vereinigte Prismen, welche bei 92—93° schmelzen.

Mononitro-*p*-äthylisopropylbenzol. Rauchende Salpetersäure wirkt auf den Kohlenwasserstoff sehr energisch ein, es entsteht ein Gemisch aus mehreren Nitroproducten. Um das Mononitroderivat zu erhalten, muss man den Kohlenwasserstoff zuvor in Eisessig lösen und dann nitriren. Dasselbe siedet unter theilweiser Zersetzung bei 265° als eine gelbbraune Flüssigkeit.

Amido-*p*-Aethylisopropylbenzol. Dasselbe wurde durch Reduction des Mononitroderivats mit Zink und Essigsäure dargestellt. Die Reduction verläuft ziemlich langsam. Das salzsaure Amido-*p*-äthylisopropylbenzol, ist in Wasser sehr leicht löslich. Es krystallisirt in Nadeln, welche zu Büscheln vereinigt sind und sich an der Luft bräunen.

0.21175 g lieferten bei der Verbrennung bei 766 mm Druck und 17° C. Temperatur 12.6 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{11}H_{18}NCl$	Gefunden
N	7.00	6.95 pCt.

0.158 g brauchten zur Fällung des Chlors 7.8 ccm $^1/_{10}$ Normalsilbernitratlösung = 0.02769 g Chlor.

	Berechnet	Gefunden
Cl	17.5	17.7 pCt.

p-Aethylisopropylphenol, erhalten durch Verschmelzen des sulfosauren Kaliums mit Kali. Es ist eine gelblich gefärbte Flüssigkeit vom Siedepunkte 228—230°. In kaltem Wasser nur wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Die Fraction von 150—155° wurde als Isopropylbenzol identificirt und somit gleichzeitig die Umwandlung der normalen Propylgruppe in die Isopropylgruppe festgestellt. Durch Lösen der Fraction in Schwefelsäure in der Wärme wurden wie bei Claus und Tonn (diese Berichte XVIII, 1239) zwei Sulfonsäuren erhalten, die zwei verschieden krystallisirende Kaliumsalze lieferten.

Ebenso war das Kaliumsalz der in grösserer Menge entstandenen *m*-Säure in kaltem absolutem Alkohol schwer löslich. Das Sulfamid derselben schmolz dagegen bedeutend niedriger als bei Claus. Um diese Differenzen aufzuklären, wurde eine grössere Menge Isopropylbenzol, dargestellt nach der Friedel-Krafts'schen Synthese durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Benzol mit Propylbromid, in genau derselben Weise behandelt. Das Kaliumsalz der *m*-Säure, vollkommen identisch mit dem obiger Fraction, wurde aus absolutem Alkohol in der Hitze mehrfach umkrystallisirt. Das Sulfamid aus demselben schmolz nach mehrfacher Umkrystallisation

aus verdünntem Alkohol bei 93—94°, während Claus und Tonn den Schmelzpunkt zu 127°, Spica (Gazz. chim. 9, 8) zu 97° angeben.

Die Fraction von 179—185° wurde als Diäthylbenzole erkannt und das *m*-Diäthylbenzol als solches charakterisirt. Es wurde ein in grossen mit einander verwachsenen Tafeln mit 1 Molekül Wasser krystallisirendes Kaliumsalz erhalten, welches mit dem von A. Vosswinkel dargestellten *m*-diäthylbenzolsulfonsauren Kalium übereinstimmte. Das aus demselben dargestellte Sulfamid schmolz nach mehrmaliger Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol bei 100—101°, nach Vosswinkel bei 101—102°.

Die Fraction von 204—208° ist wohl nach den Angaben von Spica als Diisopropylbenzole anzusehen, dieselben sind indessen nicht untersucht worden und war deshalb eine nähere Kennzeichnung nicht möglich.

Nach Anschütz und Immendorff (diese Berichte XVII, 2816) werden die homologen Kohlenwasserstoffe des Benzols beim Behandeln mit Aluminiumchlorid bei ihrer Siedetemperatur in der Weise umgewandelt, dass die Alkylgruppe eines Moleküls in ein anderes übertragen wird, unter Regenerirung von Benzol. Bei vorstehender Synthese hat sich dieser Process schon theilweise in der Kälte vollzogen. Aus dem aus dem Aethylbenzol regenerirten Benzol hat sich dann durch Einwirkung des Propylbromids Isopropylbenzol resp. Diisopropylbenzol gebildet.

Es wurde ferner das *p*-Aethylnormalpropylbenzol dargestellt, um dasselbe sowie einige charakteristische Derivate mit denen des *p*-Aethylisopropylbenzols zu vergleichen. Dieser Kohlenwasserstoff ist erst neuerdings zuerst von Widman (diese Berichte XXIII, 14) dargestellt worden. Er wurde durch Einwirkung von feinzertheiltem Natrium auf ein durch Aether verdünntes Gemenge von *p*-Bromäthylbenzol hergestellt nach der von Sempotowski (diese Berichte XXII, 2662) dafür gegebenen Vorschrift, mit Normalpropylbromid erhalten. Es wurde beim Lösen des Kohlenwasserstoffes in Schwefelsäure die Bildung zweier Sulfonsäuren nicht beobachtet. Der Siedepunkt des *p*-Aethylnormalpropylbenzols wurde zu 199—200° festgestellt.

Das sulfosaure Magnesium krystallisirt in kleinen Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind.

0.4275 g des Salzes verloren bei 110—115° 0.065 g Krystallwasser.

	Berechnet für $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Mg + 4$ aq.	Gefunden
H_2O	13.09	12.9 pCt.

Das Kaliumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und konnte nicht krystallinisch erhalten werden.

p-Aethylnormalpropylbenzolsulfamid, aus dem Kaliumsalz durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Eintragen des Reactionsgemisches in Ammoniak, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Blättchen, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 84° schmelzen.

Das Sulfanilid, erhalten durch Eintragen des Sulfochlorids in Anilin, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind und bei 97—98° schmelzen.

---

527. S. G. Hedin: Einige Condensationsproducte von Amidosäuren mit Benzolsulfonchlorid.

(Eingegangen am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor zwei Jahren habe ich Versuche über die Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf verschiedene Amidosäuren angestellt; indessen habe ich gezögert darüber zu berichten, weil ich eine vollständige Untersuchung über das Verhalten des Benzolsulfonchlorids gegen Eiweisskörper beabsichtigte. Da jedoch im vorletzten Hefte dieser Berichte XXIII, 2962 Hinsberg: »Ueber Verbindungen von Säureradicalen mit Stickstoffbasen und andere stickstoffhaltige Körper« berichtet hat, will ich kurz meine bisherigen Resultate mittheilen.

Im Jahre 1888 hat Ihrfelt eine Arbeit veröffentlicht über Untersuchungen, die er im Auftrag von Hrn. Professor Blomstrand über die Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf Glycocoll bei Gegenwart von Alkalien gemacht hatte [1]). Derselbe hatte durch Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf in Natronlauge gelöstes Glycocoll ein Reactionsgemisch erhalten, aus dem durch Ansäuern ein in Wasser schwerlöslicher Niederschlag von der Zusammensetzung: $HO.CO.CH_2.NH.SO_2.C_6H_5$; ausfiel. Diese Säure ist in Aether und Essigäther leicht, in Alkohol nicht so sehr löslich. Sie wird beim Kochen mit Mineralsäuren nicht gespalten.

Bei meinen Arbeiten bin ich so verfahren, dass ich die betreffende Amidosäure in Kalilauge gelöst und unter Erwärmen und Umschütteln allmählich eine äquivalente Menge von Benzolsulfonchlorid abwechselnd mit Kalilauge zugesetzt habe, sodass die Lösung immer stark alkalisch reagirte.

---

[1]) Några nya glycocollderivat, Lund 1888. (Inaug.-Diss.)

Nachdem alles Chlorid gelöst worden war, habe ich erkalten lassen, wenn nöthig filtrirt und eine starke Säure zugesetzt. In den meisten Fällen ist dabei ein ziemlich reichlicher Niederschlag von der Benzolsulfonverbindung der Amidosäuren entstanden. Fast alle so erhaltenen Körper sind in kaltem Wasser schwer löslich und können also leicht gereinigt werden. Die Wasserlösungen reagiren sauer.

Mit Alanin habe ich in dieser Weise einen Körper bekommen, der aus Wasser in feinen Nadeln krystallisirte. Ueber Schwefelsäure getrocknet gab die Substanz folgende Resultate:

0.2743 g Substanz gaben 14 ccm Sticktoff (13° C. und 777 mm Barom.) = 0.0169 g Stickstoff.

0.1226 g Substanz gaben 0.1245 g Baryumsulfat = 0.01717 g Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für $HO.CO.C_2H_4.NH.SO_2.C_6H_5$
N	6.18	6.11 pCt.
S	14.00	13.97 »

Schmilzt bei 126° aber unter Wasser schon unter 100°; ist schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser, Alkohol, Aether, Essigäther.

Das Condensationsproduct mit Leucin krystallisirt in langen, schönen Nadeln; wurde bei 65° getrocknet.

0.3025 g Substanz gaben 13.6 ccm Stickstoff (10° C. und 777 Barom.) = 0.0167 g Stickstoff.

0.3966 g Substanz gaben 0.3370 g Baryumsulfat = 0.04647 g Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für $HO.CO.C_5H_{10}.NH.SO_2.C_6H_5$
N	5.52	5.17 pCt.
S	11.72	11.81 »

Schmelzpunkt 86°; ist schwerer löslich in Wasser als das aus Anilin erhaltene Product; leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform.

Die Asparaginsäureverbindung: $(HOCO)_2.C_2H_3.NH.SO_2.C_6H_5$, krystallisirt schön in rhomboïdähnlichen Krystallen.

0.5089 g Substanz gaben 22.1 ccm Stickstoff (9° C. und 760 mm Barom.) = 0.0266 g Stickstoff.

0.1598 g Substanz gaben 0.1366 g Baryumsulfat = 0.01884 g Schwefel.

	Gefunden	Berechnet
N	5.23	5.13 pCt.
S	11.79	11.72 »

Schmelzpunkt 170. Löslichkeit wie bei der Alaninverbindung.

Aus dem Reactionsproduct des Benzolsulfonchlorids auf Glutaminsäure erhielt ich beim Ansäuern keinen Niederschlag; darum habe ich die Lösung mit Aether extrahirt; der Aetherrückstand war

ein Syrup, der über Schwefelsäure allmählich fest wurde. Bei 100° getrocknet gab die Substanz folgende Resultate:

0.3629 g Substanz gaben 16.5 ccm Stickstoff (9.749° mm Bar.) = 0.01934 g Stickstoff.

0.1863 g Substanz gaben 0.1453 g Baryumsulfat = 0.02005 g Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für $(HOCO)_2 . C_3H_5 . NH . SO_2 . C_6H_5$
N	5.33	4.88 pCt.
S	10.76	11.15 »

Die Analysen deuten darauf hin, dass die Verbindung nicht völlig rein war, wodurch erklärlich wird, dass sie nicht krystallisirt erhalten wurde. Von allen übrigen von mir untersuchten Verbindungen dieser Art unterscheidet sie sich durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser.

Schliesslich habe ich auch Tyrosin in Arbeit gezogen. Dabei waren indessen die Verhältnisse verwickelter als in den vorigen Fällen. Beim Ansäuern des Reactionsproductes schied sich ein Niederschlag von der Zusammensetzung: $HO . CO . C_2H_3 < \begin{matrix} C_6H_4 . OH \\ NH . SO_2 . C_6H_5 \end{matrix}$ aus. Doch enthielt der Niederschlag auch eine andere leichter lösliche Verbindung, die auch aus der Lösung nach längerem Stehen auskrystallisirte.

Analyse der schwerer löslichen Verbindung:

0.3191 g Substanz gaben 10.3 ccm Stickstoff (5° C. und 765 mm Barom.) = 0.0127 g Stickstoff.

0.1098 g Substanz gaben 0.0772 g Baryumsulfat = 0.01065 g Schwefel.

	Gefunden	Berechnet
N	3.98	4.36 pCt.
S	9.70	9.97 »

Die leichter lösliche Verbindung enthält bedeutend mehr Schwefel als die andere; indessen stimmen die erhaltenen Werthe (3.31 pCt. N, 12.32 pCt. S) mit keiner annehmbaren Formel überein; vielleicht habe ich sie nicht rein erhalten können.

Ausserdem habe ich aus den Digestionsproducten von Fibrin mit Pancreassaft durch Behandlung in alkalischer Lösung mit Benzolsulfonchlorid und Ansäuern ein Oel bekommen, das sich durch seine fast vollständige Unlöslichkeit in Wasser von allen oben beschriebenen Verbindungen unterscheidet. Durch Lösung in absolutem Alkohol und danach in Chloroform einigermaassen gereinigt, scheint es annähernd ein Molekül Schwefel auf ein Molekül Stickstoff zu enthalten (6.30 pCt. N, 13.20 pCt. S). Ob hier ein Gemisch oder eine einfache Verbindung vorliegt, geht aus meinen bisherigen Untersuchungen nicht hervor.

Toluolparasulfonchlorid geht glatt mit Amidosäuren Verbindungen ein und giebt auch mit den Digestionsproducten von Fibrin mit Tyrosin ein Oel, das folgende Werthe gegeben hat: 5.90 pCt. N, 11.90 pCt. S.

Endlich sei noch erwähnt, dass ich mit benzolsulfonsaurem Natron einige Fütterungsversuche angestellt habe, um nachzusehen, ob dieses Salz im Thierkörper in Benzolsulfonglycin ($HO.CO.CH_2.NH.SO_2.C_6H_5$) übergeführt wird in derselben Weise, wie benzoësaures Natron in Hippursäure theilweise übergeht. So habe ich Kaninchen 20 g benzolsulfonsaures Natron mit dem Futter vermischt gegeben; in einem Versuche war das Salz mit Glycocoll gemischt, in einem andern nicht. Auch habe ich selbst während 4 Tagen 1.5—2 g täglich genommen. Den gesammelten Harn habe ich concentrirt, Schwefelsäure zugesetzt und mit Essigäther oder Aether so lange ausgeschüttelt, als etwas aufgenommen wurde. Im Aetherrückstand war indessen in keinem Fall irgend ein schwefelhaltiger Körper vorhanden. Die betreffende Verbindung scheint also im Thierkörper nicht gebildet werden zu können.

Leipzig, im October 1890.

---

528. R. Wegscheider: Zur Kenntniss der Dinaphtyle.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den Pikrinsäureverbindungen der Dinaphtyle ist bis jetzt nur die des α-α-Dinaphtyls [1]) bekannt; Pikrinsäureverbindungen der beiden anderen Dinaphtyle sollen im folgenden beschrieben werden.

1. Pikrinsäureverbindung des α-β-Dinaphtyls. Zu der heissen Lösung von 1 g des Kohlenwasserstoffs in 25 ccm Alkohol wurde eine heisse Lösung von 1.5 g Pikrinsäure in 8 ccm Alkohol gegossen. Beim Erkalten schieden sich Nadeln ab, welche die Flüssigkeit breiig erfüllten und durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt wurden. Sie sind goldgelb (nach Radde's Farbenskala Farbe 6 r) und schmelzen bei 155—156°. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{14} + C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Da die Verbindung von Wasser nicht benetzt wird, wurde sie bei der Analyse mit Alkohol übergossen und nach Zusatz von wässrigem Ammoniak bei gelinder Wärme zur Trockne eingedampft; aus dem Rückstand wurde das Ammonpikrat mit Wasser ausgezogen.

	Berechnet	Gefunden
$C_{20}H_{14}$	52.6	52.7 pCt.

Den Schmelzpunkt des α-β-Dinaphtyls habe ich bei 79—80° gefunden.

---

[1]) H. Walder, diese Berichte XV, 2171.

2. **Pikrinsäureverbindung des *i*-Dinaphtyls.** Beim Vermischen einer heissen Lösung von 1 g *i*-Dinaphtyl in 600 ccm Alkohol mit einer heissen concentrirten alkoholischen Lösung von 1.7 g Pikrinsäure krystallisirt nach dem Erkalten unverbundenes *i*-Dinaphtyl aus. Ich lasse es dahingestellt, ob unter anderen Bedingungen aus alkoholischer Lösung eine Pikrinsäureverbindung erhalten werden kann; als unmöglich kann es mit Rücksicht auf das Verhalten des Monocyanpyrens gegen Pikrinsäure [1]) nicht angesehen werden.

Dagegen erhält man eine Pikrinsäureverbindung des *i*-Dinaphtyls leicht bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel. Als heisse Lösungen von 1 g *i*-Dinaphtyl in 50 ccm Benzol und von 1.7 g Pikrinsäure in 16 ccm Benzol vermischt wurden, schieden sich beim Erkalten orangefarbige (nach Radde's Farbenskala 5 p—q) mikroskopische Prismen vom Schmelzpunkt 184° ab, die an Wasser schon in der Kälte Pikrinsäure abgeben. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{14} + 2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ und stimmt mit der in gleicher Weise dargestellten *α-α*-Dinaphtylpikrinsäure von Walder überein.

	Berechnet	Gefunden
$C_{20}H_{14}$	35.7	35.2 pCt.
$2\,C_6H_2(OH)(NO_2)_3$	64.3	64.8 »

Das aus der Pikrinsäureverbindung abgeschiedene *i*-Dinaphtyl war rein weiss; die Ueberführung in die Pikrinsäureverbindung dürfte daher ein geeignetes Mittel sein, um die dem *i*-Dinaphtyl meist hartnäckig anhaftende Gelbfärbung zu beseitigen.

Ein Versuch, die Pikrinsäureverbindung des *i*-Dinaphtyls in alkoholischer Lösung darzustellen, ist wahrscheinlich bereits von Bischoff [2]) gemacht worden. Bischoff hat nämlich bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Naphtalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid einen Kohlenwasserstoff erhalten, dem er zwar die Formel $C_{16}H_{12}$ zuschreibt, der aber höchst wahrscheinlich *i*-Dinaphtyl ist. Nicht nur stehen die Eigenschaften des Körpers und Bischoff's Analysenresultate mit dieser Annahme im Einklang (eine Dampfdichtebestimmung, welche zwischen den Formeln $C_{16}H_{12}$ und $C_{20}H_{14}$ entscheiden könnte, wurde nicht gemacht), sondern es spricht auch dafür der Umstand, dass *i*-Dinaphtyl regelmässig bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid und Halogenalkylen auf Naphtalin erhalten wird; insbesondere hat schon Roux [3]) nachgewiesen, dass es gerade bei der von Bischoff wieder durchgeführten Reaction entsteht. Ob Bischoff wirklich eine Pikrinsäureverbindung oder nur unveränderten (vielleicht mit etwas Pikrinsäure

---

[1]) Goldschmiedt und Wegscheider, Monatsh. für Chem. IV, 255.
[2]) Diese Berichte, XXIII, 1906.
[3]) Ann. de chimie et de physique (6. série) XII, 295.

verunreinigten) Kohlenwasserstoff erhalten hat, lässt sich aus seinen Angaben nicht entscheiden.

Bischoff hat die Identität seines Kohlenwasserstoffs mit dem Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ aus Ruficocci'n und Carmin für wahrscheinlich gehalten. In der That sind die Eigenschaften dieses letzteren denen des *i*-Dinaphtyls sehr ähnlich, die Analysen von Liebermann und van Dorp[1]) und von Fürth[2]) sind mit der Formel $C_{20}H_{14}$ nicht ganz unvereinbar (der gefundene Wasserstoffgehalt wäre allerdings um 0.8 pCt. zu hoch); Dampfdichtebestimmungen sind nicht gemacht worden. Gegen die Identität spricht die Angabe Liebermann's und van Dorp's, dass der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ von Lösungsmitteln wie Alkohol und Benzol bei weitem leichter aufgenommen werde als Anthracen, und die Zusammensetzung der Körper, aus denen er dargestellt wurde. Die Entscheidung muss von einer directen Vergleichung erwartet werden.

Wien. I. chemisches Universitätslaboratorium.

---

529. A. Partheil: Ueber das Cytisin.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den Samen und anderen Theilen von Cytisus Laburnum sowie von anderen Cytisus-Arten wurde von Husemann und Marmé[3]) ein Alkaloïd aufgefunden, welches diese Forscher Cytisin benannten, und für welches dieselben die Formel $C_{20}H_{27}N_3O$ aufstellten. Seit einiger Zeit mit der Untersuchung dieses Körpers beschäftigt, gestatte ich mir, im Nachstehenden einige vorläufige Mittheilungen der bisher erzielten Resultate zu machen.

Die von Husemann und Marmé angegebene Methode zur Darstellung des Alkaloïds, welche auf der Abscheidung desselben mittelst Gerbsäure und Zerlegung des Tannats durch Bleiglätte beruht, ist mit grossen Verlusten verknüpft. Die Darstellung gestaltet sich einfacher, und es werden weit grössere Ausbeuten erzielt, wenn man folgendermaassen verfährt: Die gröblich gepulverten Samen werden mit salzsäurehaltigem Alkohol extrahirt, der Alkohol abdestillirt, das zurückbleibende Extract in Wasser gelöst und die Lösung, um das

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLXVI, 112.
[2]) Diese Berichte XVI, 2169.
[3]) Neues Jahrbuch XXXI.

fette Oel zu beseitigen, durch ein genässtes Filter filtrirt. Das Filtrat wird mit Bleiacetat versetzt, wodurch der grösste Theil der Farbstoffe niedergeschlagen wird; nach abermaliger Filtration wird mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Dem Amylalkohol lässt sich das Alkaloïd leicht durch Ausschütteln mit salzsäurehaltigem Wasser entziehen. Durch Eindampfen der so erhaltenen wässerigen Lösung gewinnt man das Cytisinhydrochlorid in noch stark gefärbtem Zustande.

Das zerriebene Salz giebt an kalten absoluten Alkohol die färbenden Substanzen fast vollständig ab und kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser in wohlausgebildeten, farblosen, durchsichtigen Krystallen erhalten werden.

Mit Platinchlorid liefert das chlorwasserstoffsaure Cytisin ein in schönen goldgelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. Beim Erhitzen zersetzt sich dieses Platinsalz, ohne vorher zu schmelzen. In Wasser ist es, besonders in der Wärme, leicht löslich.

I. 0.9416 g des Salzes verloren, bei 100° getrocknet, 0.0642 g Wasser.
II. 0.4958 g des Salzes verloren, bei 100° getrocknet, 0.0338 g Wasser.
III. 1.0890 g des Salzes verloren, bei 100° getrocknet, 0.0740 g Wasser.
IV. 0.8774 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0.2842 g Platin.
V. 0.4620 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0.1500 g Platin.
VI. 0.2662 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0.2158 g Kohlensäure und 0.0683 g Wasser.
VII. 0.3660 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0.3012 g Kohlensäure und 0.0940 g Wasser; im Schiffchen verblieben 0.1188 g Platin.
VIII. 0.2180 g des bei 100° getrockneten Salzes erforderten bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl zur Sättigung des erzeugten Ammoniaks 7.6 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure.
IX. 0.1702 g des bei 100° getrockneten Salzes erforderten 5.9 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O; H_2PtCl_6 + 2^1/_2H_2O$
H_2O	6.92	6.82	6.88	6.98 pCt.

	Gefunden IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O; H_2PtCl_6$
C	—	—	22.10	22.44	—	—	22.01 pCt.
H	—	—	2.85	2.85	—	—	2.66 »
Pt	32.40	32.46	—	32.45	—	—	32.44 »
N	—	—	—	—	4.87	4.85	4.67 »

Das Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich; in heissem, salzsäurehaltigem Wasser löst es sich leichter und krystallisirt beim Erkalten dieser Lösung in Form kurzer, hakig gekrümmter, rothbrauner Nadeln. Es schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 212—213° (uncorr.) Krystallwasser enthält das Salz nicht.

0.2622 g des bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0.0976 g Gold.
0.1116 g des bei 100° getrockneten Salzes erforderten nach dem Glühen mit Natriumcarbonat 8.43 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung und lieferten 0.1197 g Chlorsilber.

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O; HAuCl_4$
Au	37.22		37.11 pCt.
Cl	26.81	26.53	26.81 »

Den vorstehenden analytischen Daten zufolge kommt dem Cytisin die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ zu. Dieselbe Formel wird dem Ulexin, dem Alkaloïde, welches Gerrard[1]) aus den Samen von Ulex europaeus isolirte, zuertheilt. Ob Cytisin und Ulexin identisch sind, wie Kobert[2]) auf Grund der ähnlichen physiologischen Wirkung vermuthet, oder ob die beiden Basen — die Richtigkeit der Gerrard'schen Formel des Ulexins vorausgesetzt — isomer sind, bedarf noch weiterer Prüfung.

Ich bin mit der Untersuchung des Cytisins sowie der Bestandtheile der unreifen Früchte von Cytisus Laburnum und der Samen von Cytisus capitatus und Ulex europaeus beschäftigt und hoffe, die Resultate dieser Untersuchungen in kurzer Zeit mittheilen zu können.

Marburg. Pharm. chem. Institut.

---

530. O. Loew: Giftwirkung des Diamids.

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das von Th. Curtius[3]) entdeckte Diamid oder Hydrazin ist ein heftiges Gift für Organismen der verschiedensten Art.

1. Versuche mit Keimlingen.

Es wurde eine Nährlösung hergestellt, welche pro Liter enthielt:

Magnesiumsulfat	0.2 g
Diamidsulfat[4])	0.2 »
Monokaliumphosphat	0.5 »
Chlorcalcium	0.1 »
Ferrosulfat	Spur.

[1]) Pharm. Journ. and Trans. 1886 [3], XIII, 101.

[2]) Deutsche Medic. Wochenschr. 1890, 406.

[3]) Ich bin Hrn. Prof. Curtius für die mir übersandten Diamidsalze zu grossem Danke verpflichtet.

[4]) Die saure Reaction dieses Salzes wurde mit kohlensaurem Natron abgestumpft.

Die Controlmischung enthielt die dem Diamidsulfat äquivalente Menge Ammoniumsulfat.

In diese Lösungen wurden 3—3½ cm lange Helianthuskeimlinge eingesetzt. Nach 4 Tagen liess sich bereits der Tod der Wurzeln in der Diamidlösung constatiren. Sie hatten den Turgor gänzlich eingebüsst, und die Epidermis, besonders aber die Spitzen der Wurzelhaare waren braun geworden von Oxydationsproducten des Gerbstoffes. — Die Wurzeln der Controlpflänzchen hatten schon die doppelte Länge erreicht, waren straff und zeigten keinerlei Färbung. Hier während der folgenden Tage normale Entwicklung, dort jede Lebensregung vernichtet.

In ebenso zusammengesetzte Lösungen wurden ferner je 4 Stück 4½—5 cm lange Gerstenkeimlinge gesetzt. Bereits nach 2 Tagen waren die Wurzeln in der Controlmischung doppelt so lang geworden als in der Diamidlösung, wo alles Wachsthum sistirt erschien. Stengel mit Blatt war dort schon 2½—3 cm länger als hier, wo die Blätter anfingen gelb zu werden. Nach weiteren 3 Tagen zeigten die Pflänzchen in der Controllösung bereits das zweite Blatt in rascher Entwicklung, und nochmals nach 3 Tagen hatten die Stengel mit erstem Blatt bereits eine Höhe von 26—27.5 cm, also die fünffache Höhe der abgestorbenen Diamidpflänzchen.

2. Versuche mit Algen.

Neutralisirt man schwefelsaures Diamid genau mit Soda und verdünnt mit Quellwasser auf 0.5 pro Mille, so sterben darin kleine Spirogyraarten bereits nach 12—15 Stunden, wie die Contraction des Protoplasmas klar erkennen lässt. Eine Granulationserscheinung, wie sie Ammoniaksalze in dieser Verdünnung hervorrufen, lässt sich vor dem Absterben der Zellen hier nicht beobachten. Auch Diatomeen erwiesen sich nach 12 Stunden Aufenthalt in jener Lösung abgestorben.

Wurden grössere Spirogyraarten (z. B. Sp. nitida) in eine 0.1 promillige Diamidsulfatlösung gebracht, so erwiesen sich nach 24 Stunden die meisten, nach 48 Stunden alle Zellen als abgestorben. Cytoplasma und Chlorophyllband waren contrahirt, der Turgor verschwunden. Diatomeen zeigten hier nach 24 Stunden nur noch hier und da Bewegung, die meisten blieben regungslos. In einer ebenso verdünnten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak leben genannte Algen viele Tage lang fort.

Selbst wenn das Diamidsulfat in einer Verdünnung von 1 : 20000 angewandt wird, sterben die Algen nach 2—3 Tagen ab.

3. Versuche mit Spalt- und Schimmelpilzen.

Eine Lösung von 1 pCt. weinsauren Kali-Natrons mit 0.5 pCt. Dikaliumphosphat und Spuren von Magnesium- und Calciumsulfat

wurde in 2 gleiche Theile getheilt, zur einen Hälfte 0.1 pCt. schwefelsauren Diamids, zur andern aber die äquivalente Menge schwefelsauren Ammoniaks gesetzt. Nach acht Tagen war in dieser Lösung eine reichliche Spaltpilzvegetation vorhanden, welche sich schon durch starke Trübung makroskopisch kenntlich machte. Jene Lösung aber war völlig klar und frei von Bacterien und blieb trotz wiederholter Infection mit Spaltpilzen und Schimmelsporen völlig steril. Diese Erscheinung wurde auch nicht geändert, als die Nährlösung genau neutralisirt oder schwach alkalisch gemacht wurde.

Ebenso blieb in einer Nährlösung mit 1 pCt. Methylalkohol nach Zusatz von 0.02 pCt. neutralisirten Diamidsulfats jede Bacterienbildung aus, während der Controlversuch bald zahlreiche Bacterien ergab.

Selbst Nährlösungen mit Pepton (0.5 pCt.) blieben vollständig steril, als sie einen Zusatz von 0.1 pCt. schwefelsauren Diamids erhielten und aus fauler Eiweisslösung inficirt wurden; sie waren nach vier Wochen ebenso klar und unzersetzt wie am ersten Tage, während die Controllösung ohne Diamid schon nach zweitägigem Stehen stinkende Fäulniss aufwies [1]).

4. Versuche mit Sprosspilzen.

Eine Lösung von 1 pCt. schwefelsauren Diamids wurde mit Soda genau neutralisirt, in 20 ccm dieser Lösung eine haufkorngrosse Masse Presshefe suspendirt und unter öfterem Durchschütteln 2 Tage lang bei 16—18° stehen gelassen. Die Hefe wurde hierauf in eine Lösung von 10 pCt. Glucose mit 0.5 pCt. Pepton und 0.2 pCt. Monokaliumphosphat gebracht: es trat keine Spur von Gährung ein. Im Controlversuch mit schwefelsaurem Ammoniak war die volle Energie der Gährkraft erhalten geblieben.

Wurde jene Diamidlösung aufs 10fache verdünnt, so war nach 2 Tagen noch schwache Gährkraft zu bemerken.

5. Versuche mit niederen Wasserthieren.

Eine Lösung von schwefelsaurem Diamid wurde mit Soda genau neutralisirt und mit Quellwasser auf 0.5 pro Mille verdünnt. In dieser Lösung waren nach 12 Stunden todt: Infusorien, Crustaceen (Ostracoden, Copepoden, Asseln), Insectenlarven und junge Schnecken. Nur die durch grosse Lebenszähigkeit ausgezeichneten Würmer (Nematoden, Egel) starben erst nach 3 Tagen. Im Controlversuch mit schwefelsaurem Ammoniak blieben jene Thiere lebendig.

---

[1]) Nach gütiger Mittheilung meines hochverehrten Freundes Hrn. Stabsarzt Dr. H. Buchner genügt ein Zusatz von 1 pro Mille schwefelsauren Diamids, um alle Entwicklung von Choleravibrionen in schwach alkalischem Peptonbouillon zu verhindern.

6. Versuche mit Säugethieren.

Diese Versuche wurden von Hrn. Stabsarzt Dr. Hans Buchner ausgeführt, welcher mir darüber gütigst Folgendes mittheilt:

Ein Meerschweinchen, 330 g schwer, erhielt eine subcutane Injection von 0.1 g mit Soda neutralisirten Diamidsulfats 1 Uhr 30 Min. Um 2 Uhr Unruhe; 2 Uhr 12 Min. anscheinend Schwindel, das Thier fällt vom Stuhl, starker Opisthotonus, klonische Krämpfe der gesammten willkürlichen Muskulatur, dann starkes Zittern; 2 Uhr 15 Min., das Thier richtet sich auf, versucht fortzulaufen, fällt jedoch wieder um; 2 Uhr 20 Min. klonische Krämpfe; 2 Uhr 22 Min. Parese der hinteren Extremitäten, starkes Zittern am ganzen Körper; 2 Uhr 27 Min. Opisthotonus mit Contractionen, Parese der vorderen Extremitäten; 2 Uhr 30 Min. heftige klonische Krämpfe aller willkürlichen Muskeln, die fast ununterbrochen bis 2 Uhr 45 Min. anhalten; 2 Uhr 50 Min. Brechbewegungen; 3 Uhr 10 Min. heftiges Knirschen mit den Zähnen, klonische Krämpfe, welche mit kurzen Unterbrechungen andauern bis zum Tod 3 Uhr 45 Min.

Ein Kaninchen, 2350 g schwer, erhielt 0.5 g schwefelsauren Diamids (mit Soda neutralisirt) injicirt 8 Uhr 40 Min. Um 9 Uhr 30 Min. Zittern, Angstgefühl, beschleunigte Athmung; 9 Uhr 40 Min. das Thier sinkt um, klonische Krämpfe in allen Gliedern; 9 Uhr 50 Min. Lähmung der vorderen Beine, Stöhnen, starke Nickbewegungen des Kopfes; 9 Uhr 55 Min. Klagetöne, Brechbewegungen; 10 Uhr 5 Min. fast vollständige Lähmung aller willkürlichen Muskeln mit Ausnahme der hinteren Extremitäten; 10 Uhr 10 Min. Tod.

Das Diamid ist somit wie das Hydroxylamin für die verschiedenartigsten Organismen ein starkes Gift, es ist ein Gift allgemeinen Charakters. Beide Stoffe zeichnen sich in chemischer Hinsicht durch ihre energische Wirkung auf Aldehyde und Ketone aus [1]).

Der Rückschluss auf den Grund der physiologischen Wirkungen liegt nahe für denjenigen, welcher die Lebenseigenschaften des Protoplasmas in natürlichen Ursachen sucht.

Pflanzenphysiologisches Institut zu München.

---

[1]) Dass die Giftwirkung des Hydroxylamins nicht in einer Umwandlung desselben in salpetrige Säure beruhen kann, habe ich ausführlicher dargethan in den Berichten der »Gesellschaft für Morphologie und Physiologie« in München, 1889, S. 126.

531. W. Marckwald: Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf Basen bei Gegenwart von Alkali.

[Aus dem chem. Laboratorium der königl. Landwirthsch. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 10. November.)

In Heft 14 dieser Berichte hat O. Hinsberg über eine ausgedehntere Anwendbarkeit der sogenannten Baumann'schen Reaction berichtet, zu deren Ergänzung die folgende kurze Mittheilung bestimmt ist.

Ich habe beobachtet, dass sich auch Phosgen in Benzollösung leicht mit wässerigen Lösungen organischer Basen zur Reaction bringen lässt, welche mit einem beliebigen Ueberschuss von Alkali zur Bindung der Salzsäure versetzt sind.

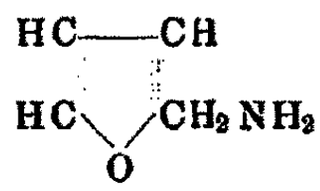
Man kann auf diese Weise ausserordentlich bequem und mit quantitativer Ausbeute die sonst schwerer darstellbaren symmetrisch substituirten Harnstoffe gewinnen. Ein besonderer Vortheil der Methode liegt darin, dass die Gesammtmenge der angewandten Base in Harnstoff übergeführt wird nach der Gleichung:

$$2\,NH_2R + COCl_2 + 2\,NaOH = CO(NHR)_2 + 2\,NaCl + 2\,H_2O,$$

während sich bei der directen Einwirkung des Phosgens auf die Base die Hälfte der letzteren durch Bildung des salzsauren Salzes der Reaction entzieht. Nach dem analogen Verfahren lassen sich auch aus Chlorkohlensäureäther die Urethane mit Leichtigkeit gewinnen.

Ich habe nach diesem Verfahren die entsprechenden Derivate des Methylamins und Aethylamins dargestellt und in allen Fällen ging die Reaction glatt von statten.

Die folgenden Angaben über die bisher unbekannten Derivate des Furylamins



rühren von den Herren Deutzmann und Dr. Doellner her, welche die Reaction auf meine Veranlassung ausgeführt haben.

s-Difurylharnstoff, $CO{<}^{NHCH_2C_4H_3O}_{NHCH_2C_4H_3O}$.

In einem Scheidetrichter wurde das Gemisch von Furylamin und Kalilauge mit etwas mehr als der theoretischen Menge Phosgen in Benzollösung unter Abkühlung so lange geschüttelt, bis der Phosgengeruch verschwunden war. Hierbei scheidet sich ein Theil des gebildeten Harnstoffs krystallinisch aus. Man schüttet nun die ganze Masse in ein Schälchen, lässt das Benzol auf dem Wasserbade ver-

dunsten und filtrirt nach dem Erkalten den ausgeschiedenen Difurylharnstoff ab. Derselbe ist in den meisten Lösungsmitteln auch in der Hitze schwer löslich und wird am besten aus heissem Benzol umkrystallisirt. Man erhält ihn so in perlmutterglänzenden Blättchen, deren intensiver Geruch an Eberwurzel (Carlina acaulis) erinnert und die bei 128° schmelzen. Analyse:

	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O$	Gefunden
C	60.00	59.80 pCt.
H	5.45	5.57 »
N	12.73	12.84 »
O	21.82	— »

Furylurethan, $C_4H_3O.CH_2NHCOOC_2H_5$.

Furylamin wurde mit Natronlauge gemischt und zu der gutgekühlten Flüssigkeit die dem angewandten Furylamin äquimoleculare Menge Chlorkohlensäureäthylester hinzugefügt. Beim Durchschütteln der Masse scheidet sich alsbald das Urethan als hellgelbliches Oel aus, welches der wässerigen Flüssigkeit durch Aether entzogen wird. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein Oel von angenehmem Geruch, das auch im Kältegemisch nicht erstarrt. Dasselbe destillirt bei 240° als farbloses Oel über, das aber einen widerlichen Geruch angenommen hat, wahrscheinlich durch Beimengung von Spuren gebildeten Furylcarbimids. Die Analyse des Destillats gab auf das Furylurethan stimmende Zahlen. Analyse:

	Ber. für $C_8H_{11}NO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
N	8.22	8.42	8.33 pCt.

---

532. A. Rosenheim: Zur quantitativen Bestimmung der Vanadinsäure in Vanadinwolframiaten.

(Eingegangen am 10. November.)

Am Schlusse seiner Arbeit »Ueber die Doppelsalze der Wolfram- und Vanadinsäure« [1]) behauptet Rothenbach, dass die Violettfärbung, welche bei der Reduction der mit Phosphorsäure versetzten Vanadinwolframiate durch schweflige Säure entsteht, nicht auf eine Reduction der als Phosphorwolframsäure in Lösung befindlichen Wolframsäure zurückzuführen sei. »Als Beweis hierfür diene neben den quantitativen

[1]) Diese Berichte XXIII, 3060.

analytischen Versuchen der Umstand, dass eine Lösung von Vanadintetroxyd, aus der die schweflige Säure völlig entfernt ist, mit Phosphorwolframiaten die schmutzig violette Färbung hervor bringt, deren Veranlassung nach Rosenheim die theilweise erfolgte Reduction der Wolframsäure sein soll.«

Hierbei übersieht Rothenbach folgende Punkte:

1. Ich habe niemals behauptet, dass schweflige Säure die in der Phosphorwolframsäure enthaltene Wolframsäure reducire; vielmehr habe ich in meiner Arbeit gerade die Wirkungslosigkeit der schwefligen Säure auf Wolframsäure betont [1]).

2. Wenn Rothenbach die Violettfärbung der Phosphorwolframsäure durch eine von schwefliger Säure befreite Lösung von Vanadintetroxyd als Beweis für die Nichtreducirbarkeit der Wolframsäurelösung anführt, so beweist er gerade das Gegentheil von dem, was er beweisen will; denn es ist das Vanadintetroxyd, welches — wie aus seinem Verhalten gegen Eisenoxyd- und ammoniakalische Silberlösung hervorgeht, die es schon in der Kälte sofort, wenn auch nicht quantitativ reducirt — als starkes Reductionsmittel auf die Wolframsäure einwirkt. Dass dem so ist und die violette Färbung nicht etwa der Bildung einer Phosphorsäure, Wolframsäure und Vanadintetroxyd enthaltenden Verbindung ihre Entstehung verdankt, lässt sich dadurch zeigen, dass die Intensität der Färbung lediglich von der Menge der Wolframsäure nicht aber von der Menge des Vanadyls abhängig ist.

Werden gleiche Volumina von Phosphorwolframsäurelösungen von verschiedenem Gehalt mit gleichen Mengen einer Vanadyllösung versetzt, so färben sich dieselben sofort in der Kälte violett, und zwar um so intensiver, je mehr Wolframsäure sie enthalten. Eine Lösung, die in 10 ccm 0.654 g Wolframsäure enthielt, nahm die Färbung einer concentrirten Permanganatlösung an, während eine schwache Lösung (10 ccm = 0.054 g Wolframsäure) nur eine matte violettgraue Farbe zeigte. Dagegen zeigen Vanadyllösungen von verschiedener Concentration mit gleichen Mengen Phosphorwolframsäure versetzt nicht den geringsten Farbenunterschied; schon sehr verdünnte Vanadyllösungen wirken ebenso stark reducirend, wie stark concentrirte.

Nicht also der schwefligen Säure verdankt die Violettfärbung der reducirten Lösungen von Vanadinwolframiaten ihre Entstehung, sondern der Bildung von niederen Oxyden des Wolframs infolge Einwirkung des Vanadintetroxydes auf die von schwefliger Säure nicht reducirte Wolframsäure. Für die Titration der Vanadinsäure durch Permanganat müsste dies ohne Belang sein; denn was der Vanadyllösung an niederem Oxyde fehlt, ist ja bei der Wolframsäure als solches vorhanden; aber

[1]) Dissertation, Berlin 1888, S. 19 und Ann. Chem. Pharm. 251, 201.

die Violettfärbung bedingt, wie Friedheim[1]) hervorgehoben hat, ein mangelhaftes Erkennen der Endreaction, so dass von »verschiedenen Beobachtern Differenzen bis zu 4 pCt. erhalten wurden.«

Die von Friedheim angegebene genaue directe Trennungsmethode von Wolfram- und Vanadinsäure verdient demgemäss vor der früher von Gibbs[2]) und mir angewendeten indirecten den Vorzug, ist aber von Rothenbach leider überhaupt nicht berücksichtigt worden.

Berlin, im November 1890. II. chem. Institut d. Universität.

---

533. Carl Hell und Meier Wildermann: Einwirkung von alkoholischem Cyankalium auf die Halogenderivate des Amylens.

(Eingegangen am 7. November.)

Während die diprimären Bromide der Olefine von normaler Structur, soweit dieselben untersucht sind, wie Aethylenbromid, Trimethylenbromid bei der Einwirkung von Cyankalium in Alkohol in ziemlich glatter Weise reagiren und nach den Angaben von Henry[3]) circa 80 pCt. der theoretischen Ausbeute an dem Dinitril geben, geht die Cyanirung der Isoverbindungen ausserordentlich schlecht von statten. Schon zahlreiche Versuche wurden von verschiedener Seite angestellt (z. B. von Bauer und Schuler[4]), Hell und Schad[5]) mit dem Isamylenbromid, Hell und Rothberg[6]) mit dem Isobutylenbromid u. s. w.) um zu den Dinitrilen beziehungsweise zu den davon sich ableitenden zweibasischen Säuren zu gelangen und darauf eine zweckmässige Darstellungsmethode der Homologen der Bernsteinsäure zu gründen. Es war daher von grösstem Interesse den Ursachen nachzuspüren, welche diese geringe Umsetzung in dem gewünschten Sinne hervorrufen und womöglich ein Verfahren aufzufinden, welches die sonst so bequeme Methode zur Darstellung zweibasischer Säuren mit Erfolg ersetzen kann. Schon von Hell und Schad wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, um diese Verhältnisse aufzuklären und eine günstigere Ausbeute an Nitril zu erlangen, jedoch ohne wesentlichen Erfolg. Als hauptsächlichen Grund der schlechten Aus-

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 353.
[2]) Amerik. Chem. Journ. 5, 378.
[3]) Chem. Centralbl. 1885, 328.
[4]) Wiener Acad. Berichte II, Abth. 76, 77.
[5]) Inaug.-Diss. Bern 1886.
[6]) Diese Berichte XXII, 1737.

beute wird von Bauer und Schuler, sowie von Hell und Schad die Bildung einer grossen Menge von Monobromamylen, sowie das Auftreten reichlicher Huminsubstanzen angegeben. Warum aber das Cyankalium beim Behandeln mit Amylenbromid hauptsächlich in der Richtung der Bromamylenbildung und Huminsubstanzen wirke, beim Aethylenbromid und Trimethylenbromid das Auftreten von Huminkörper in viel geringerem Grade beobachtet wird, darüber geben die Versuche von Schad keinen Aufschluss. Auch Benz und Hell[1]) haben bei der Cyanirung der Bromisovaleriansäure das Auftreten reichlicher Huminsubstanzen und damit Hand in Hand gehend die geringe Ausbeute an der Cyanisovaleriansäure nachgewiesen. Auch bei anderen gebromten Fettsäuren, mit Ausnahme der Bromessigsäure, kann ein mehr oder weniger reichliches Auftreten von Huminsubstanzen constatirt werden.

Darnach schien es, dass zum Gelingen der glatten Cyanirung es vor allem darauf ankomme, alle Umstände zu vermeiden, welche ein Auftreten von Huminsubstanzen hervorrufen. Da es nicht unmöglich erschien, dass bei Anwendung von Amylenchlorid an Stelle des Amylenbromids der gegenseitige Umtausch der Chloratome gegen die Cyangruppen glatter von statten gehen werde, als der analoge Umtausch der Bromatome beim Amylenbromid, so untersuchten wir die Einwirkung des Cyankaliums auf das Amylenchlorid. Auf dem Wasserbade und bei 120° tritt keine Einwirkung des Cyankaliums auf Amylenchlorid ein; erst bei 150° findet eine schwache Braunfärbung der Lösung im Rohre statt, bei 180° bräunt sich schon die Lösung ziemlich stark und es bilden sich hierbei deutlich Oeltropfen vom Nitril. Die alkoholische Lösung wurde vom Chlorkalium und Cyankalium abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt, der zurückgebliebene Rückstand mit Aether ausgezogen und der in Aether lösliche sowie unlösliche Theil mit concentrirter Salzsäure bei 130—140° verseift. Beim Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren des letzteren ergab sich hierbei, dass der in Aether unlösliche Theil eine nicht flüchtige, krystallisirende Säure hinterliess, welche mit der Trimethylbernsteinsäure von Schad übereinstimmte, während aus dem in Aether löslichen Theil nur eine syrupförmige Säure, die in ihrem Krystallisationsvermögen wahrscheinlich durch Verunreinigungen beeinträchtigt wurde, erhalten werden konnte. Ein vergleichender Versuch mit äquivalenten Mengen des Amylenbromids und des Amylenchlorids zeigte sofort, dass die Ausbeute an der krystallisirten, sowie an der syrupförmigen Säure beim Amylenchlorid eine bedeutend bessere ist.

Die Versuche mit dem Amylenchlorid geben auch gleichzeitig Veranlassung, um die Ursache der bei der Einwirkung des Cyankaliums

[1]) Inaug.-Diss. Erlangen 1888.

auf Amylenbromid in so grosser Menge auftretenden Huminkörper aufzuklären. Auf dem Wasserbade wirkt das Cyankalium auf die alkoholische Lösung des Amylenchlorids nicht ein; als wir aber bei einem Versuche das Cyankalium und Amylenchlorid auf dem Wasserbade vorher mit etwas Salzsäure versetzten, um die alkalische Wirkung des Cyankaliums möglichst einzuschränken, trat nach wenigen Minuten eine Braunfärbung und nach kurzer Zeit eine reichliche Abscheidung von Huminsubstanzen ein, welche in dem Maasse zunahm, als freie Säure hinzugefügt wurde. Um über diese Wirkung der freien Säure beziehungsweise die Bildung der Huminkörper noch näheren Aufschluss zu erhalten, wurde bei einem weiteren Versuch Cyankalium mit reinem Alkohol erhitzt, und, nachdem nach langem Kochen keine Veränderung in der Farbe nachgewiesen werden konnte, mit etwas Salzsäure versetzt. Schon nach einigen Minuten trat die Dunkelfärbung und Abscheidung von Huminkörpern ein. Nach diesen Versuchen unterliegt es keinem Zweifel, dass die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den der Einwirkung des Cyankaliums unterworfenen Körpern die Ursache dieser Zersetzung des Cyankaliums ist, und es lässt sich demnach der allgemeine Satz aufstellen, dass alle Substanzen, welche unter Einwirkung des Cyankaliums leicht Halogenwasserstoff verlieren, zur Huminbildung Veranlassung geben, indem die hierbei in Freiheit gesetzte Blausäure unter den gegebenen Verhältnissen in die schon längst als Azulminsäure oder Hydrazulminsäure bekannten Verbindungen sich verwandelt. Es folgt daraus, dass das Amylenchlorid dadurch zu einer besseren Ausbeute an Nitril führt, als das Amylenbromid, weil es eben gegen die Wirkung des Cyankaliums, Halogenwasserstoff abzuspalten, beständiger ist.

Eine weitere Ausbildung dieses Verfahrens ist deshalb unterblieben, weil wir eine andere viel mehr versprechende Methode zur Darstellung von zweibasischen Säuren der Bernsteinsäurereihe aufgefunden zu haben glaubten. Als wir die Einwirkung des Cyankaliums in Alkohol auf das flüssige Tribrompentan untersuchten, ergab es sich, dass das Cyankalium leicht einwirke, ohne dass sich gleichzeitig Huminsubstanzen bilden. Am wahrscheinlichsten und den bekannten Gesetzen der Substitution am entsprechendsten war die Annahme, dass das bei der Einwirkung des Broms auf Amylenbromid in der Wärme entstehende Tribrompentan die Formel $(CH_3)_2CBr.CBr_2.CH_3$ besitzt. Durch Einwirkung von Cyankalium musste, wenn der Austausch glatt von statten ging, das Cyanid $(CH_3)_2C(CN).C(CN)_2.CH_3$ sich bilden und dieses sollte beim Verseifen zunächst eine Tricarbonsäure von der Zusammensetzung $(CH_3)_2C(COOH).C(COOH)_2.CH_3$ geben. Diese Säure wird aber nur geringe Beständigkeit besitzen können und schon beim Verseifen oder jedenfalls

beim Erhitzen Kohlensäure abspalten und da voraussichtlich eines der an einem Kohlenstoffatom befindlichen Carboxyle hierbei als Kohlensäure austreten wird, die zweibasische Trimethylbernsteinsäure, welche man aus dem Amylenbromid erhält, bilden.

Diese unsere Erwartungen haben sich, soweit unsere Untersuchungen bis jetzt ergaben, allerdings noch nicht bestätigt. Wir theilen vorläufig kurz die Resultate unserer Untersuchung mit.

Bei der Einwirkung des Cyankaliums in Alkohol auf das flüssige Tribrompentan bei 60° oder auf dem Wasserbade tritt gleich zu Anfang eine Dunkelfärbung der Lösung ein, die aber auch nach tagelangem Kochen zu keiner Ausscheidung von Huminkörpern führt. Nach mehrtägigem Kochen bleibt ein Theil des Tribrompentans unverändert, ein grosser Theil verwandelt sich in ein in Wasser und Aether fast unlösliches, in Alkohol leichter lösliches Nitril. In dem mit Wasserdampf von dem Nitril abgetriebenen Tribrompentan konnte man nur in unbedeutender Menge das Auftreten eines durch Bromwasserstoffabspaltung entstandenen gebromten Amylens nachweisen; das als schwarzbraune, in der Kälte harzig, in der Wärme flüssig werdende Masse hinterbliebene Nitril wurde sowohl mit alkoholischem Kali, als auch mit concentrirter Salzsäure oder concentrirter Schwefelsäure verseift. Die besten Resultate liefert die Verseifung in geschlossenen Röhren mit concentrirter Salzsäure zwischen 130—150°. Nachdem auf dem Röhreninhalt durch Verdampfen die Salzsäure genügend abgetrieben war, wurde die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt; es hinterblieb eine klare gelbe syrupförmige Säure, in welcher sich nach einiger Zeit nadelförmige Kryställchen ausschieden. Durch Aufstreichen auf Filtrirpapier wurde die Hauptmenge der Nadeln von der syrupförmigen Säure getrennt; die Krystalle traten aber in so geringer Menge auf, dass es uns nicht gelang, sie vollkommen rein zu erhalten; nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser wurde der Schmelzpunkt bei 96—97° beginnend bestimmt; die Säure verwittert leicht beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure; von 130—140° an spaltet sie sehr viel Kohlensäure ab, unter Bildung flüchtiger Producte. Die Krystalle konnten von uns bis jetzt ihrer kleinen Quantität wegen nicht genauer untersucht werden. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass die Krystalle keine Trimethylbernsteinsäure sind, welche man aus dem Amylenbromid erhält. Dagegen ergiebt sich, dass die syrupförmige Säure die Zusammensetzung der Trimethylbernsteinsäure hat. Durch Ausziehen des Papieres mit Wasser wurde die hauptsächlich auftretende syrupförmige Säure wieder gewonnen und dieselbe durch successive Ueberführung in das Calciumsalz, Baryumsalz und Silbersalz gereinigt. Durch diese Reinigung ist die Farbe der syrupförmigen Säure eine hellere geworden, sie krystallisirte aber trotz monatelangem Stehen nicht. Die Säure erwies sich

vollständig bromfrei. Mehrere durch fractionirte Fällung dargestellte Silbersalze, von denen die erste und letzte Fällung auf ihren Silbergehalt untersucht wurden, ergaben:

1) die erste Fällung: 0.2856 g des Silbersalzes hinterliess 0.1644 g Silber = 57.56 pCt. Silber.
2) die letzte Fällung: 0.2506 g hinterliess 0.1446 g Silber = 57.7 pCt.

Die Formel $C_5H_{10}(COO)_2Ag_2$ verlangt 57.75 pCt.

Die Elementaranalyse der möglichst gereinigten und getrockneten Säure ergab:

I. 0.3318 g Säure gab 0.6393 g Kohlensäure und 0.1870 g Wasser.
II. 0.3735 g Säure gab 0.720 g Kohlensäure und 0.2113 g Wasser.

oder in Procenten:

	I.	II.	$C_5H_{10}(COOH)_2$ verlangt
C	52.56	52.57	52.50 pCt.
H	6.26	6.28	6.25 »

Die Silberbestimmung, sowie die Elementaranalyse stimmen also vollständig genau mit der Formel $C_7H_{12}O_4$ überein.

Was die Ausbeute an der syrupförmigen Säure anbelangt, so sei hier wieder erwähnt, dass bei der Einwirkung des Cyankaliums in Alkohol die Cyanirung glatt von Statten geht, dagegen die Bromwasserstoffabspaltung eine sehr kleine ist. Da in dem von dem Nitril mit Wasserdampf abgetriebenen Tribromid nur wenig von dem gebromten Amylen sich befindet, so kann es wieder zur Cyanirung verwendet werden und der Verlust an Material durch die Bromwasserstoffabspaltung kann daher kein wesentlicher sein.

Was die Constitution der syrupförmigen Säure betrifft, so sind noch verschiedene Annahmen möglich. Am wahrscheinlichsten ist, wie wir schon oben angedeutet haben, die Annahme, dass das durch Einwirkung des Broms auf Isoamylenbromid $(CH_3)_2CBr.CHBr.CH_3$ in der Wärme entstehende flüssige Tribrompentan die Formel $(CH_3)_2CBr.CBr_2.CH_3$ besitzt. Es ist aber auch noch die Möglichkeit vorhanden, dass das flüssige Tribrompentan die Formel $(CH_3)_2CBr.CHBr.CH_2Br$ oder, wenn auch weniger wahrscheinlich, die Formel $\begin{matrix}CH_3\\CH_2Br\end{matrix}\!\!>\!CBr.CHBr.CH_3$ besitzt.

Nimmt man an, was auch sehr wahrscheinlich ist, dass bei der Cyanirung keine Umlagerungen vorgekommen sind, so muss die syrupförmige Säure eine Trimethylbernsteinsäure sein. In diesem Falle kann das flüssige Tribrompentan weder die Formel $(CH_3)_2CBr.CHBr.CH_2Br$, noch die Formel $\begin{matrix}CH_3\\CH_2Br\end{matrix}\!\!>\!CBr.CHBr.CH_3$ besitzen, denn in solchem Falle würden wir nach der Cyanirung und nach dem Verseifen zu einer wohl beständigen dreibasischen Säure gelangen, bei welcher eine Kohlensäureabspaltung ebenso wenig wie

bei der Tricarballylsäure stattfinden würde. Dagegen kann aus $(CH_3)_2CBr.CBr_2.CH_3$ durch die Cyanirung das Nitril $(CH_3)_2C(CN).C(CN)_2.CH_3$ entstehen und dieses beim Verseifen $(CH_3)_2C(COOH).C(COOH)_2.CH_3$ liefern. Ebenso, wie Isobutylentricarbonsäureester, Aethenyltricarbonsäureester und ähnliche Verbindungen, welche drei Carboxylgruppen an zwei Kohlenstoffen gebunden enthalten, muss die Säure $(CH_3)_2C(COOH).C(COOH)_2.CH_3$ während der Verseifung mit Leichtigkeit eine der beiden Carboxylgruppen, die an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, abspalten und so eine Trimethylbernsteinsäure geben. Dass die zweibasische syrupförmige Säure zwei Carboxylgruppen an zwei Kohlenstoffatomen gebunden enthält und nicht wie bei den Malonsäurederivaten an einem, ergiebt sich aus ihrer weiteren Eigenschaft keine Kohlensäure abzuspalten. Erhitzt man nämlich die syrupförmige Säure langsam bis 205°, so spaltet sie nur sehr wenig Kohlensäure ab, welche davon herrührt, dass die syrupförmige Säure von den Nadeln, welche, wie oben erwähnt, sehr viel Kohlensäure abspalten, nicht gänzlich befreit werden konnte. Die Thatsache aber, dass unsere Säure syrupförmig ist, während die aus dem Amylenbromid und Amylenchlorid erhaltene Trimethylbernsteinsäure krystallinisch ist, lässt uns vermuthen, dass die syrupförmige Säure entweder in ihrem Krystallisationsvermögen durch kleine Verunreinigungen verhindert ist, oder dass wir es mit einer geometrischen Isomerie der krystallisirten Trimethylbernsteinsäure zu thun haben, die erst in diese letztere noch umgewandelt werden muss. Nicht ausgeschlossen ist aber auch die Möglichkeit, dass während der Cyanirung beim flüssigen Tribrompentan ebenso, wie beim Jodallyl eine Umlagerung stattgefunden hat, so dass wir an Stelle einer Trimethylbernsteinsäure eine Dimethylglutarsäure erhalten haben, welche schon bei niedrigerer Temperatur schmilzt. Wir beabsichtigen die Säure weiter zu untersuchen, um weiteres Licht in alle diese Verhältnisse hineinzubringen.

Als wichtiges Ergebniss unserer bisherigen Untersuchungen steht jedoch schon jetzt die Thatsache fest, dass man durch Cyanirung von gewissen Monobromalkylenbromiden zu zweibasischen Säuren gelangen kann, und dass diese neue Methode, da bei ihr die Abspaltung von Bromwasserstoff durch das Cyankalium vermieden wird, voraussichtlich manche Vortheile und bessere Ausbeuten gegenüber der alten (Umwandlung der Alkylendibromide in die Dinitrile durch Cyankalium) bieten wird.

Stuttgart, im October 1890.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

534. R. Nietzki und Richard Rösel: Ueber das benachbarte Tetramidotoluol.

(Eingegangen am 10. November.)

Tetramidoderivate des Toluols waren bisher noch nicht bekannt, wir versuchten deshalb, auf ähnlichen Wegen zu denselben zu gelangen, auf denen der Eine von uns gemeinschaftlich mit E. Hagenbach[1]) und L. Schmidt[2]) zwei isomere Tetramidobenzole erhielt.

Zunächst wurde versucht, in ähnlicher Weise, wie dieses früher mit dem *m*-Phenylendiamin geschah, in das Toluylendiamin von der Stellung: $C\overset{1}{H}_3 : N\overset{2}{H}_2 : N\overset{4}{H}_2$ zwei Nitrogruppen einzuführen und diese durch Reduction in Amidogruppen zu verwandeln.

Dieses Verfahren hatte vom *m*-Phenylendiamin zum symmetrischen Tetramidobenzol geführt, bei dem Toluylendiamin liegt dagegen nur die Möglichkeit einer Bildung der unsymmetrischen oder der benachbarten Modification vor.

Das zuerst von Tiemann beschriebene Diacetylderivat des *m*-Toluylendiamins wurde, gemischt mit etwa 20 pCt. Harnstoffnitrat, in die sechsfache Menge mit Schwefelsäure destillirter Salpetersäure allmählich eingetragen und dabei die Reactionstemperatur stets auf + 5 bis 10° C. gehalten. Das durch Eis ausgefällte Product erwies sich als ein Gemenge des erwarteten Dinitrokörpers mit dem schon bekannten Mononitroderivat.

Eine Trennung des Körpers bereitete anfangs Schwierigkeiten, sie gelang jedoch leicht nach dem Verseifen der Acetylderivate, denn das Dinitrotoluylendiamin ist in verdünnten Säuren unlöslich, während sich das Mononitroproduct leicht darin löst.

Diese Verseifung kann sowohl mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) als auch mit verdünnter Alkalilauge vorgenommen werden. Bemerkenswerth ist, dass sich Dinitrotoluylendiamin in Alkalilauge löst und durch Säuren daraus wieder abgeschieden wird. Auf dieser Eigenschaft beruht die zweckmässigste Methode, den in indifferenten Mitteln äusserst schwer löslichen Körper zu reinigen.

Der Körper bildet feine goldgelbe Nadeln, welche über 300° schmelzen.

Die Analyse bestätigte die Formel:

	Berechnet für $C_6HCH_3(NO_2)_2(NH_2)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	39.62	39.90	—	pCt.
H	3.77	4.10	—	»
N	26.42	—	26.72	»

[1]) Diese Berichte XX, 328.

[2]) Diese Berichte XX, 1648.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird der Nitrokörper reducirt. Da es nicht gelang, ein Zinndoppelsalz oder Chlorhydrat aus dem Reductionsgemisch zu krystallisiren, so wandten wir hier eine Methode an, welche beim benachbarten Tetramidobenzol zum Ziele geführt hatte.

Die filtrirte zinnhaltige Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt und reichlich Alkohol hinzugefügt.

Das dadurch schwerlöslich abgeschiedene Sulfat wurde mit Wasser gewaschen, alsdann in heisser, mässig verdünnter Salzsäure gelöst und daraus durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol abgeschieden.

Man erhält so das Salz in kleinen, nahezu farblosen Blättchen.

Die Analyse führte zu der Formel eines zweisäurigen Tetramidotoluolsulfats: $C_7H_4(NH_2)_4H_2SO_4$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	33.60	33.91	33.80	—	—	—	—	pCt.
H	5.60	6.26	5.63	—	—	—	—	»
N	22.40	—	—	22.55	22.63	—	—	»
H_2SO_4	39.20	—	—	—	—	39.42	39.33	»

Setzt man der salzsauren Lösung des Sulfats reichlich Schwefelsäure zu und wäscht nur wenig mit schwefelsäurehaltigem Alkohol aus, so entsteht das, ebenfalls in Blättchen krystallisirende, viersäurige Sulfat $C_7H_4(NH_2)_4(H_2SO_4)_2$.

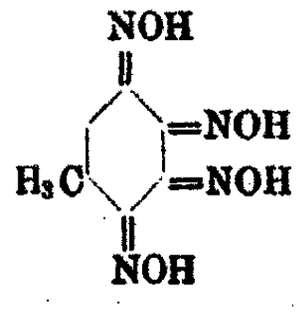
	Berechnet	Gefunden
H_2SO_4	56.32	55.98 pCt.

Das Tetramidotoluol lässt sich im Zustande der freien Base nicht darstellen, da sich diese, aus ihren Salzen abgeschieden, an der Luft schnell oxydirt.

Durch Eisenchlorid und andere Oxydationsmittel wird die Lösung der Salze gebräunt, ohne dass es gelang, ein charakteristisches Oxydationsproduct zu erhalten. Mit Orthodiketonen bildet es die unten beschriebenen Doppelazine.

Letztere Thatsache spricht deutlich für die benachbarte Stellung der Amidogruppen. Es war nun vorauszusehen, dass sich ein benachbartes Tetramidotoluol von derselben Constitution aus dem von Goldschmidt und Strauss dargestellten Tetraisonitrosoorcin würde erhalten lassen.

Dieser Verbindung kommt nach v. Kostanecki die Constitutionsformel zu:



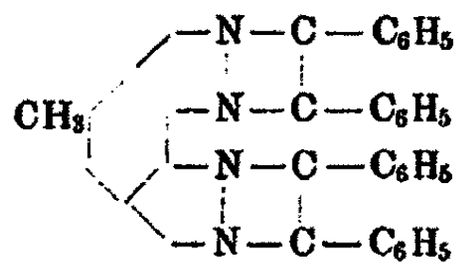
Wir stellten dieselbe aus Dinitrosoorcin nach den Angaben von Goldschmidt und Strauss dar, und erhielten daraus durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure ein Tetramidotoluolsulfat, welches sich in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen identisch zeigte.

Die Analyse entsprach der Formel: $C_7H_4(NH_2)_4H_2SO_4$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	33.60	33.78	—	—	pCt.
H	5.60	6.13	—	—	»
N	22.40	—	22.49	—	»
H_2SO_4	39.20	—	—	39.50	»

Auch das viersäurige Sulfat konnte dargestellt werden.

Von den beiden Darstellungsmethoden des Körpers erwies sich die zuletzt beschriebene als die vortheilhaftere, da sie nicht nur schneller zum Ziele führt, sondern auch erheblich bessere Ausbeuten liefert. Wir bedienten uns derselben deshalb für die Beschaffung des für die nachfolgenden Versuche nöthigen Materials. Mit Benzil condensirt sich das Tetramidotoluol zu einem Chinoxalin, dessen Analyse zu der Formel:



führte.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	84.00	84.31	—	pCt.
H	4.80	5.29	—	»
N	11.20	—	11.39	»

Man erhält diesen Körper, indem man das Tetramidotoluolsulfat unter Zusatz von Natriumacetat in Alkohol löst und überschüssiges Benzil in heisser alkoholischer Lösung hinzugefügt.

Nach längerem Erhitzen scheidet sich der Körper in feinen gelben, in Alkohol und Eisessig schwer löslichen Nadeln ab. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich in rother Farbe, welche beim Verdünnen durch Roth in Gelb übergeht. Das aus Toluylendiamin dargestellte Tetramidotoluol bildete ein Chinoxalin von ganz gleichen Eigenschaften. Die Schwefelsäurelösung zeigte dieselbe Farbe und auch die Schmelzpunkte (222—225°) stimmten fast genau überein.

Mit Krokonsäure wurde ein in braunschwarzen Nadeln krystallisirendes Azin erhalten. Dasselbe ist in allen Lösungsmitteln fast unlöslich und konnte nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

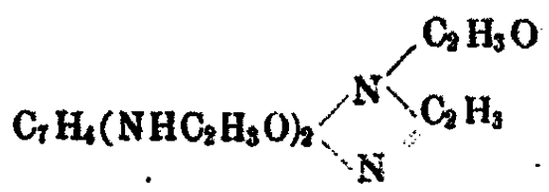
Die analytischen Resultate stimmten deshalb auch nur annähernd auf die Formel: $C_5H_2O_3 = N_2 = C_7H_4 = N_2C_5H_3O_3$.

Erhitzt man das Tetramidotoluolsulfat mit Natriumacetat und Essigsaureanhydrid, so entsteht eine, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Substanz, welche in farblosen, bei 305° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Die Analyse führte zu der Bruttoformel: $C_{15}H_{20}N_4O_4$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	56.25	56.40	—	pCt.
H	6.25	6.78	—	»
N	17.50	—	17.40	»

Diese Formel lässt vermuthen, dass hier ein Triacetyläthenyltetramidotoluol von der Formel:



vorliegt.

Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure geht der Körper in Lösung, und Ammoniak fällt daraus farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 282°. Die hier entstandene neue Base konnte wegen ihrer Leichtlöslichkeit nicht im zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden. Ein daraus dargestelltes Pikrat lieferte jedoch Zahlen, welche vermuthen liessen, dass durch die Säurebehandlung eine Acetylgruppe entfernt und ein Diacetyläthenyltetramidotoluol entstanden sei.

Ber. für $C_{13}H_{16}N_4O_2.C_6H_3NO_4$		Gefunden
C	48.20	48.47 pCt.
H	4.01	4.56 »

Basel. Universitätslaboratorium.

535. Heinrich Goldschmidt: Zur Kenntniss der Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 12. November.)

Das Verhalten der Diazosalze bei Reactionen, bei welchen sie in wässeriger Lösung zur Anwendung kommen, bietet manches Abnormes. Ich erinnere nur an die Bildung gemischter Diazoamidoverbindungen von anderer Constitution, als es die angewandten Ausgangsmaterialien erwarten liessen; ferner an die mitunter erfolgende Entstehung von Hydrazonen an Stelle von Azokörpern. Dies schien mir darauf hinzuweisen, dass die Diazosalze in wässeriger Lösung vielleicht in ähnlicher Weise dissociirt sind, wie die Salze der Metalle, mit denen sie ja auch sonst Aehnlichkeit zeigen. Wesentlich bestärkt wurde ich in dieser Vermuthung, als ich vor Jahresfrist die Beobachtung machte, dass trockene Diazosalze bei manchen Reactionen ein anderes Verhalten zeigen, als gelöste, worüber ich demnächst nähere Mittheilungen zu machen beabsichtige.

Um mir über diesen Punkt Klarheit zu verschaffen, habe ich die Gefrierpunkte von wässerigen Lösungen einiger Diazosalze untersucht. Zur Anwendung kamen *m*-Nitrodiazobenzolnitrat, *p*-Nitrodiazobenzolnitrat und das kürzlich von Knoevenagel[1]) dargestellte Diazobenzolchlorid. Ich bediente mich bei meinen Versuchen des Beckmann'schen Apparates[2]).

Das Ergebniss meiner Versuche war, dass in stark verdünnten wässerigen Lösungen die Diazosalze vollständig dissociirt sind. Das sich aus den Gefrierpunktserniedrigungen ergebende Moleculargewicht ist die Hälfte des berechneten. Werden concentrirtere Lösungen angewandt, so wächst, wenigstens bei den eingehender untersuchten Nitroverbindungen das Moleculargewicht ziemlich schnell mit der zunehmenden Concentration, schneller, als dies bei den meisten Metallsalzen der Fall ist.

1. *m*-Nitrodiazobenzolnitrat, $C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2\ (1) \\ N = N . NO_3\ (3). \end{matrix}$

(Moleculargewicht 212.)

Das *m*-Nitrodiazobenzolnitrat, das schon von Griess in festem Zustande erhalten worden ist, bereitete ich durch Einleiten von salpetriger Säure in eine gekühlte Mischung von *m*-Nitranilin und starker Salpetersäure bis zum völligen Verschwinden des *m*-Nitranilins. Dann wurde die Flüssigkeit mit etwas Alkohol versetzt, worauf das Diazosalz durch Aether ausgefällt wurde. So erhielt ich rein weisse Nädelchen, die sich beim Liegen an der Luft nicht veränderten. Beim Er-

[1]) Diese Berichte XXIII, 2996.

[2]) Zeitschr. für physik. Chem. II, 638.

hitzen zersetzt sich der Körper unter heftiger Detonation. Die folgende, von Hrn. H. Stöcker ausgeführte Analyse zeigte, dass so eine reine Verbindung erhalten wurde.

0.0913 g Substanz gaben 21.6 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 737 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4N_4O_5$
N	26.47	26.41 pCt.

Die folgenden zwei Versuchsreihen wurden mit Präparaten von zwei verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

	Gramm Substanz in 100 Theilen Wasser	Gefrierpunktserniedrigung	Moleculargewicht
I.	1.932	0.332	110.4
	4.599	0.676	129.3
	7.034	0.955	140.0
II.	0.571	0.106	102.4
	2.223	0.385	109.7
	4.823	0.700	130.9
	8.388	1.095	145.5
	11.879	1.404	160.7

Ich habe auch versucht, die Moleculargrösse des *m*-Nitrodiazobenzolnitrats in anderen Lösungsmittel zu bestimmen. Indessen ist der Körper in Benzol, Nitrobenzol und Aethylenbromid unlöslich, Phenol ist natürlich nicht anwendbar. In Eisessig ist der Körper zwar leicht löslich, doch scheint er beim Erstarren dieses Lösungsmittels gleichfalls auszukrystallisiren, da eine merkliche Erniedrigung des Gefrierpunktes nicht zu beobachten war.

2. *p*-Nitrodiazobenzolnitrat, $C_6H_4<^{NO_2\ (1)}_{N=N.NO_3\ (4)}$.

(Moleculargewicht 212.)

Die Darstellung dieses Körpers erfolgte in gleicher Weise, wie die der Metaverbindung. Er ist nicht so beständig, wie sein Isomeres, indem er sich schon nach kurzer Zeit gelb zu färben beginnt. Folgende Resultate gab die Untersuchung der frisch bereiteten Substanz.

Gramm Substanz in 100 Theilen Wasser	Gefrierpunktserniedrigung	Moleculargewicht
2.704	0.432	118.8
4.316	0.650	126.2
6.952	0.941	140.4

3. Diazobenzolchlorid, $C_6H_5.N=NCl$.

(Moleculargewicht 140.5.)

Dieser Körper wurde nach der Angabe von Knoevenagel bereitet. Das Arbeiten mit diesem Chlorid ist dadurch erschwert, dass sich die wässerige Lösung schnell zu zersetzen anfängt. Dies deutet sich durch eine immer intensiver werdende gelbrothe Färbung an.

Natürlich werden durch die auftretenden Zersetzungsproducte die Gefrierpunkte wesentlich beeinflusst. Von den verschiedenen, von mir erhaltenen Versuchsreihen gebe ich nur eine, bei der es mir gelungen war, die Zersetzung fast ganz zu vermeiden.

Gramm Substanz in 100 Theilen Wasser	Gefrierpunktserniedrigung	Moleculargewicht
1.868	0.435	69.9
5.756	1.383	79.1

Bei allen Versuchen, bei denen starke Färbung der Lösung eintrat, erhielt ich etwas niedrigere Werthe.

Die einfachste Erklärung der von mir gemachten Beobachtung, dass die in viel Wasser gelösten Diazosalze eine doppelte so grosse Gefrierpunktserniedrigung zeigen, als ihrem Moleculargewicht entspricht, scheint mir die zu sein, dass diese Körper unter diesen Umständen ebenso in Ionen gespalten sind, wie nach der Annahme von Arrhenius andere Salze und Elektrolyte überhaupt. Diazobenzolchlorid z. B. wäre danach in einer wässerigen Lösung als $C_6H_5 . N_2$— und Cl enthalten, *m*-Nitrodiazobenzolnitrat als $NO_2 . C_6H_4 . N_2$— und NO_3. Ich hoffe, durch Bestimmung des Leitungsvermögens von Diazolösungen bald neue Belege für die Richtigkeit dieser Ansicht bringen zu können.

Die Anwendung der hier dargelegten Anschauung über die Constitution der Diazolösungen zur Erklärung ihrer Reactionen werde ich darlegen, wenn einige in dieses Gebiet schlagende Untersuchungen, die mich und meine Schüler gegenwärtig beschäftigen, vollendet sind.

Zürich. Chem.-analytisches Laboratorium des Polytechnicums.

---

536. Robert Hirsch: Ueber *o*-Methylbenzidin.

(Eingegangen am 10. November.)

Der ungeahnte Aufschwung, welchen die Industrie der sogenannten substantiven Baumwollfarbstoffe in kurzer Zeit genommen, hat mit einem Schlage das *o*-Tolidin aus einem selten und nur schwierig dargestellten Laboratoriumspräparat zu einem technischen Product gemacht, welches in mehreren 100 000 Kilogrammen jährlich gewonnen wird. Die Beobachtung, dass die aus Benzidin und Tolidin dargestellten Farbstoffe grössere und wesentlichere Unterschiede zeigen als etwa die aus Anilin und Toluidin gewonnenen, führte zu zahl-

reichen Versuchen, andere Substitutionsproducte des Benzidins, oder Analoge desselben, in den Dienst der Industrie zu ziehen; indessen ist nur von drei Basen, dem Mono- und Dimethoxylbenzidin und dem Diamidostilben, bekannt, dass sie industrielle Verwendung in grösserem Maassstabe gefunden haben.

Insbesondere war das nächste Homologe des Benzidins eine Base, deren technische Brauchbarkeit durch die Erfahrungen am Benzidin selbst und am Tolidin a priori gesichert schien, sobald es gelang, dieselbe technisch darzustellen. Als geeigneter Weg hierzu bot sich die Reduction eines Gemisches von Nitrobenzol und *o*-Nitrotoluol, und dieser Weg ist thatsächlich von mehreren Forschern eingeschlagen worden, wurde aber aufgegeben, da die Analyse des erhaltenen Productes nur ein Gemenge von Benzidin und Tolidin, resp. deren Vorstufen aufwies.

Seit Anfang 1889 hatte ich gleichfalls diese Reaction untersucht und war zu günstigen Resultaten gekommen, als ich fand, dass die Eigenschaften des erwarteten Methylbenzidins nicht zwischen denen des niederen und höheren Homologen lagen. Darstellung und Trennung der erhaltenen Producte wurde am 23. Juli zum Patente angemeldet, und am 25. August 1890 ein Patent auf letztere ertheilt. (D. R.-P. 54112.)

Zum Zwecke der Darstellung des Methylbenzidins wird eine Lösung von Nitrobenzol und *o*-Nitrotoluol in etwa der fünffachen Menge Alkohol, unter Zusatz von wenig Natron (etwa 10 pCt. vom Gewicht der Nitrokörper), mit überschüssigem Zinkstaub in der Wärme reducirt. Ich habe fast sämmtliche Versuche mit molecularen Mengen Nitrobenzol und Nitrotoluol angestellt; ich halte es aber für sehr viel zweckmässiger, einen sehr grossen Ueberschuss der einen Verbindung, hier zumal des Nitrotoluols, zur Anwendung zu bringen, etwa im Verhältniss 1 : 4. Freilich ist die Menge gebildeten Methylbenzidins, im Verhältniss zur Gesammtmenge der verbrauchten Nitroverbindungen, erheblich geringer. Dafür wird aber Benzidin, dessen Trennung von Methylbenzidin schwierig ist, so gut wie garnicht gebildet.

Wenn nach mehrstündigem Kochen die Reaction ihr Ende erreicht hat und die Farbe der Lösung und des ausgeschiedenen Breis eine rein graue oder hellgelbe geworden ist, wird zunächst unter Wasserzusatz der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wird abgekühlt und vorsichtig mit Salzsäure neutralisirt; mit dem Zusatz von Salzsäure wird fortgefahren, bis sich auch das gebildete Zinkhydroxyd gelöst hat. Sobald indess eine abfiltrirte Probe die Anwesenheit gelöster Base dadurch verräth, dass sie mit einer Lösung von essigsaurem Natron einen Niederschlag oder auch nur eine Trübung giebt, wird filtrirt. Der Rückstand besteht nun wesentlich aus Hydrazobenzol

und dessen Homologen und wird durch Auflösen in warmer verdünnter Salzsäure in Benzidin, bezw. dessen Homologen übergeführt. Die Lösung wird filtrirt, die überschüssige Säure abgestumpft, die erhaltenen Basen werden durch Zusatz von Natriumsulfat gefällt und die Sulfate durch Kochen mit Natriumcarbonat in die freien Basen verwandelt.

Die nun erfolgende Trennung der drei erhaltenen Basen gründet sich auf deren verschiedene Löslichkeit in heissem Wasser (bei 98°) und in kaltem Wasser. Durch Titriren mit Nitrit wurde zunächst bestimmt, dass eine beim Siedepunkt gesättigte und filtrirte Lösung enthielt:

Benzidin . . .	10.5 g	im Liter
o-Tolidin . . .	3.3 g	» »

Werden Mischungen von Benzidin und Tolidin aufgelöst, so beträgt die Gesammtmenge gelöster Base 11—13 g im Liter, indess wird nie soviel Tolidin aufgelöst, als wenn diese Base rein zur Anwendung kommt.

Wenn die Lösungen auf 20° abgekühlt, einige Stunden auf dieser Temperatur erhalten und filtrirt werden, so zeigt sich, dass im Liter Wasser von 20°:

Benzidin	0.4 g
Tolidin	0.14 g

enthalten sind.

Als nun das bei obigem Versuch erhaltene Basengemenge mehrmals jedesmal mit dem 50fachen Gewicht Wassers ausgekocht wurde, zeigte sich, dass die Quantität des gelösten abnahm und dass der Rückstand der dritten Auskochung aus reinem *o*-Tolidin bestand. Als ferner die erkalteten Lösungen auf ihren Gehalt an Base geprüft wurden, fand ich in einem Liter der ersten Auskochung 1.5 g, mithin fast das Vierfache des für Benzidin gefundenen.

Die Auskochungen der ausgeschiedenen Base wurden nun so lange wiederholt, bis die erkaltete Lösung nicht wesentlich mehr als die beim Benzidin gefundene Menge Base enthielt. Dann wurden die vereinigten Lösungen (in einem Laboratoriumsversuch mit 500 g Nitrobenzol und Nitrotoluol 120 L!) durch sehr vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gefällt (ein Ueberschuss von Säure ist schädlich, da das Methylbenzidinsulfat darin leichter löslich ist als in Wasser), die abfiltrirte Ausscheidung wieder in die Base verwandelt und diese fünf Mal mit dem 20fachen Gewicht Wasser ausgekocht.

Die Ausscheidungen der ersten und zweiten Krystallisation waren einheitlich und änderten durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt nicht. Die Ausscheidung der dritten Auskochung enthielt wenig, die der vierten und fünften Krystallisation ziemlich viel Benzidin.

Durch Diazotiren und durch Analyse des Sulfats wurde gefunden, dass, soweit die Analyse überhaupt darüber Aufschluss geben konnte, die Krystallisation der ersten und zweiten Auskochung reines *o*-Methylbenzidin war.

1.0 g Base verbraucht 0.71 g Nitrit; berechnet 0.697 g.

Reines Methylbenzidin krystallisirt aus Wasser in schimmernden Blättern. Unter Wasser schmelzen dieselben schon bei ca. 90° zu einem gelben Oel, welches bei 82° wieder fest wird. Unter Wasser schmilzt Benzidin dagegen erst unmittelbar vor dem Sieden und erstarrt bei 95°. Im Haarröhrchen schmilzt Methylbenzidin bei 115°, Benzidin bei 123°, Tolidin bei 126.5°; den Schmelzpunkt der letzteren Base fand Petrieff und Schultz zwar übereinstimmend bei 112°, ich glaube aber, dass hier ein Irrthum vorliegt.

Zur weiteren Charakterisirung wurden noch die Acetverbindungen (durch Erwärmen mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid) und die Benzylidenverbindungen (durch Vermischen mit einer alkoholischen Lösung von Benzaldehyd) dargestellt. Die folgende kleine Tabelle giebt einige charakterisirende Eigenschaften derselben:

	Benzidin	Methylbenzidin	Tolidin
Diacetylverbindung: Schmelzpunkt . .	317°	310°	306°
» löslich in Theilen Eisessig	12	6	6
Benzylidenverbindung: Schmelzpunkt .	227°	217°	149°
» krystallisirt aus Alkohol in . .	wolkigen Flocken	gelben schimmernden Blättchen	langen Nadeln

---

Wenige Wochen, ehe obige Arbeit beendet war, wurde ein ursprünglich von der Firma Geigy in Basel eingereichtes, dann auf die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin und die Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld übertragenes Patent aufgelegt, nach welchem die Darstellung von *o*-Methylbenzidin, welches dort weniger bezeichnend Diamidophenyltolyl genannt wird, in der Weise geschieht, dass durch Kochen von Nitrobenzol, Orthotoluidin und Natron zunächst Methylazo- und -azoxybenzol dargestellt, dieses zur Hydrazoverbindung reducirt und mit Salzsäure umgelagert wird. Ich habe die Reaction nur einmal versucht und keineswegs eine einheitliche Substanz erhalten können. Die nach diesem Verfahren erhaltene Base

liess sich in Benzidin, Methylbenzidin und Tolidin zerlegen. Ich hoffe indess, dass meine Zeilen Veranlassung für den Erfinder dieser interessanten Reaction sein werden, seine Erfahrungen über dieselbe und die daraus hervorgehenden Producte zu veröffentlichen.

Kirkheaton color works, Huddersfield.

---

537. Ernst Stuffer: Ueber die Verseifbarkeit von Sulfonen.

(Eingegangen am 10. November.)

In einer früheren Mittheilung [1]) wurde gezeigt, dass es nicht wenige Sulfone giebt, welche, in scharfem Gegensatz zu den am längsten bekannten Sulfonen, durch Alkalien verseift werden.

Otto und Damköhler [2]) haben eine partielle Verseifbarkeit zuerst bei dem Aethylendiphenylsulfon kennen gelehrt. In neuerer Zeit sind im hiesigen Laboratorium leicht verseifbare Mono- und Disulfone (loc. cit.) dargestellt worden. Bei der Verseifung dieser Sulfone wird in allen Fällen Sulfinsäure abgespalten. Diese Körper verhalten sich somit wie Sulfinsäureester, stimmen aber nach Bildung und allen übrigen Eigenschaften mit den nicht verseifbaren Sulfonen überein.

Um einerseits zu ermitteln, ob die verseifbaren und die nicht verseifbaren Sulfone in der That als Körper von derselben Constitution anzusehen sind, und um andererseits Gesetzmässigkeiten aufzufinden, von welchen die Verseifbarkeit abhängig ist, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Baumann eine grössere Zahl von Sulfonen von verschiedenartiger Constitution dargestellt und ihr Verhalten gegen Alkalien geprüft.

I. Verhalten der Disulfone.

1. Disulfone, $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}SO_2R\\SO_2R\end{matrix}$.

In seiner ersten Mittheilung über Körper dieser Constitution, von welchen das später als »Sulfonal« bezeichnete Diäthylsulfondimethylmethan genauer untersucht wurde, erwähnt Baumann [3]), dass es zu den beständigsten organischen Verbindungen gehöre, die überhaupt

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1408.

[2]) Journ. für prakt. Chem. 30 [2], 171 und 321.

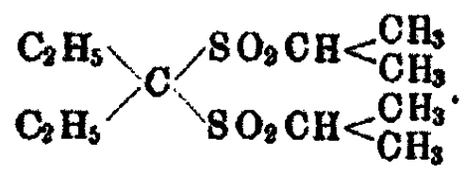
[3]) Diese Berichte XIX, 2806.

existiren. Weder der Substitution, noch der Oxydation zugänglich, kann es sowohl mit wässriger als auch mit alkoholischer Kalilauge erhitzt werden, ohne dass irgendwelche Einwirkung stattfände. Es war von Interesse festzustellen, ob durch eine grössere oder geringere Anzahl der mit der Sulfongruppe verbundenen Kohlenstoffatome diese ausserordentliche Beständigkeit eine Aenderung erfahren würde. Zu diesem Zwecke wurde eine Anzahl von Sulfonen obengenannter Constitution hergestellt.

Die quantitativen Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass eine gewogene Menge Substanz mit einer gemessenen, überschüssigen Menge Normalkalilauge 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt und die überschüssige Normalkalilauge darauf zurücktitrirt wurde. Die zum Versuche verwendete Substanz wurde dann durch Umkrystallisiren aus geeigneten Lösungsmitteln wieder gewonnen und durch Bestimmung des Gewichtes derselben der Versuch controlirt.

Bei qualitativen Versuchen gelangte 30procentige wässrige und ebenso starke alkoholische Kalilauge zur Anwendung.

Diisopropylsulfondiäthylmethan,



Reines Diäthylketon (1 Molekül) und Isopropylmercaptan (2 Moleküle) wurden durch Einleiten von Salzsäuregas condensirt; das dabei gebildete Mercaptol wurde mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oxydirt. Dabei bemerkte man bald die Abscheidung von Krystallblättchen, welche namentlich in dem beim Schütteln gebildeten Schaum sich sammelten. Nach Beendigung der Oxydation wurde die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Beim Erkalten schieden sich glänzende Krystallblättchen des gewünschten Disulfons aus, welche bei 97° schmelzen; sie sind unlöslich in kaltem Wasser und in kaltem Weingeist, lösen sich dagegen in der Hitze in Wasser und Weingeist, bei gewöhnlicher Temperatur in Aether, Chloroform und Benzol.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

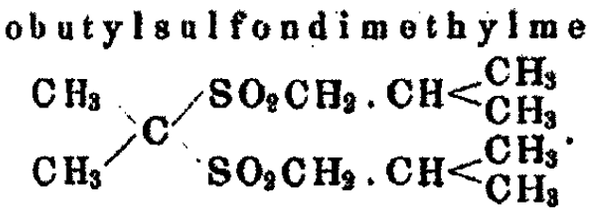
	Berechnet für $(C_2H_5)_2C(SO_2C_3H_7)_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C_{11}	132	46.47	45.90	—	—	pCt.
H_{24}	24	8.45	9.07	—	—	»
S_2	64	22.54	—	22.20	22.18	»
O_4	64	22.54	—	—	—	»
	284	100.00				

Die Ausbeute war sehr gering, es wurde dagegen eine ziemliche Menge isopropylsulfonsaures Kalium erhalten. Dieses Salz ist in Wasser leicht, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. In heissem Alkohol löst es sich ziemlich leicht, und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer blättrigen Krystallmasse. Kaliumbestimmungen zeigten, dass reines isopropylsulfonsaures Salz vorlag.

	Berechnet für $C_3H_7SO_3K$	Gefunden I.	Gefunden II.	
K	24.07	23.31	24.27	pCt.

Verseifungsversuche, welche wie oben geschildert, ausgeführt wurden, ergaben, dass das aus dem Isopropylmercaptan erhaltene Disulfon nicht minder beständig ist als das Sulfonal. Eine Verseifung desselben konnte auf keine Weise erzielt werden.

Diisobutylsulfondimethylmethan,



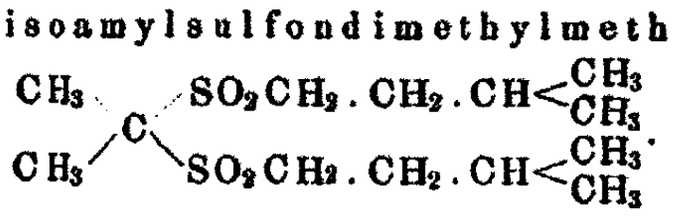
Dasselbe wurde durch Oxydation des Isobutylmercaptols des Acetons erhalten und stellt farblose, in kaltem Wasser nicht, in heissem schwer lösliche Krystalle dar, die bei 64° schmelzen. In Alkohol ist dieses Disulfon ziemlich leicht, sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol löslich. Dem Körper haftet hartnäckig der Geruch nach Isobutylmercaptan an, und es gelang auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht, diesen Geruch völlig zu entfernen. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erzielt:

	Berechnet für $(CH_3)_2C(SO_2C_4H_9)_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C_{11}	132	46.47	45.59	—	—	pCt.
H_{24}	24	8.45	8.23	—	—	»
S_2	64	22.54	—	22.28	22.32	»
O_4	64	22.54	—	—	—	»
	284	100.00				

Bei der Darstellung dieses Sulfons wurden ebenfalls reichliche Mengen von sulfosaurem Salz erhalten, weshalb die Ausbeute an Disulfon zu wünschen übrig liess.

Auch dieses Sulfon ist ganz unverseifbar.

Diisoamylsulfondimethylmethan,



Dieses Disulfon wurde aus Isoamylmercaptan (Schmp. 120°) und Aceton in der früher beschriebenen Weise erhalten; es bildet farblose,

glänzende Krystallschuppen, die bei 72° schmelzen und in ihren Löslichkeitsverhältnissen wie das Diisobutylsulfondimethylmethan sich verhalten.

	Berechnet für $(CH_3)_2C(SO_2C_5H_{11})_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C_{13}	156	50.00	49.73	—	—	pCt.
H_{28}	28	8.97	9.18	—	—	»
S_2	64	20.51	—	19.98	20.25	»
O_4	64	20.51	—	—	—	»
	312	99.99				

Wie die beiden vorher beschriebenen Disulfone, so wurde auch dieses beim Erhitzen mit Alkalien nicht im geringsten verändert.

Aus den Versuchen, welche mit diesen drei Disulfonen angestellt worden sind, geht somit hervor, dass die Zahl der mit einer Sulfongruppe in Verbindung stehenden Kohlenstoffatome ganz ohne Einfluss ist auf die Spaltbarkeit dieser Körper durch Alkalien.

2. Methylendisulfone,

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} SO_2R \\ SO_2R \end{matrix}$$

Die Untersuchung des Verhaltens der Methylendisulfone gegen Alkalien schien besonders von Bedeutung, weil diese Körper sich mit Alkalien verbinden. Von dem Diäthylsulfonmethan hat Fromm[1]) angegeben, dass es zwar durch wässriges Alkali nicht angegriffen, aber durch Natriumäthylat beim Erhitzen zum grössten Theile zersetzt werde.

Eine Anzahl qualitativer Versuche, bei welchen wässrige Kalilauge in verschiedener Stärke zur Anwendung gelangte, ergab zunächst eine Bestätigung der Angabe Fromm's über die Beständigkeit dieses Disulfons Alkalien gegenüber. Da es für die vorliegende Untersuchung von grösstem Interesse war zu ermitteln, ob in einzelnen Fällen nicht eine unvollständige Zersetzung des Sulfons durch Alkalien statt hat, wurden die Spaltungsversuche auch bei dem Diäthylsulfonmethan quantitativ durchgeführt. Da dieser Körper selbst in Wasser ziemlich leicht löslich ist, so musste eine Verbindung desselben für die quantitative Bestimmung benutzt werden. Am meisten geeignet hierfür erschien das zuerst von Baumann[2]) und Fromm[3]) beschriebene Dibromid, $CBr_2(SO_2C_2H_5)_2$; ein Versuch bestätigte diese Voraussetzung durchaus.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 253, 135.
[2]) Diese Berichte XIX, 2811.
[3]) loc. cit.

Ein Gramm reines Diäthylsulfonmethan wurde in Wasser gelöst und mit überschüssigem Bromwasser versetzt. Die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle der Bromverbindung wurden bei 100° getrocknet und gewogen. Es wurden erhalten 1.718 g der Bromverbindung, von welcher durch die Analyse festgestellt wurde, dass es das reine Diäthylsulfondibrommethan darstellte:

	Berechnet für $CBr_2(SO_2C_2H_5)_2$		Gefunden I.	II.	
C_5	60	16.75	16.46	—	pCt.
H_{10}	10	2.79	3.08	—	»
S_2	64	17.88	—	—	»
O_4	64	17.88	—	—	»
Br_2	160	44.69	—	44.00	»
	358	99.99			

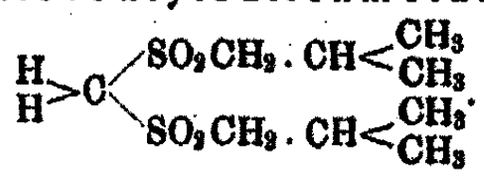
Die Ausbeute an Dibromid betrug somit fast genau 96 pCt. der Theorie.

Bei den Spaltungsversuchen des Diäthylsulfonmethans wurde in folgender Weise verfahren: 2 g des Disulfons wurden mit 10 g Aetzkali in alkoholischer Lösung zwei Tage lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, sodann der Alkohol durch Abdunsten entfernt und der Rückstand mit Salzsäure neutralisirt. Aus dieser Lösung wurde das Dibromid durch Zusatz von Bromwasser abgeschieden. Dabei wurden 3.459 g Diäthylsulfondibrommethan erhalten, während die Theorie 3.58 verlangen würde.

Hieraus geht hervor, dass bei Wasserbadtemperatur eine Verseifung des Diäthylsulfonmethans auch durch alkoholisches Kali nicht stattfindet. Einen ähnlichen quantitativen Versuch habe ich unter Anwendung von Natriumäthylat und absolutem Alkohol mit demselben Sulfon angestellt, um zugleich die von Fromm [1]) gemachte Angabe über die unter dieser Bedingung eintretende Zersetzung des Disulfons genauer festzustellen. 2 g Diäthylsulfonmethan wurden mit Natriumäthylat und absolutem Alkohol einen Tag lang am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wurde das Disulfon in derselben Weise, wie oben angegeben, in das Dibromid übergeführt, wobei 3.1872 g Dibromid erhalten wurden, was einer Ausbeute von 89 pCt. der Theorie entspricht. Aus diesem Versuche geht hervor, dass auch unter diesen Bedingungen nur eine sehr geringfügige Einwirkung des Alkalis statt hat. Diese Zersetzung tritt erst deutlicher ein, wenn man, wie Fromm das Disulfon mit dem Natriumäthylat in geschlossener Röhre auf 100° und darüber erhitzt.

[1]) loc. cit.

Diisobutylsulfonmethan,



Formaldehyd (1 Molekül) wurde mit Isobutylmercaptan (2 Moleküle) mittelst Salzsäure condensirt; aus dem abgeschiedenen und durch wiederholtes Waschen mit Wasser gereinigten Mercaptale wurde das Sulfon durch Oxydation in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat erhalten.

Die Krystalle sind farblos und zeigen den Schmelzpunkt 85°; sie lösen sich nicht in kaltem, wohl aber in heissem Wasser, ferner in Weingeist, Aether, Chloroform und Benzol. Auch hier wurde durch Bromwasser in der heissen, wässrigen Lösung zunächst eine Trübung bewirkt, aus welcher sich nach und nach Krystalle des Körpers $CBr_2(SO_2C_4H_9)_2$ abschieden, die bei 77—78° schmolzen.

Die Analyse des Disulfons lieferte folgendes Resultat:

	Berechnet für $CH_2(SO_2C_4H_9)_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_9	108	42.18	42.02	—	pCt.
H_{20}	20	7.81	8.11	—	»
S_2	64	25.00	—	24.67	»
O_4	64	25.00	—	—	»
	256	99.99			

Versuche mit wässriger und weingeistiger Kalilauge wurden mit dem Diisobutylsulfonmethan in gleicher Weise wie mit dem Diäthylsulfonmethan angestellt; die dabei erhaltenen Resultate stimmten vollständig mit denen überein, die das Diäthylsulfonmethan lieferte. Die Beständigkeit dieser Sulfone ist um so wichtiger, als ihre Bromsubstitutionsproducte leicht durch Kalilauge gespalten werden, wobei ein Theil des Sulfons vollständige Zersetzung erleidet [1]).

3. Alkylendisulfone.

Bei allen im Vorhergehenden geschilderten Versuchen bewirkten wässrige oder weingeistige Lösungen von Alkalien keine oder keine nennenswerthe Zersetzungen. In scharfem Gegensatz zu diesen Disulfonen steht das Verhalten der Aethylendisulfone, welche, wie Otto und Damköhler [2]) gezeigt haben, leicht eine der Sulfongruppen bei Einwirkung von Alkalien als sulfinsaures Salz abspalten. Um festzustellen, ob die homologen Körper diese Eigenschaft gleichfalls zeigen, versuchte ich zunächst Propylendisulfone darzustellen.

---

[1]) Fromm, Ann. Chem. Pharm. 253, 159.

[2]) R. Otto und H. Damköhler, Journ. für prakt. Chem. 30 [2] 171 und 321.

Als Propylenbromid und Aethylmercaptan mit Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht wurden, trat beim Umschütteln unter spontaner Erwärmung Reaction ein, durch welche das Propylendiäthylsulfid als ein leicht bewegliches Oel erhalten wurde. Dieses Oel kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden; es wurde deshalb, nachdem es mit Wasser gewaschen worden war, alsbald der Oxydation unterworfen. Diese ging unter starker Erwärmung von Statten; ein Disulfon konnte jedoch hierbei nicht gewonnen werden; die Oxydation führt immer zu einer völligen Zersetzung des Sulfides. Obwohl die Darstellung des Sulfides und die Oxydation unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt wurden, blieb das Resultat immer dasselbe. Auch auf anderem Wege, beim Erhitzen von Propylenbromid mit äthylsulfinsaurem Natrium in alkoholischer Lösung wurde das Propylendiäthylsulfon nicht erhalten.

Zu einem besseren Ergebniss gelangte ich, als an Stelle des Aethylmercaptans das Phenylmercaptan angewandt wurde. Das Propylendiphenylsulfid bildet sich leicht, wenn man die äquivalenten Mengen von Propylenbromid, Phenylmercaptan und Natriumalkoholat in weingeistiger Lösung zusammenbringt. Die Reaction tritt schon in der Kälte ein und ist nach kurzer Zeit beendigt. Man setzt dann Wasser zu dem Reactionsproduct, wodurch das Propylendiphenylsulfid als schweres Oel abgeschieden wird, dessen Reinigung durch Destillation nicht möglich war. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte dieses Oel das gewünschte Disulfon, allein stets in so geringen Mengen, dass nach einer Verbesserung der Darstellungsmethode gesucht werden musste. Diese wurde gefunden, als man das Propylenbromid und das Phenylmercaptan mit einem geringen Ueberschuss von 10procentiger, wässriger Natronlauge einige Stunden am Rückflusskühler kochte. Die Reaction ging glatt vor sich, und das hierbei gewonnene Sulfid lieferte wesentlich höhere Ausbeuten von dem Oxydationsproducte.

Sehr wahrscheinlich wird durch die bei Gegenwart von Alkohol bewirkte Reaction, unter Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Propylenbromid, ein ungesättigtes Sulfid gebildet, welches ein Substitutionsproduct des Propylens darstellt. Es ist schon anderweitig [1]) festgestellt worden, dass aus ungesättigten Sulfiden durch Oxydation überhaupt nie Sulfone erzielt werden können.

Das Sulfon stellt farblose, glänzende, blättrige Krystalle dar, die bei 113° schmelzen. In Wasser sind sie in der Kälte nicht, jedoch in der Hitze löslich; ebenso sind sie in kaltem Weingeist, in Aether und Schwefelkohlenstoff nicht oder nur schwer, leichter in heissem Weingeist und Benzol, sehr leicht in Chloroform löslich.

---

[1]) W. Authenrieth, Zur Kenntniss der substituirten Crotonsäuren. Inaugural-Dissert. Erlangen 1888, S. 40.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

	Berechnet für $C_3H_6(SO_2C_6H_5)_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{15}	180	55.55	55.78	—	pCt.
H_{16}	16	4.94	5.28	—	»
S_2	64	19.75	—	19.54	»
O_4	64	19.75	—	—	»
	324	99.99			

Das Propylendiphenylsulfon ist in Natronlauge nicht löslich; beim Erhitzen scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab, die nur bei starker Verdünnung sich löst, zuerst farblos ist, dann aber bei längerem Erhitzen sich rothbraun färbt, wobei gleichzeitig der Geruch nach Aldehydharz auftritt, der auf eine weitergehende Zersetzung hinweist.

Um die Verseifbarkeit dieses Sulfons zu prüfen, wurden 2 g desselben mit 100 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Alsdann wurde das noch vorhandene freie Alkali mit $^1/_{10}$ Normaloxalsäure zurücktitrirt. Von letzterer wurden blos 38.5 ccm verbraucht; es waren somit 61.5 ccm Normalkalilauge durch die Verseifungsproducte des Propylendiphenylsulfones neutralisirt worden. Würde die Abspaltung einer Sulfongruppe aus dem Disulfone erfolgt sein, so wären 61.7 ccm Normalkalilauge neutralisirt worden. Das Propylendiphenylsulfon zeigt somit ein Verhalten, welches genau übereinstimmt mit dem Aethylendisulfon. Die Verseifung erfolgt auch hier unter Abspaltung von Benzolsulfinsäure, welche durch die Bildung von Phenylmercaptan bei Behandlung mit Zink und Salzsäure nachgewiesen wurde.

Das andere Product der Verseifung wurde aus der Flüssigkeit, die bei Anwendung von $^1/_{10}$ Normalkalilauge sich kaum gefärbt hatte, durch Ausschütteln mit Aether erhalten, welch' letzterer nach dem Abdunsten eine farblose, dicke Flüssigkeit hinterliess, welche Phenylsulfonpropyl- oder Phenylsulfonisopropylalkohol oder aber ein Gemenge beider sein dürfte. Da diese Frage für die vorliegende Untersuchung nicht von Belang ist, wurde ihr nicht näher getreten.

Es war von nicht geringem Interesse, auch die höheren homologen Verbindungen des Propylendisulfones in Beziehung auf ihre Verseifbarkeit zu prüfen. Ich versuchte zu diesem Zwecke, aus Isobutylenbromid und aus Isoamylenbromid entsprechend zusammengesetzte Disulfone zu gewinnen. Indessen scheiterten alle Versuche, diese Körper darzustellen. Als diese Bromide mit Phenylmercaptan und Alkali in wässriger oder in weingeistiger Lösung erhitzt wurden, fand immer, wenn die Reaction überhaupt eintrat, die Abspaltung von Brom unter gleichzeitiger Bildung von Phenyldisulfid statt und die Sulfide, durch deren Oxydation die Disulfone gebildet werden sollten, waren somit nicht erhältlich.

Als nach dem Verfahren von Otto[1]) versucht wurde, durch Erhitzen der Alkylenbromide mit benzolsulfinsaurem Natrium jene Disulfone zu gewinnen, zeigte sich, dass diese Körper nur sehr schwer auf einander einwirkten. Zu einem ähnlichen Resultat ist Otto[2]) gekommen, als er dieselben Körper darzustellen versuchte. Es wurde deshalb zur Darstellung von anderen Disulfonen geschritten, von Wichtigkeit war es zunächst, das Verhalten der dem Propylendisulfon isomeren Körper kennen zu lernen, welche aus dem Trimethylenbromid gebildet werden konnten.

4. Disulfone, deren Sulfongruppen an zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

Viel leichter als die Propylendisulfone lassen sich die Trimethylendisulfone darstellen.

Trimethylendiäthylsulfon,

$$\begin{array}{l} CH_2SO_2C_2H_5 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_2SO_2C_2H_5 \end{array}$$

Das Trimethylendiäthylsulfon wurde glatt und in befriedigender Menge aus dem durch Condensation von Trimethylenbromid, Aethylmercaptan und Natriumäthylat bereiteten Trimethylendiäthylsulfid durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung erhalten. Es bildet farblose, stark glänzende, fettig sich anfühlende Blättchen, die in kaltem Wasser nur wenig, leicht in heissem Wasser sich lösen. Es ist ferner löslich in siedendem Alkohol; von Aether, Chloroform und Benzol, sowie von kaltem Alkohol wird es nur in Spuren aufgenommen. Aus verdünnter, wässeriger Lösung krystallisirt es bei ruhigem Stehen in feinen Nadeln aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 183°. In Natronlauge löst sich das Trimethylendiäthylsulfon beim Erhitzen auf, scheidet sich jedoch beim Erkalten wieder unverändert ab.

Analyse:

	Berechnet für $C_3H_6(SO_2C_2H_5)_2$		Gefunden I.	II.	
C_7	84	36.84	36.63	—	pCt.
H_{16}	16	7.01	7.22	—	»
S_2	64	28.07	—	27.89	»
O_4	64	28.07	—	—	»
	228	99.99			

[1]) Diese Berichte XIII, 1272.
[2]) Diese Berichte XXIII, 1051.

Das Trimethylendiäthylsulfon ist gegen die Einwirkung von Brom und gegen Oxydationsmittel durchaus beständig.

Trimethylendiphenylsulfon,

$$\begin{array}{l} CH_2 . SO_2 C_6 H_5 \\ CH_2 \\ CH_2 . SO_2 C_6 H_5 \end{array}$$

Dieser Körper wird leicht nach dem Otto'schen Verfahren zur Darstellung von Sulfonen gewonnen. 20.0 g Trimethylenbromid werden mit der weingeistigen Lösung von 32.8 g benzolsulfinsaurem Natrium einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt und darauf mit Wasser versetzt. Es erfolgt eine krystallinische Ausscheidung, welche beim Umkrystallisiren würfelförmige Krystalle giebt, die bei 125—126° schmelzen. In Wasser und kaltem Weingeist ist diese Substanz fast gar nicht, dagegen ziemlich leicht in heissem Weingeist, in Benzol, Aether und besonders in Chloroform löslich, nicht jedoch in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Die Ausbeute war befriedigend. Von Natronlauge wird der Körper nicht aufgenommen.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Trimethylendiphenylsulfones.

	Berechnet für $C_3H_6(SO_2C_6H_5)_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C_{15}	180	55.55	54.68	54.98	—	pCt.
H_{16}	16	4.94	5.60	5.38	—	»
S_2	64	19.75	—	—	20.02	»
O_4	64	19.75	—	—	—	»
	324	99.99				

Die beiden Trimethylendisulfone waren gegen Reductionsmittel beständig. Behufs Prüfung ihres Verhaltens gegen Alkali wurden je 4 g mit je 40 g Normalkalilauge einen Tag lang erhitzt, ohne dass die geringste Einwirkung dabei stattfand. Die angewendeten Mengen der beiden Sulfone wurden quantitativ und unverändert wieder gewonnen. Auch concentrirte Kalilauge wirkte nicht auf dieselben ein. Das Trimethylendiäthylsulfon wurde ausserdem auch einen Tag lang mit 30 procentiger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade gekocht; es blieb dabei unverändert, so dass die in Arbeit genommene Menge Substanz (3 g) durch Umkrystallisiren vollständig wieder erhalten wurde.

Die beiden Trimethylendisulfone stehen ihrer Zusammensetzung nach in einer nahen Beziehung zu den von Otto[1]) dargestellten Disulfonketonen, $CO < \begin{matrix} CH_2SO_2R \\ CH_2SO_2R \end{matrix}$. Letztere können indessen aus den

[1]) Diese Berichte XIX, 1641.

Trimethylendisulfonen durch Oxydation nicht gewonnen werden, weil diese letzteren von Oxydationsmitteln in wässriger Lösung so gut wie garnicht angegriffen werden.

Die Versuche mit den Disulfonen ergaben somit, dass nur diejenigen Sulfone, welche zwei Sulfogruppen an zwei einander benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden enthalten, verseift werden können, und dass hierbei immer nur eine der beiden Sulfongruppen abgespalten wird.

Es ist ferner sehr bemerkenswerth, dass die Disulfone von der allgemeinen Formel $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} SO_2R'' \\ SO_2R''' \end{matrix}$ unverseifbar sind, wenn R und R' Wasserstoffatome oder Kohlenwasserstoffreste bedeuten, dagegen leicht verseift werden, wenn wie in den aus Acetessigester gebildeten Sulfonen, R oder R' durch den Essigsäurerest ($-CH_2COOR$) repräsentirt wird [1]).

II. Verhalten der Trisulfone.

Allyltriphenylsulfon (Triphenylsulfonpropan),

$$\begin{matrix} CH_2 . SO_2C_6H_5 \\ CH . SO_2C_6H_5 \\ CH_2 . SO_2C_6H_5 \end{matrix}$$

Wenn der aus den früheren Versuchen gezogene Schluss, dass diejenigen Sulfone, welche an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen zwei Sulfongruppen enthalten, verseifbar sind, richtig ist, so musste das Allyltrisulfon zu den verseifbaren Sulfonen gehören. Der Versuch bestätigte die Richtigkeit dieser Annahme. Nach den bisherigen Erfahrungen blieb es aber ungewiss, ob hierbei alle drei Sulfongruppen oder aber nur ein Theil derselben zur Abspaltung gelangen würden.

Das Allyltriphenylsulfon wurde aus Tribromallyl und benzolsulfinsaurem Natrium in der früher geschilderten Weise gewonnen [2]). Dasselbe ist in der Kälte in wässrigen Alkalien nicht löslich; in der Wärme findet schnell, ohne dass jedoch vollständige Lösung erfolgt, eine Zersetzung statt, die auch äusserlich durch Gelb- bis Braunfärbung erkennbar war, und wobei Benzolsulfinsäure abgespalten wurde. Es liess sich nun erwarten, dass eine der drei Sulfongruppen (vielleicht die mittlere) zur Abspaltung gelange. Ein quantitativer Versuch lehrte indessen, dass bei längerem Erhitzen die Spaltung jedenfalls weiter geht. Als ein Gramm der Substanz mit 4procentiger Natronlauge einen Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt wurde,

---

[1]) Baumann, diese Berichte XIX, 2810. Autenrieth, Ann. Chem. Pharm. 259, 332.

[2]) Diese Berichte XXIII, 1413.

blieben 0.28 g ungelöste Substanz zurück, welche durch Schmelzpunkt-Bestimmung und Analyse als unverändertes Trisulfon erkannt wurden. Der wässrigen Lösung, in welcher Benzolsulfinsäure nach Reduction mit Zink und Salzsäure als Thiophenol nachgewiesen wurde, konnte durch Schütteln mit Aether ein Oel entzogen werden, das ein Gemenge von Sulfonen darzustellen scheint. Es wurde dieses Oel nicht weiter untersucht, weil es nur in verhältnissmässig geringer Menge erhalten wurde und seine Reinigung mit Schwierigkeiten verknüpft war.

Das Allyltriphenylsulfon gehört somit ebenfalls zu den durch Alkalien verseifbaren Sulfonen.

Diese Eigenschaft ist um so bemerkenswerther, als die Trimethylendisulfone, wie gezeigt wurde, vollständig unverseifbar sind. Die Sulfongruppen der Trimethylendisulfone können aber nicht anders constituirt sein als die Sulfongruppen in dem Allyltriphenylsulfon, denn beide Körper können durch ein und dieselbe Reaction dargestellt werden. Die Verseifbarkeit des Allyltrisulfons muss vielmehr ausschliesslich dadurch bedingt sein, dass alle Phenylsulfongruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

Bei Versuchen zur Gewinnung des Allyltriäthylsulfons wurde zunächst das Allyltriäthylsulfid dargestellt, indem Tribromallyl mit der berechneten Menge von Natriummercaptid in weingeistiger Lösung zusammengebracht wurde. Dabei findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine stürmische Einwirkung statt; die Reaction wurde durch Erwärmen beendigt. Durch Zusatz von Wasser wurde ein dunkel gefärbtes Oel abgeschieden, in welchem das Allyltriäthylsulfid enthalten sein musste. Dieses Oel konnte weder durch Erhitzen mit Wasserdampf noch im Vacuum unzersetzt destillirt werden; es wurde deshalb zur Reinigung nur mit Wasser gut gewaschen. Bei der Oxydation desselben wurde jedoch nie ein Trisulfon erhalten, weil dabei stets eine weitergehende Zersetzung eintrat.

Bromallyldiphenylsulfon (Diphenylsulfonmonobrompropan), $C_3H_5Br(SO_2C_6H_5)_2$.

Man erhält diesen Körper, wie früher gezeigt wurde [1]), wenn man das Reactionsproduct von Tribromallyl und Natriumphenylmercaptid der Oxydation unterwirft. Es bildet farblose, bei 160° schmelzende Nadeln, welche in Wasser und Aether sehr schwer, etwas leichter in heissem Weingeist und in Benzol löslich sind. Es ist mir leider nicht gelungen, die Ausbeuten bei der Darstellung dieser Substanz, welche sehr zu wünschen übrig lassen, durch Aenderung bei der Oxydation zu verbessern.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1412.

Wenn man das Bromallyldiphenylsulfon mit Alkalien zusammenbringt und erwärmt, so wird bald Brom und gleichzeitig auch Benzolsulfinsäure abgespalten, welch' letztere wie in den früheren Fällen durch Ueberführung in das Thiophenol nachgewiesen wurde. Das andere Zersetzungsproduct ist ein roth gefärbtes Oel, das krystallinisch erstarrt, von welchem jedoch nicht genügende Mengen erhalten wurden, um eine genaue Untersuchung anstellen zu können.

Da in den Disulfonen, welche bisher durch Alkalien verseift werden konnten, immer die beiden Sulfongruppen an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden waren, so ist der Schluss berechtigt, dass diese Stellung der Sulfongruppen auch in dem Bromallyldiphenylsulfon vorhanden ist, welches demnach folgende Constitution besitzt:

$$\begin{array}{l} CH_2SO_2C_6H_5 \\ CHSO_2C_6H_5 \\ CH_2Br. \end{array}$$

Aethylsulfonsulfonal,

$$\begin{matrix} C_2H_5SO_2 \\ C_2H_5SO_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2SO_2(C_2H_5) \\ CH_3 \end{matrix}$$

Für die ganze Frage der Spaltbarkeit der Sulfone erschien es von höchster Bedeutung, Körper in dieser Beziehung zu untersuchen, die von den stabilsten Sulfonen sich dadurch ableiten, dass zu den schon vorhandenen Sulfongruppen noch eine weitere hinzutritt und zwar in derjenigen Bindung oder Stellung, welche durch die bisherigen Versuche als bedingend für die Spaltbarkeit schon erwiesen worden ist. Eine besonders geeignete Substanz hierfür musste das Sulfonal sein. Gelang es, in diesen Körper in eine der beiden Methylgruppen eine weitere Sulfongruppe einzuführen, so war die oben genannte Bedingung vorhanden, und wenn die aus den bisherigen Versuchen über Spaltbarkeit der Sulfone gezogenen Schlüsse richtig waren, so musste ein Körper der Constitution $\begin{matrix} C_2H_5SO_2 \\ C_2H_5SO_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2SO_2(C_2H_5) \\ CH_3 \end{matrix}$ beim Erhitzen mit Alkalien mindestens eine Sulfongruppe abspalten lassen.

Da indessen im Sulfonal selbst eine Substitution von Wasserstoffatomen durch Halogen nicht erzielt werden kann, so musste zur Gewinnung eines solchen Körpers von einem Substitutionsproduct des Acetons ausgegangen werden. Hierzu erschien das Monochloraceton geeignet, und einige Versuche, bei deren Ausführung ich von Hrn. Dr. W. Autenrieth freundlich unterstützt wurde, ergaben, dass, wenn man Monochloraceton mit überschüssigem Aethylmercaptan und concentrirter Salzsäure heftig schüttelt, so dass unter starker Erwärmung die Reaction eintritt, nicht blos das Ketonsauerstoffatom durch zwei Sulfidreste ersetzt wird, sondern dass auch an Stelle des Chloratoms eine Sulfidgruppe tritt.

Das Reactionsproduct stellt ein gelb gefärbtes Oel dar von eigenartig gewürzigem Geruch, das auf der Salzsäure schwimmt. Die Oxydation dieses Oeles, die wie gewöhnlich mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure ausgeführt und schliesslich durch Erwärmen beendigt wurde, lieferte das in kaltem Wasser schwer lösliche Trisulfon. Dieser Körper bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser abgeplattete Nadeln, die in Alkohol in der Kälte wenig, leicht beim Erwärmen löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 137°.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden		
für $(CH_3)(CH_2SO_2C_2H_5)C(SO_2C_2H_5)_2$			I.	II.	
C_9	108	33.75	33.42	—	pCt.
H_{20}	20	6.25	6.84	—	»
S_3	96	30.00	—	29.34	»
O_6	96	30.00	—	—	»
	320	100.00			

Dieses Trisulfon zeigt bei der Einwirkung von Alkalien ein sehr bemerkenswerthes Verhalten. Es löst sich in kalter Natronlauge nicht auf, wohl aber beim Erwärmen, wobei unter Gelbfärbung der Flüssigkeit und unter Entwicklung des Geruches, welcher bei Einwirkung von Kalilauge auf Aldehyd bemerkt, vollständige Zersetzung eintritt.

Um zu ermitteln, wie weit diese Zersetzung geht, wurden zwei Gramm des Trisulfons mit 30 ccm Normalkalilauge mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; dabei färbte sich die Flüssigkeit braun. Beim Zurücktitriren der Kalilauge wurden nur noch 12.5 ccm Normaloxalsäure verbraucht. Es waren somit durch die Zersetzungsproducte aus 2 g des Trisulfons 17.5 ccm Normalkalilauge neutralisirt worden. In der Flüssigkeit war die Gegenwart der Aethylsulfinsäure durch die Bildung von Aethylmercaptan bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) sofort erkennbar. Berechnet man diejenigen Mengen von Normalkalilauge, welche erforderlich wären, wenn bei der Spaltung des Trisulfons drei Moleküle Sulfinsäure gebildet würden, so ergiebt sich, dass in diesem Falle zur Neutralisation 18.75 ccm Normalkalilauge für zwei Gramm des Trisulfons gebraucht würden.

Bei einem zweiten Versuche wurden zwei Gramm des Aethylsulfonsulfonals mit 100 ccm Normalkalilauge einen Tag lang erhitzt und auf 10 ccm eingedampft. Dabei wurden zur Neutralisation der Zersetzungsproducte 19 ccm der Normalkalilauge verbraucht. Die neutralisirte Flüssigkeit wurde in diesem Falle mit Aether ausgeschüttelt, wobei sich ergab, dass der Aether keine Spur eines Sulfons aufnahm.

Auch in diesem Falle gab die Flüssigkeit mit Zink und Salzsäure eine sehr reichliche Mercaptan-Entwicklung. Schwefelsäure wurde bei

der Verseifung nicht erhalten. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die Verseifung des Aethylsulfonsulfonals durch Kalilauge nach folgender Reactionsgleichung vor sich geht:

$$\begin{matrix} C_2H_5SO_2 \\ C_2H_5SO_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2SO_2(C_2H_5) \end{matrix} + 3KOH$$
$$= 3KSO_2C_2H_5 + CH_3COCH_2OH + H_2O.$$

Die Möglichkeit, dass die in dem aus dem Chloraceton gebildeten Trisulfon enthaltenen Sulfongruppen eine andere Constitution besitzen könnten als im Sulfonal, erscheint von vornherein gänzlich ausgeschlossen. Die Verseifbarkeit muss vielmehr ausschliesslich durch die Bindung von zwei Sulfongruppen an zwei benachbarte Kohlenstoffatome bedingt sein, und diese Erfahrung steht im Einklang mit den Beobachtungen von Otto und Damköhler (l. c.) bei den Aethylendisulfonen und den von mir gewonnenen Erfahrungen über das Verhalten des Propylendiphenylsulfones sowie des Allyltriphenylsulfones. Nur tritt hier zum ersten Male der Fall ein, dass aus einem Trisulfon sämmtliche darin enthaltenen Sulfongruppen leicht und völlig abgespalten werden. Auffällig und eine immerhin seltenere Erscheinung ist das Verhalten dieses Trisulfones in jedem Fall, wenn man erwägt, dass das so äusserst beständige Molekül des Sulfonals lediglich durch den Eintritt einer Gruppe, welche in demselben Molekül schon vorher zweimal enthalten ist, eine so wesentliche Aenderung in seinem ganzen Verhalten erfahren hat.

Schlüsse.

1. Die Disulfone von der Zusammensetzung $RR'C(SO_2R'')_2$ sind nicht verseifbar, wenn R und R' Wasserstoffatome oder Alkyle sind, und es hat sich gezeigt, dass für die Beständigkeit der Körper die Zahl der in den Sulfongruppen vorhandenen Kohlenstoffatome ohne Einfluss ist.

2. Die Disulfone von der Zusammensetzung $H_2C(SO_2R)_2$ sind wässriger wie weingeistiger Kalilauge gegenüber beständig. Auch bei längerem Erhitzen mit Natriumäthylat erleiden diese Körper nur eine geringfügige Zersetzung.

3. Von denjenigen Disulfonen, bei welchen die beiden Sulfongruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, haben sich bis jetzt nur die von Acetessigester abgeleiteten Disulfone als verseifbar erwiesen, wobei zuerst die eine und dann auch die andere Sulfongruppe in Form von Sulfinsäure abgespalten wird [1]).

4. Aus den von mir ausgeführten Versuchen geht hervor, dass alle diejenigen Di- und Trisulfone, in denen zwei Sulfongruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, verseift werden können.

---

[1]) W. Autenrieth, loc. cit.

Die hierher gehörigen Alkylendisulfone verlieren bei der Verseifung nur eine Sulfongruppe, wie Otto und Damköhler[1]) bei den Aethylendisulfonen zuerst gezeigt haben.

Das Aethylsulfonsulfonal, in welchem drei Aethylsulfon-Gruppen auf zwei benachbarte Kohlenstoffatome vertheilt sind, erfährt bei der Verseifung eine vollständige Zersetzung, bei welcher drei Moleküle Sulfinsäure abgespalten werden.

5. Aus allen Versuchen über die Verseifbarkeit von Sulfonen geht hervor, dass diese Eigenschaft der Sulfone nicht durch eine verschiedene Constitution der Sulfongruppe (SO_2), sondern

I. von der Stellung der Sulfongruppen im Moleküle,

II. von dem Vorhandensein bestimmter anderer Atomcomplexe neben den Sulfongruppen bedingt wird.

Freiburg i. Br. Laboratorium des Prof. Baumann.

---

538. Ernst Stuffer: Ueber Condensationsproducte des Glyoxals und einiger Mercaptane.

(Eingegangen am 10. November.)

a. Glyoxal und Aethylmercaptan.

Nach den bis jetzt gewonnenen Erfahrungen über die Spaltbarkeit von Polysulfonen war es von einigem Interesse, in gleicher Richtung das Verhalten von Tetrasulfonen zu prüfen. Ich versuchte deshalb, solche Körper darzustellen, indem ich von der Voraussetzung ausging, dass das Glyoxal mit vier Molekülen eines einwerthigen Mercaptans zu einem Tetrasulfid sich condensiren lasse. Durch Oxydation dieses Condensationsproductes konnte ein Tetrasulfon erhalten werden, in welchem vier Sulfongruppen an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden waren.

Als Ausgangsmaterial für diese Versuche stellte ich mir eine grössere Quantität der Natriumbisulfitverbindung des Glyoxals dar. Eine abgewogene Menge (20.0 g) dieser Glyoxalverbindung wurde zunächst mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade einige Zeit lang erhitzt; nach dem Erkalten wurde etwas weniger als die berechnete Menge Aethylmercaptan hinzugefügt. Schon in der Kälte

[1]) loc. cit.

trat beim Umschütteln Reaction ein unter merkbarer Erwärmung; es schied sich alsdann auf der Salzsäure schwimmend ein gelbbräunliches Oel ab, das durch gelindes Erhitzen von beigemengtem Mercaptan befreit wurde. Nachdem es mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet war, wurde versucht, es durch Destillation im Vacuum zu reinigen. Bei einem Druck von 21 mm ging etwa die Hälfte dieses Oeles bei 100—185° über, wobei sich sehr unangenehm riechende Producte bildeten. Eine Reinigung konnte somit auf diesem Wege nicht erzielt werden. Mit Wasserdämpfen ging von dem frisch bereiteten Oele so gut wie gar nichts über. Aus diesen Gründen wurde hier, wie in früheren Fällen, alsbald zur Oxydation des Sulfides geschritten. Es wurden dabei sehr grosse Mengen von Kaliumpermanganat verbraucht und durch dieselben beträchtliche Mengen von äthylsulfosaurem Kalium gebildet, welches durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wurde.

In manchen Fällen wurde gar kein Sulfon erhalten. In anderen, namentlich dann, wenn bei der Condensation von Glyoxal und Aethylmercaptan etwas stärker erhitzt wurde, fand sich in der wässrigen, vom Braunstein abfiltrirten Lösung eine geringe Menge eines in Wasser leicht löslichen Sulfones, das der wässrigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen wurde. Dieses Sulfon wurde durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigt und in durchsichtigen Krystallen erhalten, die bei 104° schmolzen. Die Lösung dieses Sulfones gab mit Bromwasser eine allmählich sich abscheidende, krystallinische Fällung einer Bromverbindung, die in kaltem Wasser völlig unlöslich ist und durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 134° erhalten wurde. Diese Eigenschaften und eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergaben, dass dieses Bromproduct nichts anderes ist als das früher schon mehrfach erwähnte Dibromid des Diäthylsulfonmethans, was auch die Analyse des Dibromides bestätigte.

Es wurden dabei erhalten aus:

0.1831 g Substanz 0.1107 g Kohlensäure und 0.0513 g Wasser gleich 16.48 pCt. Kohlenstoff und 3.11 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $CBr_2(SO_2C_2H_5)_2$		Gefunden
C	16.75	16.48 pCt.
H	2.79	3.11 »

Es war somit durch die Oxydation, wenn auch in geringer Ausbeute, das Diäthylsulfonmethan gebildet worden. Die Entstehung dieses Körpers ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass neben dem Tetrasulfid bei der Einwirkung von Glyoxal auf Mercaptan auch das Disulfid von der Formel $\begin{matrix} CHO \\ \cdot \\ CH(SC_2H_5)_2 \end{matrix}$ entsteht. Nach den von

Escales [1]) bei der Oxydation der Dithiophenylpropionsäure gemachten Beobachtungen, dass dieser Körper bei der Oxydation unter Kohlensäureabspaltung das Aethylidendiphenylsulfon liefert:

$$CH_3C(SC_6H_5)_2COOH + 4O = CH_3 \cdot CH(SO_2C_6H_5)_2 + CO_2$$

ist von vornherein zu erwarten, dass das aus Glyoxal und Aethylmercaptan gebildete Disulfid in gleicher Weise bei der Oxydation das Diäthylsulfonmethan bildet:

$$\begin{matrix} CH(SC_2H_5)_2 \\ \dot{C}HO \end{matrix} + 5O = CH_2(SO_2C_2H_5)_2 + CO_2.$$

Es ist auch möglich, dass bei der Einwirkung von starker Salzsäure auf die Glyoxalverbindung ein Theil des Glyoxals in Glyoxylsäure und Glycolsäure verwandelt wird, und dass erstere mit dem Mercaptan condensirt bei der Oxydation unter Kohlensäureabspaltung das Diäthylsulfonmethan liefert.

b. Glyoxal und Phenylmercaptan.

Da die Thiophenyl- von den Thioäthylderivaten durch Krystallisationsfähigkeit und auch durch grössere Beständigkeit ausgezeichnet sind, unternahm ich auch Versuche, wie Tetrasulfid aus Glyoxal und Phenylmercaptan zu bilden.

Phenylmercaptan wurde in der zehnfachen Menge alkoholischer Salzsäure gelöst und mit einem geringen Ueberschuss von Glyoxalnatriumbisulfit, das gleichfalls mit alkoholischer Salzsäure angerieben war, in der Kälte gemischt. Das Eintreten der Reaction machte sich durch geringe Erwärmung bemerklich, um die Reaction zu beendigen, wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht bei Seite gestellt. Das Reactionsproduct wurde mit siedendem Weingeist extrahirt; nach einigen Tagen bildeten sich blättrige, durchsichtige Krystalle in dem alkoholischen Filtrat, welche durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Chloroform, worin sie sehr leicht löslich sind, gereinigt wurden. Die Reinigung dieser Substanz wird am leichtesten bewirkt, wenn man sie in Chloroform löst und aus dieser Lösung durch die zwanzigfache Menge kalten Alkohols ausfällt; die so gewonnene, pulverige Substanz bildet farblose, bei 115° schmelzende Krystalle, die weder in kaltem, noch in heissem Wasser löslich sind; sie lösen sich in etwa 80 Theilen siedenden Alkohols. Ausser in Chloroform sind sie auch sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Benzol.

Die mit dieser Substanz ausgeführten Analysen ergaben zunächst Werthe, die unter sich ziemlich nahe übereinstimmten, aber doch eine

[1]) R. Escales und E. Baumann, diese Berichte, XIX, 2814.

einfache Formel nicht berechnen liessen. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen ergaben beispielsweise bei vier Analysen folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
C	65.18	65.30	65.27	65.45 pCt.
H	6.11	5.65	6.16	5.85 »

während das nach der Darstellung zu erwartende Tetrasulfid folgende, um mehrere Prozente von den gefundenen abweichende Zahlen erfordert:

C 67.55 H 4.76 pCt.

Auch die Schwefelbestimmungen, die nach der Methode von Carius ausgeführt wurden, lieferten bei vier Analysen die Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
S	25.87	25.32	25.76	26.16 pCt.

während das Tetrathiophenylglyoxal 27.7 pCt. Schwefel enthalten würde. Dadurch wurde der Gedanke nahe gelegt, dass eine complicirt zusammengesetzte Sauerstoffverbindung vorliege. Allein alle Versuche, den Sauerstoff, sei es in Form einer Hydroxyl- oder einer Aldehydgruppe (durch Einwirkung von Benzoylchlorid, Bromwasserstoff und Phenylhydrazin) in der analysirten Substanz nachzuweisen, schlugen fehl, so dass der Schluss, dass ein sauerstoffhaltiger Körper vorliege, in dem chemischen Verhalten dieser Substanz keine Bestätigung fand. Es wurden deshalb von Neuem Verbrennungen und Schwefelbestimmungen ausgeführt, wobei möglichst lange und hoch erhitzt wurde. Bei den Verbrennungen mit Bleichromat wurde die Röhre, nachdem die Verbrennung beendigt zu sein schien, noch eine halbe Stunde in heller Rothglühhitze gehalten. Die Röhren, in welchen die Carius'schen Schwefelbestimmungen ausgeführt wurden, blieben zwei Tage lang erhitzt. Die unter solchen Kautelen ausgeführten Analysen gaben schliesslich die Werthe, welche dem Tetrasulfid des Glyoxals entsprechen:

I. 0.1691 g Substanz gaben 0.4144 g Kohlensäure und 0.0743 g Wasser gleich 66.83 pCt. Kohlenstoff und 4.88 pCt. Wasserstoff.

II. 0.2352 g Substanz lieferten 0.5800 g Kohlensäure und 0.1027 g Wasser gleich 67.25 pCt. Kohlenstoff und 4.85 pCt. Wasserstoff.

III. 0.188 g Substanz gaben 0.4660 g Kohlensäure und 0.086 g Wasser gleich 67.60 pCt. Kohlenstoff und 5.08 pCt. Wasserstoff.

Bei den Schwefelbestimmungen wurden erhalten:

IV. aus 0.1825 g Substanz 0.3645 g Baryumsulfat entsprechend 27.39 pCt. Schwefel.

V. aus 0.1055 g Substanz 0.2125 g Baryumsulfat gleich 27.66 pCt. Schwefel.

Ber. für $\begin{matrix} CH(SC_6H_5)_2 \\ \vert \\ CH(SC_6H_5)_2 \end{matrix}$			Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{26}	312	67.53	66.83	67.25	67.60	—	—
H_{22}	22	4.76	4.88	4.85	5.08	—	—
S_4	128	27.70	—	—	—	27.39	27.66 pCt.
	462	99.99					

Das Tetrasulfid löst sich bei schwachem Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Färbung wie alle Thiophenylderivate. In Alkalien ist der Körper eben so wenig löslich als in Wasser.

Bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure findet eine lebhafte Einwirkung statt; als Endproducte dieser Reaction wurden Schwefelsäure, Oxalsäure und Benzolsulfosäure bezw. Nitrobenzolsulfosäure nachgewiesen. Das Auftreten der Oxalsäure konnte immer erst dann nachgewiesen werden, wenn die Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur einige Zeit lang eingewirkt hatte.

In Brom löst sich das Tetrasulfid unter Wärmeentwicklung auf; beim Stehen entweicht reichlich Bromwasserstoff. Verjagt man diesen und das überschüssige Brom, so hinterbleibt ein gelbes Oel, welches zu weiteren Untersuchungen wenig geeignet schien.

Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure bis 120° wurden nur Spuren von Phenylmercaptan abgespalten, während der grössere Theil der Substanz unverändert wieder gewonnen wurde.

Bei Versuchen zur Darstellung eines Sulfones aus dem Tetrasulfid liess ich Kaliumpermanganat unter den verschiedensten Bedingungen einwirken. Es war aber hierbei nicht möglich, auch nur eine Spur von einem Sulfon zu erhalten. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung trat stets vollkommene Verbrennung des Körpers ein. Versucht man mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung zu oxydiren oder leitet man, — was in anderen Fällen sich als besonders vortheilhaft erwies, — Kohlensäure in die Lösung des Sulfides ein, so wird nur der kleinste Theil des letzteren von dem Oxydationsmittel angegriffen und auch hierbei entsteht kein Sulfon.

Da die mit dem Glyoxal angestellten Versuche zur Darstellung von Tetrasulfonen gar kein positives Ergebniss lieferten, so wurde von Versuchen zur Gewinnung von Tetrasulfonen aus α- oder β-Diketonen Abstand genommen, da wohl angenommen werden darf, dass diese Körper sich nicht wesentlich anders verhalten.

Freiburg i. Br. Laboratorium des Prof. Baumann.

539. E. Noelting und Paul Werner: Ueber die Bildung von Diphenylderivaten aus Hydrochinonäthern.

(Eingegangen am 11. November.)

Nietzki[1]) hat vor einigen Jahren gezeigt, dass man aus dem Dimethyläther des Hydrotoluchinons durch Einwirkung von Oxydationsmitteln einen cedriretartigen Körper erhält, welchem die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_2(CH_3)(OCH_3)O \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ C_6H_2(CH_3)OCH_3O \end{array}$$

zukommt, während das niedrigere Homologe, das Dimethylhydrochinon, unter den gleichen Bedingungen nur Chinon liefert. Wir haben einige Versuche angestellt, um zu sehen, ob auch andere Derivate des Hydrochinons, des Toluhydrochinons und der Xylohydrochinone im Stande sind, in analoge Verbindungen überzugehen, und haben bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten des Nietzki'schen Körpers gegenüber einigen Reagentien untersucht.

Diäthylhydrotoluchinon,

$$C_6H_3(CH_3)<\begin{matrix}(OC_2H_5)\ [1] \\ (OC_2H_5)\ [4]\end{matrix}.$$

Man löst einerseits 30 g Hydrotoluchinon in der nöthigen Menge von siedendem absoluten Alkohol, andererseits 10 g Natrium in 100 g absolutem Alkohol, mischt die beiden Lösungen, fügt nach dem Erkalten 60 g Bromäthyl hinzu (20 pCt. mehr als die theoretische Menge) und erhitzt 30 Stunden am Rückflusskühler oder 5—6 Stunden im Autoclaven auf 130—140°. Man filtrirt vom Bromnatrium ab, destillirt den Alkohol, wäscht den Rückstand mit Wasser, um das noch vorhandene Bromnatrium zu entfernen, löst ihn in Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge, um unzersetztes Hydrotoluchinon und die Monoäthyläther zu entfernen, destillirt den Aether und rectificirt.

Das Diäthylhydrotoluchinon ist eine farblose, bei 241—243° (uncorr.) oder 247—249° (corr.) siedende ölige Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.0134 bei 15°. Bei niedriger Temperatur erstarrt es zu einer weissen Krystallmasse, die bei 8—9° schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Sein Geruch ist angenehm, anisartig.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	73.33	73.05 pCt.
H	8.88	8.89 »

[1]) Nietzki, Liebigs Annalen, 215, 160.

Die oben erwähnte alkalische Lösung, welche das eventuell noch unveränderte Hydrotoluchinon und die Monoäthyläther enthält, wird angesäuert und mit kaltem Benzol extrahirt, in welchem das erstere sehr wenig löslich ist. Die Benzollösung hinterlässt beim Abdestilliren ein zwischen 253—287° (uncorr.) siedendes Oel, aus welchem sich im Kältegemisch Blättchen ausscheiden, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bei 116—117° schmelzen. Es bilden sich also voraussichtlich die beiden Aether

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ OC_2H_5 & (2)\\ OH & (5)\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ OC_2H_5 & (2)\\ OH & (5)\end{cases},$$

wie dies Nietzki beim Dimethylhydrotoluchinon beobachtet hat.

In der mit Benzol extrahirten sauren Lösung waren nur noch Spuren Hydrotoluchinon enthalten.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich das Diäthylhydrotoluchinon dem Dimethylderivat ganz analog, es liefert das

Diäthoxyldimethyldiphenylchinon,

$$\begin{array}{l} C_6H_2\,CH_3\,(OC_2H_5)\,O \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ C_6H_2\,(CH_3)(OC_2H_5)\,O \end{array}.$$

Zur Darstellung desselben löst man 10 g Diäthylhydrotoluchinon in 30—40 ccm Eisessig, fügt tropfenweise Wasser hinzu bis zur beginnenden Trübung, sodann 15 g concentrirte Schwefelsäure, lässt auf 15° erkalten und versetzt endlich langsam unter Abkühlen mit 11.5 g Natriumbichromat in concentrirter wässeriger Lösung. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst braun und erstarrt gegen Ende zu einem Brei von verfilzten Nadeln. Man lässt etwa eine Stunde stehen, fügt noch etwas Wasser hinzu, um die Ausscheidung des Oxydationsproductes zu vervollständigen, filtrirt und krystallisirt aus Alkohol um. Aus 10 g Diäthylhydrotoluchinon erhält man 5.5 g Cedriret, 67 pCt. der theoretischen Menge, während nach ganz dem gleichen Verfahren bei dem Dimethylhydrotoluchinon die Ausbeute über 80 pCt. betrug.

Das Oxydationsproduct des Diäthylhydrotoluchinons ist dem von Nietzki untersuchten analogen Derivate des Dimethylhydrotoluchinons sehr ähnlich, nur ist es in Alkohol und Eisessig erheblich leichter löslich; die Lösungen sind braun gefärbt. Krystallisirt bildet es grünlich schwarze, verfilzte, leichte Nadeln, vom Schmelzpunkt 139°, aus einer siedenden Lösung in Eisessig mit Wasser ausgefällt rothbraune Flocken; die Nadeln liefern beim Zerreiben auch ein rothbraunes Pulver.

Die Analyse ergab

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_4$	Gefunden
C	72.00	71.88 pCt.
H	6.66	6.88 »

$$\text{Diäthyltetroxyditolyl, } \left|\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5)(OH) \\ C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5)(OH) \end{matrix}\right. ,$$

wird aus dem Chinon erhalten, indem man es in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung bei Siedehitze mit Schwefelwasserstoff reducirt, jedoch ist es schwer, es von dem freigewordenen Schwefel vollständig zu trennen. Besser ist es also die Reduction durch Einleiten von schwefliger Säure in die siedende alkoholische Lösung vorzunehmen. Wenn dieselbe entfärbt ist, fügt man etwas Wasser bis zu beginnender Trübung hinzu, lässt bei Luftabschluss erkalten, filtrirt und trocknet die abgeschiedenen weissen Nadeln, welche sofort rein sind und bei 132—133° schmelzen. Die Analyse zeigt, dass zwei Atome Wasserstoff aufgenommen sind.

	Ber. für $C_{18}H_{21}O_4$	Gefunden
C	71.52	71.43 pCt.
H	7.33	7.56 »

Das Hydrochinon bildet feine weisse Nadeln, die sich sehr leicht wieder zu dem ursprünglichen Körper oxydiren, besonders in Lösung. Es sublimirt theilweise unzersetzt; in Wasser ist es schwer, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich.

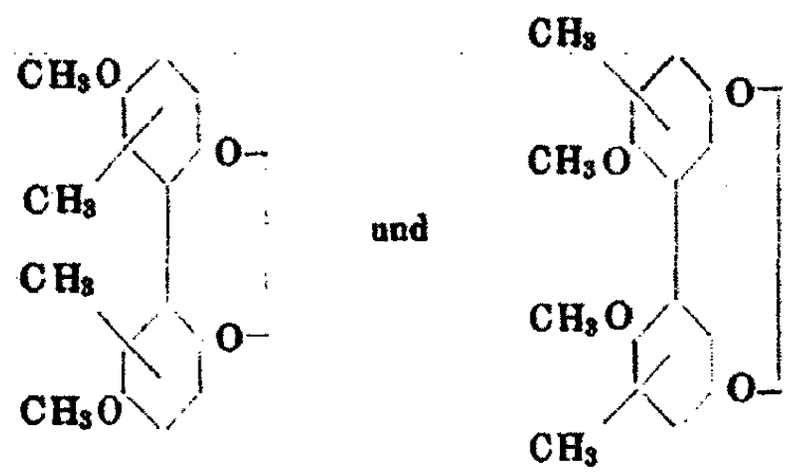
Das Dimethoxylditolylchinon, welches von Nietzki entdeckt wurde, haben wir ebenfalls dargestellt und haben der Beschreibung jenes Forschers Nichts hinzuzufügen.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin und Phenylhydrazinsulfosäure auf die Ditolylchinone hofften wir Hydrazone zu erhalten, alle Versuche in dieser Richtung schlugen aber vollständig fehl; es bilden sich sowohl bei dem Methyl als auch dem Aethylderivat nur die entsprechenden Hydrochinone und zwar mit quantitativer Ausbeute, während das Hydrazin und dessen Sulfosäure zu Benzol, resp. Benzolsulfosäure oxydirt werden. Mit Natriumbisulfit verbinden sich die Ditolylchinone ebenfalls nicht, sondern werden von demselben in die Hydrochinone verwandelt. Wir haben versucht, die Hydrochinone durch Wasserentziehung in die Diphenylenoxydderivate überzuführen, was ein Argument für die benachbarte Stellung der beiden Sauerstoffatome zur Diphenylbindung gewesen wäre, jedoch ohne Erfolg. Von den Versuchen welche wir zu diesem Zwecke anstellten, wollen wir nur die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das Dimethoxylditolylhydrochinon erwähnen. Man erhält einen in weissen Nadeln krystallisirenden Körper, Schmp. 123°, der in Wasser

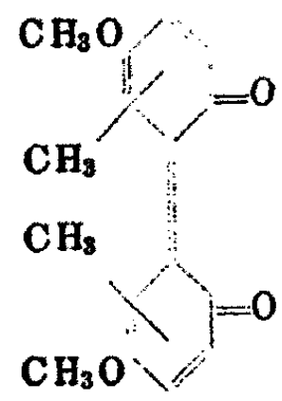
und Alkalien unlöslich, in Eisessig, siedendem Alkohol und Benzol leicht löslich ist, und sich, im Gegensatz zu dem Hydrochinon, am Licht und an der Luft absolut nicht verändert. Die Analyse zeigte, dass nicht ein Anhydrid, sondern ein Diacetat des Hydrochinons vorlag.

	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)(OC_2H_3O)$ / $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)(OC_2H_3O)$	Gefunden
C	67.03	66.84 pCt.
H	6.14	6.35 »

Nach den bis jetzt vorliegenden Thatsachen lässt sich bei Annahme der Sauerstoffbindung in den Chinonen zwischen den Formeln



nicht entscheiden; auch die Stellung des Methyls ist unbekannt. Nimmt man jedoch die Ketonformel der Chinone an, so dürfte das erstere Schema das allein zulässige sein, und man müsste eine doppelte Bindung zwischen den beiden Benzolkernen annehmen.



Monobromdimethylhydrochinon, $C_6H_3Br(OCH_3)_2$.

Durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Dimethylhydrochinon in heissem Eisessig erhielt Habermann[1]) nur ein Dibromderivat, in der Kälte dagegen und bei Anwendung von einem Molekül Brom gelingt es leicht, auch eine Monobromverbindung zu

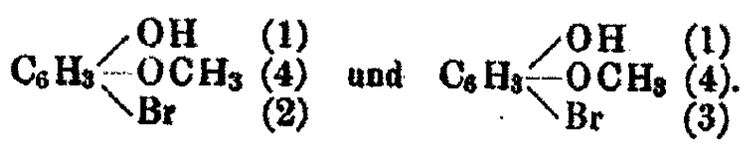
---

Habermann, diese Berichte XI, 1137.

erhalten. Man löst je 12 g Dimethylhydrochinon in 40 g Eisessig, fügt 12 g Brom, mit etwas Eisessig verdünnt, tropfenweise hinzu, versetzt die Flüssigkeit, nachdem sie entfärbt ist, mit 9—10 ccm Wasser und lässt einige Zeit stehen. Es scheiden sich Krystalle der Habermann'schen Dibromverbindung aus. Man filtrirt ab, vereinigt die Mutterlaugen mehrerer Operationen und destillirt den Eisessig ab. Mit demselben geht etwas unverändertes Dimethylhydrochinon über. Der Rückstand wird destillirt. Das Thermometer steigt, ohne bei 205—206°, dem Siedepunkt des Dimethylhydrochinons, stehen zu bleiben, bis 250°, und bei 260° ist so ziemlich Alles übergegangen. Das Destillat wird mit Natronlauge behandelt, die sich braun färbt, nochmals destillirt und der zwischen 250—260° übergehende Hauptantheil auf — 15° abgekühlt und von etwas ausgeschiedenem Dibromderivat abfiltrirt. Die Flüssigkeit wird sodann mit Wasserdampf destillirt, wobei das viel schwerer flüchtige Dibromderivat zuletzt übergeht. Das Oel, getrocknet und nochmals destillirt, geht nun bei 253—254° (uncorr.; 262—263° corr.) über. Es ist farblos, von nicht unangenehmem Geruche, spec. Gew. 1.445 bei 15°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln, unter anderen auch in 80 procentiger Essigsäure, in welcher das Dibromderivat fast unlöslich ist. Die Reinheit wurde durch eine Brombestimmung controllirt.

Ber. für $C_6H_3Br(OCH_3)_2$		Gefunden
Br	36.86	37.07 pCt.

Die weiter oben erwähnte alkalische Lösung wird angesäuert, wobei ein dem Bromphenol ähnliches Oel ausfällt, welches unter theilweiser Zersetzung zwischen 246 und 260° siedet. Beim Abkühlen setzen sich Krystalle ab, während ein Theil flüssig bleibt. Wahrscheinlich liegen hier die beiden Brommonomethylhydrochinone vor:



Die Ausbeute betrug aus 50 g Dimethylhydrochinon 44 g Monobrom-, 13 g Dibromderivat und 2 g der Monomethyläther.

Unter den Umständen, unter welchen die Aether des Hydrotoluchinons Cedrirete liefern, wird das Bromdimethylhydrochinon nicht angegriffen, nimmt man jedoch mehr Schwefelsäure und erwärmt gelinde, so erhält man neben Bromchinon und Harzen, in ausserordentlich schlechter Ausbeute, einen cedriretartigen Körper, welcher durch Reduction ein in weissen Nadeln krystallisirendes Leucoderivat liefert. Zu eingehenderem Studium reichte die geringe Menge nicht aus.

Löst man Monobromdimethylhydrochinon in etwa vier Theilen Eisessig, fügt Wasser bis zur beginnenden Trübung und sodann unter

Abkühlung Salpetersäure von 1.4 hinzu, so erstarrt die Flüssigkeit nach einiger Zeit zu einem Brei von orangegelben Nadeln, welche, aus Eisessig umkrystallisirt, bei 152—153° schmelzen und ein Brommononitroderivat sind.

Ber. für $C_6H_2Br(NO_2)(OCH_3)_2$		Gefunden
Br	30.53	30.79 pCt.

Das Dibromdimethylhydrochinon wird erst in der Wärme von Salpetersäure angegriffen und bildet ein in prächtig orangerothen Prismen krystallisirendes Nitroderivat, welches bei 188° schmilzt. Aus Dibromdimethylhydrochinon, Nitromonobromdimethylhydrochinon, Nitrodibromdimethylhydrochinon und Nitrodimethylhydrochinon liessen sich cedriretartige Oxydationsproducte nicht erhalten.

Dimethylparaxylohydrochinon,

$$C_6H_2<\begin{matrix}(CH_3)_2 & (1.4)\\ (OCH_3)_2 & (2.5)\end{matrix}.$$

Man löst 2 g Paraxylohydrochinon in 15 g Methylalkohol, 0.8 g Natrium in 10 g desselben, mischt die Lösungen, fügt 6 g Jodmethyl hinzu und erhitzt 8—10 Stunden am Rückflusskühler. Man destillirt den Alkohol ab, nimmt den Rückstand mit Aether auf, schüttelt die ätherische Lösung mit Natronlauge und erhält das Dimethylparaxylohydrochinon nach Verjagen des Aethers als weisse Krystallmasse, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Weisse, anisartig riechende Blättchen, Schmelzpunkt 108°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Ber. für. $C_{10}H_{14}O_2$		Gefunden
C	72.29	72.34 pCt.
H	8.43	7.71 »

Diäthylparaxylohydrochinon,

$$C_6H_2<\begin{matrix}(CH_3)_2 & (1.4)\\ (OC_2H_5)_2 & (2.5)\end{matrix}.$$

In ähnlicher Weise dargestellt, bildet schöne weisse Blättchen, die bei 111—112° schmelzen. Städel und Hölz[1]), welche diese Verbindung schon früher dargestellt haben, finden den Schmelzpunkt etwas niedriger bei 105—106°. Dieser Aether, sowohl als auch der vorherige ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und kann auf diese Weise direct isolirt werden.

Diäthylmetaxylohydrochinon

ist ein bei 240—249° siedendes farbloses Oel.

---

[1]) Städel und Hölz, diese Berichte XVIII, 2923.

Diäthylorthoxylohydrochinon,

$$C_6H_2 < \begin{matrix}(CH_3)_2 & (1.2)\\ (OC_2H_5) & (3.4)\end{matrix},$$

bildet weisse Blättchen, welche nach Anis riechen, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol etc. leicht löslich sind, bei 68—69° schmelzen und mit den Wasserdämpfen destilliren.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$	Gefunden
C	74.22	74.13 pCt.
H	9.28	9.34 »

Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die Xylohydrochinonäther liessen sich cedriretartige Oxydationsproducte in keinem Falle gewinnen, ein Theil der Aether blieb unverändert, der andere wurde direct zu Xylochinon oxydirt. Bei Anwendung einer grösseren Menge von Oxydationsmitteln werden sie vollständig in die Chinone übergeführt.

Von allen Derivaten der Hydrochinonäther liefern demnach nur die Methylhomologen, die Hydrotoluchinonäther, Cedrirete.

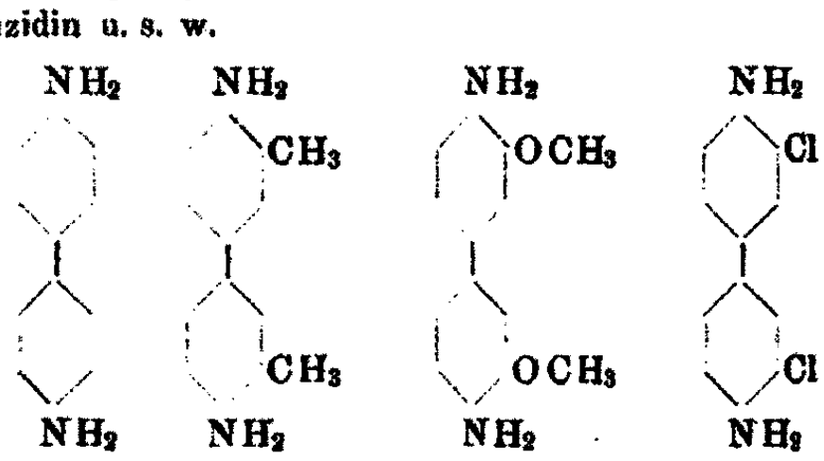
Mülhausen i. E. Chemie-Schule.

---

540. E. Noelting und Paul Werner: Zur Kenntniss der Diphenylbasen.

(Eingegangen am 11. November.)

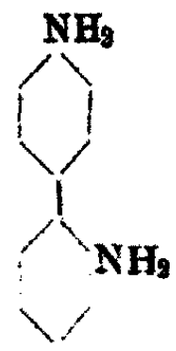
Es ist eine bekannte Thatsache, dass nur die Diparadiamidoderivate von Diphenyl, Benzidin, *o*-Tolidin, Orthodianisidin, Orthodichlorbenzidin u. s. w.



durch Diazotirung und Copulirung Farbstoffe liefern, welche Baum-

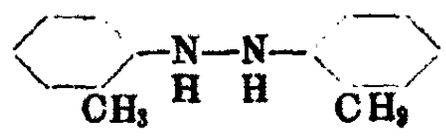
[1]) G. Schultz: Die Chemie des Steinkohlentheers 2. Aufl., Bd. II, S. 257.

wolle direct anfärben, während dieses bei dem unsymmetrischen Diphenylin



nicht der Fall ist. Andere dem Diphenylin analog constituirte Derivate sind bis jetzt, unseres Wissens, in dieser Richtung nicht untersucht worden. Um die Allgemeinheit der Regel zu prüfen, haben wir eine Anzahl Versuche angestellt, deren Resultate wir im Folgenden zusammenstellen.

Ditolylin. (Isomeres Tolidin.)

Das Diphenylin bildet sich bei der Einwirkung von Säuren auf Hydrazobenzol neben dem Benzidin; in ähnlicher Weise erhält man aus Orthohydrazotoluol, 

, neben dem Orthotolidin, eine isomere Base.

Ein Theil Orthohydrazotoluol wird in 4 Thl. erwärmte concentrirte Salzsäure nach und nach eingetragen; man erhitzt schliesslich zum Sieden und lässt sodann erkalten, wobei sich eine reichliche Krystallisation ausscheidet, die hauptsächlich aus salzsaurem Tolidin nebst etwas regenerirtem Azotoluol besteht. Durch Concentriren der Mutterlaugen erhält man weitere Krystallisationen derselben Base. Die letzten Mutterlaugen geben, diazotirt und mit α-Naphtol-α-sulfosäure copulirt, nicht mehr das direct ziehende Azoblau, sondern ein Violettroth, welches für angebeizte Baumwolle nur noch wenig Affinität zeigt. Diese Mutterlaugen enthalten die neue Base, neben Orthotoluidin. Man macht alkalisch, extrahirt mit Aether, destillirt den Aether ab und erhitzt auf 250°, um das Orthotoluidin zu vertreiben. Der Rückstand wird wieder mit Säure aufgenommen, von Zersetzungsproducten abfiltrirt, die Base wieder ausgefällt, mit Aether extrahirt und aus der getrockneten ätherischen Lösung das Chlorhydrat mittelst gasförmiger Salzsäure ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wird dasselbe in wenig Wasser gelöst und mit concentrirter gasförmiger Salzsäure wieder ausgeschieden. Weisse Nadeln, die in Wasser sehr leicht, in überschüssiger Salzsäure wenig löslich sind.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_6H_3(CH_3)(NH_2)HCl$ / $C_6H_3(CH_3)(NH_2)HCl$	Gefunden
N	9.83	10.05 pCt.

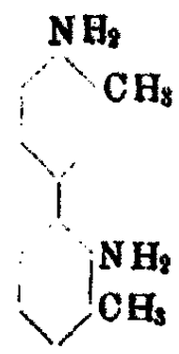
Die Titrirung mit Nitrit zeigte, dass zwei diazotirbare Amidogruppen vorhanden sind.

Die freie Base wird durch Alkalien in Form weisser Flocken ausgefällt, die sich leicht oxydiren; sie wurde nicht näher untersucht. Das Sulfat ist ebenfalls sehr leicht löslich.

Eine Lösung des salzsauren *o*-Tolidins nimmt mit einem Tropfen Bromwasser eine intensive rein blaue Färbung an, die in Grün übergeht, das salzsaure Ditolylin giebt unter den gleichen Bedingungen ein schwächeres schmutziges Grün, welches in Violettroth umschlägt.

Diese Reaction erlaubt die Trennung des Tolidins vom Ditolylin zu verfolgen.

Die aus dem Ditolylin erhaltenen Farbstoffe zeigen für die Baumwollenfaser keine Affinität nach. Der Analogie mit dem Diphenylin wird man dem Ditolylin die Constitutionsformel



zuschreiben dürfen.

Brom und Joddiphenylin.

Parabromazobenzol ist neben seinen beiden Isomeren von Janowsky und Erb [1]) beim directen Bromiren von Azobenzol erhalten worden. Wir stellten dasselbe aus Amidoazobenzol nach der Sandmeyer'schen Methode dar.

47 g salzsaures Amidobenzol wurden in 1 Liter Wasser dem 65 g Schwefelsäure von 66° zugesetzt waren, suspendirt, und mit 15 g Natriumnitrit versetzt. Die Diazolösung wurde sodann in eine siedende Kupferbromürlösung einfliessen gelassen, die aus 25 g Kupfersulfat, 160 ccm Wasser, 40 g Kupferspähnen, 72 g Bromkalium und 22 g Schwefelsäure dargestellt war. Es scheidet sich ein braunes Oel ab, welches nach dem Erkalten erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle erhält man bräunlich-gelbe Nadeln, die bei 82° schmelzen und mit dem von Janowsky und Erb erhaltenen Producte identisch sind.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2156 und XX, 357.

Ber. für $C_{12}H_9N_2Br$		Gefunden
C	55.17	55.34 pCt.
H	3.45	3.75 »
Br	30.65	30.40 »

Janowsky und Erb stellten das Bromdiphenylin (welches sie Brombenzidin nennen) durch Einwirkung von Säure auf das Bromhydrazobenzol dar, wir erhielten es durch Behandeln des Azoderivates in alkoholischer Lösung mit der theoretischen Menge von Zinnchlorür.

Parajodazobenzol erhält man leicht, indem man diazotirtes Amidoazobenzol in eine warme Lösung von überschüssigem Jodkalium giesst, bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erhitzt und das ausgeschiedene Product aus Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle, krystallisirt. Gelblich braune Nadeln vom Schmelzpunkt 105°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Ber. für $C_{12}H_9JN_2$		Gefunden
C	46.75	46.94 pCt.
H	2.92	3.10 »
J	41.23	40.97 »

Die Hydrazoverbindung, durch Reduction in alkoholisch ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten, bildet weisse Nadeln, die bei 105—106° schmelzen. (Berechnet: Stickstoff 9.03 pCt.; gefunden 9.22 pCt.)

Das Joddiphenylin wurde durch Behandeln der alkoholischen Lösung der Azoverbindung mit Zinnchlorür erhalten. Das salzsaure Salz bildet, wie das Bromdiphenylinchlorhydrat, weisse Nadeln, die in Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure schwer löslich sind.

Das Brom- und Joddiphenylin liefern Azofarbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle fast nicht anfärben.

Umlagerung des Metadijodazobenzols.

Trägt man das von Gabriel[1]) beschriebene Metadijodhydrazobenzol in heisse concentrirte Salzsäure ein, so scheidet sich Jod aus, und man erhält neben einem Niederschlage, der Schmieren und Jodazobenzol enthält, eine Lösung, aus der sich reichlich Benzidin isoliren lässt. Ein dijodirtes Benzidin, dessen Bildung wir erwartet hatten, fanden wir nicht.

Umlagerung der Azobenzolparasulfosäure.

Behandelt man Azobenzolsulfosäure in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff, so bildet sich, nach Griess[2]), eine Benzidinsulfosäure, die in ammoniakalischer Lösung beständig ist. Setzt

[1]) Gabriel, Diese Berichte IX, 1410.
[2]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 154, 213.

man zu dieser Lösung Salzsäure, so fällt ein gelblich-weisser Niederschlag aus, der sich aber nicht mehr in Ammoniak löst, sondern von demselben in Benzidin und Schwefelsäure zersetzt wird. Schultz[1]) vermuthet, dass die Griess'sche Benzidinsulfosäure wohl Hydrazobenzolsulfosäure gewesen sei und hebt hervor, dass hier die Umlagerung einer Hydrazoverbindung durch Ammoniak bewirkt wird, während sie sonst nur durch Säuren zu Wege kommt.

Bei Wiederholung der Versuche fanden wir, dass in der That die ammoniakalische Lösung die Hydrazobenzolsulfosäure enthält, man kann sie nämlich leicht wieder mit Ferricyankalium zu Azobenzolsulfosäure oxydiren. Das von Griess analysirte Baryumsalz, durch Zusatz von Chlorbaryum zu der ammoniakalischen Lösung erhalten, ist also das Salz der Hydrazobenzolsulfosäure. Der weisse Niederschlag, den man mit Salzsäure erhält und den Griess für Benzidinsulfosäure hielt, ist nichts anderes als schwefelsaures Benzidin. Beim Infreiheitsetzen der Hydrazobenzolsulfosäure tritt also gleichzeitig Abspaltung der Sulfogruppe und Umlagerung ein. Alle diese Reactionen verlaufen absolut quantitativ.

Wir haben beiläufig versucht, ob Parazobenzolcarbonsäure sich ähnlich verhält; dies ist nicht der Fall. Bei der Behandlung der ammoniakalischen Lösung der Hydrazoverbindung mit Säuren erhält man kein Benzidin; das entstandene Product, wohl Diphenylincarbonsäure, haben wir nicht näher untersucht[2]).

Diphenylbasen aus Oxyazoverbindungen.

Oxyazobenzol wird durch Schwefelammonium oder Zinnchlorür in Anilin und Paramidophenol gespalten, während der Aether des Oxyazobenzols, $C_6H_5N = N . C_6H_4OC_2H_5$, eine Hydrazoverbindung liefert, welche sich mit Säuren in eine Aethoxydiphenylbase umlagert. Die Umlagerung kann auch direct bewirkt werden durch Behandlung des Aethers in alkoholischer Lösung mit der theoretischen Menge Zinnchlorür und Säure. Die betreffenden Versuche sind von R. Bohn in einer 1883 der Universität Zürich vorgelegten Dissertation beschrieben, aber noch nicht anderweitig veröffentlicht worden. Wir haben die Aethoxydiphenylbase, $\begin{matrix} C_6H_3(OC_2H_5)NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}$, nach Bohn's Angaben dargestellt und gefunden, dass sie keine direct ziehenden

[1]) Schultz, Ann. Chem. Pharm. 207, 313.

[2]) Das zur Darstellung der Azobenzolcarbonsäure nöthige Cyanazobenzol stellten wir, nach Heumann und Mentha aus Amidoazobenzol dar. Wir fanden den Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol höher, bei 120.5°, während Heumann und Mentha 101° angeben. Die Analyse ergab 20.11 pCt. Stickstoff; Theorie 20.29.

Farbstoffe liefert. Dass der Base eine dem Diphenylin analoge Constitution zukommt, ist höchst wahrscheinlich. Bei der Umlagerung von Azoverbindungen scheinen die Amidogruppen immer nur in Ortho oder Para zur Diphenylverbindung treten zu können; Azomesitylen z. B., in welchem die Ortho- und Parastellen besetzt sind, lässt sich überhaupt nicht in eine Diphenylbase überführen. (Schultz.)

Wie das Oxyazobenzol verhalten sich andere Azoderivate des Phenols und des Orthokresols, von denen wir die folgenden untersucht haben.

a) Derivate des Phenols.

Orthotolyl-azo-phenol, $C_6H_4(\underset{2}{C}H_3)\underset{1}{N} = \underset{1}{N}.C_6H_4(\underset{4}{O}H_4)$.

Wird in bekannter Weise durch Einwirkung von Diazoorthotolylchlorid auf eine alkalische Lösung von Phenol dargestellt. Man filtrirt von etwas der in Alkali schwer löslichen Disazoverbindung ab, fällt mit Säure und lässt vor dem Abfiltriren einige Zeit stehen, wodurch der Niederschlag krystallinisch wird. Das Orthotolylazophenol krystallisirt nicht besonders gut aus Alkohol, sehr gut aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn und zwar je nach der Concentration in dunkelrothen, zugespitzten Tafeln oder orangegelben Blättchen, Schmelzpunkt 102—103°; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien, schwierig in Wasser und in Ligroïn.

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$		Gefunden
C	73.59	73.26 pCt.
H	5.66	5.81 »
N	13.20	13.00 »

Neben der Azoverbindung bildet sich stets eine gewisse Menge der Disazoverbindung.

Orthotolyl-disazo-phenol, $[C_6H_4(CH_3)N_2]_2C_6H_3(OH)$.

Dasselbe erhält man fast ausschliesslich bei Anwendung von zwei Molekülen Diazoverbindung. Der Niederschlag wird zunächst mit verdünntem Alkali, dann mit Wasser, endlich mit kaltem Alkohol gewaschen, um die Monazoverbindung zu eliminiren, und endlich aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform umkrystallisirt. Feine braune Nadeln, schwer löslich in Alkohol und in verdünntem Alkali, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und in alkoholischem Natron. Nach wiederholtem Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt, der anfänglich um 130° lag, bis auf 146°.

Ber. für $C_{20}H_{18}N_4O$		Gefunden
C	72.73	72.49 pCt.
H	6.67	6.79 »
N	11.67	11.89 »

Orthotolyl-azo-phenetol, $C_6H_4(\overset{2}{C}H_3)\overset{1}{N}=\overset{1}{N}-C_6H_4(O\overset{4}{C}_2H_5)$.

Man löst ein Molekül Orthotolyl-azo-phenol in absolutem Alkohol, fügt eine Lösung von einem Molekül Natriumäthylat und 1,2 Molekule Bromäthyl hinzu, erhitzt 3—4 Stunden unter Rückfluss, destillirt den Alkohol ab, wäscht den Rückstand mit verdünntem Alkali und Wasser und krystallisirt ihn schliesslich aus Alkohol um. Orangefarbene Blättchen, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform; Schmelzpunkt 53°.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$		Gefunden
C	75.00	74.70 pCt.
H	6.67	6.79 »
N	11.67	11.89 »

Die Umlagerung in die Diphenylbase geschieht am besten in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür. Die aus derselben erhaltenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle nicht, oder jedenfalls nur sehr schwach an.

Paratolyl-azo-phenetol, $C_6H_4(\overset{4}{C}H_3)\overset{1}{N}=\overset{1}{N}-C_6H_4(O\overset{4}{C}_2H_5)$.

In der gleichen Weise wie die isomere Orthoverbindung dargestellt; bildet aus Alkohol krystallisirt, grosse goldgelbe Blätter, welche bei 121—122° schmelzen, in Wasser und Alkalien unlöslich, in kaltem Alkohol mässig, in siedendem Alkohol, Chloroform u. s. w. leicht löslich sind.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$		Gefunden
C	75.00	74.89 pCt.
H	6.77	6.86 »
N	11.66	11.86 »

Paratolylhydrazophenetol, $C_6H_4(\overset{4}{C}H_3)-\underset{H}{\overset{1}{N}}-\underset{H}{\overset{1}{N}}-C_6H_4(O\overset{4}{C}_2H_5)$.

wird durch Reduction des Phenetols in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten, in Form weisser Nadeln, welche sich an der Luft, besonders, wenn sie noch feucht sind, oder in Lösung, sehr leicht wieder zu der Azoverbindung oxydiren. Es ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol löslich.

Ber. für $C_{15}H_{18}N_2O$		Gefunden
C	74.38	74.20 pCt.
H	6.44	7.01 »
N	11.57	11.67 »

Durch Säuren lässt es sich nicht in eine Diphenylbase umlagern, sondern spaltet sich glatt in Azoverbindung und Monamine, jedenfalls Toluidin und Amidophenetol, das wir aber nicht näher charakterisirt haben. Nur das Toluidin wurde in reinem Zustande isolirt.

Auch mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung gelang uns die Umlagerung nicht.

b) Derivate des Orthokresols.

Phenyl-azo-orthokresetol, $C_6H_5N = \overset{1}{N} - C_6H_3(\overset{3}{C}H_3)(O\overset{1}{C}_2\overset{4}{H}_5)$.

Wird in derselben Weise wie die oben erwähnten Phenoläther aus dem Phenyl-azo-orthokresol [1]) dargestellt. Bildet aus Alkohol krystallisirt, je nach der Concentration, feine orangene Nadeln, oder dicke dunklere Prismen vom Schmelzpunkt 59°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Aether.

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$	Gefunden
C	75.00	75.02 pCt.
H	6.67	6.78 »
N	11.67	11.96 »

Phenyl-hydrazo-orthokresetol,

$$C_6H_5\underset{\underset{H}{|}}{\overset{1}{N}} - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{1}{N}} - C_6H_3(\overset{3}{C}H_3)(O\overset{4}{C}_2H_5).$$

Durch Reduction der Azoverbindung in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung erhalten, bildet weisse Blättchen, die bei 76° schmelzen, in Wasser unlöslich, im kaltem Alkohol mässig, in heissem leicht löslich sind, und sich, besonders in feuchtem Zustande, an der Luft leicht oxydiren.

Aus der Hydrazoverbindung mit Salzsäure, oder besser aus der Azoverbindung mit Zinnchlorür, erhält man das Chlorhydrat der Diphenylbase, welche keine direct ziehenden Azofarbstoffe liefert.

Orthotolyl-azo-orthokresol, $C_6H_4(\overset{2}{C}H_3)\overset{1}{N}=\overset{1}{N}-C_6H_3(\overset{3}{C}H_3)\overset{4}{O}H$.

Bildet aus Alkohol krystallisirt schöne rothe Prismen vom Schmelzpunkt 132°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$	Gefunden
C	74.33	74.18 pCt.
H	6.19	6.25 »
N	12.39	12.68 »

[1]) Nölting und Kohn, diese Berichte XVII, 363.

Den Aethyläther konnten wir nur in Form eines rothen Oeles erhalten, welches nicht krystallisiren wollte, jedoch ist das

Orthotolyl-hydrazo-orthokresetol,

$$C_6H_5(\overset{2}{C}H_3)-\underset{H}{\overset{1}{N}}-\underset{H}{\overset{1}{N}}-C_6H_3(\overset{3}{C}H_3)(O\overset{4}{C}_2H_5),$$

ein schöner weisser krystallinischer Körper, der bei 78° schmilzt, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist, und sich besonders in feuchtem Zustande leicht oxydirt.

Ber. für $C_{16}H_{20}N_2O$		Gefunden
N	10.94	11.17 pCt.

Die Hydrazoverbindung lässt sich durch Salzsäure schlecht umlagern, da sie sehr oxydirbar ist, jedoch erhält man die Diphenylbase leicht durch andauernde Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf eine mässig erwärmte alkoholische Lösung der Azoverbindung. Sie liefert keine direct ziehenden Azofarbstoffe.

Orthotolyl-disazo-orthokresol, $[C_6H_4(\overset{4}{C}\overset{6}{H}_3)N_2]_2C_6H_2(\overset{2}{C}H_3)\overset{1}{O}H$ bildet sich in geringer Menge als Nebenproduct bei der Darstellung der Monazoverbindung, und fast ausschliesslich bei Anwendung von zwei Molekülen Diazochlorid. Die Reindarstellung geschieht wie oben beim Paratolyldisazophenol angegeben.

Lange, feine, braune Nadeln, Schmelzpunkt 148.5°, unlöslich in Wasser und in verdünnten Alkalien in der Kälte, schwer löslich in kaltem Alkohol, wenig leichter in siedendem, reichlich in Benzol, Chloroform und alkoholischem Natron.

Ber. für $C_{21}H_{20}N_4O$		Gefunden
C	73.28	73.01 pCt.
H	5.81	5.92 »
N	16.26	16.09 »

Orthotolyl-disazo-orthokresetol,

$$[C_6H_4(CH_3)N_2]_2C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5).$$

Wird aus der Disazoverbindung mittelst Natriumäthylat und Bromäthyl in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhalten. Feine goldgelbe Nadeln, Schmelzpunkt 102°, in Alkohol viel leichter als die ursprüngliche Verbindung löslich, in Wasser und Alkalien selbst in der Hitze unlöslich, in Aether, Benzol und Chloroform löslich.

Ber. für $C_{23}H_{24}N_2O$		Gefunden
C	74.19	74.06 pCt.
H	6.45	6.38 »
N	15.06	15.03 »

Paratolyl-azo-orthokresol,

$$C_6H_4(\overset{4}{C}H_3)\overset{1}{N} = \overset{1}{N} . C_6H_3(\overset{3}{C}H_3)\overset{4}{O}H,$$

in bekannter Weise dargestellt, bildete glänzende orangene Krystalle, Schmp. 163°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, Alkohol Aether, Chloroform u. s. w.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$		Gefunden
C	74.33	74.01 pCt.
H	6.19	6.32 »
N	12.39	12.46 »

Paratolyl-azo-orthokresetol,

$$C_6H_4(\overset{4}{C}H_3)\overset{1}{N} = \overset{1}{N} . C_6H_3(\overset{3}{C}H_3)(O\overset{4}{C}_2H_5).$$

Orangegelbe Nadeln, Schmp. 73—74°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w.

Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O$		Gefunden
C	75.58	75.17 pCt.
H	7.09	7.14 »
N	11.02	11.34 »

Paratolyl-hydrazo-orthokresetol,

$$C_6H_4(\overset{4}{C}H_3)\underset{\underset{H}{|}}{\overset{1}{N}} - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{1}{N}} . C_6H_3(\overset{3}{C}H_3)(O\overset{4}{C}_2H_5.)$$

Weisse Nadeln, Schmp. 87°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, besonders in der Hitze, an der Luft leicht oxydirbar.

Ber. für $C_{16}H_{20}N_2O$		Gefunden
N	10.94	11.15 pCt.

Die Hydrazoverbindung lagert sich mit Salzsäure nicht in eine Diphenylbase um, sondern spaltet sich in Azoverbindung und Amine. Auch nach der Methode von Schultz, mit Zinnchlorür, gelang es nicht, eine Diphenylbase zu erhalten.

Paratolyl-disazo-orthokresol,

$$[C_6H_4(CH_3)N_2]_2 . C_6H_2(CH_3)(OH),$$

als Nebenproduct bei der Darstellung der Monazoverbindung, oder direct aus Orthokresol und zwei Molekülen Diazochlorid erhalten, bildet kleine prismatische, braune Krystalle, die bei 164.5° schmelzen. Unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol und in wässerigen Alkalien, leicht in alkoholischem Alkali.

Ber. für $C_{21}H_{20}N_4O$		Gefunden
N	16.27	16.37 pCt.

Paratolyl-disazo-orthokresetol,
$[C_6H_4(CH_3)N_2]_2C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5)$.

Gelbes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, Schmelzpunkt 107—108°, unlöslich in Wasser und in Alkalien, löslich in Alkohol, besonders in der Hitze, in Aether, Benzol, Chloroform u. s. w.

	Ber. für $C_{23}H_{24}N_4O$	Gefunden
C	74.19	50.79 pCt.
H	6.67	6.62 »
N	15.05	15.06 »

c) Derivate des Parakresols.

In den Azoverbindungen des Parakresols steht die Azogruppe in ortho zum Hydroxyl, in meta zum Methyl, die Parastelle ist frei; $C_6H_5N = \overset{1}{N}.C_6H_3(\overset{5}{C}H_3)(\overset{2}{O}H)$; es war also zu erwarten, dass man aus den Aethern derselben durch Umlagerung wahre Benzidinbasen erhalten würde, was auch durch den Versuch bestätigt wurde. Die folgenden Untersuchungen wurden vor mehr als drei Jahren von dem Einen von uns zu technischen Zwecken begonnen; sie wurden aber unterbrochen, als die gleichen Reactionen von der Firma J. R. Geigy[1]) inzwischen patentirt wurden.

Phenyl-azo-parakresetol, $C_6H_5N = N.C_6H_3(CH_3(OC_2)H_5)$,

wird aus dem Phenyl-azo-parakresol[2]) durch 6—8stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit Bromäthyl und Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung erhalten. Nach dem Abdestilliren des grössten Theiles des Alkohols giesst man in verdünntes Alkali, wobei sich der Aether als bald erstarrendes Oel ausscheidet. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet er prachtvolle, glänzende rothe Blätter mit stahlblauem Reflex, die bei 48° schmelzen. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$	Gefunden
C	75.00	75.23 pCt.
H	6.67	6.75 »
N	11.67	11.68 »

Phenyl-hydrazo-parakresetol,

$$C_6H_5\underset{\underset{H}{|}}{\overset{1}{N}} - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{1}{N}}.C_6H_3(\overset{5}{C}H_3)(O\overset{2}{C}_2H_5.)$$

Durch Reduction in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten und durch Umkrystallisiren aus ver-

[1]) J. R. Geigy, D. P. 42006 vom 21. Mai 1887, diese Berichte XXI, Ref. 74.
[2]) Nölting und Kohn, diese Berichte XVII, 351.

dünntem Alkohol gereinigt, bildet es feine weisse Nadeln, welche, besonders wenn trocken, relativ beständig sind. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol u. s. w.; Schmp. 105°.

	Ber. für $C_{15}H_{18}N_2O$	Gefunden
C	74.38	74.25 pCt.
H	7.44	7.61 »
N	11.57	11.32 »

Methylaethoxylbenzidin,

$$C_6H_4NH_2 . \overset{1}{C_6}H_2(\overset{2}{C}H_3)(O\overset{5}{C_2}H_5)(\overset{4}{N}H_2).$$

Trägt man die Hydrazoverbindung in mässig concentrirte Salzsäure ein, so löst sie sich, und nach einiger Zeit scheidet sich das Chlorhydrat krystallinisch aus. Auf diese Weise vermeidet man die Bildung von Zersetzungs- und gefärbten Nebenproducten, die sich stets bei Anwendung concentrirter Salzsäure oder höherer Temperatur bilden. Das Chlorhydrat wird aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisirt.

Man kann die Umlagerung auch mit kochender verdünnter Schwefelsäure bewerkstelligen; das Sulfat, welches schwer löslich ist, scheidet sich beim Erkalten sofort ab.

Die Base wird aus den Salzen durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und durch Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt. Feine weisse Nadeln, Schmelzpunkt 107°, sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Ligroïn.

	Ber. für $C_{15}H_{18}N_2O$	Gefunden
C	74.38	74.20 pCt.
H	7.44	7.29 »
N	11.57	11.71 »

Diazotirt und copulirt liefert sie Farbstoffe, welche auf ungebeizter Baumwolle direct ziehen, wenn auch weniger leicht als die entsprechenden Benzidin-Derivate. Auch die Nuance wird durch die in Ortho zur Diphenylbindung stehende Methylgruppe beeinflusst, z. B. bei der Combination mit α-Naphthol-α-Sulfosäure, wird sie nach violett hingezogen.

Orthotolyl-azo-parakresol,

$$C_6H_4(\overset{2}{C}H_3)\overset{1}{N}=\overset{1}{N} . C_6H_3(\overset{5}{C}H_3)(\overset{2}{O}H).$$

Wird der Anilinverbindung entsprechend dargestellt und bildet schön rothe Nadeln mit blauem Reflex, welche bei 98° schmelzen. Unlöslich in Wasser und in verdünnten Alkalien, löslich in Alkohol, Chloroform u. s. w.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$	Gefunden
C	74.33	74.48 pCt.
H	6.19	6.48 »
N	12.38	12.38 »

Orthotolyl-azo-parakresetol,

$$C_6H_4(\overset{2}{C}H_3)\overset{1}{N}=\overset{1}{N}.C_6H_3(\overset{5}{C}H_3)(O\overset{2}{C}_2H_5).$$

Wird in genau der gleichen Weise wie die Anilinverbindung dargestellt und gereinigt. Schöne rothe Prismen mit bläulichem Reflex, Schmelzpunkt 82—83°, unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	75.59	75.78	—	pCt.
H	7.09	7.35	—	»
N	11.02	11.24	11.09	»

Orthotolyl-hydrazoparakresetol,

$$C_6H_4(\overset{2}{C}H_3)\underset{\underset{H}{|}}{\overset{1}{N}}-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{1}{N}}.C_6H_3(\overset{5}{C}H_3)(O\overset{2}{C}_2H_5).$$

Durch Behandeln der Azoverbindung in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff. Ziemlich beständige, weisse Blättchen, Schmelzpunkt 138°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol.

	Ber. für $C_{16}H_{20}N_2O$	Gefunden
C	75.00	75.19 pCt.
H	7.81	7.96 »

Dimethyl-äthoxyl-benzidin,

$$\begin{matrix}\overset{1}{C}_6H_3(\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{N}H_2)\\ \overset{1'}{C}_6H_3(\overset{2}{C}H_3)(O\overset{5}{C}_2H_5)(\overset{4}{N}H_2).\end{matrix}$$

Die Umlagerung der Hydrazoverbindung wurde mittelst heisser verdünnter Schwefelsäure bewirkt. Es wird etwas Azoverbindung regenerirt, von welcher man abfiltrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Sulfat krystallinisch ab. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet die Base feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 75°. Man kann sie auch, und zwar am Besten, durch Behandeln der Azoverbindung mit saurem Zinnchlorür (Ausbeute 90 pCt.) oder mit einer alkoholischen Lösung von schwefliger Säure im Rohr bei circa 140° erhalten.

In Wasser ist sie schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

	Ber. für $C_{16}H_{20}N_2O$	Gefunden
C	75.00	74.79 pCt.
H	7.81	7.90 »
N	10.93	11.07 »

Wie die niedrigere Homologe liefert sie direct ziehende Baumwollenfarbstoffe.

Paratolyl-azo-parakresetol,

$$C_6H_4(\overset{4}{C}H_3)\overset{1}{N}=\overset{1}{N}.C_6H_3(\overset{5}{C}H_3)(O\overset{2}{C}_2H_5).$$

Aus der Azoverbindung in der schon oft beschriebenen Weise dargestellt, und aus Alkohol krystallisirt, bildet es prachtvolle rothe Nadeln, Schmelzpunkt 171°, wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, sowie in Aether und Benzol.

Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O$		Gefunden
C	75.59	75.23 pCt.
H	7.09	6.74 »
N	11.02	11.37 »

Paratolylhydrazokresetol,

$$C_6H_4(\overset{4}{C}H_3)-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{1}{N}}-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{1}{N}}-C_6H_3(\overset{5}{C}H_3)(O\overset{2}{C}_2H_5).$$

Durch Reduction der Azoverbindung in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten. Weisse, verhältnissmässig beständige Nadeln, Schmp. 153°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol u. s. w. Diese Hydrazoverbindung, sowie auch die zwei vorherigen, kann man ebenfalls durch Reduction der Azoverbindungen mit Alkali und Zinkstaub erhalten.

Ber. für $C_{16}H_{20}N_2O$		Gefunden
N	10.94	11.14 pCt.

Bei der Umlagerung der Hydrazoverbindung mit Salzsäure, die ziemlich glatt verläuft, erhält man eine Base, die nicht mehr dem Benzidin, sondern dem Diphenylin analog ist, denn in der Azoverbindung ist ja eine Parastellung besetzt. Dementsprechend färben auch die daraus dargestellten Azofarbstoffe Baumwolle nur sehr schwach an.

Zusammenfassung.

o-Hydrazotoluol liefert bei der Umlagerung mit Säuren eine dem Diphenylin analoge Base, das Ditolylin.

Azobenzolparasulfosäure und Dimetajodazobenzol gehen bei der Ueberführung in Hydrazoverbindungen und Umlagerung unter Abspaltung von Schwefelsäure resp. Jod in Benzidin über.

Parabrom-, Parajodazobenzol, die Aether des Phenyl- und Orthotolylazophenols, des Phenyl- und Orthotolylazoorthokresols, des Paratolylazoparakresols, in welchen eine Parastellung gegenüber der Azogruppe besetzt, die andere frei ist, lagern sich in Diphenylbasen um, welche dem Diphenylin analog sind und keine direct ziehenden Azofarbstoffe liefern.

Die Aether der Oxyazoverbindungen, in denen die beiden Parastellen gegenüber der Azogruppe besetzt sind, Paratolylazophenol, Paratolylazoorthokresol lassen sich nicht in Diphenylbasen umlagern.

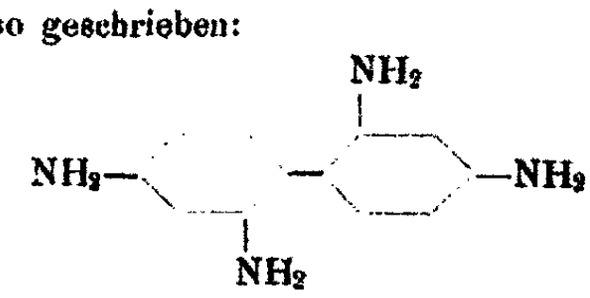
Die Aether des Phenyl- und Orthotolylazoparakresols, in welchen die beiden Parastellen gegenüber der Azogruppe frei sind, lagern sich in dem Benzidin analog constituirte Basen um; die aus denselben darstellbaren Azofarbstoffe färben ungebeizte Baumwolle direct an.

Mülhausen i. E. Chemie-Schule.

541. Ernst Täuber: Synthese eines Diamidocarbazols aus Benzidin.

(Eingegangen am 12. November.)

Vor einiger Zeit[1]) beschrieb ich ein *m*-Diamidobenzidin, welches ich durch Nitrirung von Benzidin in concentrirter Schwefelsäure und Reduction des dabei erhaltenen *m*-Dinitrobenzidins dargestellt hatte. Ich erwähnte dabei auch, dass Versuche, die Verbindung durch Erhitzen mit Salzsäure in ein Diamidocarbazol umzuwandeln, bis dahin ohne Erfolg gewesen waren. Deshalb wurde die Formel des *m*-Diamidobenzidins so geschrieben:



Dieses Formelbild zeigt die inneren Amidogruppen möglichst weit von einander entfernt und erklärt es, dass eine neue Ringschliessung unter Ammoniakabspaltung nicht leicht bewirkt werden kann, da vorher eine Drehung der beiden Phenylkerne gegen einander um die gemeinsame Bindungsaxe erforderlich wäre. Im Einklange damit steht nun auch die Beobachtung, dass die Reaction bei energischerer Einwirkung von Salzsäure in der That stattfindet.

Es entsteht hierbei glatt ein neues Diamidocarbazol, welches besonders bezüglich der daraus darstellbaren Tetrazofarbstoffe ein Interesse bietet. Ich komme hierauf später zurück.

[1]) Diese Berichte XXIII, 797.

Die Darstellung des Diamidocarbazols geschieht, wie durch eine Reihe von Versuchen ermittelt wurde, am besten in der Weise, dass man salzsaures *m*-Diamidobenzidin mit der 6fachen Menge 18procentiger Salzsäure 10 Stunden auf 180—190° im Rohr erhitzt. Der etwas dunkel gefärbte Rohrinhalt wird zur Trockne eingedampft, die wässrige Lösung des Rückstandes durch Kochen mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und heiss mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das schwefelsaure Diamidocarbazol in farblosen, schönen Nädelchen aus, wenn die Lösung des salzsauren Salzes nur 1—2procentig war, bei stärkerer Concentration fällt das Sulfat sofort als krystallinischer Niederschlag, da es selbst in kochendem Wasser fast unlöslich ist. Aus 10 g salzsaurem *m*-Diamidobenzidin wurden 7 g reines schwefelsaures Diamidocarbazol erhalten, d. h. etwa 87 pCt. der Theorie.

Der Schwefelsäuregehalt des bei 110—120° getrockneten Salzes entspricht der Zusammensetzung: $C_{12}H_{11}N_3, H_2SO_4$.

	Gefunden	Berechnet
H_2SO_4	33.45	33.22 pCt.

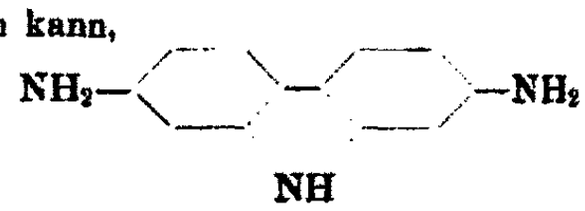
Die aus dem salzsauren Salze dargestellte, in Wasser sehr schwer lösliche Base wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle in farblosen, silberglänzenden, flachen Nadeln erhalten. Die Base besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern schwärzt sich beim Erhitzen von 200° an und nimmt dann allmählich eine theerige Beschaffenheit an.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
H	5.7	5.6 pCt.
C	72.7	73.1 »
N	21.0	21.3 »

Das salzsaure Salz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und wird aus der Lösung durch Salzsäure krystallinisch abgeschieden.

Das Diamidocarbazol, wiewohl es als ein substituirtes Benzidin betrachtet werden kann,

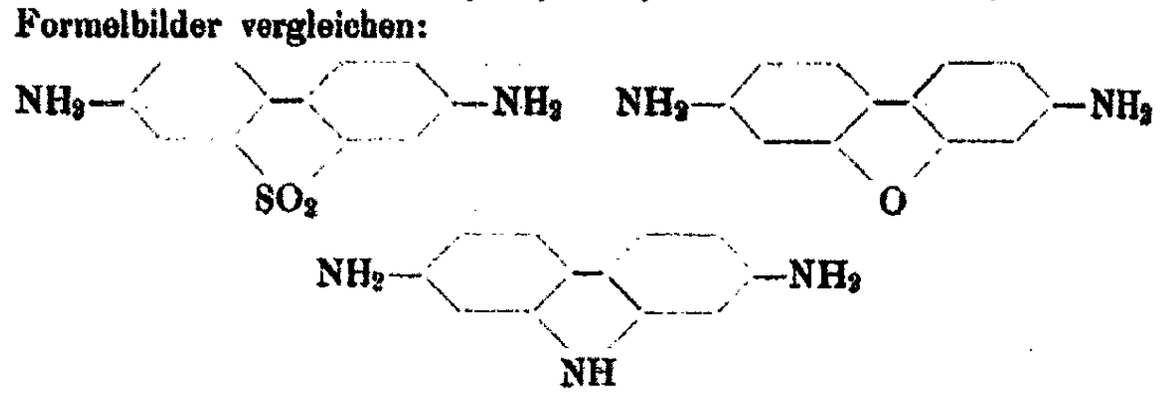


liefert nun Tetrazofarbstoffe, die ungebeizte Baumwolle kräftig färben, in ähnlichen Tönen wie die Benzidinfarbstoffe. Es ist dies eine neue Ausnahme zu der von mir in meiner vorigen Abhandlung »über einige neue Diphenylabkömmlinge«[1]) erwähnten Regel, dass substituirende Gruppen in *m*-Stellung zu den Amidogruppen des Benzidins die

[1]) Diese Berichte XXIII, 794 ff.

Affinität der daraus darstellbaren Tetrazofarbstoffe zur ungebeizten Pflanzenfaser schwächen resp. aufheben.

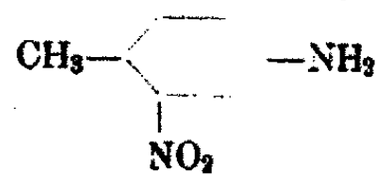
Wenn wir die bis jetzt bekannten Ausnahmen zusammenstellen, (Benzidinsulfon, Diamidodiphenylenoxyd, Diamidocarbazol) und ihre Formelbilder vergleichen:



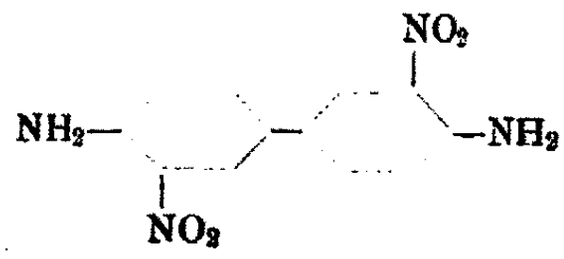
so beobachten wir, dass in allen Fällen die *m*-substituirenden Gruppen eine neue Ringschliessung bewirkt haben. Ich will aus dieser Thatsache heute noch keine Schlüsse ziehen, halte sie aber für die Aufklärung des Vorganges beim Färben mit substantiven Baumwollfarbstoffen für nicht unwichtig.

Erwähnt sei noch, dass ein Diamidocarbazol von der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch Nitriren von Carbazol mit Salpetersäure in Eisessig und Reduction der dabei erhaltenen Dinitroverbindung dargestellt worden ist[1]). Es erwies sich durch directen Vergleich als verschieden von dem oben beschriebenen.

Zum Schluss sei mir eine Bemerkung zur Nomenclatur substituirter Benzidine gestattet. Während man bei den Toluidinen substituirende Atome und Radicale auf die Methylgruppe bezieht, war es bisher üblich, beim Benzidin ihre Stellung zur Amidogruppe zu bezeichnen; während man also unter Orthonitroparatoluidin die Verbindung



versteht, bezeichnet man mit Orthodinitrobenzidin den Körper

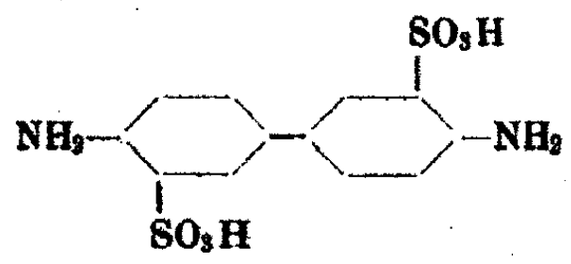


Erst in neuerer Zeit ist von dieser Regel abgewichen worden. In einer Abhandlung von P. Griess und C. Duisberg »über Benzidin- und Benzidinsulfondisulfosäure[2]) sowie in allen bez. Patent-

[1]) D. R.-P. No. 46438.

[2]) Diese Berichte XXII, 2459 ff.

anmeldungen der »Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.« sind die Benzidinabkömmlinge mit substituirenden Gruppen in der Orthostellung zu den Amidogruppen als Metaderivate bezeichnet, also die Verbindung



als Benzidin-*m*-disulfosäure.

Mag eine solche Bezeichnungsweise immerhin gerechtfertigt sein durch die Analogie mit den entsprechenden Toluidinderivaten, so kann es doch nur Verwirrung hervorrufen, wenn die herkömmliche Nomenclatur einfach verlassen und, ohne besonders darauf aufmerksam zu machen, eine neue befolgt wird. Zudem hat die ältere Bezeichnung den Vorzug grösserer Durchsichtigkeit. Die Namen *o*- und *m*-Diamidobenzidin deuten schon die Aehnlichkeit der bez. Verbindungen mit *o*- resp. *m*-Phenylendiamin an und auch aus diesem Grunde empfiehlt es sich wohl vorläufig an der alten Nomenclatur festzuhalten, die auch in der 2. Auflage von Beilstein's Handbuch beibehalten ist.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

---

542. G. Kraemer, A. Spilker und P. Eberhardt: Ueber die Styrolverbindungen der Benzolkohlenwasserstoffe und ihr Uebergang in Anthracen und methylirte Anthracene.

(Eingegangen am 15. November.)

2. Theil.

Für die in dem vorigen Heft dieser Berichte schon cursorisch erwähnten Versuche diente das aus synthetisch gewonnener Zimmtsäure hergestellte Styrol, da die Abscheidung des Styrols aus dem Rohxylol selbst eine zu umständliche und zeitraubende war.

Zum Erhalt des Styrols verfuhren wir wie folgt:

Je 1 kg rohe Zimmtsäure wurde mit schwacher Flamme und so langsam, dass etwa 4—5 Stunden zu jeder Operation nöthig waren, aus einer 4 L fassenden Kupferblase unter Anwendung eines gut wirkenden Kühlers abdestillirt. Man erhielt ca. 360 gr Rohstyrol, das

zur Befreiung von Metastyrol zunächst einmal in luftverdünntem Raume dann bei normalem Drucke fractionirt wurde und dabei 320 gr oder 45.5 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Styrol gab.

Ein Gemisch aus dem vorwiegend aus Metaxylol bestehenden Reinxylol des Handels mit 5 pCt. dieses Styrols gab genau dasselbe Product, das aus dem Rohxylol gewonnen war.

Wir unterwarfen weiter die drei isomeren Xylole in reinem Zustande, dann das Pseudocumol, das Toluol und endlich auch mit negativem Erfolge das Benzol derselben Reaction.

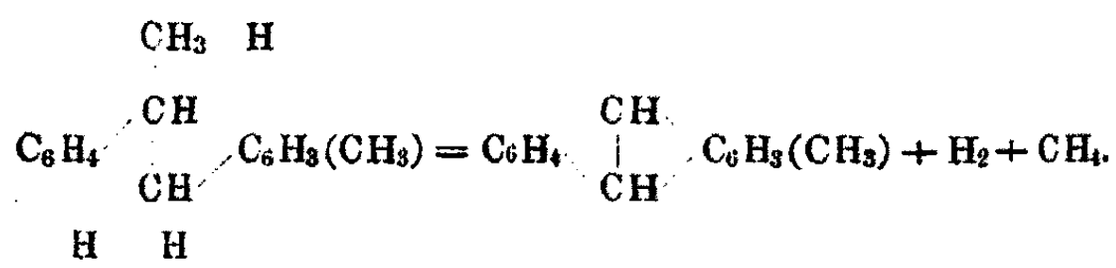
Nach der im ersten Theile dieser Abhandlung[1]) für die Condensation aufgestellten Formel würden die entstehenden Körper α, γ-Substitutionsproducte des Propans sein. Um aus ihnen die bereits mitgetheilte Umwandlung in Anthracenderivate zu erklären, müsste man annehmen, dass aus der Mitte des Molecüls, aus der Verbindungskette der zwei Benzolringe, ein C-Atom herausbräche, so dass das Molecül beim Ueberhitzen in zwei Theile zerfallen und von neuem zusammentreten müsste. Die ausserordentlich guten Ausbeuten bei der Bildung des Methylanthraceus wären aber bei einer so complicirten Reaction mindestens auffallend.

In der Sitzung vom 10. November machten nun die Herren Professoren Pinner und Liebermann darauf aufmerksam, dass die Condensation ebenso gut nach folgendem Schema verlaufen könne:

$$C_6H_5 . \underset{CH_2}{\overset{\cdot\cdot}{C}}H + \overset{\cdots\cdots}{\underset{H}{SO_4H}} + H\,CH_2 . C_6H_4(CH_3)$$

$$= C_6H_5 . \underset{CH_3}{\overset{\cdot}{C}}H . CH_2 . C_6H_4(CH_3)$$

Dass also statt α, γ-, α-, β-Propanderivate entständen. Es würde sich hieraus nach folgendem Schema die Bildung von Anthracenderivaten sehr leicht erklären:



In der That bietet dieses Bild so viel Wahrscheinliches und Verlockendes, dass wir nicht anstehen, die im Folgenden beschriebenen Körper als α, β-Propanderivate aufzufassen.

[1]) Diese Berichte XV, 3170.

m-Xylolstyrol = αβ-Phenyl-m-Tolnylpropan,

$$C_6H_5 . \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} . \overset{1}{C}H_2 . C_6H_4 . \overset{3}{C}H_3$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wird in ein Gemisch von 500 g m-Xylol mit 30 g Styrol nach und nach unter heftigem Schütteln 30 gr concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Um gute Ausbeuten zu erzielen darf man die Temperatur des Reactionsgemisches nicht über laue Wärme steigen lassen. Nach beendeter Reaction setzt sich die Schwefelsäure, gemischt mit der entstandenen Xylolsulfosäure, als schwere braune Schicht gut ab und kann leicht entfernt werden.

Die überstehende Oelschicht wird mit etwas Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge und wieder mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen. Durch Abblasen mit Wasserdampf entfernt man das unveränderte Xylol und erhält so als Rückstand gegen 48 gr eines bräunlichen Oeles, das zunächst einmal zur Abscheidung geringer Mengen Metastyrols im luftverdünnten Raume, dann bei gewöhnlichem Druck fractionirt wird. Die Hauptmenge 38 gr geht bei 110 mm Druck gegen 240° bei normalem Druck unverändert bei 298 – 299° uncorr. = 311 – 312° corr. über und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{18}$
Kohlenstoff	91.53	91.43 pCt.
Wasserstoff	8.72	8.57 »

Der Körper stellt im reinen Zustande ein wasserhelles Oel dar, das schwach fluorescirt und in der Kälte nicht zum Erstarren zu bringen ist. Mit absolutem Alkohol, Aether, Benzol und dergl. auch mit Petrolbenzin ist er in jedem Verhältniss mischbar, in Wasser ist er unlöslich. Sein spec. Gewicht bei 15° beträgt 0.987.

Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, sowie mit Chromsäure konnten bis jetzt nur harzige Producte erhalten werden. Ebensowenig waren Nitroproducte und Bromderivate in krystallinischem Zustande abzuscheiden. Concentrirte Salpetersäure wirkt ziemlich heftig ein, Brom dagegen nur langsam unter Bromwasserstoffabspaltung.

Versuche um die Vereinigung von Styrol mit Xylol durch andere Condensationsmittel wie Salzsäure, oder durch Erhitzen des Gemisches im Einschlussrohr zu bewirken, führten sämmtlich zu negativen Resultaten. Entweder war das Gemisch unverändert, oder es war das Styrol in Metastyrol übergegangen.

Auch zeigte sich, dass aus einem Gemisch äquimolecularer Mengen der Bestandtheile durch Schwefelsäure nur geringe Quantitäten der Verbindung entstehen. Die Flüssigkeit erhitzt sich vielmehr sehr stark

schon auf Zusatz der ersten Tropfen Schwefelsäure unter Bildung von Metastyrol. Ein Verdünnen mit indifferenten Lösungsmitteln wie Aether und Chloroform gab ebenfalls nur schlechte Ausbeuten.

Methylanthracen.

Wie das aus Rohxylol enthaltene Phenyltoluylpropan, so geht auch das aus dem *m*-Xylol entstehende Condensationsproduct beim Leiten durch ein dunkelroth glühendes Rohr fast glatt in Methylanthracen über, das sich in der Vorlage als schwach öliger Krystallkuchen und als Sublimat vorfindet. Durch Destillation unter Anwendung von Wasserdampf oder durch Sublimation und Umkrystallisiren aus Pyridin oder Eisessig wird es in schönen, gelblich-weissen Krystallblättchen erhalten, die bei 202° uncorr. (207° corr.) schmelzen.

p-Xylol-Styrol = α, β-Phenyl-*p*-Toluylpropan.

$$C_6H_5 . \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} . \overset{1}{C}H_2 . C_6H_4 . \overset{4}{C}H_3$$

Genau in derselben Weise wie aus dem *m*-Xylol und Styrol wurde auch aus dem *p*-Xylol ein Additionsproduct dargestellt, das in allen seinen Eigenschaften dem ersteren zum Verwechseln ähnlich ist. Es siedet bei normalem Druck bei 290—291° uncorr. (302 bis 303° corr.)

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{18}$:
Kohlenstoff	91.35	91.43 pCt.
Wasserstoff	8.61	8.57 »

o-Xylol-Styrol = α, β-Phenyl-*o*-Toluylpropan,

$$C_6H_5 . \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} . \overset{1}{C}H_2 . C_6H_4 . \overset{2}{C}H_3 .$$

Zu der bei *m*-Xylol-Styrol angegebenen Darstellungsweise ist eine verhältnissmässig übergrosse Quantität Xylol erforderlich, die freilich zum grössten Theile unverändert wiedergewonnen wird. Da uns aber nur eine kleine Menge, etwa 50 g wirklich reines *o*-Xylol zur Verfügung stand, suchten wir die Darstellungsmethode etwas zu ändern und erhielten auf folgende Weise recht gute Resultate: 45 g *o*-Xylol wurden mit 2 g Styrol gemischt und in die Mischung nach und nach 15 g concentrirte Schwefelsäure eingetragen.

Nach längerem kräftigen Schütteln liessen wir absitzen, gossen in die obere Oelschicht unter vorsichtigem Umschwenken weitere 2 g Styrol, sodass diese sich zunächst mischten, und schüttelten

erst dann kräftig, um die Schwefelsäure zur Wirkung kommen zu lassen. In dieser Weise wurden nach und nach 15 g Styrol eingetragen.

Während der ganzen Operation wurde die Flasche unter der Wasserleitung gut gekühlt, dabei natürlich sorgfältig verschlossen, sodass kein Tropfen Wasser in die Flüssigkeit gelangen konnte.

Weiter wurde dann wie früher die Säure getrennt und das Oel gewaschen. Statt mit Wasserdampf abzublasen, kann man zweckmässig sogleich im luftverdünnten Raume fractioniren.

Was bei einem Drucke von 100—150 mm bei 230—250° übergegangen ist, wird noch einmal bei normalem Druck fractionirt.

Wir erhielten so aus 15 g Styrol 28 g rohes und gegen 20 g reines Product.

Das α, β-Phenyl-*o*-Toluylpropan siedet bei 302—303° uncorr. (316—317° corr.) und ist in seinen übrigen Eigenschaften der Meta- und Paraverbindung gleich.

Pseudocumol-Styrol = α, β-Phenyl-Xylylpropan,

$$C_6H_5 . \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} . CH_2 . C_6H_3 (CH_3)_2$$

Das unsymmetrische Trimethylbenzol giebt, mit Styrol in der gleichen Weise wie das *m*-Xylol behandelt, ein Condensationsproduct, das noch leichter und besser zu entstehen scheint. Aus 50 g Styrol erhielten wir 90 g rohes und gegen 70 g reines Phenyl-Xylylpropan, das bei 310° uncorr. (324° corr.) siedete, im übrigen seinen niederen Homologen glich.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{17}H_{20}$
Kohlenstoff	91.11	91.14	91.07 pCt.
Wasserstoff	8.98	8.93	8.93 »

Dimethylanthracen.

Durch Ueberhitzen ging das Phenyl-Xylylpropan wie das Toluylderivat in glatter Umsetzung in ein Anthracenderivat, das Dimethylanthracen über. Aus 20 g desselben wurden 15 g Dimethylanthracen gewonnen, das nach dem Sublimiren und Umkrystallisiren aus Eisessig bei 298° uncorr. (= 235° corr.) schmolz.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{14}$
Kohlenstoff	93.12	93.07	93.21 pCt.
Wasserstoff	7.16	6.94	6.79 »

Toluol-Styrol = α, β-Diphenylpropan,

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

Die Vereinigung von Toluol mit Styrol scheint etwas weniger leicht zu erfolgen wie die der Di- und Trimethylbenzole, wenigstens war die Ausbeute an Diphenylpropan weniger gut. Man muss daher hier die Schwefelsäure tropfenweise zufügen und jede Temperaturerhöhung sorgfältig vermeiden. Aus 40 g Styrol in 500 g Toluol gelöst, wurden 55 g Rohproduct und daraus 35 g analysenreines Material erhalten. Das nicht in Reaction getretene Styrol fand sich als Metastyrol wieder.

Das Diphenylpropan, ein wasserhelles öliges Liquidum, siedet bei 280—282° uncorr. (291—293° corr.).

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{15}H_{16}$
Kohlenstoff	91.83	91.89 pCt.	91.83 pCt.
Wasserstoff	8.47	8.41 »	8.17 »

Anthracen.

Während die Bildung des Mono- und besonders des Dimethylanthracens aus den entsprechenden Propanderivaten in glatter Reaction verlief, erhielten wir als Ueberhitzungsproduct des Diphenylpropans ein schmieriges Oel, aus dem kaum ein krystallinisches Product abzuscheiden war. Durch Oxydation des Rohproductes mit Chromsäure wurde allerdings ein gut krystallisirtes Anthrachinon erhalten, das durch seinen Schmelzpunkt und seine Reactionen identificirt wurde, jedoch betrug die daraus berechnete Anthracenmenge nur wenige Procente der theoretischen Ausbeute.

Wir vermutheten den Grund dieser Erscheinung darin, dass das Anthracen bei seiner Entstehungstemperatur sogleich weiter zerfalle. Ein Versuch, bei dem reines Anthracen in Benzollösung überhitzt wurde, bestätigte diese Annahme. Von dem angewendeten Anthracen konnten nur etwa 9 pCt. in dem Reactionsproduct wieder aufgefunden werden. Ein gleicher Versuch mit Methylanthracen gab dagegen fast die gesammte Menge desselben unverändert zurück. Somit ist die geringe Ausbeute an Anthracen und die so vorzügliche bei der Synthese der methylirten Anthracene erklärt.

Benzol und Styrol.

Benzol mit Styrol in derselben Weise zu combiniren, wie das mit seinen Homologen geschehen war, gelang nicht. Mehrere Versuche, die mit peinlichster Sorgfalt ausgeführt wurden, ergaben das Benzol unverändert, das Styrol völlig in Metastyrol übergeführt. Auch Abänderungen der Versuchsbedingungen führten nicht zum Ziel. Es ist

danach eine Seitenkette, (Methylgruppe) für die Reaction erforderlich, sie vermittelt die Bindung, und die entstehenden Körper sind demnach Derivate des Propans.

Die Eigenschaften des von uns aus Toluol und Styrol erhaltenen Körpers lassen sich sowohl mit den in der Litteratur über das α, β-, als auch mit den über das α, γ-Diphenylpropan vorhandenen Angaben in Einklang bringen. Diese Angaben erstrecken sich vor allem auf den Siedepunkt, der für das aus Propylenchlorid und Benzol dargestellte α, β-Derivat von Silva[1]) zu 277—279° und für das α, γ-Diphenylpropan von Graebe[2]) und von Claus und Mercklin[3]) zu 290—300° angegeben wird. Die letzteren stellten diesen Körper aus Trichlorhydrin und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, Graebe denselben aus Dibenzylketon durch Reduction dar. Wir selbst fanden für unsere Verbindung den Siedepunkt 280—282° uncorr. = 291—293° corr. Bei dieser hohen Temparatur können derartig geringe Differenzen nicht als Entscheid für oder gegen die Identität zweier Körper dienen; dieser würde vielmehr erst durch die Untersuchung der Ueberhitzungsproducte eines α, β- und eines α, γ-Phenyltoluylpropans erbracht werden, deren Constitution selbst aus ihrer Synthese unzweifelhaft hervorgeht.

Die von J. Weiler und O. Fischer[4]) dargestellten Körper der Formel $C_{15}H_{16}$ und $C_{16}H_{18}$, die beim Ueberhitzen ebenfalls Methylanthracen gaben, sind mit unseren Verbindungen nur isomer, nicht identisch. Es gelang deshalb auch nicht, aus diesen die Brom- und Nitroverbindungen, sowie Oxydationsproducte zu gewinnen, die aus jenen erhalten waren. Wie schon oben erwähnt, führten bei dem Phenyltoluylpropan Oxydationsversuche mit Chromsäure und mit verdünnter Salpetersäure zu keinem fassbaren Resultat. Aus dem Diphenylpropan wurde durch Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung, das erst beim Erhitzen einwirkte, eine Säure gewonnen, die gegen 140° schmolz, bis jetzt aber nicht eingehender untersucht wurde.

Ob auch Benzolhomologe mit längeren Seitenketten, Aethylbenzol, Propylbenzol u. s. w. sowie andere Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten, wie Methylanthracen, Methylnaphtalin u. dgl. der Verbindung mit Styrol unter der Einwirkung von Schwefelsäure fähig sind, bleibt noch zu untersuchen, ist jedoch höchst wahrscheinlich. Ein flüchtiger Versuch, Styrol mit m-Kresol zu vereinigen, scheint in der That zu einem Condensationsproducte geführt zu haben. Der entstandene Körper wird voraussichtlich beim Ueberhitzen Oxyanthracen geben.

---

[1]) Compt. rend. 89, 606.
[2]) Diese Berichte VII, 1627.
[3]) Diese Berichte XVIII, 2935.
[4]) Diese Berichte VII, 1181 u. f.

Auf die Verfolgung der Untersuchung der hierbei entstehenden Körper haben wir Verzicht geleistet, als uns bekannt wurde, dass Dr. Königs in dieser Richtung schon Erfolge erzielt hat, und weitere Aufschlüsse darüber baldigst in Aussicht stehen. Die von diesem Forscher schon verwirklichte Bindung des Phenols mit Styrol beweist, dass zur Herbeiführung derselben recht wohl auch der Wasserstoff des Benzolringes dienen kann. Das Studium der Styrolkresolverbindungen wird also auf alle Fälle zu recht interessanten Aufschlüssen führen über die Frage der Reactionsfähigkeit von Wasserstoffatomen in verschiedener Stellung.

Erkner, im November 1890.

---

543. G. Krämer und A. Spilker: Ueber das Inden und Styrol im Steinkohlentheer.

(Vorgetragen von G. Krämer.)

Am Schlusse unserer Abhandlung[1]) über Cumaron ist schon erwähnt worden, dass in den höher siedenden Antheilen der leichten Oele des Steinkohlentheers dem Cumaron verwandte Körper vorkommen, deren Reindarstellung damals noch gewissen Schwierigkeiten begegnete, die sich inzwischen haben beseitigen lassen. Wir schicken zunächst voraus, dass wir den umständlichen Weg über die Bibromverbindung dieser Körper, wie er anfangs zum Erhalt des Cumarons beschritten werden musste, sehr bald haben verlassen können, da sich herausstellte, dass mittelst der Pikrinsäureverbindungen, die Trennung von den übrigen Begleitern einfacher verwirklicht werden konnte.

Ueber die Darstellung des Cumarons nach diesem Verfahren finden sich in dem ertheilten D. R.-P. No. 53 792 die nöthigen Angaben und tragen wir hier nur nach, dass der Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung bei 102—103° gefunden wurde.

Im Wesentlichen konnte auch für die Gewinnung des neuen Körpers dasselbe Verfahren beibehalten werden, nur ist die Herstellung des Rohmaterials etwas schwieriger, weil einerseits die cumaronhaltigen Fraktionen, andererseits das Naphtalin durch sorgfältiges Fraktioniren möglichst ganz beseitigt sein müssen. Man löst in der zu 90 pCt. zwischen 176—182° (uncorr.) übergehenden Fraktion des

[1]) Diese Berichte XXIII, 78.

Rohbenzols so viel Pikrinsäure heiss auf, wie zur Bindung der vorher mittelst Brom titrirten Mengen ungesättigter Stoffe benöthigt wird, und lässt dann erkalten. Das auskrystallisirende Pikrat ist in der Regel noch nicht rein, es enthält leicht etwas Cumaron und jedenfalls alles Naphtalin, das zugegen war, da dessen Pikrat in dem Lösungsmittel am schwersten löslich ist, weshalb man auch durch partielle Fällung zu einem ziemlich naphtalinfreien Pikrat gelangen kann. Am einfachsten zerlegt man das rohe Pikrat mittelst Wasserdampf, der das Naphtalinpikrat nur langsam zersetzt, und bindet das Uebergehende von Neuem in Toluollösung an Pikrinsäure, wodurch man sogleich zu einer reinen Verbindung gelangt.

Das Pikrat bildet goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 98° und zersetzt sich wie das Cumaronpikrat, wenn auch langsam schon beim Liegen an der Luft, sehr leicht und vollständig aber beim Ueberleiten von Wasserdampf. Die Zersetzung des mit wenig Wasser übergossenen Pikrats geschah in einem Porcellantopf bei Siedehitze eines Wasserbades und unter Einleiten eines starken Dampfstromes; es ging dann der neue Körper verhältnissmässig leicht über. Jede Ueberhitzung der Pikrinsäureverbindung ist dabei sorgfältig zu vermeiden, wie uns eine sehr heftige Explosion gelehrt hat, durch welche in dem Laboratorium sämmtliche Fenster zerstört und ein Paar Thüren eingedrückt wurden. Es hatte das Zersetzungsgefäss in diesem Falle in einem Oelbad gestanden, und der Inhalt war trocken geworden. Vermeidet man dies, so darf die beschriebene Operation als ganz gefahrlos hingestellt werden.

Die aus einer Fraktion des Rohbenzols von den angegebenen Siedepunktsgrenzen erhaltenen Mengen sind sehr bedeutend, 10 kg haben in der Regel 3 kg der neuen Verbindung in rohem Zustande geliefert, die bei der weiteren Reinigung durch nochmalige Fraktionirung, Bindung an Pikrinsäure und wiederholte Zersetzung auf 2 kg zusammengingen. Sie stellt ein wasserhelles Oel vor, das beim Aufbewahren leicht eine gelbgrüne Färbung annimmt, die indessen im Licht wieder verschwindet. Der Siedepunkt liegt bei 177—178° uncorr. (179.5—180.5° corr.) Barometer 757 mm. Ihr spec. Gewicht bei 15° beträgt 1.040. Nach ihrer Constitution, deren Feststellung weiter unten mitgetheilt wird, wurde ihm der Name Inden beigelegt.

Bei der Verbrennung wurden erst nach Ueberwindung mancher Schwierigkeiten und nur bei äusserst langsam und vorsichtig geleiteter Operation constante Zahlen erhalten:

	Gefunden		Ber. für C_9H_8
Kohlenstoff	93.41	93.57	93.10 pCt
Wasserstoff	6.91	6.85	6.89 »

Die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer ergab für das Moleculargewicht die Zahlen 123 und 119 gegen 116 der Theorie. Trifft das Inden mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so verwandelt es sich, wie das Cumaron unter lebhafter Wärmeentwicklung in ein Harz — Parainden —, das nicht mehr unzersetzt destillirbar ist und auf keine Weise in den ursprünglichen Körper zurückverwandelt werden konnte.

Man vermischt zu seiner Darstellung das Inden zweckmässig mit seinem fünffachen Volumen Aether oder Benzol und schüttelt diese Lösung mit 15—20 pCt. concentrirter Schwefelsäure, die man langsam zuführt, kräftig durch; das Lösungsmittel hinterlässt dann nach dem Entfernen der Säure und dem Auswaschen mit Natronlauge und Wasser beim Verdunsten ein gelb-braunes Harz, das längere Zeit bei 140—145° getrocknet werden muss. Die Zusammensetzung des Indens scheint bei der Umwandlung in das Harz nicht oder nur wenig verändert zu werden. Zwei Präparate verschiedener Darstellung gaben bei der Verbrennung:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	92.14	91.06 pCt.
Wasserstoff	6.85	6.86 »

Die Zahlen stimmen für Inden, wenn sie auch in der Genauigkeit beim Kohlenstoff zu wünschen übrig lassen, doch liegt dies an der Schwerbrennlichkeit desselben, sowie der Schwierigkeit die Schwefelsäure gänzlich zu entfernen. Eine Bestimmung derselben in dem Präparate, das zur zweiten Verbrennung gedient hatte, ergab einen Gehalt von 2.26 pCt. Schwefelsäure. Dieses Präparat war nur mit Wasser, nicht mit Natronlauge ausgewaschen worden. Ausser diesem Harz bildet sich bei heftiger Einwirkung von viel Schwefelsäure noch ein Körper, der unschmelzbar und in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Nur in einer Lösung des Paraindens in Benzol löst er sich leicht auf und fällt aus dieser Lösung auf Zusatz von Aether oder Petrolbenzin wieder aus. Er zeigte einen so starken Schwefelgehalt, dass man diesen kaum allein auf eine Verunreinigung durch Schwefelsäure oder Sulfate zurückführen kann. In analysirbarer Form war er nicht zu erhalten.

Das Inden zeigt also in seinem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Cumaron, trotz des mangelnden Sauerstoffgehaltes und der dadurch bedingten ganz verschiedenen Zusammensetzung.

Um die Constitution des Indens zu ermitteln, wurden verschiedene Oxydationsversuche angestellt. Mit Permanganat und Chromsäure konnten keine guten Producte erhalten werden, dagegen leistete eine 30procentige Salpetersäure das Gewünschte. Beim anhaltenden Kochen von Inden und auch von den gleich zu beschreibenden Indendibromid und Hydrinden mit diesem Reagenz bildet sich eine Säure, die sich

als *o*-Phtalsäure erwies. Sie hinterblieb beim Verdampfen der Salpetersäure mit etwas Harz gemischt. Nach dem Aufnehmen in Soda, Wiederausfällen und Umkrystallisiren aus Wasser schmolz sie unter Wasserabscheidung bei 178—184°, das entstandene Anhydrid schmolz bei 128—130° und gab mit Phenol und Schwefelsäure die bekannte Färbung des Phenolphtaleïns.

Die Analyse der Säure ergab:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	57.93	57.83 pCt.
Wasserstoff	3.47	3.67 »

Ihr Baryumsalz, erhalten durch Eingiessen der Säurelösung in überschüssiges heisses Barytwasser, enthielt 45.40 pCt. Baryum.

Berechnet für $C_8H_4O_4Ba$

Ba 45.51 pCt.

Von den 9 Kohlenstoffatomen sind somit 6 zu einem Benzolkern vereinigt, an dem sich noch zwei weitere Kohlenstoffatome in Orthostellung befinden. Damit lässt sich nur das Bild

construiren, das der Formel C_9H_8 entspricht. Der Kohlenwasserstoff ist somit der lang gesuchte Grundkohlenwasserstoff des Hydrindens bezw. des Indols und damit des Indigos, und durfte somit Inden genannt werden.

Das Inden nimmt seiner Constitution entsprechend mit Leichtigkeit zwei Atome Brom auf unter Bildung eines krystallisirten Dibromids.

Zu seiner Gewinnung wird in eine Lösung von 1 Theil Inden in 3 Theilen trockenen Aether die berechnete Menge Brom langsam bei 0° eingetragen. Ist der Aether unter Ausschluss von Feuchtigkeit bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet, so hinterbleibt ein krystallinischer Kuchen, oder ein bald erstarrendes Oel. Durch Abpressen und Waschen, weniger gut durch Umkrystallisiren aus Chloroform, lässt sich die Verbindung reinigen. Sie bildet wasserhelle, prismatische Krystalle vom Schmp. 43—45°, welche sich in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroleumbenzin und Wasser lösen. Sie zersetzen sich leicht unter Braunfärbung und verharzen schliesslich, indem sie Bromwasserstoff abgeben, weshalb die Analysen auch nur mässig stimmen. In der rohen nicht umkrystallisirten Substanz wurden gefunden:

			Ber. für $C_9H_8Br_2$
Kohlenstoff	37.87	38.13	39.13 pCt.
Wasserstoff	3.11	2.88	2.87 »
Brom	59.14	59.41	58.00 »

Nach dem Umkrystallisiren der Substanz aus Chloroform wurden gefunden 57.46 pCt. Brom.

Trifft das Bromid mit Wasser zusammen, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei erhöhter schnell eine Umsetzung unter Freiwerden von Bromwasserstoff und Eintritt einer Oxygruppe. Der neue Körper, das Indenoxybromid, wird am leichtesten dadurch gewonnen, dass man das rohe, nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Dibromid mit der fünfzigfachen Menge zehnprocentigen Alkohols so lange kocht, bis nahezu Alles in Lösung gegangen ist. Aus der heiss filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten weisse, lange Nadeln der neuen Verbindung aus, die bei 130—131° (uncorr.) schmelzen. Sie lassen sich aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisiren, wobei jedoch geringe Mengen eine tiefer gehende Zersetzung erleiden, die sich durch harzige Ausscheidungen kundgiebt. Diese haften leicht an den Krystallen, weshalb auch von letzteren die Analysen nicht ganz scharf ausgefallen sind.

Dasselbe Indenoxybromid wird auch erhalten, wenn man die Ausgangsfraction des Rohbenzols in starker Kälte mit Brom sättigt und alsdann mit Wasserdampf behandelt. Das Benzolkohlenwasserstoffgemisch geht über, während aus dem harzigen, schwarzen Rückstande das nur schwer flüchtige Indenoxybromid durch Auskochen mit Wasser abgeschieden werden kann.

Auf diesem Wege ist die Substanz schon bei der Bearbeitung der cumaronhaltigen Fractionen als Nebenproduct erhalten worden.

Bei der Analyse wurden

	Gefunden	Ber. für C_9H_9BrO
Kohlenstoff	49.78	50.70 pCt.
Wasserstoff	4.58	4.22 »
Brom	37.05	37.55 »
Sauerstoff	—	7.52 »

Alkoholisches Kali verwandelt das Dibromid sowohl wie auch das Oxybromid in bromfreie, harzige Körper, die zur Untersuchung nicht einladen, dasselbe thut auch kochende Sodalösung.

Das Oxybromid zeigt, trotzdem die Hydroxylgruppe in einer ringförmigen Kohlenstoffkette sich befindet, keine Phenoleigenschaften, eine Thatsache, die durchaus mit den Beobachtungen von Baeyer's an den alicyklisch reducirten Naphtolen im Einklange steht. Auch dass die Bromatome so locker gebunden sind, zeigt, dass dieser nur mit einfachen Bindungen versehene fünfgliederige Ring ganz wie eine offene Kette fungirt.

Das Inden lässt sich mit Natrium in äthylalkoholischer Lösung leicht reduciren, indem die vorhandene doppelte Bindung durch Eintritt von 2 Wasserstoffatomen zu einer einfachen wird; es entsteht das Hydrinden von der Formel C_9H_{10}.

Zur Darstellung desselben trägt man in eine siedende Lösung von 1 Th. Inden in 10 Th. 90procentigen Alkohol Natriumscheiben ein, bis eine herausgenommene Probe nach dem Verdünnen mit Wasser ein Oel abscheidet, das mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr verharzt. Dann wird die ganze Menge mit Wasser versetzt und das Oel mit Wasserdampf abgeblasen. Um es ganz frei von Inden zu erhalten, behandelt man das Oel mit etwas concentrirter Schwefelsäure, wobei das Inden verharzt, und bläst dann das Oel von Neuem ab.

Nach der Destillation ist das Hydrinden analysenrein. Es zeigt bei 15° ein spec. Gewicht von 0.957 und siedet bei 173.5—174.5 (uncorr.) oder 176—176.5° (corr.) bei 762 mm Ba.

Bei der Verbrennung wurden

	Gefunden		Ber. für C_9H_{10}
Kohlenstoff	91.40	91.37	91.53 pCt.
Wasserstoff	8.60	8.23	8.47 »

Das Inden erinnert in seinen Eigenschaften an das von Roser[1]) aus dem Benzylacetessigester erhaltene Methylinden, das gleichfalls 1 Mol. Brom aufnimmt und für sich mit Schwefelsäure verharzt. Auch haben neuerdings von Miller und Rhode[2]) an dem Methylinden die gleiche Eigenschaft bestätigt gefunden, mit Pikrinsäure für seine Reindarstellung brauchbare Verbindungen zu bilden. Das Indenoxybromid erinnert an das Hydrindon von Gabriel und Hausmann[3]) aus dem *o*-Cyanbenzylessigester, das sich vor ersterem durch ein Minus von Bromwasserstoff auszeichnet. Da das Hydrindon beim Kochen mit Salzsäure sich unter Austritt von Wasser zu einem eigenthümlichen Körper polymerisirt, so ist es wahrscheinlich, dass bei der von uns beobachteten Veränderung des Indenoxybromids mit alkoholischem Kali zunächst das Molekül Bromwasserstoff austritt, und hierauf die Polymerisirung im Sinne der Beobachtung von Gabriel Platz greift.

Das Hydrinden endlich ist die Muttersubstanz der Carbonsäuren, welche von Baeyer[4]) aus dem Orthoxylenbromid und Natriummalonsäureester erhalten hat, und die von ihm Hydrindonaphten-, Di- und Monocarbonsäuren genannt worden sind, welche Namen nach dem Vorschlage Roser's in Hydrindencarbonsäuren umgewandelt wurden. Das Hydrinden verhält sich ganz wie der entsprechende Benzolkohlenwasserstoff mit offener Seitenkette, wie dies ja auch nach den Darlegungen Bamberger's[5]) erwartet werden muss. Er bildet eine Sulfosäure, deren Salze und Sulfamid den entsprechenden Benzolsulfon-

---

[1]) Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 133.
[2]) von Miller und Rhode, diese Berichte XXIII, 1881.
[3]) Gabriel und Hausmann, diese Berichte XXII, 2019.
[4]) von Baeyer, diese Berichte XVII, 122.
[5]) Bamberger, Ann. Chem. Pharm. 257, 16.

säuren und deren Verbindungen sehr ähnlich sind. Es ist deshalb auch recht wohl möglich, dass das Hydrinden einen Bestandtheil des Steinkohlentheeröles bildet, und hat Spilker es übernommen, diese Frage klar zu stellen.

In den zwischen 140 und 150° siedenden Antheilen der leichten Theeröle befindet sich auch Styrol, dessen Vorkommen schon von Berthelot[1]) und Anderen beobachtet worden ist. Die Mengen sind bei Weitem nicht so gross wie die von Cumaron und Inden, jedoch noch immer ansehnlich genug um den Anreiz zu ihrer Abscheidung zu geben. Wir fanden beim Titriren mit Brom einer annähernd zwischen 140—150° abgeschiedenen Fraction von Rohxylol einen Gehalt von etwa 6 pCt. Styrol.

Es wurde natürlich auch versucht, ähnlich wie bei der Gewinnung des Cumarons und Indens das Styrol in Form seines Pikrates aus dem Rohxylol abzuscheiden, doch gelang dies nur mit mässigem Erfolge. Das Styrolpikrat ist ausserordentlich unbeständig und leicht löslich in dem Lösungsmittel, so dass die Lösung sehr stark abgekühlt werden musste, um nur Krystalle zu geben. Auch erwiesen sich diese durchaus noch nicht als rein, sondern enthielten namhafte Mengen Xylol, das bei so niedriger Temperatur mit auszukrystallisiren scheint. In dieser Weise abgeschiedene Krystalle gaben, nach erneutem Lösen in Toluol und Ausscheiden durch Krystallisation, beim Abblasen mit Wasserdampf ein Oel, das noch zu etwa 20 pCt. aus Xylol und Toluol bestand, wie die Analyse und der Bromtitre kund that. Durch fractionirtes Fällen und ziemlich mühsame andere Kunstgriffe konnte schliesslich ein xylolfreies Styrol erhalten werden, doch ist dieser Weg wenig empfehlenswerth.

Verhältnissmässig leicht lässt es sich noch erhalten in Form der Dibromverbindung, indem man in ähnlicher Weise, wie dies bei der Darstellung von Cumarondibromid beschrieben ist, in stark abgekühltes Rohxylol die zur Bindung des Styrols nöthige Menge Brom sehr vorsichtig einfliessen lässt. Durch Abdestilliren des Xylols im Vacuum unter Einblasen von Wasserdampf, oder vorsichtiges Verdampfen auf dem Wasserbade erhält man einen krystallinischen Rückstand, der nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol das Styroldibromid in analysenreinem Zustande giebt.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8Br_2$
Brom	66.41	66.66 pCt.

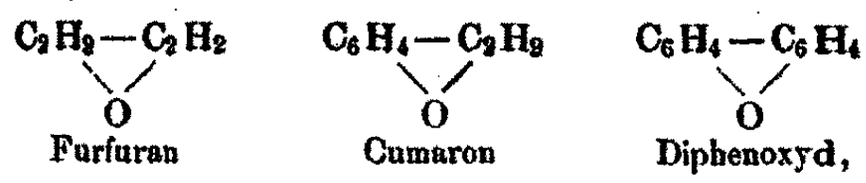
Ob die Reihe der durch Schwefelsäurehydrat polymerisirbaren Körper nach oben hin mit dem Inden abschliesst, ist noch Gegenstand weiterer Untersuchungen. Jedenfalls wachsen die Schwierigkeiten der Abscheidung solcher Körper mit der Zunahme des Siede-

[1]) Berthelot, Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 367.

punktes und dem Auftreten anders gearteter Körper, die gleichfalls mit Pikrinsäure Verbindungen geben und gegen Schwefelsäure nicht indifferent sind.

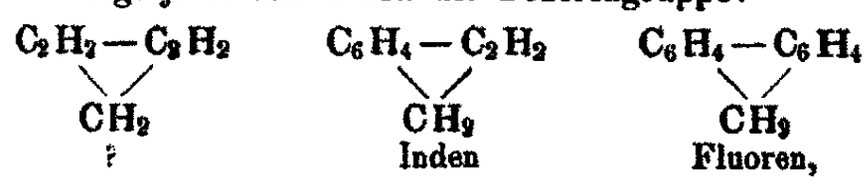
Andererseits wird auch nach unten das Styrol nicht die einzige dieser ungesättigten Verbindungen sein, da auch noch in dem Rohbenzol und Rohtoluolfractionen auf Brom reagirende Körper, wenn auch in immer abnehmenden Mengen enthalten sind.

Mit der Auffindung des Indens ist wiederum eine Lücke der in unserer Abhandlung über Cumaron gegebenen Uebersicht von Kohlenstoffverbindungen, welche in dem Steinkohlentheer als vorhanden angenommen wurden, ausgefüllt. Wie das Cumaron die Furfurangruppe vervollständigt hat:



Furfuran Cumaron Diphenoxyd,

so vervollständigt jetzt das Inden die Fluorengruppe:



? Inden Fluoren,

welche letztere Kohlenwasserstoffe schon als gemischte Naphtene bezeichnet werden können und die als solche, sowie in mehr oder weniger hydrirtem Zustande ohne Frage zahlreiche Repräsentanten in den Braunkohlentheer- und Erdöldestillaten haben werden.

Das Anfangsglied dieser Gruppe C_5H_6 wird voraussichtlich in den niedrigst siedenden Bestandtheilen des Theeres bezw. in dem Leuchtgase selbst enthalten sein, und haben wir schon einige Hoffnung, es darin aufzufinden.

Das Inden ist noch mehr als das Cumaron die Ursache gewisser Färbungen bei Behandlung verschiedener Theerproducte mit concentrirter Schwefelsäure. So z. B. ist die bekannte Rothfärbung, welche beim Lösen von unreinem Naphtalin in Schwefelsäure beobachtet wird, vorzugsweise auf die Gegenwart von Inden zurückzuführen, und ähnlichen Ursachen wird wohl auch die Rothfärbung des Phenols zu danken sein. Wir hoffen, zur Lösung dieses Räthsels demnächst noch etwas beitragen zu können.

Erkner, im November 1890.

544. R. Serda und J. Wiedemann: Ueber Succinaminsäure.

(Eingegangen am 10. November.)

Laurent und Gerhardt versuchten bei ihren Arbeiten über Succinimid, aus dem sie neben anderem auch succinaminsaures Silber erhalten zu haben glaubten, aus letzterem mittelst Salzsäure die Succinaminsäure frei zu machen. Als sie hierbei aber nur Succinimid bekamen, schlossen sie daraus, dass die Säure, infolge ihrer Unbeständigkeit, bei dem Versuche, sie aus den Salzen zu isoliren, sich in Succinimid und Wasser zersetzte (Compt. rend. des travaux de chimie I, 108; Journ. f. prakt. Chem. XLVII. 71).

Nach den Versuchen von Teuchert (Ann. Chem. Pharm. 134, 147) scheinen aber Laurent und Gerhardt kein succinaminsaures Silber, sondern vielmehr ein Hydrat des Succinimidsilbers in Händen gehabt zu haben.

Teuchert selbst hat aus Succinimid analog der Darstellung der Diglycolaminsäure aus Diglycolimid (Ann. Chem. Pharm. 128, 140) mit Barythydrat wohl die Succinaminsäure erhalten, (Ann. Chem. Pharm. 134, 139), er giebt jedoch an, dass sein Versuch, dieselbe ganz rein darzustellen, als gescheitert zu betrachten sei (Ann. Chem. Pharm. 134, 147).

Erst L. Wolff gelang es durch Zersetzung der Nitrosoglutarsäure mittelst Essigsäureanhydrid die Succinaminsäure in reinem Zustande zu erhalten (Ann. Chem. Pharm. 260, 114).

Der Umstand, dass die Angaben von Wolff und Teuchert über die Eigenschaften der Säure durchaus nicht übereinstimmten, veranlasste uns 1) die Reindarstellung der Succinaminsäure aus Succinimid mit Barytwasser zu versuchen und 2) die Vergleichung der aus der Nitrosoglutarsäure erhaltenen Succinaminsäure mit der nach der ersten Methode dargestellten Säure anzustellen.

Wir haben dabei insofern eine neue Darstellungsweise der in Frage stehenden Säure gefunden, als wir dieselbe neben Kohlensäure durch blosses Erhitzen der Nitrosoglutarsäure erhielten, und wollen wir in Folgendem unsere diesbezüglichen Resultate mittheilen.

Darstellung der Succinaminsäure aus Succinimid.

In eine kaltgesättigte, auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von Succinimid in Wasser wird etwas mehr als die berechnete Menge des vor dem Gebrauche titrirten Barytwassers (1 Mol. Succinimid zu $^1/_2$ Mol. Barythydrat) in kleinen Portionen eingetragen, wobei man vor jedem neuen Zusatze das Verschwinden der alkalischen Reaction abwartet. In der so erhaltenen Flüssigkeit wird nun in der Wärme

mit einer zur vollständigen Fällung des Baryums nicht ganz ausreichender Menge Schwefelsäure das Baryumsalz zersetzt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der aus saurem bernsteinsaurem Ammonium, geringen Mengen bernsteinsaurem und succinaminsaurem Baryum, sowie Succinaminsäure bestehende Trockenrückstand ist nun 4—5 Mal mit heissem Aceton auszuziehen. Es geht nur die Succinaminsäure in das Aceton, aus welchem sie in schönen Nadeln auskrystallisirt. Es gelingt schon nach einmaligem Umkrystallisiren die Säure in reinem Zustande zu erhalten. Schmelzpunkt 156—157°.

0.2319 g gaben Wasser 0.1278 g, d. i. Wasserstoff 6.12 pCt.; Kohlensäure 0.3511 g, d. i. Kohlenstoff 41.26 pCt.

0.1850 g gaben 0.0226152 g Stickstoff, d. i. Stickstoff 12.22 pCt.

	Ber. für $C_4H_7NO_3$	Gefunden
H	5.98	6.12 pCt.
C	41.02	41.26 »
N	11.96	12.22 »

Darstellung der Succinaminsäure aus Nitrosoglutarsäure.

Die Nitrosoglutarsäure von der Formel $\begin{array}{l} COOH \\ C(NOH) \\ CH_2 . CH_2 . COOH \end{array}$ und dem Schmelzpunkt 152° (Ann. Chem. Pharm. 260, 112) giebt beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt Kohlensäure ab, unter heftiger Entwicklung weisser Dämpfe. Um keine zu weit gehende Zersetzung zu erhalten, wurde die Kohlensäureabspaltung so vorgenommen, dass immer nur kleine Portionen von ca. 0.5 g in einem Reagensglas im Schwefelsäurebade zersetzt wurden. Bei der Abspaltung resultirte ein in Wasser theils leicht, theils schwer löslicher, bräunlicher Körper, der schon jetzt schöne Krystallnadeln zeigte. Der Inhalt der einzelnen Reagensgläser wurde mit lauwarmem Wasser ausgespült und nach Verdunstung des Wassers im Vacuum von den harzigen Zersetzungsproducten zwischen Filtrirpapier abgepresst. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser krystallisirte der Körper in langen weissen Nadeln, die den Schmelzpunkt 156—157° zeigten. Die wässerige Lösung zersetzte kohlensaures Kali und röthete Lakmusfarbstoff.

0.2244 g gaben Wasser 0.1250 g, Kohlensäure 0.3355 g; d. i. Wasserstoff 6.18 pCt., Kohlenstoff 40.77 pCt.

0.1716 g gaben Stickstoff 0.02098776 g, d. i. Stickstoff 12.23 pCt.

	Ber. für $C_4H_7NO_3$	Gefunden
H	5.98	6.18 pCt.
C	41.02	40.77 »
N	11.96	12.23 »

Es lag nun die Vermuthung nahe, dass durch die Kohlensäureabspaltung eine Säure von der Zusammensetzung $\begin{array}{l}CHN(OH)\\ CH_2.CH_2.COOH\end{array}$ entstanden wäre, was jedoch die Untersuchung nicht bestätigte, indem Eisenchlorid nicht die rothe Färbung hervorrief, wie sie bei Nitrosoverbindungen einzutreten pflegt. Die Eigenschaften der Säure lehrten *vielmehr*, dass bei der Zersetzung eine Umlagerung stattgefunden und zwar so, dass die Succinaminsäure resultirte.

$$\begin{array}{l}COOH\\ C(NOH)\\ CH_2\\ CH_2.COOH\end{array} = CO_2 + \begin{array}{l}CONH_2\\ CH_2\\ CH_2.COOH.\end{array}$$

Wie V. Meyer, Jul. Zublin und Alois Janny einerseits (Diese Berichte XI, 692; XV, 1527) und Ebert andererseits (Ann. Chem. Pharm. 229, 76) gefunden haben, zersetzen sich die Nitrosopropionsäure und die Oximidobernsteinsäure beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt unter stürmischer Gasentwicklung. Die entstehenden Zersetzungsproducte sind bis jetzt nicht untersucht worden. Es ist nicht unmöglich, dass auch in diesen beiden Fällen bei der Kohlensäureabspaltung eine moleculare Umlagerung stattgefunden und im ersten Falle Acetamid und im zweiten Falle Malonaminsäure sich gebildet hat.

Eigenschaften der Succinaminsäure.

Die aus Succinimid mit Barythydrat und aus der Nitrosoglutarsäure durch einfaches Erhitzen erhaltenen Säuren erwiesen sich als identisch mit der von L. Wolff aus Nitrosoglutarsäure mit Essigsäureanhydrid dargestellten Säure und waren diese Körper als Succinaminsäure anzusprechen.

Wie schon oben angegeben, schmilzt die Succinaminsäure bei 156—157°. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich, während sie schwer oder gar nicht löslich erscheint in absolutem Alkohol, Ligroïn und Benzol.

Dagegen ist sie in heissem Aceton ziemlich leicht löslich und kann aus demselben umkrystallisirt werden. Man erhält sie dann in schönen, weissen Nadeln, während sie aus Wasser in häufig gut ausgebildeten, theils tafel-, theils nadelförmigen Krystallen gewonnen wird.

Succinaminsäure kann auf dem Wasserbade, ohne bedeutende Zersetzung zu erleiden, eingedampft werden, während sie bei mehrstündigem Kochen mit Wasser sich vollständig in saures bernsteinsaures Ammonium verwandelt. Beim Erhitzen zersetzt sich die Säure bei 200° glatt in Wasser und Succinimid.

Was die Salze der Succinaminsäure anbelangt, so konnten wir die Richtigkeit der von Teuchert (Ann. Chem. Pharm. 184, 139) und Landsberg (Ann. Chem. Pharm. 215, 200) angegebenen Daten bestätigen.

Wir möchten nur noch auf das sehr charakteristische succinaminsaure Baryum aufmerksam machen. Das aus der Säure mit kohlensaurem Baryum dargestellte Salz zersetzt sich beim Eindampfen der wässerigen concentrirten Lösung in bernsteinsaures Baryum, während es in verdünnter Lösung beim Eindampfen weit beständiger ist. Im Vacuum eingeengt, erhält man das Baryumsalz als syrupöse Masse, welche aber nach mehrtägigem Stehen an der Luft in Warzen anschiesst und schliesslich vollständig fest wird. Wird das Salz wieder in Wasser gelöst, so kann es durch überschüssigen Alkohol wieder ausgefällt werden, und zwar erhält man auf diese Weise aus der alkoholischen Flüssigkeit feine, verfilzte Krystallflitter, die für die Säure charakteristisch sind.

---

545. Hugo Eckenroth und A. Donner: Ueber *p*-Chloracettoluid und *m*-*p*-Nitrochloracettoluid.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Dr. Eckenroth in Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 11. November.)

p-Chloracettoluid.

Das Verhalten der Chloressigsäure zu *p*-Toluidin ist bereits unter verschiedenen Bedingungen studirt; die bisher erhaltenen Reactionsproducte sind das *p*-Tolylglycin[1]), das Toluidinsalz der Diglycol-*p*-toluylamidsäure[2]) und das Toluylglycocolltoluidid[3]). Letzteres wurde von P. Meyer durch Zusammenschmelzen von Chloressigsäure mit 2 Molekülen *p*-Toluidin und Aufnehmen der Schmelze mit heissem Wasser, welches das Toluylglycocolltoluidid ungelöst lässt, dargestellt.

Einen anderen Verlauf der Reaction beobachteten wir, als wir das Verhältniss von *p*-Toluidin zu Chloressigsäure abänderten, indem wir 1 Molekül des ersteren mit 2 Molekülen Monochloressigsäure zu-

---

[1]) P. Meyer, diese Berichte VIII, 1158, und Schwebel, diese Berichte X, 2047.

[2]) P. Meyer, diese Berichte XIV, 1324.

[3]) P. Meyer, diese Berichte VIII, 1161.

sammenschmolzen und 2 Stunden lang auf 80—90° C. erhitzten. Das eine röthlich gefärbte, syrupöse Masse darstellende Reactionsproduct erstarrte nach längerer Zeit zu einer krystallinischen Masse, welche beim Behandeln mit warmem Wasser einen in demselben unlöslichen Theil zurückliess. Derselbe wurde mit Wasser ausgewaschen und in heissem Alkohol gelöst; beim Erkalten schied sich eine gelblichweisse, krystallinische Substanz aus, welche bei 162° C. schmolz und sich in heissem Alkohol leicht löste. Die Eigenschaften dieses Körpers stimmten mit dem von Tommasi[1]) durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf *p*-Toluidin dargestellten *p*-Chloracettoluid,

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ NHCOCH_2Cl \end{matrix},$$

überein; wir überzeugten uns des Weiteren von der Identität beider Körper durch eine nach Carius ausgeführte Chlorbestimmung, welche die nachstehenden Werthe ergab.

0.1440 g Substanz gaben 0.1140 g Chlorsilber, entsprechend 0.0282 g Chlor.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}NOCl$
Cl	19.57	19.30 pCt.

Es sei hier noch erwähnt, dass bei der Darstellung des *p*-Chloracettoluids bei etwas höherer als der angegebenen Temperatur die Bildung eines zweiten in Wasser schwerlöslichen Körpers beobachtet wurde, welcher sich dem *p*-Chloracettoluid durch Behandeln mit verdünnter Kalilauge entziehen liess. Aus den alkalischen Filtraten fiel derselbe beim Ansäuern mit Salzsäure als weisser Niederschlag aus, welcher aus Alkohol in weissen, oberhalb 230° unter lebhafter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisirte. Wir sind mit der Untersuchung dieses Körpers noch beschäftigt.

m-*p*-Nitrochloracettoluid.

Das *p*-Chloracettoluid verhält sich Salpetersäure gegenüber sehr reactionsfähig und lässt sich leicht in Nitroverbindungen überführen. Zu einer Mononitroverbindung gelangten wir auf folgendem Wege.

Fein gepulvertes *p*-Chloracettoluid wurde in die mehrfache Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.40 eingetragen und die Mischung 1 ½ Stunden unter öfterem Umschwenken stehen gelassen. Hierbei trat zunächst Lösung ein; bald darauf aber begann sich ein aus gelben Nädelchen bestehender Niederschlag abzuscheiden, so dass nach Beendigung der Reaction die Mischung in einen Krystallbrei verwandelt war. Der Niederschlag wurde gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die so behandelte Verbindung stellte schöne, gelbe Nadeln dar, welche bei 122° C. schmolzen. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, aus

[1]) Bulletin 19, 400.

welchem sie beim Erkalten in kurzen Nadeln krystallisirt, löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasserdampf ist sie unzersetzt flüchtig. Wie die nach Carius ausgeführte Chlorbestimmung ergab, stellt der Körper die Mononitroverbindung des Chloracettoluids dar.

0.1998 g Substanz gaben 0.1248 g Chlorsilber, entsprechend 0.03086 g Chlor.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9N_2O_3Cl$
Cl	15.44	15.48 pCt.

Um die Stellung der Nitrogruppe festzustellen, versuchten wir, die Chloracetylgruppe abzuspalten; es musste alsdann ein Nitro-*p*-toluidin von bekannter Constitution entstehen. Zu diesem Zwecke lösten wir die Verbindung in Alkohol und fügten zu der siedenden alkoholischen Lösung etwas mehr als die berechnete Menge Kalilauge hinzu. Sofort trat ein Farbenumschlag in Braunroth ein, und aus der Lösung schied sich beim Verdünnen mit Wasser ein gelbrother Niederschlag aus, welcher aus Alkohol in säulenförmigen bei 114° C. schmelzenden Krystallen sich ausschied. Durch seinen Schmelzpunkt sowie seine sonstigen physikalischen Eigenschaften wurde die Verbindung als *m-p-Nitrotoluidin erkannt.*

Die im Vorigen beschriebene Nitroverbindung des Chloracettoluids ist demnach als *m-p*-Nitrochloracettoluid zu bezeichnen und besitzt die folgende Constitution:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ NO_2\ (m) \\ NHCOCH_2Cl\ (p). \end{cases}$$

Wir beabsichtigen, noch weitere Versuche über die Einwirkung von Chloressigsäure auf *p*-Toluidin, sowie über Derivate des *p*-Chloracettoluids anzustellen und möchten uns daher dieses Gebiet für einige Zeit vorbehalten.

---

546. A. Biedermann und R. Lepetit: Ueber die Indigosynthese aus Anilidoessigsäure.

(Eingegangen am 12. November.)

Ein Artikel von Prof. Dr. Heumann im letzten Heft dieser Zeitschrift über »Neue Synthesen des Indigo und verwandter Farbstoffe« [1]) veranlasst uns, eine Mittheilung über einige Versuche zu machen, die wir seit August in derselben Richtung eingeschlagen und die uns ebenfalls zum Ziele geführt hatten.

[1]) Diese Berichte XXIII, 3043.

Wir bemühten uns Anfangs Acetanilid und Anilin mit Monochloressigsäure in ätherischer und in Xylol-Lösung bei Gegenwart von Natrium zu combiniren in der Hoffnung, dass eine Ringschliessung in Ortho-Stellung zum Stickstoff eintreten würde. Beispiele dafür, dass eine Condensation in diesem Sinne eintreten könnte, giebt es eine ganze Reihe, und wir brauchen nur an die Bildung von Isatinen und substituirten Isatinen aus primären aromatischen Aminen und Dichloressigsäure nach P. Meyer[1]) zu erinnern, oder an die Bildung von Indigo aus Monobromacetanilid nach Flimm[2]). Allein führen die obenerwähnten Bedingungen nicht zum Ziele und wir versuchten daher weiter eine ganze Reihe verschiedener Condensationsmittel. Als wir einmal Monochloressigsäure, Anilin und Chlorzink erhitzten und dann feuchte Aetznatronstücke in die Schmelze brachten, trat ein starker Geruch nach Indigo auf und die Schmelze, in Wasser gelöst, schied ganz geringe Mengen von Indigo aus. Der richtige Weg zur Darstellung war angedeutet und wir konnten durch Schmelzen gleicher Moleküle Anilin und Monochloressigsäure mit der vier- bis fünffachen Menge mit Wasser angerührtem Natron eine reichliche Bildung von Indigblau constatiren. Nach mehreren Versuchen blieben wir bei der folgenden Methode:

Ein Molekül Anilin wird mit 1 Molekül Monochloressigsäure innig zusammengerieben und dem Gemische die 3- bis 4 fache Menge Aetznatron, welches mit Wasser zu einem Brei angerührt ist, zugegeben. Die Mischung wird nun in einem Kolben ziemlich rasch erhitzt, bis die Masse unter Schmelzen zunächst eine gelbe, dann eine orangerothe Farbe angenommen hat, was unter heftigem Aufschäumen und gleichzeitigem Entweichen von Wasser- und Anilindämpfen, Kohlensäure und Wasserstoff stattfindet. Bei ungenügender Wassermenge tritt auch der charakteristische Geruch nach Phenylcarbylamin auf. Ist der richtige Punkt getroffen, so entfernt man rasch die Flamme und lässt die Masse erkalten; zu starkes Erhitzen sowie Luftzutritt zerstört den gebildeten Indigo unter Entstehung brauner Substanzen, die nicht weiter untersucht wurden. An der Luft färbt sich die kalte Schmelze an den Rändern alsbald grün und blau und scheidet nach dem Auflösen und Durchleiten von Luft das Indigblau ab, welches abfiltrirt, gewaschen und getrocknet wird. Bis jetzt konnten wir eine Ausbeute von $9^1/_2$ pCt. nicht überschreiten, glauben aber bestimmt, dass durch passende Aenderung der Bedingungen und durch geeignete Apparate die Reaction glatter verlaufen kann. Drückt man

---

[1]) Diese Berichte XVI, 924, 2261. — D. R.-P. No. 25136 und 27979 vom Jahre 1883.

[2]) Diese Berichte XXIII, Heft 1.

dieselbe durch empirische Formeln aus, so kommt man zu den Gleichungen:

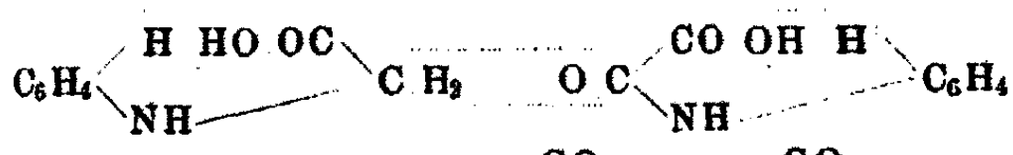
$$C_6H_5.NH_2 + ClCH_2.COOH + KOH = KCl + H_2O + C_6H_5.NH.CH_2.COOH$$

$$2C_6H_5.NH.CH_2.COOH = 2H_2O + C_{16}H_{12}O_2N_2 + H_2.$$

Bei Anwendung von Anilidoessigsäure statt des Indigweiss-Gemisches von Anilin und Chloressigsäure erhielten wir die gleichen Resultate.

Um das Auftreten von freiem Wasserstoff, welcher in der Regel die Ausbeuten verschlechtert, zu verhindern, versuchten wir die Anwendung gleicher Moleküle Oxanilsäure und Anilidoessigsäure, welche dann unter Wasserabspaltung auf einander reagiren könnten, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5.NH.CH_2.COOH + C_6H_5.NH.CO.COOH = \underset{\text{Indigblau.}}{C_{16}H_{10}O_2N_2} + 3H_2O.$$



$$= C_6H_4<^{CO}_{NH}>C=C<^{CO}_{NH}>C_6H_4 + 3H_2O.$$

Indigblau.

In der That konnte beim Schmelzen anfangs vorübergehend eine grünliche Färbung der Masse bemerkt werden, am Schluss sah dagegen das Reactionsproduct wie gewöhnlich aus. Bekanntlich entsteht eine orangegefärbte Lösung, wenn man Indigo mit concentrirter Natronlauge erhitzt, unter Bildung von Indigweiss und Isatinsäure (?), so dass selbst im Falle, wo Indigblau unter den oben erwähnten Bedingungen entstehen würde, es sofort zunächst in Indigweiss und Zersetzungsproducte umgewandelt worden wäre.

Die Ausbeute war bei Anwendung von Anilidoessigsäure und Oxanilsäure jedoch etwas geringer als mit der entsprechenden Menge Anilidoessigsäure allein. Es ist überhaupt der wunde Punkt dieser Synthesen, dass Indigo unter solchen Bedingungen entsteht, bei welchen er auch selbst wieder in seine Spaltungsproducte übergeht.

Da wir möglicherweise durch kleine Abänderungen in dem Verfahren dasselbe doch praktisch lebensfähig zu machen glaubten, so reichten wir ein diesbezügliches Patentgesuch in verschiedenen Staaten ein, welches wir jetzt nach Einsicht der kürzlich publicirten Heumann'schen Methoden natürlich zurückziehen.

Lodz, im October 1890.

547. Hans Wislicenus: Vorrichtungen für fractionirte Destillation im luftverdünnten Raum.

(Eingegangen am 13. November.)

Die hier beschriebenen Vorrichtungen habe ich vor längerer Zeit anfertigen lassen, um mir die Arbeit der fractionirten Destillation im Vacuum möglichst sicher und einfach zu gestalten, und seither sind sie im hiesigen Laboratorium mehrfach im Gebrauch. Da sie gut functioniren und besonders billig zu beschaffen sind, möchte ich sie hierdurch weiteren Kreisen zugänglich machen.

Zunächst, für das Evacuiren allgemein anwendbar:

ein Rückschlagventil für unsichere Wassersaugpumpen.

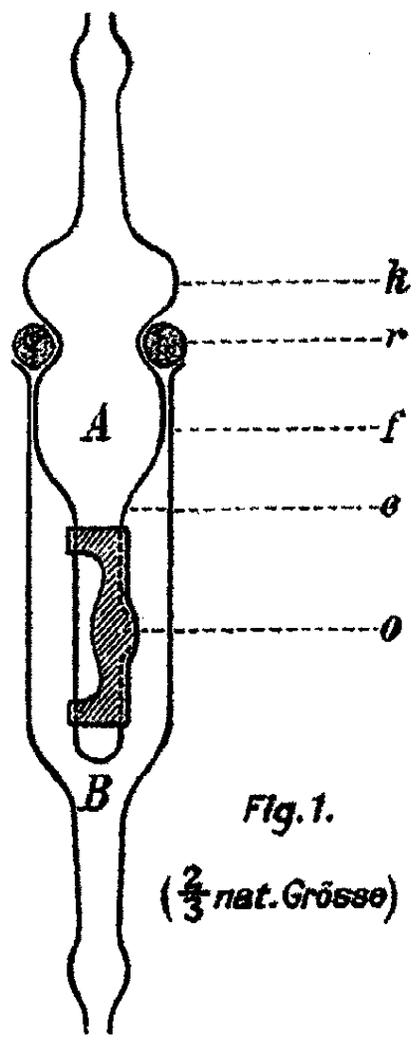


Fig. 1.

($\frac{2}{3}$ nat. Grösse)

Beistehende Figur zeigt im Querschnitt ein Ventil, das beim Zurückschlagen der Pumpe die Leitung unterbricht und so das Eintreten des Wassers in das zu evacuirende Gefäss verhindert. Es besteht aus zwei Glastheilen: dem inneren *A*, der mit dem zu evacuirenden Gefäss verbunden wird, und dem äusseren, an dem Schlauch der Pumpe zu befestigenden *B*. Die beiden Theile werden beim Gebrauch über einander geschoben und gelinde an einander gedrückt, bis sie sich festgesogen haben. Zweckmässig verbindet man sie durch einen lockeren Faden. Der Theil *A* hat bei *r* eine geringe, ringförmige Vertiefung, in welcher ein Kautschukring von kreisrundem Querschnitt (wie man solche in Gummiwaarenläden billig erhält) dicht anliegt. Dieser Ring wird beim Saugen durch die kegelförmige Erweiterung bei *k* auf den Rand von *B* aufgedrückt und erfüllt so die Hauptbedingung eines absolut dichten, beim Zurückschlagen der Pumpe leicht lösbaren Verschlusses. Die Erweiterung bei *f* giebt dem Theil *A* in *B* die nöthige Führung. Bei *e* verengert sich ersterer zu einem Röhrchen mit seitlicher Oeffnung *o*, die von einem aus dünnwandigem Kautschukschlauch eigenthümlich geschnittenen Deckel (in der Zeichnung schraffirt) überdeckt ist[1]).

[1]) Eine kleine Abänderung eines von Hrn. Haussmann im hiesigen Laboratorium construirten Zungenventiles. Statt dieses Ventilröhrchens kann man natürlich auch bei *e* abschneiden und das bekannte Bunsen'sche Schlitzventil anbringen.

Diese lässt beim Saugen die Luft leicht aus *A* austreten, presst sich aber beim Rückschlag dicht auf, so dass das zurückströmende Wasser bei *o* keinen Ausweg findet und der Verschluss bei *r* gelöst wird.

Ich habe nun versucht, das eben beschriebene Ventil noch zu vereinfachen. Man kann sich auch nach Fig. 2 ein ganz brauchbares Ventilchen selbst blasen, indem man die Enden zweier Glasröhrchen zu zwei gleichgrossen Kugeln ausbläst. Die eine Kugel erweicht man im Gebläse bis zur Mitte, bläst schnell aus und schmilzt den entstandenen Rand möglichst gleichmässig um, wodurch man den Saugnapf *B* erhält. Die Kugel des anderen Röhrchens wird nun mittelst der Stichflamme und raschen Ausblasens mit einer kleinen seitlichen Oeffnung *o* versehen und mit einem Gummihütchen (ebenfalls in Gummihandlungen zu haben), in welches man ein ebenfalls etwas excentrisches Loch *l* geschnitten hat, so überzogen, dass die Oeffnung im Glas der Oeffnung im Gummihütchen ziemlich benachbart zu liegen kommt. *B* saugt sich an *A* fest und die Luft strömt durch *o* und *l* aus, während beim Zurückschlagen der Pumpe der Gummi fest auf die Oeffnung *o* aufgepresst wird und die beiden Theile sich trennen.

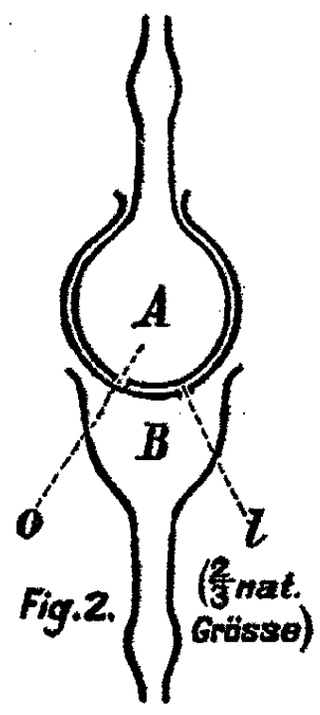


Fig. 2.

Dieses Ventil hat jedoch folgende Nachtheile vor dem ersten: es ist weniger solid, da das Gummihäutchen nicht sehr dauerhaft ist; der Rand von *B* muss sehr gleichmässig eben sein, da die schliessende Gummischicht hier nur dünn ist.

Die dritte Figur zeigt einen

Apparat für fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume,

den man aus einem gewöhnlichen Glockenexsiccator billig herstellen kann. Die Vorrichtung ist einfach in den Hals der Glasglocke einzusetzen. Sie besteht aus drei Röhren, die mittelst des oben beschriebenen Verschlusses sich zusammenschliessen: dem Vorstoss *A*, dem Drehrohr *B* und dem Saugrohr *C*.

Letzteres sitzt fest im Gummistopfen, in welchen man mittelst des mit Natronlauge befeuchteten Korkbohrers ein etwas weiteres Loch gebohrt hat. Es verbindet durch seinen seitlichen Ansatz das Innere der Glocke mit der Pumpe, resp. dem zwischengeschalteten Sicherheitsventil. Durch *C* wird das Drehrohr *B* gesteckt und nach Bedarf gebogen (oder behufs leichterer Zerlegung des Apparates kurz

abgeschnitten und mit einem krummen Vorstoss versehen). Dieses Rohr liegt mittelst des Gummiringes auf dem mit steifem Exsiccatorfett schwach eingefetteten Rand von *o* auf, ist darin besonders, wenn man die äussere Erweiterung bei *g* mit Gummischlauch überzieht, gut drehbar, ohne dass dadurch der Stand des Quecksilbers im Manometer im Geringsten gestört wird. Es bleiben also die Glasglocke mit dem

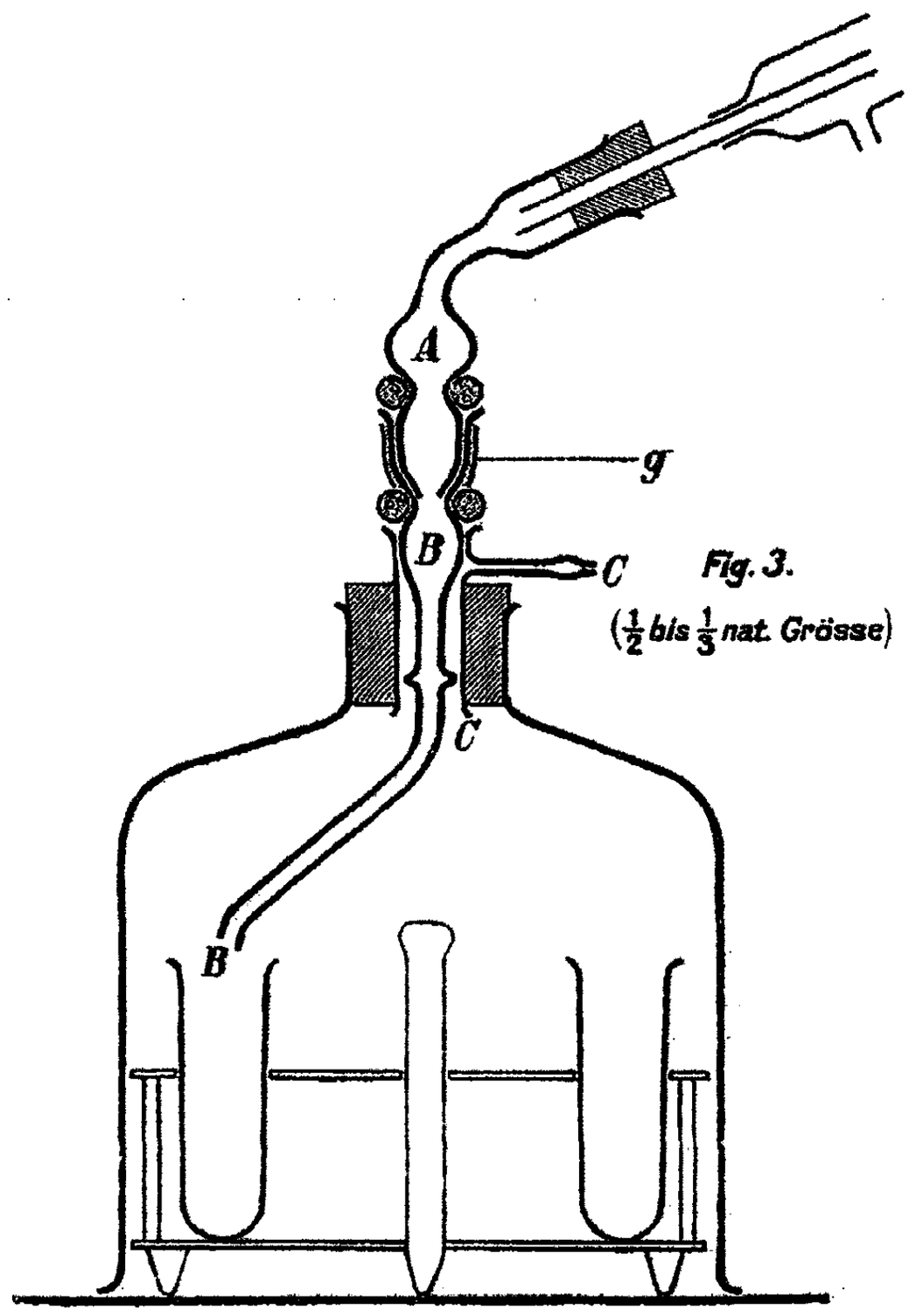


Fig. 3.
($\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ nat. Grösse)

Saugrohr *C* und den Gläschen, die an der Innenwand im Kreis herumstehen, ferner der Vorstoss *A* ruhig in ihrer Lage, während man durch Drehen von *B* das aus *A* nach *B* abtropfende Destillat in die Gläschen eintheilt. Ein Stativ zur Sicherung der Gläschen ist leicht aus Pappe mit Holzstäbchen herzustellen. Um das ganze Röhren-

system nicht bis zu genügender Luftverdünnung zusammenhalten zu müssen, zieht man anfangs ein Gummiband über den krummen Vorstoss *A* und den Saugansatz von *C*.

Die Glasbläserei des Hrn. Ferd. Götze, Leipzig, Liebigstr. 11 liefert das zuerst beschriebene Ventil complett zu 75 Pfg., das letzt beschriebene Röhrensystem (complett mit Gummitheilen) zu 1 Mk. Auch der vollständige Apparat kann von da bezogen werden.

Leipzig, den 12. November 1890.

---

548. Karl Zulkowski: Studien über Stärke.

(Eingegangen am 12. November.)

Unter obigem Titel veröffentlichten C. Scheibler und H. Mittelmeier eine interessante Abhandlung in diesen Berichten, worin sie die Chemie der Stärke in geschichtlicher und theoretischer Beziehung ziemlich ausführlich zur Sprache bringen und schliesslich ihre Versuche mittheilen, durch welche die Natur der Dextrine enträthselt werden sollte.

Ich vermisse darin die Angabe meiner auf diesem Gebiete gemachten und unvollendet gebliebenen Arbeiten, deren Ergebnisse in den Berichten der österreichischen Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie vom Jahre 1888 unter dem Titel »Ueber die Veränderungen der im heissen Glycerin gelösten Stärke«, zu finden sind, und welche meines Erachtens nicht übersehen werden können[1]).

Ich habe nämlich schon vor etwa 6 Jahren die Wahrnehmung gemacht, dass Stärke von heissem Glycerin nicht nur gelöst und in die lösliche Modification übergeführt wird, sondern dass durch weitere Erhitzung ein vollständiger Abbau des Stärkemoleküls eintritt. Indem ich hier die *Einzelheiten* des Verfahrens unerwähnt lasse und diesbezüglich auf die Originalabhandlung verweise, will ich nur hervorheben, dass es mir gelang, nicht nur Erythrodextrin, Achroodextrin mit Leichtigkeit herzustellen, welche schneeweiss und jedenfalls zuckerfrei sind, sondern ich gelangte zu Kohlenhydraten, welche immer reichlicher in Weingeist löslich sind. Schliesslich erhielt ich ein Product, welches

---

[1]) Ich bin weit entfernt den oben genannten Forschern dieses Uebersehen zum Vorwurfe zu machen, weil die genannte Zeitschrift im Auslande wenig verbreitet ist.

sowohl in absolutem Alkohol als auch in Aetheralkohol löslich ist und aus diesen Lösungen durch Aetzbaryt gefällt werden kann. Diese Baryumverbindung ist im trockenen Zustande ein rein weisses Pulver, das sich leicht in Wasser löst und dessen Barytgehalt, wegen der alkalischen Beschaffenheit, durch einfache Titration ermittelt werden kann.

Zur Trennung der Dextrine, die in Weingeist unlöslich sind, von den weingeistlöslichen Kohlenhydraten dient starker Weingeist. Hat man die ersteren abfiltrirt, so erhält man ein Filtrat, welches die löslichen Kohlenhydrate neben Weingeist und Glycerin enthält. Die ersteren lassen sich daraus mit Aetzbaryt herausfällen, und wenn man diesen Niederschlag im gereinigten Zustande in Wasser löst und mit Kohlensäure behandelt, so erhält man diese Kohlenhydrate in wässeriger Lösung. Versetzt man dieselbe mit absolutem Alkohol, so wird der Rest eines in Weingeist unlöslichen Dextrins herausgefällt, welches früher durch das beigemengte Glycerin in Lösung erhalten wurde.

Aus dem Filtrate erhält man mit entwässertem Aether das erste alkohollösliche und aus dem Filtrate hiervon, mit weingeistiger Aetzbarytlösung, das zweite alkohollösliche Kohlenhydrat, welches selbst in Aetheralkohol löslich ist.

Jene Präparate, welche ich aus den Baryumverbindungen mittelst Kohlensäure isolirte, enthielten immer etwas Baryt und dies dürfte darin seinen Grund haben, dass der Aetzbaryt lösliche Barytsalze enthielt, welche durch Alkohol mit dem Kohlenhydrat mitgefällt wurden.

Es hat den Anschein, als ob das Glycerin, sei es bei dem Erhitzungsprozesse oder der Fällung mit Aetzbaryt, keine ganz indifferente Rolle spielen würde; es schleppt sich in kleinen Mengen bis zu den einfachsten Zersetzungsproducten der Stärke fort. Wurde das Filtrat von dem zweiten alkohollöslichen Kohlenhydrat, welches neben Alkohol und Aether Aetzbaryt im Ueberschusse enthielt, einer Destillation unterworfen, um den Alkohol und Aether zu entfernen, und der syrupöse Rückstand mit Kohlensäure behandelt, um den Baryt zu beseitigen, so erhielt ich nach dem Eindampfen stets einen süssen Syrup, welcher nur Glycerin sein kann. Die Barytniederschläge wurden von den anhaftenden glycerinhaltigen Laugen, mit Alkohol auf das beste ausgewaschen, so dass ich mir das Auftreten des Glycerins nur durch Annahme des Entstehens einer glycerinhaltigen Verbindung (Glycerat?) erklären kann.

Jedenfalls mahnen die vorerwähnten Erscheinungen zur Vorsicht, wenn diese Arbeit fortgesetzt werden soll, damit man nicht auf Abwege gerathe. Diese unerwarteten Verwicklungen waren auch zum Theil der Grund, weshalb ich die Fortsetzung dieser Arbeit auf eine günstigere Periode verschob, in welcher ich diesem Gegenstande mehr Zeit und Aufmerksamkeit widmen kann.

Da die obgenannten Forscher beabsichtigen, Dextrine in möglichst einheitlicher Form darzustellen, und meine Glycerinschmelzmethode möglicherweise derartige Producte liefern dürfte, so verzichte ich sehr gern auf eine Fortsetzung der mir vorbehaltenen Arbeit; umsomehr, als ich derzeit noch nicht in der Lage bin, mich mit derselben zu befassen.

Chemisch-technologisches Laboratorium der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

549. A. W. v. Hofmann: Zur Geschichte der Aethylenbasen. Ueber die Eigenschaften des Diäthylendiamins.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Labor. No. DCCCI.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Meine Arbeiten über die Aethylenbasen gehen über dreissig Jahre zurück. Ich bin seit jener Zeit nur selten wieder mit diesen Körpern zusammengetroffen, habe auch nur wenige neue Beobachtungen über dieselben mittheilen können. Dagegen sind sie von anderer Seite mehrfach bearbeitet worden. Das erste Glied der Reihe, das Aethylendiamin, ist in der That durch diese Untersuchungen auch ziemlich gut bekannt geworden; die Geschichte der höher gegliederten Aethylenbasen lässt aber noch Vieles zu wünschen übrig. So sind namentlich die Eigenschaften des Diäthylendiamins bisher nur unvollkommen studirt worden.

In der Literatur wird das Diäthylendiamin gewöhnlich als eine bei 170° siedende Flüssigkeit beschrieben[1]). Cloëz[2]), welcher zuerst die Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenbromid studirte, beschreibt unter dem Namen Acetyliak eine flüssige Base, welche er durch die Formel

$$C_2H_5N$$

darstellt und deren Siedepunkt bei 200° angegeben wird. Natanson[3]), welcher später das Verhalten des Aethylenchlorids gegen Ammoniak untersuchte, erhielt gleichfalls eine flüssige, von ihm Acetylamin genannte Base von der Zusammensetzung

$$C_2H_5N,$$

welche erst bei 218° siedete.

[1]) Beilstein [2] I, 919. [2]) Cloëz, Instit. 1843, 213.
[3]) Natanson, Lieb. Ann. XCII, 48; XCVIII, 291.

Als ich später die Erforschung dieser Körper aufnahm, fand ich in den Reactionsproducten zwischen Ammoniak und Aethylenchlorid oder Aethylenbromid gleichfalls einen Körper von der oben gegebenen Zusammensetzung, allein ich konnte denselben im Hinblick auf die allgemeinen Ergebnisse der Untersuchung nicht mehr als Acetylamin gelten lassen, sondern musste ihn vielmehr als Diäthylendiamin,

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \quad \text{oder} \quad C_2H_4 < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > C_2H_4,$$

wie wir heute schreiben würden, betrachten[1]).

Ich habe das Diäthylendiamin damals aus den Rohbasen in der Weise gewonnen, dass ich die bei etwa 170° siedende Fraction besonders aufsammelte und in das jodwasserstoffsaure oder salzsaure Salz verwandelte. Die Salze wurden mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und zeigten alsdann die Zusammensetzung beziehungsweise des jodwasserstoffsauren und salzsauren Diäthylendiamins. Die erhaltenen Zahlen stimmten auf die Formeln

$$C_4H_{10}N_2.2HI \quad \text{und} \quad C_4H_{10}N_2.2HCl.$$

Letzteres lieferte ein schönes, schwerlösliches Platinsalz von der Zusammensetzung

$$C_4H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4.$$

Diese Ergebnisse hatten begreiflich keine Beweiskraft für die Diaminnatur der Base, da man durch Halbirung der Formel $C_4H_{10}N_2$ einfach auf den von Cloëz und Natanson gegebenen Ausdruck gelangt.

Ein entscheidendes Ergebniss musste die Gasvolumgewichtsbestimmung liefern; zu dem Ende wurde die Base aus dem salzsauren Salze in Freiheit gesetzt und mehrfach über Baryt destillirt. Bei dieser Gelegenheit wurde das Diäthylendiamin zum ersten Male in starrem Zustande beobachtet. Die nach dem Verfahren von Gay-Lussac ausgeführte Bestimmung gab keine besonders scharfe Zahl, die aber gleichwohl hinreichte, die Frage zu entscheiden. Das Gasvolumgewicht wurde zu 39 gefunden[2]), während die Diaminformel 43 verlangt. Ein nach der Ansicht von Cloëz und Natanson constituirter Körper würde das Gasvolumgewicht 21.5 geliefert haben.

Ganz unzweifelhaft für die Natur des Diäthylendiamins war indessen das Verhalten der Base gegen Aethyljodid[3]). Durch geeignete

---

[1]) Hofmann, R. Soc. Proc. X, 224.

[2]) Derselbe, a. a. O. 231.

[3]) Derselbe, a. a. O. XI, 278.

Behandlung mit diesem Agens verwandelte sich die von mir als Diäthylendiamin angesprochene Base in folgende Jodverbindungen:

a) $(C_2H_4)_2(C_2H_5)_2N_2 . 2HI.$

b) $(C_2H_4)_2(C_2H_5)_2N_2 . \begin{cases} C_2H_5I. \\ HI. \end{cases}$

c) $(C_2H_4)_2(C_2H_5)_2N_2 . 2C_2H_5I.$

Eine Verbindung b war nur denkbar, wenn die in Frage stehende Base Diäthylendiamin war.

Wenn man im Hinblick auf die vorstehend citirten Versuche die Natur des Diäthylendiamin mit Sicherheit festgestellt betrachten durfte, so waren die Eigenschaften der freien Base bisher so gut wie unbekannt geblieben. Ich hatte die Base, wie bereits bemerkt, einmal im starren Zustande beobachtet, allein die Substanz war nicht hinreichend rein, um eine Bestimmung des Schmelzpunkts oder des Siedepunkts auszuführen.

Ein glücklicher Zufall hat mich in den Stand gesetzt, die Geschichte des Diäthylendiamins in der angedeuteten Richtung zu vervollständigen.

Bei Darstellung einer grösseren Menge von Aethylenbasen durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenchlorid sowohl als auf Aethylenbromid hatte sich aus dem Gemisch basischer Oele, welche aus dem Rohproduct durch Alkali in Freiheit gesetzt worden war, während der Ferien eine blätterige Krystallisation ausgeschieden, welche als Diäthylendiamin angesprochen werden konnte. Etwas mehr von diesen Krystallen wurde gewonnen, als das Rohproduct behufs Gewinnung des Aethylendiamins der Destillation unterworfen wurde. Aus dem nach Abscheidung des Aethylendiamins zwischen 130 und 180° siedenden Oele hatte sich eine etwas grössere Menge der Krystalle abgesondert. Die Quantität war aber im Verhältniss zu der Menge der übrigen basischen Oele stets eine minimale, so dass die Darstellung des Diäthylendiamins immer noch mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist.

Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Absaugen von der anhängenden Flüssigkeit getrennt, möglichst schnell zwischen Fliesspapier gepresst und dann geschmolzen längere Zeit mit Kalihydrat digerirt. Es ergab sich, dass noch etwas Wasser entfernt wurde. Von dem Kalihydrat abgegossen, zeigte die Base nunmehr einen annähernd constanten Siedepunkt bei 137°. Allein metallisches Natrium mit der geschmolzenen Base in Berührung gebracht, entwickelte noch deutlich Wasserstoffgas. Der Körper wurde daher noch ein paar Stunden lang mit Natrium im Wasserbade digerirt, bis jede Gasentwickelung aufgehört hatte. Die so gereinigte Base siedete nunmehr von Platin aus constant bei 145—146°. Bei rascher Abkühlung zeigt der Dampf

der Base ein eigenthümliches Verhalten. Bringt man z. B. in eine mit dem Dampfe der Base erfüllte Retorte einen kalten Glasstab, so hüllt sich derselbe sofort in eine Wolke leicht beweglicher schillernder Blättchen. Der Schmelzpunkt des Diäthylendiamins liegt bei 104°. Bei Bestimmung desselben beobachtet man in der geschmolzenen Masse stets einige Filamente, welche erst bei etwas höherer Temperatur, etwa 114° verschwinden. Ich bin geneigt, diese Erscheinung der Gegenwart von Spuren des Carbonats, dessen Bildung sich schwer völlig vermeiden lässt, zuzuschreiben. Die geschmolzene Base erstarrt beim Erkalten zu einer schneeweissen harten Krystallmasse. Sie zerfliesst in feuchter Luft ziemlich schnell. Die Base ist, wie das Aethylendiamin, ausserordentlich löslich in Wasser; die Lösung ist stark alkalisch. Auch in absolutem Alkohol löst sie sich; beim Verdampfen desselben werden grosse durchsichtige Krystalle erhalten. In Aether ist sie unlöslich, die Lösung in absolutem Alkohol wird durch absoluten Aether nicht gefällt. Um zu entscheiden ob das wasserfreie Diäthylendiamin vorlag, wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt. Die wasserfreie Base enthält 32.56 pCt.; gefunden wurden 32.75 pCt. Das Volumgewicht des wasserfreien Diäthylendiamins auf Wasserstoff bezogen beträgt 43. Bei der Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere wurde 40.3 gefunden.

Während ich mit den beschriebenen Versuchen beschäftigt war, wurde meine Aufmerksamkeit auf eine Substanz gelenkt, welche seit einigen Wochen von der chemischen Fabrik auf Actien, vormals E. Schering, dargestellt wird und mir unter dem Namen Spermin zugegangen war. Mir fiel die ausserordentliche Aehnlichkeit dieser Materie mit dem Diäthylendiamin auf, und einige vergleichende Versuche mit beiden Substanzen liessen mich nicht zweifeln, dass beide Körper identisch sind. Hr. Dr. J. F. Holtz, der Director der genannten Fabrik, dem ich meine Beobachtung mittheilte, hatte die Güte, mir mit gewohnter Liebenswürdigkeit ein Paar Gramm der in den Werkstätten der Fabrik gewonnenen Substanz, die aber nicht mehr als Spermin, sondern als Piperazidin (wohl richtiger Piperazin?) bezeichnet war, zur Verfügung zu stellen, so dass ich eine genauere Vergleichung der in Frage stehenden Verbindungen vornehmen konnte. Das Ergebniss dieser Vergleichung ist die Erkenntniss, dass das mir von Hrn. Dr. Holtz übersendete Spermin oder Piperazidin mit dem Diäthylendiamin identisch ist. Die fabrikatorisch dargestellte, schön krystallisirte Base enthält noch etwas Wasser; sie bildet wahrscheinlich, wie das Aethylendiamin, ein Hydrat. Durch Kalihydrat und schliesslich durch metallisches Natrium entwässert, schmilzt die Substanz bei 104° und siedet (vom Platin) bei 145—146°. Bei der Schmelzpunktsbestimmung wurde dieselbe leichte Trübung der geschmolzenen Masse beobachtet, wie bei dem Diäthylendiamin; auch bei der Destillation trat die charakteris-

tische Erscheinung auf, welche das Diäthylendiamin gezeigt hatte; der plötzlich abgekühlte Dampf erfüllte sich mit irisirenden Blättchen. Bei der Dampfdichtebestimmung nach der Verdrängungsmethode ward 39.11 statt 43 gefunden.

Ebenso wie die Eigenschaften der mit einander verglichenen Basen stimmen auch diejenigen ihrer Salze überein. Ich habe die salzsauren Salze derselben dargestellt; die langen schräg zugespitzten Spiesse lassen sich nicht von einander unterscheiden. Sie sind ausserordentlich löslich in Wasser und werden aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in Gestalt feiner verfilzter Nadeln gefällt. Bei der Analyse des aus der Holtz'schen Base dargestellten Chlorhydrats wurden 44.84 pCt. Chlor gefunden. Die Formel

$$C_4H_{10}N_2 . 2HCl$$

verlangt 44.65 pCt. Auch die aus den beiden Basen gewonnenen Platinsalze zeigen genau denselben Habitus. Es sind charakteristische vierseitige Blättchen, dem entsprechenden Salze des Aethylendiamins sehr ähnlich, aber löslicher und daher aus verdünnter Lösung auch leichter in grösseren Krystallen zu erhalten. Bei der Analyse desselben wurde 39.33 pCt. Platin erhalten. Der Formel

$$C_4H_{10}N_2 . 2HCl . PtCl_4$$

entsprechen 39.27 pCt. Auch die scharlachrothen, nach einiger Zeit ins Gelbliche spielenden krystallinischen Niederschläge, welche Jodwismuthkalium in den Lösungen beider Basen hervorbringt, haben genau dasselbe Aussehen.

Es schien von Interesse, zur Identificirung noch einen weiteren Versuch auszuführen. Zu dem Ende wurde die Benzoylverbindung des Diäthylendiamins nach dem bekannten eleganten Verfahren von Baumann [1]) dargestellt. Beim Schütteln einer verdünnten Natronlösung mit Diäthylendiamin und Benzoylchlorid schwimmt die neue Verbindung nach kurzer Frist als krystallinische Masse auf der Flüssigkeit. Mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, liefert sie schön ausgebildete, durchsichtige, in Rhomben anschiessende Krystalle von dem bei nochmaligem Umkrystallisiren constant bleibenden Schmelzpunkt 191° von der Zusammensetzung:

$$C_{18}H_{18}N_2O_2 = (C_2H_4)_2(C_7H_5O)_2N_2.$$

	Theorie	Versuch
C	73.47	73.29
H	6.12	6.37

Als man den Versuch mit der fabrikatorisch gewonnenen Base anstellte, wurden genau dieselben Erscheinungen beobachtet. Die Benzoylverbindung liess sich von der aus dem Diäthylendiamin dargestellten nicht unterscheiden. Sie schmilzt ebenfalls bei 191°.

---

[1]) Baumann, diese Berichte XIX, 3218.

Der Name Spermin, welcher der fabrikatorisch dargestellten Base ursprünglich gegeben worden ist, deutet darauf hin, dass man sie für identisch mit einem Körper gehalten hat, welcher von verschiedenen Forschern in thierischen Secreten, zumal im leukämischen Blute, dann aber auch von Leyden[1]) in dem Auswurfe bei Asthma bronchiale, endlich von Ph. Schreiner[2]) in der Samenflüssigkeit beobachtet worden ist. Letzterer hat auch eine sehr sorgfältige und im Hinblick auf die Schwierigkeiten, welche solche Arbeiten bieten, höchst bemerkenswerthe Untersuchung des Körpers ausgeführt. Seine Analysen des salzsauren und des Goldsalzes stimmen genau auf die Formeln $C_2H_5N . HCl$ und $C_2H_5N . HCl . AuCl_3$.

Später haben Ladenburg und Abel[3]) bei der Destillation des salzsauren Aethylendiamins in kleiner Menge einen Körper erhalten, welchen sie Aethylenimin nannten, dessen Untersuchung zu denselben Resultaten führte, welche der Schreiner'sche Körper geliefert hatte. Die Dampfdichte zeigte aber unzweifelhaft, dass das Aethylenimin eine doppelt so grosse Moleculargrösse besitzt, wie die von Schreiner angenommene. Eine sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften des Aethylenimins mit denen des Spermins führte die genannten Chemiker zu dem Schlusse, dass die ausserordentliche Aehnlichkeit beider Körper ihre Identität in hohem Grade wahrscheinlich mache, sie glauben dieselbe aber noch nicht mit Sicherheit behaupten zu können. In einer späteren kurzen Notiz[4]) kommen sie noch einmal auf das Aethylenimin zurück und werfen im Hinblick auf die Dampfdichtebestimmung des letztgenannten Körpers die Frage auf, ob das Aethylenimin mit dem Diäthylendiamin identisch sei. Sie haben zur Entscheidung dieser Frage das Diäthylendiamin durch Einwirkung von Aethylenchlorid auf Aethylendiamin dargestellt, sprechen aber nach vorläufigen Versuchen schliesslich die Ansicht aus, dass beide Verbindungen nicht identisch sind, obwohl sie noch keine bestimmte Erklärung darüber abgeben, sondern weitere Versuche anstellen wollen.

Noch später ist eine Angabe über denselben Gegenstand von Sieber[5]) erschienen, welcher das Spermin und Aethylenimin als von dem Diäthylendiamin bestimmt verschieden erklärt. Da aber der Genannte das Diäthylendiamin selbst nicht im krystallinischen Zustande in Händen gehabt hat, so könnten doch noch einige Zweifel bleiben.

---

[1]) Leyden, Arch. für path. Anat. LIV., 324.
[2]) Ph. Schreiner, Lieb. Ann. CXCIV, 68.
[3]) Ladenburg und Abel, diese Berichte XXI, 748.
[4]) Dieselben, a. a. O. 2706.
[5]) Sieber, diese Berichte XXIII, 326.

Indessen weichen die Eigenschaften des Aethylenimins von denen des reinen Diäthylendiamins doch auch in so hohem Grade ab, dass an eine Identität beider Körper wohl kaum gedacht werden kann.

Der Schmelzpunkt des Diäthylendiamins sowie auch der mir von Hrn. Dr. Holtz übersendeten Base liegt bei 104°, während Ladenburg und Abel den Schmelzpunkt des Aethylenimins zu 159—163° angeben. Auffallend ist es auch, dass die Genannten bei den Angaben über das Aethylenimin einer Eigenschaft nicht gedenken, welche ich für das Diäthylendiamin als die am charakteristischsten hervortretende bezeichnen möchte. Es ist dies die ungewöhnliche Krystallisationsfähigkeit des letzteren. Bei der Destillation selbst ganz minimaler Mengen überzieht sich die Wand des Siedekolbens mit einem Krystallnetz von oft zolllangen Nadeln. Das Aethylenimin wird als eine porcellanartige Masse beschrieben.

Ich habe weder die Schreiner'sche Base noch das Aethylenimin in Händen gehabt, sondern nur die nach einem noch unbekannten Verfahren fabrikatorisch dargestellte Base mit dem Diäthylendiamin vergleichen können, deren Identität nach den oben beschriebenen Versuchen nicht zu bezweifeln ist.

---

550. A. W. v. Hofmann: Ueber Dissociationserscheinungen.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium No. DCCCII.]

Dissociation der Kohlensäure.

Ausgangspunkt der im Folgenden beschriebenen Versuche ist eine Beobachtung gewesen, welche der Verfasser in Gemeinschaft mit seinem verstorbenen Freunde Heinrich Buff vor vielen Jahren gemacht hat. In einer Abhandlung[1]): »Zerlegung gasförmiger Verbindungen durch elektrisches Glühen« bemerken wir über die Kohlensäure folgendes:

»Die unvollkommene Spaltung der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff unter dem Einflusse der Elektricität ist von W. Henry

[1]) Buff und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXIII, 129. (1860.)

und von Dalton beobachtet worden. Sie lässt sich sehr leicht durch den Funkenstrom der Inductionsmaschine zeigen. Der Strom schlägt mit violettem Lichte durch die Kohlensäure. Im Anfang ist die Volumvermehrung sehr auffallend; 30 ccm Kohlensäure hatten sich schon nach einigen Minuten bis auf 35 ccm ausgedehnt, dann aber erfolgte die weitere Zersetzung sehr langsam, bis nach etwa einer halben Stunde das angesammelte Kohlenoxyd mit dem frei gewordenen Sauerstoff explodirte und sich das wiederhergestellte Kohlensäurevolum von Neuem zu zersetzen begann. Leider findet diese interessante Zersetzung und Wiederbildung der Kohlensäure zu langsam statt, um sich für einen Demonstrationsversuch zu eignen.«

Die Zerlegung der Kohlensäure durch den Funkenstrom des Inductionsapparates ist seitdem mehrfach studirt worden, so von Deville[1]), gelegentlich seiner schönen Arbeit über die Dissociation, und später von Berthelot[2]) im Laufe seiner umfassenden Untersuchungen über denselben Gegenstand, allein ich finde in der Literatur nicht, dass der Versuch mit demselben Ergebnisse, welches wir beobachtet haben, wiederholt worden ist.

Deville beobachtete, dass sich bei 72stündigem Durchschlagen des Funkens die Kohlensäure bis zu 28 Volumprocenten dissociirt hatte.

Berthelot erhielt bei Anwendung sehr kurzer und schwacher Funken folgende Zahlen:

Dauer des Versuches in Minuten	Volumprocente an Dissociationsgasen
15	6
35	13.5
60	29
82	2

»Diese Zahlen«, sagt Berthelot, »lassen die progressive Zerlegung der Kohlensäure und die darauf folgende Rückbildung derselben erkennen. Nach Buff und Hofmann soll diese Rückbildung unter Explosion stattfinden. Ich habe diese Erscheinung nie beobachtet, aber ich glaube, dass sie mit noch schwächeren Funken, als diejenigen, welche in den beschriebenen Versuchen angewendet wurden, wohl eintreten kann, insofern die Zahl 29 der Grenze der explosiven Verbrennung von Kohlenoxyd und Sauerstoff in Gegenwart von Kohlensäure sehr nahe liegt«.

Berthelot theilt in der That gleichzeitig Versuche mit, nach denen der Funke in einer Kohlensäure-Atmosphäre, welche 35—40 pCt. einer Mischung von 2 Vol. Kohlenoxyd und 1 Vol. Sauerstoff enthält, explosive Verbrennung hervorruft.

---

[1]) Deville, Compt. rend. LX, 317. (1865.)
[2]) Berthelot, Bull. Soc. chim. XIII, 1, 90. (1870.)

Neuerdings ist mir auch von Anderen privatim mitgetheilt worden, dass es ihnen nicht gelungen sei, die alternirende Zerlegung und Rückbildung der Kohlensäure durch den elektrischen Funkenstrom zu bewerkstelligen. Ich habe daher geglaubt, diese Untersuchung wieder aufnehmen zu sollen, um die Bedingungen, unter denen die früher beobachtete Erscheinung eintritt, schärfer zu präcisiren.

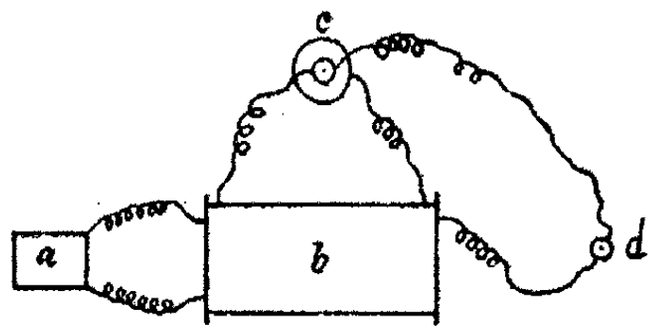
Bei einer Wiederholung des Versuchs hat sich nun allerdings sofort herausgestellt, dass derselbe keineswegs so leicht ausführbar ist, wie man nach unseren oben citirten Angaben erwarten sollte. Und dies kann nicht befremden, wenn man bedenkt, dass hier derselbe Funke nach einander zwei ganz verschiedene und zwar entgegengesetzte Wirkungen auszuüben hat, nämlich die Spaltung einer Verbindung und die Wiedervereinigung der Spaltungsproducte zu der ursprünglichen Verbindung. Es ist daher auch wohl nur einem glücklichen Zufalle zuzuschreiben, dass sich in unseren früheren Versuchen sofort die Bedingungen vereinigt hatten, welche erforderlich sind, um die Doppelerscheinung hervorzurufen. Dieser glückliche Zufall hat aber die unliebsame Folge gehabt, dass wir damals keine Veranlassung fanden, auf die Verhältnisse, unter denen wir experimentirten, näher einzugehen, so dass es mir nunmehr oblag, dieselben wieder aufzufinden. Es ist dies, wie aus dem Folgenden erhellt, nicht ganz mühelos gewesen. Für das Gelingen des Versuches ist es nöthig, eine ganze Reihe nicht eben leicht erfüllbarer Bedingungen einzuhalten. Ist dies aber geschehen, so tritt auch die Erscheinung der alternirenden Zerlegung und Rückbildung genau so wieder auf, wie wir sie beschrieben haben, oft aber weit schneller, als dies bei den früheren Versuchen der Fall gewesen war.

Da der Ruhmkorff des chemischen Laboratoriums, ein Apparat von mittlerer Grösse (30 cm Länge und 10 cm Durchmesser der Rolle), welcher mir zur Verfügung steht, nicht sofort zum Ziele führte, so haben meine verehrten Freunde Hr. Dr. Werner von Siemens und Hr. Prof. Kundt die Güte gehabt, mich sämmtliche in ihrem Besitze befindliche Inductionsapparate durchprobiren zu lassen. Meine Hoffnung, die früher beobachteten Erscheinungen wieder hervorzurufen, hat sich aber nicht sofort verwirklicht. Der gewonnene Funke zerlegte zwar die Kohlensäure, bewirkte aber in den meisten Fällen auch alsbald wieder deren Rückbildung aus den Zerlegungsproducten, so dass es zu einer Verpuffung nicht kommen konnte.

Es blieb also nichts anderes übrig, als zu experimentiren, um durch Verstellung der Funkendrähte, durch Veränderung der den Ruhmkorff speisenden Batterie u. s. w. den Funken in geeigneter Weise zu modificiren.

Im Verlaufe dieser Versuche, bei deren Ausführung mir die reiche Erfahrung der genannten Freunde jeder Zeit belehrend zur Seite stand, wurde unter Anderem auch eine kleine Leydener Flasche in den Stromlauf eingeschaltet, wie dies in der beigefügten Zeichnung (Fig. 1) angedeutet ist. Nach dieser Einschaltung zeigte sich die Erscheinung genau, wie wir sie in unserer Abhandlung beschrieben haben.

Fig. 1.



a Batterie. *b* Ruhmkorff. *c* Leydener Flasche. *d* Dissociationsrohr.

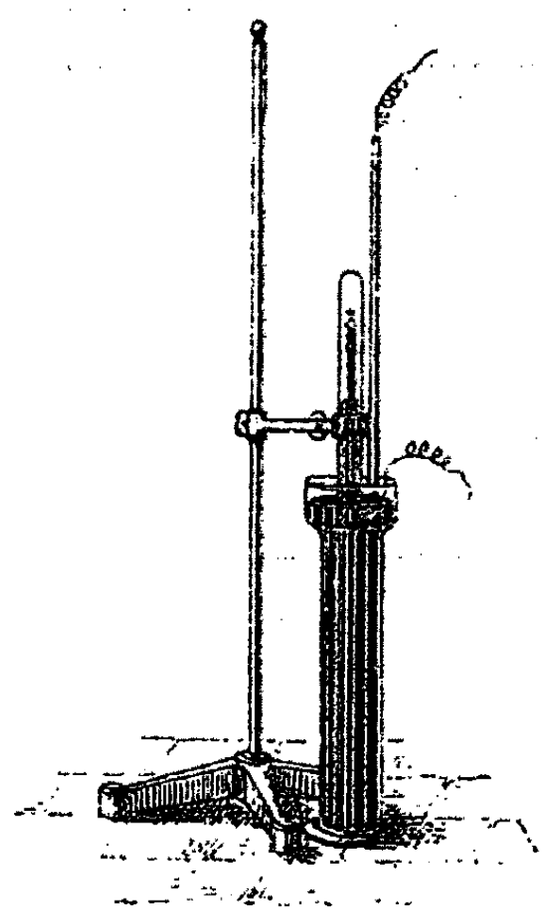
Bei den mit Prof. Buff gemeinschaftlich angestellten Versuchen war, soweit ich mich erinnern kann, eine Leydener Flasche nicht in Anwendung gekommen, die Erscheinung wird also auch ohne dieselbe hervorgerufen werden können; indessen habe ich mich, einmal im Besitze dieses einfachen Hülfsmittels, nicht mehr dabei aufgehalten, die ohne die Flasche erforderlichen Bedingungen aufzusuchen, zumal auch unter Mitwirkung derselben der Erfolg immer noch von mancherlei Umständen abhängt, die nicht unberücksichtigt bleiben dürfen.

Von wesentlicher Bedeutung ist vor Allem die Entfernung der Platindrähte, zwischen denen der Funke durch die Kohlensäure überspringt. Bedient man sich der Eudiometer mit eingeschmolzenen Funkendrähten, so kann man in die Lage kommen, ein halbes Dutzend Apparate anzuwenden, ohne die Erscheinung eintreten zu sehen. Ich bin deshalb auch wieder zu der einfachen Vorrichtung mit verschiebbaren Funkendrähten zurückgekehrt, welche bei den früheren Versuchen gedient hatte. Es ist dies eine dünne, U-förmig gebogene Glasröhre, in deren kürzeren, oben geschlossenen Schenkel man einen mässig feinen, einige Centimeter langen Platindraht so eingeschmolzen hat, dass sein äusseres Ende nur wenig hervorragt. Ein zweiter Platindraht ist mit einer Schlinge in einer Entfernung von einigen Millimetern von der Spitze des anderen auf der Schenkelröhre befestigt, und sodann ausserhalb beinahe bis zum Buge um die Röhre gewickelt (Fig. 2). Die Röhre ist mit Quecksilber gefüllt, und der kurze Schenkel derselben lässt sich in einer Cylinderwanne mit Leichtigkeit in das Glasrohr, welches das zu dissociirende Gas enthält, einbringen. Der Stromschluss wird bewerkstelligt, indem man den einen Pol in das Quecksilber der Wanne, den anderen in den

Fig. 2.

offenen Schenkel der U-Röhre einführt. Die Anordnung des Apparates ist im Uebrigen aus Fig. 3 ersichtlich.

Fig. 3.



Bei Anwendung der kleinen U-Röhre lässt sich die Entfernung der Funkendrähte beliebig ändern, — für die im Folgenden näher bezeichneten Versuchsbedingungen wurde ein Abstand von $2^1/_2$—3 mm geeignet befunden; — auch bietet sie den Vortheil, dass man den Funken an jeder beliebigen Stelle der Gassäule überspringen lassen kann; es ist in der That nicht ganz gleichgültig, wo dies geschieht. Am besten schienen die Versuche zu gelingen, wenn der Funke in etwa $^1/_4$ der Höhe der abgesperrten Gassäule über dem Quecksilberspiegel überging. Endlich soll nicht unerwähnt bleiben, dass sich die Einrichtung auch aus ökonomischen Gründen empfiehlt, da die Eudiometer mit eingeschmolzenen Drähten bei dem langen Durchschlagen des Funkens nur allzu häufig an den Einschmelzstellen springen.

Eine zweite Bedingung ist die geeignete Speisung des Ruhmkorff's. Für den oben näher bezeichneten Apparat sind zwei Bunsen'sche Elemente von mittlerer Grösse (145 mm Höhe, 55 mm lichte Weite des Thoncylinders) gerade genügend; nimmt man nur ein Element, so wird hierdurch die Erscheinung wesentlich verzögert, bei Anwendung von drei und vier Elementen konnte sie bei geringen Gasmengen häufig nicht mehr beobachtet werden.

Was endlich das Volum der zu dissociirenden Kohlensäure anlangt, so sollte man sich innerhalb verhältnissmässig enger Grenzen halten. Je grösser das Gasvolum ist, um so länger die Zeit zwischen zwei Verpuffungen. Besonders gut gelangen die Versuche bei Anwendung von 6—10 cc unter einem Druck von 650—700 mm. Noch darf nicht unerwähnt bleiben, dass die Kohlensäure stets schwefelsäuretrocken verwendet ward. Gegenwart von Feuchtigkeit beeinträchtigt das Gelingen des Versuches.

Arbeitet man, soweit als möglich, unter den vorstehend angegebenen Bedingungen, so erfolgt die erste Verpuffung in 15—20, seltener schon nach 8—10 Minuten, und in diesem Tempo setzt sich der Versuch dann einige Zeit lang fort. Unter ganz besonders

günstigen Verhältnissen, die man aber nicht in der Hand hat, ist die erste Verpuffung schon nach 4—5 Minuten, die zweite nach 2—3 Minuten beobachtet worden. Die Flamme geht von den Funkendrähten aus und durchzieht mehr oder weniger langsam das ganze Gasvolum; bei der ersten Verpuffung mit bläulichem, bei der ferneren in Folge des in dem Raume bereits verbreiteten Quecksilberdampfes mit grünlichem Lichtschein. Die Ursache, weshalb die Zeit zwischen den späteren Explosionen eine kürzere ist, als die, welche der ersten vorhergeht, ist die, dass die dissociirten Gase bei der unter diesen Umständen erfolgenden Verpuffung nicht wieder vollständig zusammentreten. Lässt man nach einer Verpuffung die Kohlensäure durch Kalilauge absorbiren, so bleibt stets eine kleine Menge brennbaren Gases zurück.

In dieser Weise ausgeführt, gestaltet sich der Versuch zu einem ebenso überraschenden, wie belehrenden, welcher das Wesen der Dissociationserscheinungen in erwünschter Weise zur Anschauung bringt.

Ich habe im Vorstehenden die Bedingungen, unter denen sich die Kohlensäure unter dem Einflusse des Funkenstroms dissociirt und wiederum zurückbildet, etwas eingehender behandelt, als dies bei Beschreibung von Versuchen zu geschehen pflegt. Diese Umständlichkeit schien aber angezeigt, weil der Factoren so viele sind, deren Zusammenwirken erforderlich ist, und weil zu diesen Factoren zumal zwei zählen, über die man nicht mit Sicherheit gebietet, nämlich die Beschaffenheit des Ruhmkorff's und die Elektricitätsquelle. Zwei Ruhmkorff's von derselben Grösse und aus derselben Werkstätte stammend zeigten sich bei derselben Speisung gleichwohl von ganz verschiedener Wirkung. Ebenso können die Ergebnisse durch die allmähliche Abnahme der Stromstärke sehr wesentlich beeinträchtigt werden. Es ist daher empfehlenswerth, stets einige Vorversuche anzustellen, um empirisch festzustellen, ob in einem gegebenen Falle Ruhmkorff und Batterie geeignet functioniren. Gelegentlich und zumal wenn man reichliche Elektricitätsquellen, z. B. Accumulatoren, in Anwendung bringt, zeigt sich, dass die Dissociation ungemein leicht von Statten geht, dass aber die Wiedervereinigung der Gase fast ebenso schnell wieder eintritt, was man an dem fortwährenden Schwanken der Quecksilbersäule, welche durch die rasch aufeinander folgenden kleinen Explosionen bedingt wird, sofort erkennt. Durch Verschiebung der Funkendrähte, durch Veränderung der Schlagweite des Ruhmkorff's, durch Modification der Batterie wird man diese und ähnliche Schwierigkeiten, auf welche man bei Ausführung der Versuche gelegentlich stösst, unschwer beseitigen.

Handelt es sich nur darum, den Zerfall der Kohlensäure zu zeigen, so kann dies auf die Weise geschehen, dass man einen mässigen Strom Kohlensäure durch ein an beiden Enden offenes Glasrohr

streichen lässt, in dessen Mitte einander gegenüber Platindrähte eingeschmolzen sind, zwischen denen man nunmehr einen kräftigen Funkenstrom überspringen lässt. Das aus der Röhre tretende Gas wird in einem Cylinder über Kalilauge aufgesammelt; ganz vortrefflich eignet sich hierzu der Schiff'sche Sammelapparat für die Dumas'sche Stickstoffbestimmung. In wenigen Minuten hat sich ein durch das Alkali nicht mehr absorbirbares kleines Gasvolum angesammelt, welches man aus dem Hahn des Apparates austreten lassen und an der Spitze desselben entzünden kann. In dieser Form ist der Versuch zumal auch für die Zwecke der Demonstration besonders zu empfehlen. Hat man den Funkenstrom längere Zeit, — etwa eine Viertelstunde — im Gang gelassen, so ist das über der Kalilauge angesammelte Gasvolum ein so erhebliches, dass es sich nicht mehr empfiehlt, dasselbe bei seinem Austritt aus dem Hahn direct zu entzünden; man führt es durch eine kleine, mit Quecksilber gefüllte S-Röhre, welche man mittelst eines Kautschukschlauchs an dem Hahn befestigt, in ein Eudiometer über, in welchem man es ohne Weiteres verpuffen kann.

Bei diesen Versuchen ist die Mitwirkung der Leydener Flasche begreiflich nicht unbedingt erforderlich. Die Dissociation wird aber doch mit Hülfe derselben wesentlich beschleunigt. Bei Anwendung des oben (S. 3305) näher bezeichneten Ruhmkorff's, welcher durch zwei Bunsen'sche Elemente gespeist wurde, erhielt man in 10 Minuten ohne Mitwirkung der Flasche 4.5 cc, unter Mitwirkung derselben 12 cc (auf 0° und 0.76 m berechnet) dissociirten Gases. Bei Versuchen mit einem dem Kaiserlichen Gesundheitsamt gehörigen kolossalen Ruhmkorff (Länge der Rolle 55 cm, Durchmesser 20 cm), dessen Benutzung ich der Güte des Hrn. Director Köhler verdanke, wurde bei einer Schlagweite von 2 cm (ohne Leydener Flasche) in 10 Minuten 16—17 cc Dissociationsgas erhalten.

Bei der Verpuffung der aus der Kohlensäure erhaltenen Dissociationsgase bleibt immer eine kleine Menge nicht brennbaren Gases zurück; dies ist nicht anderes als Luft, von der Kohlensäure herrührend, welche man durch das Rohr geleitet hat. Wer sich mit derartigen Versuchen beschäftigt hat, weiss in der That, welche Noth man hat, luftfreie Kohlensäure zu beschaffen. Aus einem mit ausgekochtem Marmor und zum Sieden erhitzter verdünnter Salzsäure beschickten Kipp'schen Apparat hatte man einen ganzen Tag lang Kohlensäure ausströmen lassen; das Gas schien luftfrei, als man aber alsdann eine grössere Menge desselben durch Kalilauge streichen liess, zeigten sich gleichwohl immer noch einige Luftblasen. Bei mässigem Strome wurden in der Stunde etwa 0.5 ccm Luft erhalten. Wesentlich bessere Resultate liefert der von Robert Müncke [1]) umgestaltete, aber

[1]) Rob. Müncke, Dingl. Journ. 1884, S. 497.

etwas complicirt gewordene Kipp'sche Apparat; absolut luftfreie Kohlensäure konnte aber auch mit diesem nicht erhalten werden. Weit weniger günstige Ergebnisse wurden beobachtet, als man einen mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Cylinder als Kohlensäurequelle benutzte. Selbst nachdem man das Gas stundenlang und mit Heftigkeit hatte ausströmen lassen, war die Kohlensäure nicht absolut luftfrei geworden.

Im Anschluss an die vorstehend beschriebenen Versuche ist auch die Wirkung einer glühenden Platinspirale auf die Kohlensäure studirt worden. Dass die Kohlensäure durch glühendes Eisen in Kohlenoxyd verwandelt wird, ist bekannt. Wir haben aber, Prof. Buff und ich [1]), gezeigt, dass die Reduction der Kohlensäure selbst durch elektrisch bis zum Schmelzen erhitztes Eisen nur mit der allergrössten Schwierigkeit von Statten geht. Versuche, die Kohlensäure durch eine Platinspirale, deren Temperatur bis nahe zur Weissgluth gesteigert worden war, zu zerlegen, sind ohne Erfolg geblieben. Als die Spirale in einem über Quecksilber abgesperrten Kohlensäurevolum glüthe, gerieth das Quecksilber in eine regelmässig oscillirende Bewegung, offenbar von rasch auf einander folgender partialer Zerlegung und Rückbildung hervorgerufen. Allein nach Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge blieb nur ein ganz minimaler Gasrückstand, der sich nicht entzünden liess, mithin aus Luft bestand. Auch beim Durchleiten eines Kohlensäurestromes durch eine Röhre, in welcher eine Platinspirale glühte, konnte Zerlegung nicht beobachtet werden.

Dissociation des Wasserdampfs.

Nachdem die vorstehend mitgetheilten Beobachtungen die Bedingungen näher festgestellt hatten, unter denen sich die alternirende Zerlegung und Rückbildung der Kohlensäure bewerkstelligen lässt, lag es nahe, zu versuchen, ob sich bei dem Wasserdampfe ähnliche Erscheinungen würden beobachten lassen.

Die schönen Versuche, durch welche Henry Ste. Claire-Deville die Dissociation des Wassers nachgewiesen hat, sind bekannt. Aus Wasserdampf, welchen er durch ein glühendes, unglasirtes Thonrohr leitete, diffundirte mehr Wasserstoff als Sauerstoff und liess sich gesondert aufsammeln. Oder es wurde ein rascher Strom von Wasserdampf, mit einem indifferenten Gase gemischt, durch ein glühendes Rohr getrieben, in welchem Falle die durch Dissociation getrennten Elemente des Wassers, theilweise wenigstens an der Wiedervereinigung behindert, in dem austretenden indifferenten Gase nachgewiesen werden konnten. Noch ein anderer schöner Versuch Deville's bestand darin, dass er in der Axe eines Porzellanrohrs eine Metallröhre anordnete, durch welche ein Strom kalten Wassers floss, während das Porcellan-

[1]) Buff und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXIII, 140.

rohr zum Glühen erhitzt wurde. Indem er nun durch den zwischen beiden Röhren gebildeten Raum Wasserdampf streichen liess, dissociirte sich das Wasser an dem rothglühenden Rohr und ein Theil der getrennten Gase, in Berührung mit der kalten Wasserröhre schnell abgekühlt und so gehindert, sich wieder in Wasser zurückzuverwandeln, konnte in dem ausgetretenen Wasserdampf ohne Schwierigkeit erkannt werden.

Alle diese geistreich ausgedachten Versuche lehren überzeugend die Spaltung des Wassermoleculs bei hoher Temperatur in seine Elementar-Bestandtheile und haben für die Klarlegung der Dissociationserscheinungen die dankeswerthesten Dienste geleistet. Allein diese Versuche sind nicht ganz leicht auszuführen, sie bedürfen umständlicher Vorbereitungen und nehmen einen nicht unerheblichen Zeitaufwand in Anspruch; auch hat sich keiner derselben als Demonstrationsversuch eingebürgert. Viel leichter lässt sich die Dissociation des Wasserdampfs durch den Funkenstrom des Inductionsapparates zur Anschauung bringen. Dass sich der Wasserdampf mit Hülfe des Ruhmkorff'schen Funkens zerlegen lässt, ist von Berthelot[1]) gelegentlich seiner umfassenden Untersuchungen bereits nachgewiesen worden.

Im Anschlusse an die Versuche über die Kohlensäure habe ich auch wiederholt mit dem Wasserdampfe experimentirt. Die Dissociation desselben lässt sich mit den einfachsten Hülfsmitteln hervorrufen.

Ein mit Funkendrähten versehenes Glasrohr von etwa 30 cm Länge und 8 mm Weite wird unter möglichstem Ausschluss der Luft mit Quecksilber gefüllt, auf dessen Oberfläche man einen Tropfen Wasser bringt. Das Rohr wird alsdann in einer Quecksilberwanne umgestülpt und mit einem Glasmantel umgeben. Leitet man nun durch den zwischen Rohr und Mantel verbliebenen Raum aus einem Dampfkessel Wasserdampf, so wird nach wenigen Augenblicken das Quecksilber herabgedrückt, indem sich über demselben ein Wasserdampfvolum von 100° und je nach der Länge des aufgestaut gebliebenen Quecksilbersäule von mehr oder weniger vermindertem Atmosphärendruck bildet. Nun lässt man den Funkenstrom eines von 3 Bunsen-schen Elementen gespeisten Ruhmkorff's mit eingeschalteter Leydener Flasche durch den Dampf hindurchschlagen, wobei eine schön violette Lichtentwickelung beobachtet wird. In 10—12 Minuten ist der Versuch beendet. Unterbricht man nunmehr sowohl den Funkenstrom, als auch den durch den Mantel gehenden Dampfstrom, und lässt den Apparat erkalten, so füllt sich das Rohr nicht wieder ganz mit Quecksilber; über demselben bleibt vielmehr ein nicht ganz unerhebliches Volum farblos durchsichtigen Gases. 100 ccm Wassergas liefern in

---

[1]) Berthelot, a. a. O., vergl. S. 3304.

10 Minuten 1.5—1.8 ccm (bei 0° und unter 0.76 m Druck). Das zurückbleibende Gas giebt sich sofort als Knallgas zu erkennen, wenn man einen Funken durch dasselbe hindurchschlagen lässt; es verschwindet mit einer gelinden Explosion, indem sich wieder Wasser bildet. Der Versuch kann alsbald von Neuem angestellt werden.

Bei diesem Versuche wurde eine Beobachtung gemacht, welche auf den ersten Blick, — aber auch nur auf den ersten Blick — befremdlich erschien. Trotz der nicht unerheblichen Menge Knallgas, welche sich bildete, zeigte das Wassergasvolum bei dem Hindurchschlagen der Funken keine Vergrösserung, und doch mussten aus 2 Vol. Wasserdampf 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff = 3 Vol. Knallgas entstehen. Warum beobachtete man keine Vermehrung des Gasvolums?

Der Grund ist einfach dieser. Bei dem enormen Volumen Wasserdampf, welches aus dem flüssigen Wasser entsteht — 1 Vol. Wasser liefert bekanntlich 1696 Vol. Dampf —, kann es nicht auffallen, dass die in das Rohr eingebrachte Wassermenge, selbst wenn man sie auf ein Minimum beschränkt hat, für die Erfüllung des auf 100° erhitzten Theils des Rohres in der Regel nicht vollständig verbraucht wird. In der That beobachtet man, dass das Quecksilber genau bis an die Stelle, an welcher der Dampfmantel beginnt, herabgedrückt wird, und dass sich auf der Oberfläche des Metalls stets eine dünne, oft kaum bemerkbare Wasserschicht angesammelt hat. Man begreift, dass, wenn das in dem Rohr gebildete Wasserdampf-Volum durch die Entwickelung von Wasserstoff und Sauerstoff vermehrt wird, das Quecksilber also unter die tiefste noch von dem Dampfstrom umspülte Stelle herabsinkt, eine Condensation von Wasser erfolgt, wodurch das ursprüngliche Gasvolum wiederhergestellt werden muss.

Eine andere Erscheinung, für die man aber nach den Erfahrungen mit der Kohlensäure vorbereitet war, zeigt sich nach der Explosion des Knallgases: es bleibt eine minimale Quantität Gas. Die Untersuchung hat gezeigt, dass dies Gas nichts anderes als Luft ist, welche, wie sorgfältig man das Rohr mit Quecksilber gefüllt habe, zwischen Glaswand und Metall stets haften bleibt. Je mehr man bemüht gewesen ist, die Luft bei der Füllung des Rohrs auszuschliessen, desto kleiner erscheint die nach der Verpuffung zurückbleibende Gasblase.

Mit diesem einfachen Apparat lässt sich noch ein Versuch anstellen, welcher für das Wesen der Dissociationserscheinungen recht charakteristisch ist. Hat man das Wassergasvolum, wie oben angegeben ist, durch den Funkenstrom dissociirt und lässt nunmehr den Apparat erkalten, ohne aber den Funkenstrom zu unterbrechen, so steigt das Quecksilber langsam wieder, bis die Röhre erfüllt ist: es könnte scheinen, als sei gar kein Knallgas gebildet worden. Die beiden Gase haben sich allmählich — ohne Explosion — wieder mit einander

vereinigt. Indem sich das Dampfvolum bei der Abkühlung stetig verringert, wächst das Volum der Dissociationsgase in jedem Augenblick über das maximale Verhältniss hinaus, in welchem es sich dem Wasserdampf gegenüber halten kann; der jeweilige Ueberschuss wird daher durch den andauernden Funken in Wasser zurückverwandelt, ohne dass es zu einer Explosion kommen kann.

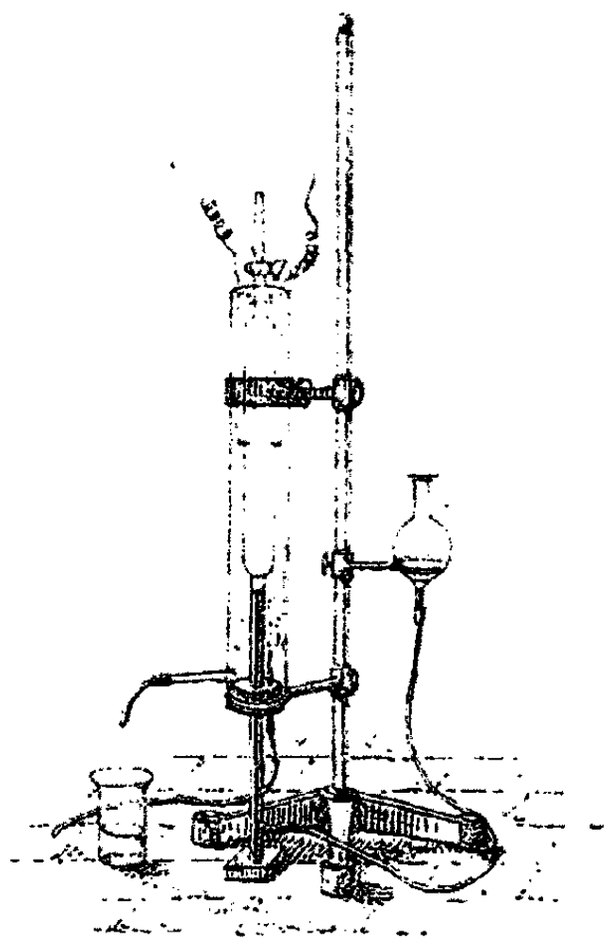
Ich habe die Dissociation des Wasserdampfes unter sehr verschiedenen Umständen und namentlich unter sehr verschiedenem Druck bewerkstelligt, aber niemals eine ähnliche alternirende Zerlegung und Rückbildung beobachtet, wie sie bei der Kohlensäure auftritt. Der Versuch wurde sowohl in Eudiometern mit eingeschmolzenen Funkendrähten, als auch unter Zuhülfenahme der U-Röhre mit verstellbaren Funkendrähten ausgeführt, ohne dass jemals eine explosive Rückbildung des Wassers stattgefunden hätte. Dies kann aber auch, angesichts der geringen Menge Wasserdampf, welche dissociirt wird, nicht befremden. Berthelot [1]) beobachtete, dass sich in 10 Minuten 1.5—1.9 Volumprocente dissociirten Gases bildeten, je nachdem er kleinere oder grössere Funken in Anwendung brachte. Mit diesen Zahlen stimmt das Ergebniss meiner Versuche (vergl. S. 3311) nahezu überein. Ueber die Menge Wasserdampf, welche die Explosion des Knallgases verhindert, finde ich keine Angaben, aber man weiss aus Bunsen's [2]) Versuchen, dass in einer Mischung von Knallgas und Kohlensäure eine Explosion schon nicht mehr stattfindet, wenn der Gehalt an Knallgas unter 25 Volumprocente herabsinkt.

Will man die Dissociation des Wasserdampfs durch den Funkenstrom für den Zweck der Demonstration verwerthen, so gestaltet sich der Versuch eleganter, wenn man statt des einfachen Glasrohrs, wie es oben beschrieben worden ist, eine etwas andere Form wählt. An eine $2^1/_2$ ccm weite und etwa 20 ccm lange Glasröhre, welche in der Mitte Funkendrähte trägt, ist am oberen Ende eine andere engere von 1 ccm Weite und 5—6 ccm Länge angeschmolzen, welche oben mit einem Glashahn geschlossen und gleichfalls mit Funkendrähten versehen ist (Fig 4). Am unteren Ende ist ebenfalls eine Röhre von 1 ccm Durchmesser, aber, von 40 ccm Länge angebracht, welche unten geschlossen ist. Etwa 4 ccm über dem Schlusse ist eine seitliche Röhre angesetzt, an welche ein in Leinewand eingenäther, am Ende eine Glasbirne tragender Kautschukschlauch befestigt ist. Die sogestaltete Röhre wird nun mit feuchtem Quecksilber gefüllt und bis nahe an das Ansatzrohr mit Hülfe eines Glasmantels, durch welchen Wasserdampf strömt, auf 100° erhitzt. Alsbald bildet sich Wasserdampf, indem das Quecksilber in den Schlauch und die

[1]) Berthelot, Bull. Soc. chim. XIII, 104.
[2]) Bunsen, Gasometrische Methoden 260.

Birne tritt. Durch Heben und Senken der Birne ist man im Stande, bei sehr verschiedenem Druck zu arbeiten. Hat man Sorge getragen, nicht zuviel Wasser in den Apparat einzubringen, so wird man bei dem grösseren Volum desselben und der Möglichkeit den Druck zu verändern, leicht alles Wasser in Dampf verwandeln und das Dampfvolum überdies so reguliren können, dass sich das Quecksilber in dem unteren engeren Theil der Röhre einstellt. Setzt man nunmehr den Funkenstrom in Gang, so lässt sich auch die durch Dissociation bedingte Ausdehnung des Gasvolums sofort beobachten. Hat man überdies den ganzen Apparat calibrirt, so kann man in der unteren engeren Röhre sowohl das Volum des gebildeten Wasserdampfs als auch seine durch Dissociation erfolgte Ausdehnung, in der oberen engeren Röhre aber das Volum des gebildeten Knallgases sehr genau ermitteln.

Fig. 4.



Will man nur die Zerlegung des Wassergases durch den Funkenstrom zur Anschauung bringen ohne die Rückbildung des Wassers sofort in demselben Rohr zu zeigen, so kann dies bequem mit derselben Vorrichtung geschehen, welche für die Kohlensäure oben bereits angegeben wurde (vergl. S. 3308). Man leitet einen raschen Wasserdampfstrom durch die mit Funkendrähten versehene beiderseits offene Röhre, während der Funke zwischen den Platinspitzen überspringt. Lässt man das aus der Röhre austretende Gas in kaltes Wasser treten, um den Dampf zu verdichten, so sammelt sich in einem über dem Entbindungsrohr aufgestellten, mit Wasser gefüllten Eudiometer eine erhebliche Menge Gas an, welches sich durch Verpuffung als Knallgas zu erkennen giebt. Bei einem Versuch unter den mehrfach angedeuteten Bedingungen wurden in 10 Minuten 2.9 ccm Gas (bei 0^0 und unter 0.76 mm Druck) erhalten. Auch in diesem Falle bleibt stets eine gewisse Menge Luft zurück — in dem eben erwähnten Versuch 1.15 ccm (bei 0^0 und unter 0.76 Druck) —, da es in der That ebenso schwer ist, luftfreien Wasserdampf, wie luftfreie Kohlensäure zu erhalten. Wasserdampf, den man zwei Stunden lang aus einem Dampf-

kessel hatte ausströmen lassen. enthielt immer noch ganz bemerkenswerthe Quantitäten Luft. Bei Anwendung des grossen Ruhmkorffs entstanden in 10 Minuten 29 ccm nicht condensirbaren Gases, wovon 4 ccm Luft (auf 0° und 0.76 mm berechnet).

Bei dieser Gelegenheit soll nicht unerwähnt bleiben, dass man die Dissociation des Wasserdampfs auch durch eine glühende Platinspirale bewerkstelligen kann. An das untere Ende eines weiten Glasrohrs ist ein engeres angelöthet. Die obere Mündung ist mit einem Korke verschlossen, welcher von zwei dünnen Glasröhrchen durchsetzt ist. In dem weiten Rohre hängt, einen lang gestreckten Bogen bildend, die Platinspirale. Die Enden der Spirale ragen aus den Röhrchen, in welche sie eingekittet sind, hervor und sind mit den Polen der Batterie verbunden. Bei einer Dicke des Platindrahts von 0.6 mm und einer Länge der Spirale von 16 cm sind 8—10 Accumulatoren erforderlich, um den Draht auf eine der Weissgluth nahe Temperatur zu bringen. Lässt man, sobald diese Temperatur erreicht ist, einen recht starken möglichst luftfreien Wasserdampfstrom durch die Röhre streichen, so sammelt sich in wenigen Secunden in einem mit Wasser gefüllten Eudiometer eine Menge Knallgas an, die man eben noch verpuffen kann, ohne das Instrument zu gefährden. Der glühenden Platinspirale gegenüber verhält sich der Wasserdampf also anders wie die Kohlensäure (vergl. S. 3310).

Die Dissociation des Wasserdampfs durch die glühende Platinspirale nimmt allerdings weniger Zeit in Anspruch als die durch den Funkenstrom bedingte, allein der Versuch ist umständlicher, einerseits wegen des complicirteren Apparates, andererseits wegen des stärkeren Stromes, dessen man bedarf, des häufigen Springens des Rohrs nicht zu gedenken, welches unfehlbar eintritt, wenn die während des Glühens sich krümmende Platinspirale die Glaswand berührt.

Als die Platinspirale in einem über Quecksilber abgesperrten Wassergasvolum erglühte, konnte ebensowenig wie bei dem entsprechenden Versuche mit Kohlensäure, ein explosives Gas erhalten werden. Die Quecksilbersäule oscillirte auch hier, wie bei der Kohlensäure, in Folge der rasch auf einander folgenden Zerlegung und Rückbildung des Wassers. Nach dem Erkalten des Rohrs blieb eine kleine Menge Gas zurück, welches sich aber als Luft erwies.

Die Versuche mit den elektrisch glühenden Platinspiralen wurden in dem Siemens'schen Laboratorium angestellt, in welchem für derartige Zwecke Hülfsmittel zur Verfügung stehen, wie sie anderwärts kaum zu finden sein dürften. Herr Dr. Oscar Frölich und Herr Dr. Howe hatten die grosse Güte, die für die Glühversuche erforderlichen Apparate *ad hoc* herstellen zu lassen, wofür ich ihnen nicht genug danken kann.

Dissociation von Gasen und Dämpfen bei stiller Entladung zwischen grossen Flächen.

Die Zerlegung der Gase durch Einwirkung des elektrischen Funkens wird in der Regel als Wärmewirkung aufgefasst; die Frage, ob die Erscheinungen ausschliesslich der Wärme zuzuschreiben sind, ist aber noch nicht endgültig beantwortet.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch die Elektricität dabei betheiligt ist; hierfür sprechen wenigstens einige Beobachtungen, welche über den Einfluss der stillen Entladung auf Gase bereits vorliegen. Die zersetzende Wirkung derselben ist schon frühzeitig erkannt worden. Andrews und Tait[1]) führen bereits gelegentlich ihrer grossen Untersuchungen über das Ozon eine ganze Reihe solcher Zersetzungen an, zumal auch die der Kohlensäure. »*Carbonic acid is rapidly decomposed by the spark, slowly by the silent discharge; in both cases expansion takes place*« heisst es in der Abhandlung. Später haben Berthelot[2]) und auch Sir Benjamin Brodie[3]) ausführlichere Versuche über diesen Gegenstand angestellt.

Es schien mir von Interesse, einige dieser Versuche zu wiederholen und ich habe daher zu verschiedenen Malen einen Strom trockener Kohlensäure durch den bekannten Siemens'schen Ozonapparat geleitet. Wie schon Brodie beobachtet hat, wird hierbei immer noch eine nicht unerhebliche Ozonentwickelung wahrgenommen. Im Hinblick auf die Schwierigkeit, luftfreie Kohlensäure zu erhalten, konnte dieses Ozon der noch vorhandenen Luft zugeschrieben werden. Um in dieser Beziehung Gewissheit zu erhalten, sammelte man das aus dem Ozonapparat austretende Gas über Kalilauge auf, wobei wieder der Schiff'sche Apparat mit Vortheil verwendet wurde. Man erkannte sogleich, dass sich über der Kalilauge mehr Gas ansammelte als der in der Kohlensäure enthaltenen Luft entsprach. In ein Eudiometer übergeführt verpuffte es durch den Funken unter Zurücklassung etwa des halben Luftvolums. Die Menge Kohlensäure, welche auf diese Weise dissociirt wird, ist allerdings nicht gross. Bei achtstündigem Durchgang eines langsamen Kohlensäurestromes durch eine solche Ozonröhre wurden 2.4 cc Dissociationsgase (aus der Menge der bei der Verpuffung gebildeten Kohlensäure berechnet) von 0° und 0.76 m Druck erhalten. Diese Versuche bestätigen aber gleichwohl unzweifelhaft die von Andrews und Tait erkannte und später von Berthelot beobachtete Zerlegung der Kohlensäure durch die stille Entladung.

---

[1]) Andrews und Tait, Phil. Trans. 1860, 125 (vergl. auch: The scientific papers of the late Thom. Andrews. 1889, 285).

[2]) Berthelot, Ann. chim. phys. [5], X, 72 (1877).

[3]) Sir Benjamin Brodie, R. Soc. Proc. XXI, 486 (1873).

Ich habe analoge Versuche auch über den Wasserdampf angestellt. Ueber die Einwirkung der stillen Entladung auf denselben liegen nur wenige Angaben vor. Andrews und Tait scheinen keine Beobachtungen in dieser Richtung angestellt zu haben. Auch Berthelot macht keine eingehendere Mittheilung über Versuche mit dem Wasserdampf, er erklärt aber doch im Anschluss an das, was er über das Verhalten einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff angiebt, dass der Wasserdampf, sowohl in einer zugeschmolzenen Röhre, als auch über Quecksilber abgesperrt in mit Platinspiralen umwundener Röhre der stillen Entladung widerstehe. »*La vapeur d'eau*«, sagt er[1]), »*n'est pas davantage décomposée par l'effluve dans ces conditions.*«

Dagegen haben Dehérain und Maquenne[2]) den *in vacuo* gebildeten Wasserdampf durch die stille Entladung zerlegen können. Meine Versuche haben auch für den Wasserdampf bei gewöhnlichem Druck zu ähnlichen Ergebnissen geführt. Als Wasserdampf — unter denselben Bedingungen, wie bei dem Versuch mit der Kohlensäure, — durch die Siemens'sche Ozonröhre geleitet wurde, erschien in dem über der Mündung der Austrittsröhre aufgestellten Eudiometer jedesmal eine erhebliche Menge Knallgas, welches durch den Funken explodirt werden konnte.

Angesichts der entgegengesetzten Angaben Berthelot's glaubte ich für meine Beobachtungen eine weitere Bestätigung suchen zu müssen. Obige Versuche waren mit dem gewöhnlichen Siemens'schen Ozonapparat angestellt worden, welcher bekanntlich aus einer engeren, mit dem Rande in eine weitere eingeschmolzenen Glasröhre besteht. Die eine Elektrode ist eine Kupferspirale, welche in der inneren Röhre hängt, die andere ein Kupferdraht, welcher die Zinnfoliebekleidung der äusseren Röhre umschlingt. Bei dieser Anordnung lässt sich die elektrische Entladung wegen der undurchsichtigen Metallumhüllung nicht beobachten. Sprängen an irgend einer Stelle in Folge einer Ungleichartigkeit der Oberfläche elektrische Funken über, so wäre der Schluss, dass die stille elektrische Entladung auch den Wasserdampf dissociire, hinfällig geworden. Um diesen Einwand zu entkräften, wurde der Versuch mit einer von Berthelot angegebenen Modification des Siemens'schen Apparates wiederholt, bei welcher die innere Röhre mit schwefelsäurehaltigem Wasser gefüllt ist, während die äussere Röhre, statt in Zinnfolie eingehüllt zu sein, von einem etwas weiteren Cylinder umgeben ist, welcher ebenfalls schwefelsäurehaltiges Wasser enthält. Die Elektroden tauchen in die mit Wasser gefüllten Röhren. Bei der völligen Durchsichtigkeit dieses

[1]) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] XVII 143, 1879.

[2]) Dehérain und Maquenne, Compt. Rend. XC, 895, (1881).

Apparates kann man sich durch directe Beobachtung versichern, dass kein Funke überspringt. Der ganze Apparat zeigte bei dem Durchgange der Elektricität einen vollkommen gleichartigen bläulichen Lichtschimmer, der indessen nur im Dunkeln sichtbar ist.

Aber auch mit diesem Apparate wurde jedesmal eine erhebliche Menge Knallgas erhalten.

Gegen das so erhaltene Ergebniss konnte indessen noch ein Einwurf geltend gemacht werden. Bei Ausführung des Versuchs verdichtete sich begreiflich zunächst Wasser in dem für den Durchgang des Dampfes bestimmten Raume. Aber bald gerieth die Flüssigkeit in der äusseren diesen Raum umgebenden Röhre ins Sieden, wodurch das zunächst condensirte Wasser wieder gasförmig wurde. Eine kleine Menge flüssigen Wassers wurde aber gleichwohl in dem unteren Theil der Röhre, wo die weitere in die engere übergeht, mit Hartnäckigkeit zurückgehalten. Man könnte einwenden, das beobachtete Knallgas sei durch Elektrolyse des an gedachter Stelle angesammelten flüssigen Wassers entstanden. Eine derartige Elektrolyse ist aber ganz und gar ausgeschlossen. Als der für den Durchgang des Dampfes bestimmte Raum mit Wasser angefüllt wurde, welches beinahe zum Sieden erhitzt war, bildete sich bei stundenlang fortgesetzter Entladung keine Spur von Knallgas.

Die Zerlegung des Wasserdampfes bei der stillen Entladung ist aber noch durch einen anderen Versuch erhärtet worden, bei welchem jede Spur von flüssigem Wasser ausgeschlossen war. Nachdem man festgestellt hatte, dass reines Salzsäuregas beim Durchgang durch den Ozonapparat keinerlei Veränderungen erfährt, wurde ein Strom von Salzsäuregas durch Salzsäureflüssigkeit geleitet, welche auf etwa 50° erwärmt worden war. Das feuchte Gas trat in den Ozonapparat, während das Wasser in der äusseren Glashülle durch einen eingeleiteten Wasserdampfstrom im Sieden gehalten wurde. Bei dieser Anordnung des Versuches konnte in dem Ozonapparat auch nicht der leichteste Anflug von Feuchtigkeit beobachtet werden. Das aus dem Apparate ausströmende Gas liess man in eine mit Kalilauge gefüllte Röhre eintreten; sofort sammelte sich über der Lauge wieder ein erhebliches Volum von Knallgas an, welches beim Durchschlagen des Funkens explodirte.

Berthelot hat auch die Einwirkung der stillen Entladung auf das Ammoniakgas untersucht: Er fand, dass dasselbe in seine elementaren Bestandtheile gespalten wird. Ich habe auch diesen Versuch wiederholt und bin, wie ich nicht anders erwartete, zu genau denselben Ergebnissen gelangt.

Noch sei bemerkt, dass die Dissociation des Dampfes organischer Verbindungen, in ähnlicher Weise ausgeführt, wie die des Wasserdampfes, vielleicht zu bemerkenswerthen Ergebnissen führen dürfte.

Schon heute will ich erwähnen, dass der Dampf von Methyl- und Aethylalkohol, ebenso von Aethyläther mit der grössten Leichtigkeit dissociirt wird. 100 ccm der bei 100° vergasten Verbindungen liefern in 5 Minuten etwa 50—60 ccm Gas, welches sich beim Abkühlen der Röhre nicht mehr verdichtet. Auch Benzolgas wird unter reichlicher Ausscheidung von Kohle in ein farblos durchsichtiges Gas verwandelt, welches bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüssig wird. Diese Erscheinungen verdienen ein eingehenderes Studium, als ich ihnen bislang zu widmen im Stande gewesen bin.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, HHrn. Dr. G. Pulvermacher und Dr. A. Kuhlwein, Assistenten am hiesigen chemischen Laboratorium, für die mir bei dieser Arbeit geleistete treffliche Hilfe meinen besten Dank auszusprechen. Auch möchte ich nicht unerwähnt lassen, wie sehr ich Hrn. Dr. Walth. Wolff, für freundliche Betheiligung bei einigen der beschriebenen Versuche verbunden bin.

551. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss der Aldoxime. VI.

[Fortsetzung von S. 1692, Bd. XXIII dieser Berichte.]

(Eingegangen am 13. November.)

Salicylaldoxim[1]).

Die bei α-Benzaldoxim und α-Anisaldoxim vorhandene Fähigkeit durch Säuren in eine neue Modification überzugehen, findet sich nicht bei allen Aldoximen. Zum Beispiel hat sich Salicylaldoxim gegen umlagernde Agentien selbst bei erhöhter Temperatur seither widerstandsfähig erwiesen. Gleichwohl ist es aber möglich, ausser einem α-Benzyläther, welcher wie bei Benzaldoxim und Anisaldoxim durch Benzylirung entsteht, einen β-Aether zu erhalten, wenn man Salicylaldehyd mit β-Benzylhydroxylamin behandelt. Es wäre wohl etwas gewagt, aus dem Umstande, dass ein Stickstoffäther existirt, während eine Umwandlung in β-Oxim bis jetzt nicht gelungen ist, folgern zu wollen, dass dieses eine andere Constitution als der Stickstoffäther besitzt.

---

[1]) Bei Ausführung der folgenden Versuche mit Salicylaldoxim, deren Ergebnisse ich bereits vor längerer Zeit (diese Berichte XXII, 1597) kurz erwähnt habe, bin ich von Hrn. Dr. P. Wegerhoff unterstützt worden.

Auch das Glyoxim zeigte sich im Gegensatz zu Diphenylglyoxim zu Umlagerungen nicht geneigt und vor Kurzem hat Werner[1]) nachgewiesen, dass Furfuraldoxim ebenfalls eine sehr stabile Verbindung ist.

Hiernach erscheint es nicht mehr auffallend, wenn die Ketoxime, welchen der typische Aldehydwasserstoff fehlt, unter den gewöhnlichen Bedingungen eine Umlagerung in β-Verbindung nicht erfahren.

Salicylaldoxim.

Wird das nach Lach[2]) dargestellte Salicylaldoxim (Schmelzpunkt 57°) in ätherischer Lösung mit Salzsäure gefällt, und das erhaltene Chlorhydrat wie oben angegeben behandelt, so erhält man, wie auch schon Lach angiebt, das gewöhnliche Oxim mit allen seinen Eigenschaften zurück. Längeres Stehenlassen einer mit Salzsäure gesättigten Essigsäurelösung führt zum gleichen Resultat. Zusatz von Essigsäureanhydrid ändert das Ergebniss nur in soweit, als zunächst z. Th. acetylirte Körper entstehen, aus denen durch Natronlauge das gewöhnliche Oxim regenerirt wird.

1. α-Benzyläther.

a) Durch Benzylirung des α-Salicylaldoxims. — Obgleich auf 1 Molekül Oxim 2 Moleküle Natriumalkoholat und 2 Moleküle Benzylchlorid zur Verwendung kamen und eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt wurde, resultirte der normale α-Aether.

Auf Wasserzusatz geht bereits aus dem alkalischen Gemisch neben Benzylchlorid ein Theil des Benzyläthers in Aether über und erstarrt nach dem Eindunsten der Lösung allmählich in langen Nadeln. Die Hauptmenge erhält man durch erneutes Ausschütteln mit Aether nach dem Ansäuern als ein bald erstarrendes Oel. Der rohe Aether schmilzt bei 58—60°, wiederholtes Umkrystallisiren aus mässig erwärmtem Alkohol, worin er sich nicht allzu leicht löst, liefert ihn in farblosen feinen weichen verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunkt 62—63°.

Analyse:

0.2360 g Substanz gaben 12 ccm feuchten Stickstoff bei 11° C. und 759 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N$
N	6.06	6.16 pCt.

b) Aus Salicylaldehyd und α-Benzylhydroxylamin. — Genau derselbe Aether entsteht durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd mit salzsaurem α-Benzylhydroxylamin und Natriumbicarbonat. Dabei bleibt die Flüssigkeit fast farblos.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2336.

[2]) Diese Berichte XVI, 1780.

2. β-Benzyläther.

Wiederholt man den vorigen Versuch unter Anwendung von β-Benzylhydroxylamin, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst gelb und wird beim Erhitzen grüngelb. Nach dem Zusatz von Wasser extrahirt Aether ein braungelbes bald erstarrendes Oel. Durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol werden rechteckige, glänzende schwach gelblich gefärbte Täfelchen vom Schmelzpunkt 99—100° erhalten. Analyse:

0.159 g Substanz gaben 8.5 ccm feuchten Stickstoff bei 18° C. und 759 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N$
N	6.16	6.16 pCt.

Verhalten der Benzaldoxime gegen Phenylisocyanat.

Bereits in meiner letzten Mittheilung habe ich darauf hingedeutet, dass mir die Schlüsse, welche Goldschmidt aus seinen Phenylcyanatversuchen gezogen hat, auf Grund eigener neuer Beobachtungen nicht einwandfrei erscheinen.

Verwendetes Phenylcyanat.

Das zu meinen Versuchen verwendete, nach der Methode von Hentschel[1]) dargestellte Phenylcyanat war vollkommen rein, ging innerhalb eines Grades (zwischen 161 und 162° uncorr.) als wasserhelle Flüssigkeit über und enthielt keine Spur von Salzsäure. In seinem Verhalten gegenüber den Benzaldoximen stimmte es völlig überein mit einem nach Kühn und Liebert[2]) aus Phenylsenföl und Quecksilberoxyd, also bei Ausschluss von Salzsäure erhaltenen Producte.

Die inzwischen von Goldschmidt[3]) mit Bezugnahme auf eine private Mittheilung an Hrn. Prof. Hantzsch ausgesprochene Vermuthung, dass sich meine abweichenden Ergebnisse aus einem Salzsäuregehalt des Hentschel'schen Phenylcyanats erklären dürften, trifft somit nicht zu. In der erwähnten Mittheilung war mein Präparat als chlorfrei bezeichnet.

Versuche mit β-Benzaldoxim.

Carbanilidoproduct I (neu, Schmelzpunkt 74°).

Wird zu einer Lösung von 1 Molekül β-Benzaldoxim in der 12—14fachen Gewichtsmenge absoluten Aethers etwas weniger als 1 Molekül Phenylcyanat, welches in wenig Aether gelöst ist, bei etwa

[1]) Diese Berichte XVII. 1284.
[2]) Diese Berichte XXIII, 1536.
[3]) Diese Berichte XXIII, 2179.

+ 5° hinzugefügt, so entsteht augenblicklich ein reichlicher schneeweisser Niederschlag, welcher durchweg aus mikroskopischen, scharfumgrenzten, quadratischen Täfelchen besteht. Das Phenylcyanat wird hier mit auffallender Schnelligkeit völlig gebunden.

Durch Aufgiessen auf Thon und Nachwaschen mit etwas kaltem Aether erhält man den neuen Körper sofort rein und geruchlos. Derselbe schmilzt bei 74—75° unter Gasentwicklung und ist mit der von Goldschmidt erhaltenen, bei 94° schmelzenden Substanz isomer.

Zusammensetzung.

Da Benzaldoxim C_7H_7NO und Phenylcyanat C_7H_5NO sich in der procentischen Zusammensetzung nur wenig unterscheiden, habe ich abweichend von Goldschmidt die Menge des angelagerten Phenylcyanates nicht nur durch die Elementaranalyse sondern auch durch Bestimmungen des Molekulargewichtes und der Spaltungsproducte ermittelt, welche der Körper mit Alkalien lieferte.

Analyse:

0.1600 g Substanz ergaben bei 10° und 760 mm Druck 16.3 ccm feuchten Stickstoff entsprechend 12.20 pCt. Die Theorie verlangt für $C_{14}H_{12}N_2O_2$: N = 11.67 pCt.

Moleculargewicht in Benzol. Constante 50.

Procente auf 100°	Erniedrigung	Moleculargewicht	Normalwerth
	a) Lösen in der Kälte.		
0.332	0.068	**244**	240
0.370	0.077	**240**	—
	b) Lösen in der Wärme.		
1.12	0.230	**243**	—
2.25	0.477	**236**	—

Spaltung mit verdünnter Kalilauge.

Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge wird das vorhandene Phenylcyanat in Form von Anilin, Kohlensäure und Diphenylharnstoff wieder abgespalten und kann aus letzteren beiden Substanzen annähernd quantitativ bestimmt werden.

0.9936 g Substanz ergaben direct 0.1707 g Kohlensäure
und 0.0500 g Diphenylharnstoff = 0.0104 g »
0.1811 g Kohlensäure

Carbanilidobenzaldoxim nach molecularem Verhältniss der beiden Componenten zusammengesetzt verlangt auf 240 g 44 g Kohlensäure. Demnach waren für 0.9936 g Substanz 0.1822 g Kohlensäure zu erwarten.

Carbanilidoproduct II
(von Goldschmidt[1]) beschrieben, Schmp. 94°).

Darstellung. Man übergiesst 1 Molekül β-Benzaldoxim mit dem mehrfachen Gewicht reinen Benzols, fügt etwas weniger als 1 Molekül Phenylcyanat hinzu und erwärmt mässig bis zur Lösung. Beim Erkalten und Eindunsten krystallisiren blendend weisse, seidegläuzende, zarte, verfilzte Nadeln aus, welche nach dem Waschen mit etwas Benzol sofort rein sind, und in Uebereinstimmung mit Goldschmidt's Angabe bei 94° unter Gasentwicklung schmelzen.

Die Moleculargewichtsbestimmung und die Spaltung mit Kalilauge führte zu denselben Ergebnissen wie beim Carbanilidoproduct I.

In Uebereinstimmung mit Goldschmidt's Angabe sind also die Bestandtheile von je 1 Mol. Aldoxim und Phenylcyanat auch in dem Product II enthalten.

Moleculargewicht.

Procente auf 100°	Erniedrigung	Moleculargewicht	Normalwerth
	a) Benzol,		
0.85	0,167	**254**	240
	b) Eisessig. Constante 39.		
0.64	0.102	**245**	—
1.54	0.250	**240**	—

Spaltung mit verdünnter Kalilauge. 0.5549 g Substanz ergaben 0.0872 g Kohlensäure und eine geringe Menge Diphenylharnstoff (nicht wägbar). Die Theorie verlangt 0.1016 g. Kohlensäure.

Umlagerung von Product I in Product II.

Dass Goldschmidt die erwähnte Substanz, Product I, nicht beobachtet hat, ist wohl auf ihre Fähigkeit zurückzuführen, sich leicht in den von ihm gefundenen Körper vom Schmelzpunkt 94° umzuwandeln.

In Aether, Petroläther, Benzol sind die bei 74° schmelzenden Blättchen in der Kälte nur schwer löslich. Uebergiesst man aber die feinpulvrige Substanz mit einer zur Lösung in der Kälte bei weitem nicht ausreichenden Menge Lösungsmittel z. B. von Benzol und erwärmt sodann allmählich, so tritt bei einem bestimmten Zeitpunkt fast plötzlich völlige Lösung ein.

Beim Eindunsten der Lösung wird aber nicht der ursprüngliche Körper zurückerhalten, statt seiner krystallisiren die Goldschmidt'schen seidegläuzenden, zarten, verfilzten Nädelchen vom Schmelzpunct 94° aus.

[1]) Diese Berichte XXII, 3112.

Man könnte versucht sein, beide Körper für physikalische Modificationen zu halten, welche nur im festen Zustand bestehen und gleich den Benzophenonen durch Lösung oder Verdampfung ihre Verschiedenheit einbüssen.

Indess lässt sich zeigen, dass der neue Körper zunächst unverändert in Lösung geht. Uebergiesst man denselben unter Abkühlen mit Aether oder leichtsiedendem Petroläther, filtrirt nach kurzem Schütteln vom Ungelösten ab und dunstet eine nicht zu grosse Menge der Lösung in der Kälte rasch ein, so krystallisiren wieder die Täfelchen aus Schmelzpunkt 74—80°.

Grössere Mengen der Lösung liefern zunächst die Blättchen, später die Nädelchen; dass sich das Carbanilidoproduct II ausschliesslich bilden muss, wenn β-Oxim und Phenylcyanat entsprechend der Darstellungsvorschrift in der Wärme auf einander wirken, ist hiernach verständlich.

Um das Moleculargewicht des Carbanilidoproductes I nach Raoult zu ermitteln, habe ich die Substanz in Benzol bei dessen Gefriertemperatur gelöst und ohne Verzug den Gefrierpunct der Lösung bestimmt (Versuch a) Seite 3322). Da unter diesen Umständen die Temperatur sofort völlig constant erhalten und das gefundene Moleculargewicht mit demjenigen des Carbanilidoproductes II übereinstimmend gefunden wurde, darf man wohl annehmen, dass beide Körper dieselbe Moleculargrösse besitzen.

In Folge der Schwerlöslichkeit des Productes I kann bei diesem nur mit geringen Concentrationen gearbeitet werden. Diese erscheinen aber in Anbetracht der jetzt erreichbaren Genauigkeit der Bestimmungen nach neuerdings verbessertem Verfahren genügend.

Bei den weiterhin mitgetheilten Bestimmungen (Versuch b, S. 3322), wo grössere Mengen Substanz durch Erwärmen gelöst wurden, war in der Lösung bereits das Product II gebildet. Dessen grössere Löslichkeit gestattet Concentrationen bis zu 2.5 pCt.

Aus dem Gleichbleiben der Moleculargewichte ist ersichtlich, dass sich diese Umwandlung ohne merkliches Auftreten von Spaltungsproducten vollzieht.

Eine Rückbildung des Carbanilidoproductes I aus seinem Umlagerungsproduct ist niemals beobachtet worden.

Weiteres Verhalten der Carbanilidoproducte.

1. Gegen Phenylcyanat.

In Folge der von mir nicht bezweifelten Beobachtung Goldschmidt's[1]), dass die bei 94° schmelzende Substanz durch Phenylcyanat leicht in das Carbanilidoprodukt des α-Benzaldoxims um-

[1]) Diese Berichte XXIII, 2179.

gelagert werde, habe ich anfänglich einen Ueberschuss des betreffenden Agens immer vermieden.

Erst nachdem Goldschmidt diese Umlagerung auf einen Salzsäuregehalt seines Phenylcyanats zurückführte, brachte ich bei der Darstellung überschüssiges Phenylcyanat zur Verwendung.

Dasselbe veränderte keines der beiden Carbanilidoproducte. Aus dem bleibenden Geruch nach Phenylcyanat liess sich entnehmen, dass dieses nicht weiter in die Verbindung eingetreten war.

2. Gegen verdünnte Natronlauge.

Die beiden Carbanilidoproducte zeigen gegen verdünnte Natronlauge ein zwar ähnliches, aber nicht übereinstimmendes Verhalten.

α) Product I. Schmelzpunkt 74°.

Schüttelt man das frisch dargestellte Product I mit der 40fachen Menge fünfprocentiger Natronlauge (4fache theoretische Menge), so geht dasselbe binnen 5—10 Minuten in Lösung unter Hinterlassung einer geringen Menge Diphenylharnstoff vom Schmelzpunkt 232°. Die Flüssigkeit zeigt alsbald den Geruch nach Benzonitril, jedoch kommt es zu keiner sichtbaren Abscheidung desselben.

Filtrirt man durch ein nasses Filter und leitet Kohlensäure ein, so wird reichlich β-Benzaldoxim gefällt. Dasselbe schmolz bei 120—130°, löste sich völlig in heissem Wasser und krystallisirte daraus beim Erkalten in den charakteristischen feinen Nadeln. Aus seiner ätherischen Lösung fällte Phenylcyanat in der Kälte das Carbanilidoproduct I vom Schmelzpunkt 74° und dieses gab beim Umkrystallisiren aus warmem Aether den isomeren Körper vom Schmelzpunkt 94°.

Das Filtrat vom β-Benzaldoxim gab an Aether reichlich Anilin ab.

Bei längerer Einwirkung der Natronlauge wird das Benzonitril in Benzoësäure und Ammon zersetzt, die Flüssigkeit entwickelt den Geruch nach Ammon, sowie nach einer Spur Carbylamin.

Für die folgende annähernde Bestimmung der Zersetzungsproducte wurde es für zweckmäfsig erachtet, den Uebergang des Benzonitrils in Benzoësäure abzuwarten.

Versuch:

1.6950 g Substanz und 67.8 g Natronlauge gaben 0.08 g Diphenylharnstoff, 0.32 g β-Benzaldoxim (durch Kohlensäure gefällt), 0.39 g Anilin, 0.156 g Benzoësäure.

β) Product II. Schmelzpunkt 94° C.

Wird das Product II als feines Pulver mit Natronlauge genau wie Product I behandelt, so tritt auch hier alsbald der Geruch nach Benzonitril auf, jedoch erfolgt die Lösung viel langsamer. Selbst nach mehreren Stunden ist noch ein beträchtlicher Antheil fester Sub-

stanz vorhanden. Nach 12 Stunden findet man statt derselben eine reichliche ölige Abscheidung von Benzonitril. Diphenylharnstoff tritt nur in Spuren auf. Das Benzonitril habe ich ebenso wie früher[1]) durch Ueberführung in Benzenylamidoxim identificirt. Zur Abtrennung von etwas Oxim bewährte sich wieder die angegebene fractionirte Fällung der ätherischen Lösung mit Salzsäure. Aus der alkalischen vom Benzonitril abfiltrirten Flüssigkeit fällt durch Kohlensäure ebenfalls β-Benzaldoxim aus, doch in weit geringerer Menge. Seine Identificirung geschah wie oben mit dem gleichen Erfolge. Aus dem Filtrat extrahirt Aether wiederum Anilin. Bei längerer Einwirkung der Natronlauge geht das Benzonitril unter denselben Erscheinungen wie oben in Lösung.

Versuch:

1.696 g Substanz und 67.84 g Natronlauge ergaben nach Lösung des Benzonitrils eine Spur Diphenylharnstoff, 0.06 g β-Benzaldoxim (abfiltrirt), 0.44 g Anilin, 0.27 g Benzoësäure.

Die mitgetheilten Zahlen sollen nur die sich schon aus dem blossen Augenschein ergebenden Thatsachen erhärten, dass aus dem Product I β-Benzaldoxim, aus dem Product II Benzonitril in grösserer Menge entsteht. Nach diesen Ergebnissen dürfte eine chemische Verschiedenheit der Carbanilidoproducte wahrscheinlich sein. Von Goldschmidt wird das Auftreten von Benzonitril beim Zersetzen seines Productes mit Natronlauge nicht erwähnt.

3. Umlagerung durch Säuren.

Wenn man die beiden Carbanilidoproducte mit Aether oder Benzol überschichtet und etwas Salzsäuregas hinzuleitet, so werden sie alsbald, wie Goldschmidt dies für den bei 94° schmelzenden Körper bereits nachgewiesen hat, in die bei 134° schmelzende Substanz umgewandelt, welche auch aus α-Benzaldoxim durch Phenylcyanat entsteht.

Bei der oben (Seite 3322, Versuch b) mitgetheilten Bestimmung des Moleculargewichts in Eisessig und dem folgenden freiwilligen Eindunsten der Lösung hatte sich die Substanz ebenfalls in das höher schmelzende Isomere umgelagert. Die normal gefundenen Zahlen deuten auch hier darauf hin, dass bei der Umlagerung Spaltungsproducte nicht auftreten.

Versuche mit α-Benzaldoxim.

Zu den auffallenden Unterschieden, welche das α-Benzaldoxim gegenüber der β-Verbindung zeigt, tritt in dem verschiedenen Verhalten gegenüber Phenylcyanat ein weiterer hinzu.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 433.

Während sich β-Benzaldoxim in ätherischer Lösung mit Phenylcyanat sofort zu einem schwerlöslichen Carbanilidoproduct vereinigt, wirkt auf α-Benzaldoxim in Aether oder Benzol das Phenylcyanat auffallend langsam ein. Der Geruch des Reagens bleibt erhalten und bei etwa + 5° beginnt erst nach 15—20 Minuten eine Abscheidung des in Nadeln krystallisirenden, bereits von Goldschmidt beschriebenen, bei 135° schmelzenden Products.

Die Bestimmung des Moleculargewichtes bestätigt die Goldschmidt'sche Annahme, dass wiederum moleculare Mengen der Agentien sich vereinigt haben.

Moleculargewichtsbestimmung.

Molekulargewicht in Eisessig. Constante = 39.

Procentgehalt auf 100°	Erniedrigung	Moleculargewicht	Normalwerth
1.01	0.160	**246**	240
1.60	0.250	**250**	—
2.24	0.340	**257**	—

Durch Einwirkung kalter 5procentiger Natronlauge wird die Substanz nur sehr langsam angegriffen. Der Geruch nach Benzonitril tritt hier nicht auf. Sättigt man nach mehrtägigem Stehen die alkalische Flüssigkeit mit Kohlensäure, so scheidet sich öliges Oxim ab. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure erhält man eine äusserst geringe Menge von Benzoësäure.

Lange Zeit hindurch habe ich mich durch ein eigenthümliches und nicht vermuthetes Verhalten des α-Benzaldoxims über den wahren Sachverhalt getäuscht.

Meine Präparate von α-Oxim haben mit Phenylcyanat in Benzol zunächst reichliche, undeutlich krystallinische Fällungen eines bei etwa 75° schmelzenden Körpers ergeben und erst nach einiger Zeit trat neben diesen unter Ansteigen des Schmelzpunktes der bei 135° schmelzende Körper auf.

Das Auftreten von β-Oxim bei der Zersetzung der niedrig schmelzenden Substanz mit Natronlauge legte den Verdacht der Verunreinigung des α-Oxims mit β-Oxim nahe.

Da α-Oxim mit Natriumalkoholat eine in Alkohol schwerlösliche Verbindung bildet, im Gegensatz zum β-Oxim, glaubte ich mich, wie früher schon angegeben[1]), durch Behandlung mit Natriumalkoholatlösung vor β-Oxim sichern zu können.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1685.

Trotz dieser vermuthlichen Reinigung wurde an den Erscheinungen nichts geändert.

Als aber Goldschmidt seine Angabe, dass der von ihm aus β-Oxim erhaltene Körper durch Phenylcyanat in das Carbanilidoproduct des α-Oxims sich umlagere, nicht mehr aufrecht erhielt[1]), wurde auch dessen nachträgliche Bildung aus den erstentstehenden Fällungen zweifelhaft.

Es hat sich nun ergeben, dass die obigen, niedrig schmelzenden Producte der in solchem Maasse nicht vermutheten Unbeständigkeit des α-Oxims ihre Entstehung verdankten, und von β-Oxim herrührten.

Stellt man das α-Oxim nach dem von mir vor Kurzem angegebenen Verfahren[2]) unter Vermeidung jeglicher Erwärmung dar, so resultirt ein Präparat, dessen ätherische Lösung mit Phenylcyanat erst nach einigen Minuten eine geringe Fällung liefert, welche mit dem Carbanilidoproduct des β-Oxims identisch ist[3]). Wird diese abfiltrirt, so bleibt die Lösung etwa 15 Minuten klar und nun beginnt die Krystallisation des Körpers vom Schmelzpunkt 135°. Schon beim blossen Aufbewahren steigert sich der Gehalt an β-Oxim und damit die Menge des erwähnten Niederschlags mehr und mehr; besonders beschleunigt wird die Umwandlung durch Erwärmen.

Da ich meine Präparate zur völligen Entfernung von Aether und Alkohol stets länger erwärmte, musste darin der Gehalt an β-Oxim ein relativ grosser sein und es ist klar, dass die in obiger Weise gereinigten Präparate durch die nachträgliche Erwärmung sich wieder theilweise in β-Oxim umwandelten.

Hiernach ist α-Benzaldoxim ebenso unbeständig wie die β-Verbindung. Eine Verunreinigung mit letzterer wird durch Zusatz von Phenylcyanat zur wasserfreien, ätherischen Lösung erkannt.

Bezüglich der Isomerieverhältnisse bei den in Rede stehenden Körpern wird man sich zur Zeit auf die Erörterung von Möglichkeiten beschränken müssen.

Goldschmidt sowie Hantzsch und Werner betonen so sehr die Structuridentität der beiden bekannten Bezaldoxime, dass man glauben könnte, zwei structurverschiedene Benzaldoxime wären mit stereochemischen Anschauungen[4]) unvereinbar. Dass ist nun aber nicht der Fall und wenn ich für die beiden Benzaldoxime structurverschiedene Formeln gegen meine ursprünglichen Hoffnungen und Wünsche habe bevorzugen müssen, so sind damit die am Beginn

[1]) Diese Berichte XXII, 2179.

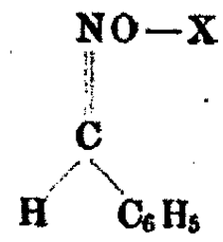
[2]) Diese Berichte XXIII, 1684.

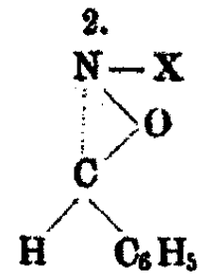
[3]) Nach dem ursprünglichen Verfahren von Petraczek wurde ein weniger reines α-Benzaldoxim erhalten.

[4]) Hantzsch und Werner, diese Berichte XXIII, 2764.

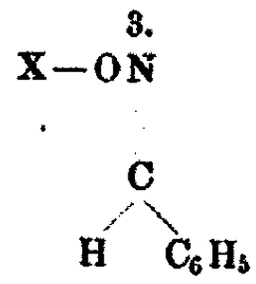
meiner Untersuchungen ausgesprochenen stereochemischen Ideen nicht[1]) für alle Zeiten aufgegeben worden.

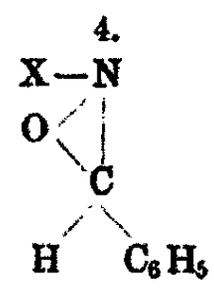
Nach wie vor halte ich es nicht nur für denkbar, dass ausser den Aethern des α- und β-Oxims

1.


2.


zwei die gleichen Structurverschiedenheiten zeigende Benzaldoxime existiren, sondern sogar für denkbar, dass sowohl diese Aether wie die Oxime noch in je einer stereochemisch isomeren Form vorkommen:

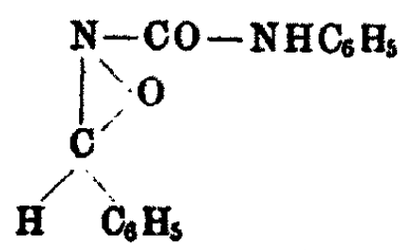
3.


4.


Ob die Annahme, nach welcher die freien Oxime nur in den Formen 1 und 3 nicht aber in den Formen 2 und 4 vorkommen, immer zutrifft, lässt sich zunächst noch nicht übersehen.

Wenn man nach dem Vorgang von Hantzsch und Werner sowie von Goldschmidt für die beiden bekannten Benzaldoxime die Typen 1 und 3 wählt, so ist die Zahl analog constituirter Carbanilidoproducte auf zwei beschränkt, für ein drittes wären nur noch die von jenen structurverschiedenen Typen 2 und 4 zur Verfügung. Will man aber in diese Typen das Carbanilidoproduct I hinübernehmen, so würde auch wohl das nahe verwandte Product II dort unterzubringen sein. Dann müsste aber auch das β-Oxim selbst analoge Constitution besitzen oder es wäre zuzugeben, dass die Einführung von Phenylcyanat die gleichen Umlagerungen veranlassen könnte, welche bei der Alkylirung möglich erscheinen.

Nun sind nach Goldschmidt Carbanilidoproducte von der folgenden Constitution



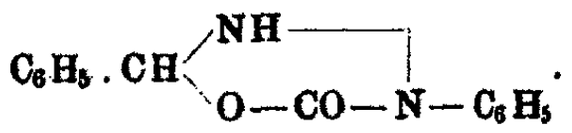
[1]) Diese Berichte XXIII, 1253.

unvereinbar mit der leichten Abspaltbarkeit von Kohlensäure und Anilin durch verdünnte Natronlauge, auch hält er den Uebergang eines so constituirten Körpers in ein Carbanilidoproduct des α-Benzaldoxims von der Constitution

$$C_6H_5 . \overset{H}{C} . NO . CO . NHC_6H_5$$

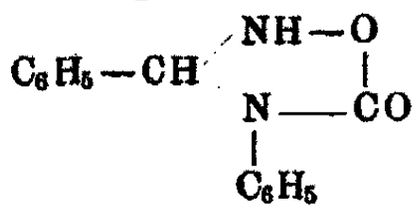
durch Einwirkung von Salzsäure nicht wohl für möglich.

Victor Meyer hat schon darauf hingedeutet, dass das Phenylcyanat sich möglicherweise in folgender oder ähnlicher Art anlagern könne

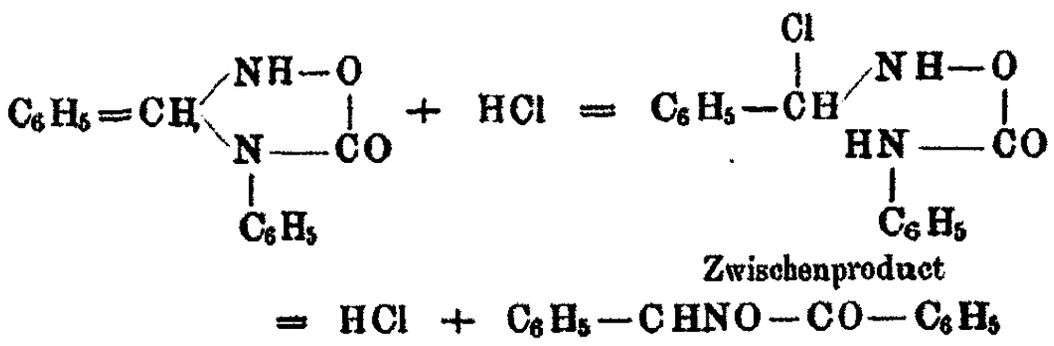


Später werde ich zeigen, dass Phenylcyanat auf β-Benzaldoximbenzyläther in der That in solchem Sinne zu reagiren vermag.

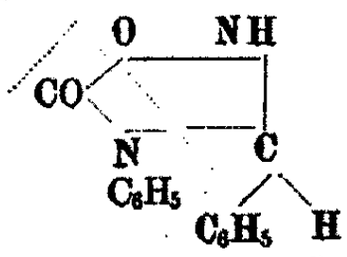
Wählt man statt der obigen die wenig abweichende Formel:



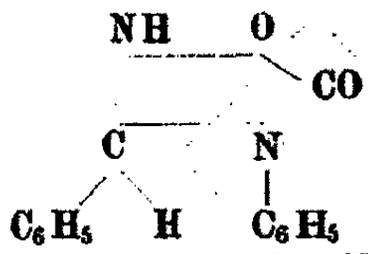
so erscheint sowohl die Umlagerung durch Salzsäure als auch die leichte Spaltbarkeit durch Alkalien erklärbar.



Der Umstand, dass Produkt I wenig, dagegen Product II viel Benzonitril liefert, wäre in bestem Einklang mit geometrischen Anschauungen, welche durch folgende Formeln wiedergegeben werden:



Carbanilidoproduct I des β-Benzaldoxim.



Carbanilidoproduct II des β-Benzaldoxims.

Auf die Labilität der hier angenommenen Ringe komme ich gelegentlich der Mittheilungen über β-Benzaldoximbenzyläther zurück. Dem Product I würde das gewöhnliche β-Benzaldoxim entsprechen.

Das dem Product II zu Grunde liegende Oxim zu isoliren dürfte infolge leichter Wasserabspaltung und Bildung von Benzonitril sehr schwierig sein.

Hiernach glaube ich, dass die Stereochemie des Stickstoffs in den isomeren Ketoximen von Hantzsch[1]) eine sicherere Grundlage gefunden hat als in den isomeren Aldoximen.

Hr. Dr. Voit, welcher mich bei diesen Versuchen mit Geschick und Umsicht unterstützt hat, spreche ich auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

Leipzig. Univers.-Labor. von Hrn. Prof. W. Ostwald.

---

552. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss der Aldoxime. VII.

(Eingegangen am 13. November.)

β-Benzaldoximbenzyläther.

Durch meine früheren Untersuchungen ist nachgewiesen worden, dass im β-Benzaldoximbenzyläther das Benzyl direkt an Stickstoff gebunden ist. Bei der von mir ausgeführten Synthese aus Benzaldehyd und β-Benzylhydroxylamin[2]), welchem letzteren nach Behrend's[3]) Untersuchungen und den meinigen[4]) die Constitution

$$H-N<^{OH}_{C_7H_7}$$

zukommt, dürfte durch eine einfache Zusammenlagerung intermediär folgende Verbindung entstehen:

$$C_6H_5\overset{\overset{H}{|}}{C}<^{OH}_{N<^{OH}_{C_7H_7}}$$

aus welcher nun durch Wasserabspaltung der genannte Aether hervorgeht.

Je nach der Art, in welcher man sich den Wasseraustritt denkt, kommt man zu drei verschiedenen Formeln:

I. $C_6H_5-C\equiv N<^{OH}_{C_7H_7}$ II. $C_6H_5-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=N-C_7H_7$ III. $C_6H_5-\overset{\overset{O}{/\backslash}}{C}-N-C_7H_7$

[1]) Diese Berichte XXIII, 2325 und 2776.
[2]) Diese Berichte XXII, 438.
[3]) Diese Berichte XXII, 613.
[4]) Diese Berichte XXII, 1531.

Formeln nach dem Typus I und II habe ich gelegentlich meiner Erörterung über die Constitution des β-Benzaldoxims erwähnt[1]). Inzwischen ist die Formel I von Victor Meyer[2]) und A. Hantzsch[3]) discutirt worden. Die folgenden Versuche sprechen nicht für die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe und stehen im Einklang mit der bisher angenommenen Formel III.

1. Behandlung mit Säurechloriden.

Um die Gegenwart einer Hydroxylgruppe experimentell nachzuweisen, liess ich auf den Benzyläther Benzoylchlorid einwirken. Nach einiger Zeit trat Reaction unter lebhafter Wärmeentwicklung ein. Dabei fiel auf, dass die theoretische Menge Benzoylchlorid nicht consumirt wurde. Die nähere Untersuchung des entstehenden festen Productes zeigte, dass Benzoylchlorid sich nur intermediär an der Reaction betheiligt hatte und ein Isomeres des β-Benzyläthers entstanden war.

Ein Versuch, die Umlagerung durch Salzsäuregas in heisser Benzollösung zu bewirken, hatte negativen Erfolg, dagegen gelang sie weiterhin mit Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid.

Zur Darstellung des Umlagerungsproductes fügt man zweckmässig zur Benzollösung des β-Benzyläthers die äquimoleculare Menge[4]) eines der genannten Agentien. Die Reaction wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet und vollzieht sich dann ohne weitere Wärmezufuhr. Zunächst scheidet sich ein weisses Pulver ab, welches unter Salzsäureentwicklung bald wieder in Lösung geht. Durch Erhitzen der Benzollösung mit einer Lösung von Natriumcarbonat und durch Krystallisation aus Benzol gewinnt man den Körper in farblosen Blättchen, welche bei 105° schmelzen.

Moleculargewicht in Eisessig.

Procente auf 100°	Erniedrigung	Moleculargewicht	Normalwerth
1.29	0.228	**221**	211
1.64	0.293	**216**	—

Analyse:

I. 0.2217 g Substanz ergaben bei 22° und 743 mm 13.8 ccm feuchten Stickstoff = 6.88 pCt.

---

[1]) Diese Berichte XII, 431.
[2]) Diese Berichte XXIII, 598.
[3]) Diese Berichte XXIII, 1246.
[4]) 1/4 Molekül Acetylchlorid bewirkte die Umlagerung nur unvollständig.

II. 0.2525 g Substanz ergaben 0.1388 g Wasser entsprechend 0.01542 g Wasserstoff = 6.11 pCt. und 0.7402 g Kohlensäure entsprechend 0.20187 g Kohlenstoff = 79.94 pCt.

III. 0.2300 g Substanz ergaben 0.1315 g Wasser und 0.6724 g Kohlensäure entsprechend 0.18338 g Kohlenstoff = 79.73 pCt.

	Die Theorie verlangt für $C_{14}H_{13}ON$	Gefunden I.	II.	III.
C	79.62	—	79.94	79.73 pCt.
H	6.16	—	6.11	6.35 »
N	6.63	6.88	—	— »

Die Substanz ist später als Benzylbenzamid, $C_6H_5CO—NHC_7H_7$, erkannt worden.

Zunächst schien mit dieser Constitution das Verhalten gegenüber Jodwasserstoffsäure nicht in Einklang zu stehen. Beim Erhitzen damit entwickelte sich der stechende Geruch nach Benzyljodid; derselbe trat auch beim Eindunsten des ätherischen Auszugs auf, nachdem dieser zuvor mit verdünnter Natronlauge behandelt war.

Daneben hatte sich Ammoniak gebildet, wie nach der Destillation mit Natronlauge durch Platinchlorid nachgewiesen werden konnte.

Vergleichende Versuche zeigten, dass unter der Einwirkung von Jodwasserstoff aus dem Umlagerungsproduct der grösste Theil des Stickstoffs als Ammoniak austreten kann, und zwar unter Bedingungen, bei welchen er aus dem ursprünglichen Aether als Benzylamin abgespalten wird.

a) Umlagerungsproduct.

Nach dem dreistündigen Erhitzen von 1 g Substanz mit 5 g Jodwasserstoffsäure von 1.71 spec. Gew. auf 175° C. im Druckrohr resultirte ein theilweise krystallinischer Röhreninhalt. Aus demselben extrahirte Aether hauptsächlich Benzoësäure (durch Sublimation gereinigt. Schmp. 121—122° C.). Die wässerige Lösung wurde mit Natronhydrat in vorgelegte Salzsäure destillirt. Platinchlorid lieferte hauptsächlich Platinsalmiak.

0.532 g der ersten Abscheidung gaben 0.232 g Platin = 43.61 pCt.

0.343 g der übrigen Abscheidungen gaben 0.133 g Platin = 38.77 pCt.

Platinsalmiak verlangt 43.9 pCt. Platin.

b) β-Benzaldoximbenzyläther.

Zu gleicher Zeit ebenso behandelter β-Benzaldoximbenzyläther liefert eine braune Flüssigkeit mit etwas Oelabscheidung. An Aether gab dieselbe wieder Benzoësäure aber in geringerer Menge ab.

Durch Destillation mit Natronlauge in vorgelegte Salzsäure und folgenden Zusatz von Platinchlorid fielen, in Bestätigung der früheren Angaben [1]) sofort die goldgelben Blättchen des Benzylaminplatinchlorids aus.

0.3327 g Platinsalz gaben 0.1047 g Platin = 31.50 pCt.

Benzylamin verlangt 31.21 pCt.

[1]) Diese Berichte XXII, 1534.

Bei der Temperatur, wo Jodwasserstoffsäure aus dem Umlagerungsproduct die Hauptmenge des Stickstoffs als Ammoniak abspaltete, lieferte concentrirte Chlorwasserstoffsäure fast ausschliesslich Benzylamin.

1 g Substanz wurde mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure im Rohr 3 Stunden auf 179° C. erhitzt. Eine krystallinische Abscheidung bestand aus Benzoësäure. Die mit Aether davon befreite salzsaure Flüssigkeit gab nach Abdunsten der Salzsäure mit Platinchlorid fast reines Benzylaminplatinchlorid.

0.3084 g der Gesammtfällung gaben 0.1003 g Platin = 32.52 pCt.; für Benzylaminplatinchlorid berechnet 31.21 pCt.

Siedende alkoholische Natronlauge, welche das Product erst nach längerer Zeit zersetzt, lieferte neben Benzoësäure reines Benzylamin.

0.1726 g PlatinsFlz gaben 0.0539 g Platin = 31.23 pCt. (statt 31.21 pCt.).

Den aus diesen Beobachtungen gezogenen Schluss, dass benzylirtes Benzamid vorliege, habe ich durch die Synthese dieser Substanz aus Benzylamin und Benzoylchlorid, welche meines Wissens bis jetzt noch nicht ausgeführt wurde, bestätigen können.

$$C_6H_5COCl + 2\,NH_2C_7H_7 = C_6H_5CONHC_7H_7 + H_2NC_7H_7HCl.$$

Die vorstehende Reaction vollzieht sich in ätherischer Lösung unter lebhafter Wärmeentwicklung.

Nach der folgeweisen Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser und geglühtem Natriumsulfat hinterlässt die ätherische Lösung den Körper in farblosen Blättchen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol sind dieselben analysenrein und schmelzen bei 105—106° C.

0.1942 g Substanz gaben bei 25° und 752 mm Druck 12 ccm feuchten Stickstoff entsprechend 6.83 pCt.

	Ber. für $C_{14}H_{13}ON$	Gefunden
N	6.63	6.83 pCt.

Das synthetische Benzylbenzamid stimmte mit dem durch Umlagerung erhaltenen in jeder Beziehung überein. Auch hier zeigten sich wieder die Unterschiede gegenüber Jodwasserstoff, Chlorwasserstoff und Natronlauge.

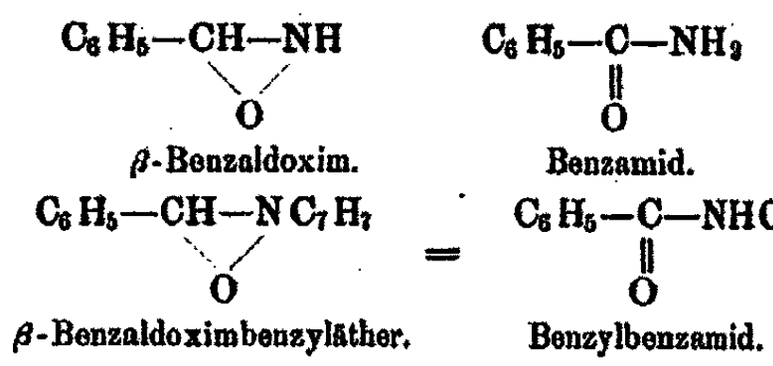
1) Nach einstündigem Kochen mit Jodwasserstoff extrahirte Aether neben unveränderter Substanz Benzyljodid und Benzoësäure. Bei der Destillation des Rückstandes mit Natronlauge ging neben wenig Benzylamin reichlich Ammoniak über, wie das Platinsalz bewies.

2) Salzsäure lieferte wieder neben Benzoësäure wesentlich Benzylamin.

I. 0.4420 g Platinsalz gaben 0.145 g Platin = 32.85 pCt.
II. 0.3733 g Platinsalz gaben 0.1225 g Platin = 32.49 pCt.
Berechnet 31.21 pCt.

3) Alkoholische Natronlauge gab Benzoësäure und Benzylamin.
0.1118 g Platinsalz gaben 0.034 g Platin = 31.12 pCt. (statt 31.21 pCt.).

Die Umlagerung von β-Benzaldoximbenzyläther in Benzylbenzamid ist in vollster Uebereinstimmung mit dem Uebergang von β-Benzaldoxim in Benzamid:



Das verschiedene Verhalten der Jodwasserstoffsäure bei so nahe verwandten Körpern wie dem β-Benzaldoximbenzyläther und dem Benzylbenzamid, sowie die verschiedene spaltende Wirkung von Jodwasserstoff, Chlorwasserstoff und Alkalilauge erinnern an den Ausspruch, welchen Victor Meyer in seiner Rede (diese Berichte XXIII, 599) gethan hat: »eine Reaction darf weder als allein entscheidend noch als belanglos angesehen werden. Nur durch sehr viele, möglichst verschiedenartig gestaltete Versuche und durch eine objectiv kritische Sichtung der Resultate können endlich sichere Schlüsse erlangt werden.«

2. Behandlung mit Phenylisocyanat.

Nachdem Säurechloride nicht zum Nachweis einer Hydroxylgruppe im β-Benzaldoximbenzyläther geführt hatten, liess ich Phenylcyanat auf ihn einwirken.

Bereits in meiner letzten Abhandlung habe ich vorläufig mitgetheilt, dass dabei die Aufnahme einer molecularen Menge dieses Reagens erfolge.[1]) Inzwischen hat Goldschmidt diese Angabe bestätigt und eine nähere Untersuchung des betreffenden Gegenstandes in Aussicht gestellt.[2])

Da aber meine Untersuchung über einen der beiden erhältlichen Körper einem Abschluss schon nahe war, habe ich dieselbe nicht fallen lassen können.

Giebt man zu β-Benzaldoximbenzyläther die moleculare Menge Phenylcyanat, so resultirt eine dickliche Flüssigkeit, welche beim Erwärmen auf 60—100° C. nach etwa einer halben Stunde den Geruch nach Phenylcyanat verliert.

Das zunächst amorphe Product wird durch Aether, worin es sich nur wenig löst, krystallinisch. In Alkohol, Benzol, Essigsäure ist die Substanz leicht löslich. Die durch Umkrystallisiren aus heissem

[1]) Diese Berichte XXIII, 1683.
[2]) Daselbst XXIII, 2748.

Alkohol gewonnenen concentrisch angeordneten Nädelchen schmelzen bei 122° C. (Goldschmidt giebt 121° an).

Dieselbe Substanz bildet sich, wenn man die genannten Agentien *in Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt.*

Abweichend vom β-Aether wird die ätherische Lösung durch Salzsäure nicht gefällt.

Moleculargewicht in Eisessig.

Procente auf 100°	Erniedrigung	Moleculargewicht	Normalwerth
0.76	0.097	306	330
1.27	0.150	330	330
1.96	0.229	334	330
2.76	0.315	342	330

Analyse:

I. 0.2494 g gaben bei 20° C. und 757 mm Druck 19.25 ccm feuchten Stickstoff = 8.78 pCt.

II. 0.133 g gaben bei 21° C. und 747 mm Druck 14.4 ccm feuchten Stickstoff = 8.80 pCt.

	Die Theorie verlangt für $C_{21}H_{18}N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
N	8.48	8.78	8.80 pCt.

Aufspaltungsversuche.

Beim Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure tritt der Geruch nach Benzyljodid auf; sein Auftreten kann ausser auf einer Abspaltung von Benzyl auch auf der Reduction freiwerdenden Benzaldehyds beruhen. An Basen lieferte Jodwasserstoff bei oft wiederholten Versuchen immer nur Ammoniak und Anilin. Gegen andere Säuren ist die Substanz recht beständig.

Erwärmen mit concentrirter Salzsäure bis zum Sieden veranlasst keine sichtliche Reaction; *Erhitzen damit auf 140° C. führt zu weitergehenden Zersetzungen.*

Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht in der Kälte eine farblose Lösung, aus welcher sich beim Ausgiessen auf Eis der unveränderte Körper vom Schmelzpunkt 122° C. wieder abscheidet.

Wenn es schon nach diesen Versuchen wahrscheinlich war, dass das Phenylcyanat nicht mit einer Hydroxylgruppe in bekannter Weise unter Bildung der Gruppe $-O-CONHC_6H_5$ reagirt hatte, so wurde dies unzweifelhaft durch das Verhalten der Substanz gegen Natriumalkoholat in Alkohol. Dasselbe entzieht dem Körper Kohlensäure ohne Austritt von Anilin; es musste also der Stickstoff des Phenylcyanats anderweit in Bindung getreten sein.

Behandlung mit Natriumalkoholat in Alkohol[1]).

Wird das Carbanilidoproduct mit einer Lösung von Natriumalkoholat in Alkohol im Ueberschuss behandelt, so entsteht sowohl in der Kälte als auch in der Wärme ein basisches Product, welches nach dem Eintragen in Wasser mit Aether extrahirt wurde. Dasselbe lässt sich reinigen, indem man es in verdünnter Schwefelsäure löst und nach Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether durch Zusatz von Alkali wieder abscheidet. Im Wasser ist der Körper sehr wenig, in Benzol, Petroläther, Aether sehr leicht löslich. Das aus der ätherischen Lösung zunächst hinterbleibende Oel wird bald krystallinisch. Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, worin die Substanz weniger löslich ist, liefert grosse, flache, rechtwinklig abgeschnittene Blättchen vom Schmelzpunkt 99—100° C. Die Analyse gab Zahlen, welche auf den Austritt eines Moleküls Kohlensäure stimmen.

Molekulargewicht in Benzol.

Procente auf 100°	Erniedrigung	Molecular-gewicht	Normalwerth
2,06	0,364	**283**	286
4,215	0,736	**286**	»

Analyse:

I. 0.2989 g geben bei 22° C. und 746 mm Druck 26.4 ccm feuchten Stickstoff = 9.82 pCt.

II. 0.179 g geben bei 21° und 743 mm Druck 15.7 ccm feuchten Stickstoff = 9.75 pCt.

III. 0.2505 g geben bei 18° C. und 752 mm Druck 21.6 ccm feuchten Stickstoff = 9.85 pCt.

IV. 0.2534 g liefern 0.7783 g Kohlensäure = 0.21226 g Kohlenstoff = 83.76 pCt. und 0.1405 g Wasser = 0.01561 g Wasserstoff = 6.16 pCt.

V. 0.2305 g liefern 0.7120 g Kohlensäure = 0.19418 g Kohlenstoff = 84.24 pCt. und 0.1348 g Wasser = 0.14978 g Wasserstoff = 6.49 pCt.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2$	Gefunden I	II	III	IV	V
C	83.91	—	—	—	83.76	84.24 pCt.
H	6.29	—	—	—	6.16	6.49 »
N	9.79	9.82	9.75	9.85	—	— »

Ein aus der ätherischen Lösung der Substanz fällbares Chlorhydrat war nicht gut krystallisirt zu erhalten.

---

[1]) Goldschmidt giebt an, dass wässerige Kalilauge anscheinend nicht verändernd auf den Körper wirkt. Diese Berichte XXIII, 2749.

Spaltungsversuche.

Die Versuche zur Spaltung des Moleküls ergaben eine auffallende Beständigkeit desselben.

Concentrirte Jodwasserstoffsäure liefert bei 180° C. wiederum kein Benzylamin; in der Hauptsache waren Benzoësäure, Ammoniak und Anilin nachweisbar.

Platinsalz I: 0.188 g Salz gaben 0,078 g Platin = 41.49 pCt. Platinsalmiak verlangt 43.90 pCt.

Platinsalz II: 0.0845 g gaben 0.0238 g Platin = 28.16 pCt. Anilinplatinchlorid verlangt 32.68 pCt.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure sowie alkoholisches Ammoniak liessen die Substanz im Gegensatz zum Carbanilidoproduct unverändert.

Die Vermuthung, dass die Beständigkeit auf einem stattgehabten Ringschluss beruht, ist dadurch nahe gelegt.

Behandlung mit alkoholischem Ammon.

Einen weiteren Einblick in die Constitution des Carbanilidoproductes gewährte sein Verhalten gegen alkoholisches Ammon.

Beim einständigen Erhitzen damit auf 100° C. entsteht eine feste Abscheidung von Ammoncarbonat und beim Verdunsten des Alkohols hinterbleibt ein dickflüssiges Oel, welches an der Luft ausgebreitet, anscheinend unter allmählicher Abgabe einer flüchtigen Substanz, fest wird. Dass dem so ist, zeigen die folgenden Moleculargewichtsbestimmungen.

1) Oel.

Moleculargewicht in Benzol.

Procente auf 100°	Erniedrigung	Moleculargewicht
0.91	0.218	**209**
2.11	0.495	**213**
2.76	0.658	**210**

2) Feste Substanz.

Procente auf 100°	Erniedrigung	Moleculargewicht	Normalwerth
1.054	0.295	**178**	181
1.785	0.493	**181**	—

Beide Substanzen ermöglichen den Nachweis, dass bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf den β-Benzyläther die Benzylgruppe nicht intact bleibt, sondern in die Benzylidengruppe übergeht. Da-

mit stimmt auch das Fehlen von Benzylamin unter den Spaltungsproducten der beschriebenen Körper.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des erst entstehenden Oels mit wässrigem essigsauren Phenylhydrazin, so scheidet sich sofort Benzylidenphenylhydrazin vom Schmelzpunkt 155° C. ab. Eine quantitative Bestimmung desselben, bei welcher von einer vorherigen Isolirung des Oels Abstand genommen wurde, ergab, dass auf je ein Molekül β-Benzaldoximbenzyläther $C_6H_5-\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH-N}CH_2-C_6H_5$ 2 Moleküle Benzylidenverbindung entstanden, wonach die Verdrängung eines Wasserstoffatoms aus dem Benzyl wahrscheinlich ist.

1) 0.524 g Substanz würden ergeben bei Abspaltung
von 1 Mol. Benzaldehyd 0.311 g Hydrazid,
» 2 » » 0.622 g »
in Wirklichkeit erhalten 0.249 g »

2) 1.079 g Substanz würden ergeben bei Abspaltung
von 1 Mol. Benzaldehyd 0.6408 g Hydrazid,
» 2 » » 1.2816 g »
in Wirklichkeit erhalten 1.2100 g »

Analyse der festen Substanz (Schmelzpunkt 48° C.).

0.2148 g gaben bei 9° C. und 752 mm Druck 15.1 ccm feuchten Stickstoff entsprechend 8.36 pCt.

Ber. für $C_{13}H_{11}N$		Gefunden
N	7.73	8.36 pCt.

Dass die Stelle des aus der Benzylgruppe verdrängten Wasserstoffs von dem Stickstoff des Phenylcyanats eingenommen wird, erweist die durch Behandlung mit alkoholischem Ammon erhaltene feste Substanz. Dieselbe stimmt im Moleculargewicht (gefunden 178—181, Theorie 181) und allen Eigenschaften mit Benzylidenanilin, $C_6H_5-N=CH-C_6H_5$, überein. Der Körper krystallisirt, wie dieses, in Täfelchen, der Schmelzpunkt liegt bei 48° C. (angegeben 48—49° C.).[1]) Verdünnte Säuren spalten ihn schon bei gewöhnlicher Temperatur in Anilin und Benzaldehyd. Zum Ueberfluss wurde derselbe durch Reduction mit Natriumamalgam in Benzylanilin vom Schmelzpunkt 33° C. verwandelt[2]). Dieses liefert in ätherischer Lösung mit Salzsäure ein bei 192° (statt bei 197°[2])) schmelzendes, leicht Säure abgebendes Chlorhydrat.

Titrirung. 0.4068 erforderten zur Sättigung 16.9 ccm $^1/_{10}$ m Barytlösung entsprechend 0.0617 g Salzsäure = 15.17 pCt. Berechnet für $C_7H_7NHC_6H_5 . HCl$ = 16.63 pCt.

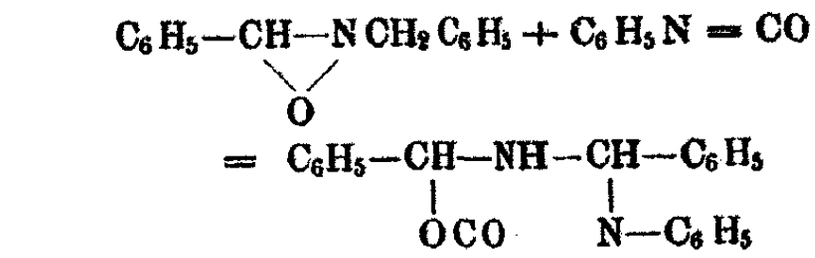
---

[1]) Tiemann, Piest, diese Berichte XV, 2029.

[2]) Bernthsen, Trompetter, diese Berichte XI, 1760.

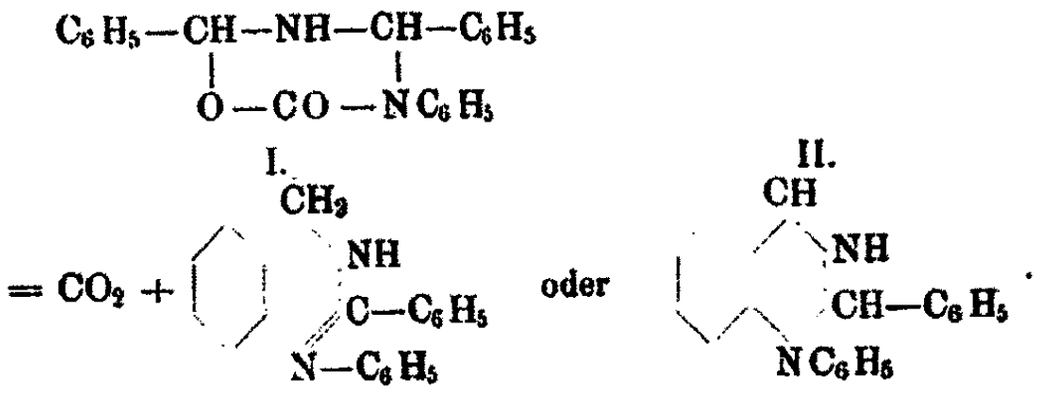
Das Verhalten des erstgenannten Oels gegen Phenylhydrazin liess erwarten, dass das Benzylidenanilin mit diesem Reagens Benzylidenphenylhydrazin liefern würde. In der That entstand diese Verbindung nach kurzer Zeit, als freies Phenylhydrazin mit dem festen Spaltungsproduct oder auch mit synthetischem Benzylidenanilin zusammengebracht wurde.

Die mitgetheilten Beobachtungen stimmen mit der Annahme, dass sich Phenylcyanat in den β-Benzaldoximbenzyläther wie folgt einlagert.



Dass hier unter Verdrängung von Wasserstoff ein sechsgliedriger Ring entsteht, könnte mit einer geringen Beständigkeit von derartigen Ringen mit fünf Gliedern in Zusammenhang stehen, welche früher für β-Benzaldoxim in Betracht gezogen wurden.

Aus dem Carbanilidoproduct entsteht durch Abspaltung von Kohlensäure symmetrisches Benzylphenylbenzenylamidin (I) oder ein Chinazolinderivat (II), indem das vom Phenylcyanat herrührende Stickstoffatom nunmehr ein benachbartes Wasserstoffatom oder ein Phenylwasserstoffatom verdrängt.



Die Zusammensetzung des durch alkoholisches Ammon entstehenden leichtzersetzlichen Oels, in welchem die Atomgruppen NC_6H_5—CHC_6H_5 und C_6H_5CH erkannt wurden, ist nicht bestimmt anzugeben. Bei seiner Bildung scheint der Alkohol betheiligt zu sein, weil bei einem Versuch eine Lösung von Ammoniak in Aether das Carbanilidoproduct unverändert liess.

Das Amidin oder Chinazolin entsteht auch durch Synthese aus Benzanilidimidchlorid und Benzylamin. Nähere Untersuchungen, welche eine Entscheidung über die mitgetheilten Formeln bezwecken, sind im Gange.

Um für die nächste Zeit Collisionen zu vermeiden, möge mitgetheilt sein, dass ich mit Hrn. Köster beschäftigt bin, die Constitution

der bei der Benzylirung des Acetoxims nach Japp und Klingemann entstehenden festen Körpers aufzuklären.

Die Analyse desselben stimmt nicht auf die Zusammensetzung des β-Benzyläthers. Mit Hrn. Köster studire ich weiter die Umlagerungen bei den Benzilmonoximen und Benzildioximen [1]).

Bis jetzt sind die Resultate in bester Uebereinstimmung mit der von Hantzsch und Werner begründeten Stereochemie des Stickstoffs.

Für seine werthvolle Unterstützung auch bei diesem Theile meiner Untersuchung sage ich Hrn. Dr. Eduard Voit meinen Dank.

Leipzig. Universitätslaboratorium von Hrn. Prof. W. Ostwald.

553. Fred. W. Rothschild: Ueber einige Harnstoffderivate der Amidozimmtsäuren.

(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium DCCCIII.)

(Eingegangen am 13. November.)

In der Reihe der Harnstoffderivate und Thioharnstoffderivate der aromatischen Säuren fehlten bisher die Abkömmlinge der Zimmtsäure.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Hofmann habe ich es unternommen, einige dieser Körper darzustellen, und sollen die Ergebnisse meiner Versuche im folgenden niedergelegt werden.

o-Uramidozimmtsäure, $NH_2 . CO . NH . C_6H_4 . CH : CH . COOH$.

Setzt man zu der concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der *o*-Amidozimmtsäure eine wässrige Lösung der berechneten Menge Kaliumcyanat, so scheidet sich sofort ein dicker Krystallbrei von hellgelb gefärbten mikroskopischen Nadeln aus.

Dieser Krystallbrei wurde abfiltrirt und durch Waschen mit kaltem Wasser von dem gebildeten Chlorkalium befreit. Die Ausbeute betrug circa 90 pCt. der berechneten Menge. Zur Reinigung wurde der Körper in kleinen Portionen aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. Er ist geschmacklos. Auf dem Platinblech erhitzt, entwickelt er einen indolartigen Geruch. Seine wässrige Lösung reagirt sauer. In Ammoniak wie auch in heisser Salzsäure ist er löslich.

[1]) In Fortsetzung der Versuche von E. Günther und mir. Annal. d Chem. 252, 44.

Elementaranalyse:

Ber. für ($C_{10}H_{10}N_2O_3$)		Gefunden		
C	58.25	57.39	—	pCt.
H	4.85	5.09	—	»
N	13.59	—	13.32	»

o-Thiouramidozimmtsäure, $NH_2.CS.NH.C_6H_4.CH:CH.COOH$.

Um diese Verbindung zu erhalten, stellte ich zuerst die *o*-Rhodanamidozimmtsäure, $CNSH.H_2N.C_6H_4.CH:CH.COOH$, dar. Dieselbe entsteht wenn man zu einer möglichst concentrirten kalten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der *o*-Amidozimmtsäure die Lösung einer äquimolecularen Menge von Rhodankalium hinzufügt. Nach kurzer Frist schiessen allmählich büschelförmige Aggregate scharf ausgeprägter, prismatischer Krystalle an, die einen geringen Stich ins Braune zeigen. Diese werden abfiltrirt und zur Entfernung des Chlorkaliums mit Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt circa 45 pCt. der berechneten Menge. Die Verbindung schmilzt unter Gasentwickelung bei 152° und erzeugt auf dem Platinblech einen indolartigen Geruch. Sie hat einen stark sauren Geschmack, löst sich mit Leichtigkeit in Alkohol und in heissem Wasser und lässt sich aus letzterem umkrystallisiren. Ihre Lösung röthet Lakmus und liefert mit Eisenchlorid die für rhodanwasserstoffsaure Salze charakteristische Rothfärbung.

Zur Analyse wurde der Körper über Schwefelsäure getrocknet und lieferte alsdann folgende Zahlen:

Ber. für ($C_{10}H_{10}N_2O_2S$)		Gefunden		
C	54.05	53.89	—	pCt.
H	4.50	4.61	—	»
S	14.41	—	14.75	»

Die Umwandlung dieses Rhodanids in die entsprechende Thiouraminsäure wurde dadurch erzielt, dass man ungefähr ein Gramm, fein pulverisirt, einer Temperatur von 110—120°, während 18 Stunden aussetzte. Nach dem Ausziehen mit siedendem Alkohol blieb ein rein weisser Körper ungelöst zurück, der mit Eisenchlorid keine Rothfärbung mehr lieferte. Die Schwefelbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz erwies, dass die erwünschte Verbindung, die *o*-Thiouramidozimmtsäure vorlag.

Ber. für ($C_{10}H_{10}N_2O_2S$		Gefunden
S	14.41	14.73 pCt.

Der Körper besitzt einen bitteren Geschmack, und seine Lösung röthet Lakmus. Im Capillarröhrchen erhitzt, sintert er allmählich zusammen und schmilzt dann bei 236—239°. In heissem Eisessig sowie auch in Ammoniak ist er leicht löslich. Durch Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung lässt er sich entschwefeln.

o-Allylthiouramidozimmtsäure,
$C_3H_5 . NH . CS . NH . C_6H_4 . CH . CH : COOH$.

Ein Gramm Orthoamidozimmtsäure wurde mit einem Ueberschuss von Allylsenföl im geschlossenen Rohr bei 100° anderthalb Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten stellte der Röhreninhalt eine weisse krystallinische Masse dar, die, um sie vom anhaftenden Senföl zu befreien, mit Alkohol ausgewaschen wurde. Die Ausbeute betrug circa ein Gramm. Zur Analyse krystallisirte ich die Verbindung aus sehr wenig heissem Eisessig unter Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung um. Der Körper stellt weisse Nadeln dar, welche bei 204—208° unter Zersetzung schmelzen. Er ist geschmacklos; in Alkalien leicht, in Alkohol etwas löslich. Seinen Schwefel giebt er an Silberoxyd ab.

Elementaranalyse:

	Ber. für ($C_{13}H_{14}N_2O_2S$)	Gefunden	
C	59.54	58.73 —	pCt.
H	5.34	5.53 —	»
S	12.21	— 11.57	»

o-Phenylthiouramidozimmtsäure,
$C_6H_5 . NH . CS . NH . C_6H_4 . CH : CH . COOH$.

Ein Gramm o-Amidozimmtsäure wurde mit einem Ueberschuss von Phenylsenföl auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt. Die gelbe Amidozimmtsäure hatte sich vollständig in eine weisse krystallinische Masse verwandelt. Zur Reinigung wurde dieselbe vom überschüssigen Phenylsenföl abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und, um noch anhaftende Spuren von Phenylsenföl völlig zu entfernen, auf einer Thonplatte ausgebreitet. Aus einem Gramm der o-Amidozimmtsäure erhält man ein Gramm der neuen Verbindung. Zur Analyse wurde dieselbe aus Eisessig umkrystallisirt und der nunmehr rein weisse Körper wiederum mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

Elementaranalyse:

	Ber. für ($C_{16}H_{14}N_2O_2S$)	Gefunden	
C	64.42	63.74 —	pCt.
H	4.69	4.79 —	»
S	10.73	— 10.76	»

Auf dem Platinblech erhitzt, entwickelt der Körper stechende Dämpfe; er schmilzt unter Gasentwicklung zwischen 235° und 237° und ist sowohl in Natronlauge und Ammoniak wie auch in Salzsäure löslich. Durch alkalische Blei- oder Silberlösung wird er entschwefelt mit Platinchlorid verbindet er sich unter Bildung eines in heissem Wasser und in Alkohol löslichen Doppelsalzes. Er besitzt keinen Geschmack.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die *o*-Amidozimmtsäure.

In der Erwartung, zu dem Dicarbonstyrylthioharnstoff, $CS(NH.C_6H_4.CH:CH.COOH)_2$, zu gelangen, erhitzte ich zwei Gramm *o*-Amidozimmtsäure mit einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff zwei Stunden bei 100° im geschlossenen Rohr. Beim Erkalten war der zum Theil harzige Röhreninhalt mit zu Büscheln vereinigten Nadeln reichlich durchsetzt; dieselben, etwa 2.5 g, wurden durch Waschen mit Petroläther von den harzigen Nebenproducten befreit, mehrere Male aus heissem Wasser umkrystallisirt und nach dem Trocknen bei 100° der Analyse unterworfen.

Elementaranalyse:

Ber. für ($C_{10}H_9NO_2S_2$)		Gefunden			
C	50.20	49.39	—	—	pCt.
H	3.76	4.13	—	—	»
N	5.85	—	6.39	—	»
S	26.77	—	—	25.83	»

Aus den gefundenen Zahlen geht hervor, dass die Reaction nicht im erwarteten Sinne verlaufen, sondern dass sich zu einem Molekül der Amidozimmtsäure ein Molekül Schwefelkohlenstoff, wahrscheinlich unter Bildung von

o-Carbonstyryldithiocarbaminsäure,
$HS.CS.NH.C_6H_4.CH:CH.COOH$,

hinzu addirt hat.

Die neue Verbindung, welche weisse mikroskopische Prismen darstellt, schmilzt bei 185—187°. Ihre wässerige Lösung reagirt sauer. Auch in Ammoniak ist sie löslich und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder ausgefällt. Durch Bleioxyd in alkalischer Lösung wird sie entschwefelt.

m-Rhodanamidozimmtsäure,
$SNCH_3N.C_6H_4.CH:CH.COOH$.

Anstatt Rhodankalium auf das salzsaure Salz der *m*-Amidozimmtsäure einwirken zu lassen, musste man, um die Rhodanamidosäure zu erhalten, freie *m*-Amidozimmtsäure und wässrige Rhodanwasserstoffsäure in Anwendung bringen; der Grund hierfür lag in der überaus grossen Löslichkeit der neuen Verbindung, welche es unmöglich machte, sie vom gleichzeitig gebildeten Chlorkalium zu trennen.

Eine berechnete Menge in Wasser suspendirten Kupferrhodanürs wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt. In der auf diese Weise bereiteten wässrigen Lösung der Rhodanwasserstoffsäure wurde eine

äquimolekulare Menge *m*-Amidozimmtsäure gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die Ausbeute war quantitativ. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus sehr wenig heissem Alkohol und Trocknen im Vacuum war der Körper analysenrein.

Elementaranalyse:

Ber. für ($C_{10}H_{10}N_2O_2S$)		Gefunden		
C	54.05	54.28	—	pCt.
H	4.50	4.95	—	»
N	12.77	—	12.60	»

Die neue Verbindung schmilzt bei 148—149°. Auf dem Platinblech erhitzt, liefert sie Dämpfe, die zum Husten reizen. Sie hat einen sehr sauren Geschmack, röthet Lakmus und giebt mit Eisenchlorid die Rhodanreaction. In Wasser und in heissem Eisessig löst sie sich. In Ammoniak ist sie ebenfalls löslich und wird aus dieser Lösung mittelst Salzsäure gefällt. Alkohol löst den Körper auch in der Kälte reichlich auf.

p-Rhodanamidozimmtsäure,
$SNCH_3N.C_6H_4.CH.CH.OOH$.

Lässt man möglichst concentrirte kalte wässrige Lösungen molecularer Mengen von Rhodankalium und von dem salzsauren Salze der *p*-Amidozimmtsäure auf einander einwirken, so scheidet sich unter Abspaltung von Chlorkalium das erwartete Rhodanid nach wenigen Augenblicken in Form eines aus mikroskopischen, hell gelbbraun gefärbten Nadeln bestehenden Krystallbreies aus. Dieser wird abfiltrirt und zur Entfernung des Chlorkaliums mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute ist fast quantitativ, und zwar ist der Körper analysenrein. Mit Eisenchlorid liefert er die für Rhodanide charakteristische Rothfärbung. In heissem Wasser ist der Körper leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten unverändert aus. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

Ber. für ($C_{10}H_{10}N_2O_2S$)		Gefunden			
C	54.05	53.80	—	—	pCt.
H	4.50	4.78	—	—	»
N	12.60	—	12.52	—	»
S	14.41	—	—	14.01	»

Ebenso wie die Orthoverbindung besitzt der Körper einen stark sauren Geschmack, und seine Lösung röthet Lakmus. Die geringe Färbung der Verbindung lässt sich durch Behandeln mit Thierkohle nicht entfernen. In Alkohol und Anilin löst sich der Körper in der

Kälte, auch in kaltem Wasser ist er ziemlich leicht löslich. Plötzlich erhitzt, zersetzt er sich unter Gasentwicklung. Im Capillar-Röhrchen jedoch ist er bei 272° noch nicht geschmolzen. Er liefert ferner ein weisses Silbersalz.

Es wurde nun versucht, dieses Rhodanid, ganz analog der entsprechenden Orthoverbindung, in das gewünschte Harnstoffderivat überzuführen. Stellt man den Versuch mit minimalen Mengen an, so verwandelt sich thatsächlich der vorher in Alkohol leicht lösliche Körper schon beim Erhitzen auf 100—110° in einen sogar in heissem Alkohol unlöslichen gelben Körper. Wendet man jedoch eine grössere Menge, ja sogar nur ein Gramm zum Versuch an, so bedarf es schon einer ungleich längeren Zeit und einer bedeutend gesteigerten Temperatur, um die Umwandlung zu vollziehen. Hierbei scheint auch eine theilweise Zersetzung vor sich zu gehen, weshalb denn ein anderer Weg eingeschlagen wurde, um die Atomwanderung zu erzielen.

Eine wässerige Lösung des Rhodanids wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand dann noch einige Stunden bei 100° erhalten. Schon hatte sich die Umwandlung vollzogen — der Körper war sogar in heissem Wasser nicht mehr löslich. Die schwach gelb gefärbte Verbindung wurde mit siedendem Wasser ausgekocht, gewaschen und bei 100° getrocknet. Eine Schwefelbestimmung bestätigte, dass die erwünschte Thiouramidosäure vorlag:

Ber. für ($C_{10}H_{10}N_2O_2S$)		Gefunden
S	14.41	14.52 pCt.

Die neue Verbindung ist vollkommen geschmacklos. Durch Silber- oder Bleioxyd in alkalischer Lösung wird sie mit Leichtigkeit entschwefelt. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie unter Gasentwickelung, im Capillar-Röhrchen jedoch ist sie bei 273° noch nicht geschmolzen.

Versuche, die *m*-Rhodanamidozimmtsäure in den entsprechenden Thioharnstoff zu verwandeln, wie auch die darauf hinzielenden Versuche, die *m*- und die *p*-Uramidozimmtsäuren zu erhalten, sind mangels Materials und Zeit noch nicht abgeschlossen.

554. Yoshisumi Tahara: Ueber krystallisirende Bestandtheile von Semen Cataputiae minoris.

[Mittheilung aus dem kaiserl. hygienischen Untersuchungsamt zu Tokio.]

(Eingegangen am 1. November.)

Die früher auch in Europa als Arzneimittel gebrauchten kathartischen Samen von Euphorbia Lathyris, Euphorbiaceae, finden in Japan, wenn auch nur bei den Aerzten, welche altjapanische Arzneikunde treiben, immer noch Anwendung. O. Zander[1]) hat sie untersucht; er zog sie mit Schwefelsäure aus und erhielt daraus 42 pCt. gelbes klares Oel von äusserst drastischer Wirkung, dann extrahirte er den Rückstand mit Alkohol; der alkoholische Auszug lieferte ihm beim Verdampfen des Alkohols weiches, scharf schmeckendes Harz.

Als ich über diese Drogue eine genauere Untersuchung anstellte, gelang es mir, daraus zwei krystallisirende Körper zu isoliren; die Resultate dieser Untersuchung will ich im Folgenden mittheilen.

6.5 kg von den Samen wurden durch Pressen möglichst vom Oel befreit, darauf mit 90procentigem Alkohol auf dem Wasserbade so lange extrahirt, bis der Alkohol sich kaum mehr färbte. Von den gesammten alkoholischen Auszügen wurde der meiste Alkohol abdestillirt, hierauf wurde der Rückstand in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade noch völlig vom Alkohol befreit. Ich erhielt dabei ein Oel, welches von der darunter befindlichen schmutzig braunen, schmierigen Masse vorsichtig abgegossen wurde. Nachdem ich mit Hülfe des Aethers das noch anhängende Oel völlig entfernt hatte, rührte ich das braune Extract mit einer kleinen Menge kalten Wassers gut um und brachte das Ganze auf das Filter, um den im kalten Wasser gelösten Theil zu beseitigen. Hierauf zog ich die auf dem Filter befindliche braune Masse von Neuem mit kochendem Alkohol aus. Beim Erkalten des alkoholischen Auszuges schieden sich nun braun gefärbte Krystalle aus, welche mit Thierkohle und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt wurden. 6.5 kg des Samens lieferten 58 g Krystalle; das macht also etwa 0.9 pCt. Später gelang es mir diese Krystalle auf eine andere Weise zu reinigen, indem ich die noch braune Masse in kochendem Alkohol auflöste und diese Lösung mit heisser alkoholischer Bleizuckerlösung versetzte, wobei der krystallinische Körper in Form einer gelben Bleiverbindung vollständig ausgeschieden wurde, die auf dem Trichter mittelst einer Saugpumpe abgesogen und dann mit Alkohol und zuletzt mit Wasser ausgewaschen wurde. Nun behandelte ich die Bleiverbindung mit Eisessig, dabei löste sich nur das

[1]) Arch. d. Pharm. [3], 12, 211.

Blei auf, während der krystallinische Körper fast in farblosem Zustande zurückblieb; zur völligen Reinigung wurde er noch aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Der auf diese oder jene Weise gereinigte Körper bildet farblose fast geschmacklose glänzende Blättchen oder Nadeln, welche bei 268° unter Zersetzung schmelzen. Er ist sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Concentrirte Schwefelsäure und Eisessig lösen ihn zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die ihn beim Versetzen mit Wasser wieder unverändert ausscheidet. Wie oben bemerkt, wird seine wässerige Lösung durch Bleiacetat gelb gefällt.

Kalilauge löst ihn zu einer gelbrothen Flüssigkeit auf. Säuren fällen ihn aus dieser Lösung wieder unverändert aus, wenn die Auflösung nicht zu lange gestanden hat. In kohlensauren Alkalien löst er sich ebenfalls auf, ohne dabei Kohlensäure zu entwickeln. Seine alkoholische Lösung färbt sich durch Eisenchlorid prächtig grün. Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden durch ihn reducirt.

Die Elementaranalysen der bei 120° getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

	I.	II.
C	60.32	60.10 pCt.
H	3.72	3.22 »
O	35.96	36.68 »

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut für die Formel: $C_9H_6O_4$.

	Ber. für $C_9H_6O_4$		Gefunden	
C_9	108	60.67	60.32	60.10 pCt.
H_6	6	3.37	3.72	3.22 »
O_4	64	35.96	—	— »
	178	100.00		

Diese Zusammensetzung $C_9H_6O_4$ haben nun Aesculetin und Daphnetin, die isomeren Spaltungsproducte zweier Glycoside, Aesculin und Daphnin, von denen die erste Substanz von Tiemann und Will[1]) und die zweite von Will und Jung[2]) auf analytischem Wege und von v. Pechmann[3]) durch die Synthese als isomere dihydroxylirte Cumarine erkannt worden sind. Der aus dem Samen von Euphorbia Lathyris dargestellte Körper stimmt mit dem Aesculetin in den Eigenschaften und im Verhalten gegen chemische Reagentien, soweit sie oben angeführt sind, überein, so dass die Annahme nahe liegt, dass beide Körper identisch seien. Um diese Frage zu entscheiden, habe

[1]) Diese Berichte XV, 2072; XVI, 2106.
[2]) Diese Berichte XVII, 1081.
[3]) Diese Berichte XVII 929.

ich weiter vergleichende Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt. Zuerst habe ich zur Constatirung der beiden Hydroxylgruppen die Acetylirung und Aethylirung der von mir dargestellten Substanz versucht, und es gelang mir mit Leichtigkeit, einen Diacetylkörper, welcher glänzende flache Nadeln vom Schmp. 133° darstellt, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Siedetemperatur, ferner einen bei 143° schmelzenden, in farblosen Nadeln krystallisirenden Monoäthylkörper und einen bei 109° schmelzenden, in farblosen silberglänzenden Blättchen krystallisirenden Diäthylkörper durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Kalisalz, wie Will bei der citirten Arbeit verfahren hat, darzustellen. Jedes der so gewonnenen Producte stimmte mit dem entsprechend zusammengesetzten Aesculetinderivate, dem Diacetyläsculetin resp. dem Mono- oder Diäthyläsculetin sowohl in der Zusammensetzung als auch in den Eigenschaften vollkommen überein. Hier will ich der Einfachheit wegen blos die von mir erhaltenen analytischen Daten vorlegen.

Acetylkörper.

Berechnet für Diacetyläsculetin,

$$C_6H_2\begin{cases} CH:CH.CO \\ O \\ (OCOCH_3)_2 \end{cases}$$

			Gefunden
C_{13}	156	59.54	59.12 pCt.
H_{10}	10	3.82	4.21 »
O_6	96	36.64	— »
	262	100.00	

Monoäthylkörper.

Berechnet für Monoäthyläsculetin,

$$C_6H_2\begin{cases} CH:CH.CO \\ O \\ OC_2H_5 \\ OH \end{cases}$$

			Gefunden
C_{11}	132	64.08	63.53 pCt.
H_{10}	10	4.86	5.17 »
O_4	64	31.06	— »
	206	100.00	

Diäthylkörper.

Berechnet für Diäthyläsculetin,

$$C_6H_2\begin{cases} CH:CH.CO \\ O \\ (OC_2H_5)_2 \end{cases}$$

			Gefunden
C_{13}	156	66.67	66.24 pCt.
H_{14}	14	5.98	6.18 »
O_4	64	27.35	— »
	234	100.00	

Dieser Diäthylkörper löst sich wie das Diäthylässculetin nicht in kalten wässerigen Alkalien, wohl aber beim Erwärmen und kann aus seiner in der Wärme bereiteten Lösung durch Zusatz von Säuren wieder unverändert abgeschieden werden. Er zeigt somit ein dem Cumarin charakteristisches Verhalten. Ich habe dann aus diesem Diäthylkörper durch Digestion seiner Lösung in absolutem Alkohol mit den berechneten Mengen von metallischen Natrium und Jodäthyl β-Triäthyläsculetinsäureäthyläther (Schmp. 75°) dargestellt. Dieser lieferte weiter bei der Verseifung β-Triäthyläsculetinsäure, bei 144° schmelzende farblose Nadeln; durch Reduction der letzteren wurde Triäthoxyphenylpropionsäure, bei 77° schmelzende Blättchen, gebildet, welche Will in der citirten Arbeit aus dem Diäthyläsculetin gewonnen hat. Auch gelang es mir leicht, aus demselben Diäthylkörper durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstofflösung das bei 169° schmelzende Monobromdiäthyläsculetin und dann durch Verseifung desselben die bei 198° schmelzende Diäthyläsculetilsäure darzustellen. Die Eigenschaften stimmen mit dem von Will (l. c.) beschriebenen vollkommen überein. Ich führe hier wieder blos die analytischen Daten an, die ich bei dem β-Triäthyläsculetinsäureäthyläther, dem Monobromdiäthyläsculetin und der Diäthyläsculetilsäure erhalten habe.

Ber. für β-Triäthyläsculetinsäureäthyläther,

$$C_6H_2 < \begin{matrix} CH:CH.COOC_2H_5 \\ (OC_2H_5)_2 \end{matrix}$$

			Gefunden
C_{17}	204	66.23	65.84 pCt.
H_{24}	24	7.79	8.20 »
O_5	80	25.98	— »
	308	100.00	

Ber. für Monobromdiäthyläsculetin,

$$C_6H_2 < \begin{matrix} CH:CBr.CO \\ O \\ (OC_2H_5)_2 \end{matrix}$$

			Gefunden
Br	25.57		25.16 pCt.

Ber. für Diäthyläsculetilsäure,

$$C_6H_2 < \begin{matrix} CH \\ O \\ (OC_2H_5)_2 \end{matrix} > COOH$$

			Gefunden
C_{13}	156	62.40	61.97 pCt.
H_{14}	14	5.60	5.83 »
O_5	80	32.00	— »
	250	100.00	

Durch die Untersuchungen ist die Jdentität meines aus dem Samen von Euphorbia Lathyris isolirten krystallisirten Körpers mit dem Ausculetin unzweifelhaft bewiesen. In der Rinde der Roskanie ist es fast ausschliesslich in der Form eines Glycosides, Aesculin, ent-

halten, während es sich in dem Samen von Euphorbia Lathyris als solches befindet. Das Glycosid selbst habe ich darin nicht gefunden.

Ausser diesem Aesculetin habe ich aus dem Oel des Samens von Euphorbia Lathyris einen zweiten krystallisirten Körper bekommen. Wenn man das klare Oel längere Zeit in einer verschlossenen Flasche stehen lässt, so setzen sich allmählich auf dem Boden der Flasche farblose Krystalle ab, die vom Oel getrennt, schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol vollkommen rein wurden. Ich erhielt, auf die Samen bezogen, etwa 0.024 pCt. von diesen Krystallen.

Diese Substanz stellt in reinem Zustande schöne farblose, geruchlose Prismen dar, welche bei 193° schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, viel leichter löslich in heissem. In Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sie sehr leicht auf und ist unlöslich in Alkalien und Säuren und reagirt neutral. Wegen Mangels an Material ist sie noch nicht weiter untersucht worden.

Es sei mir gestattet, meinem Collegen Herrn M. Yamamoto für seine werthvolle Unterstützung bei dieser Untersuchung meinen besten Dank zu sagen.

Nächste Sitzung: Montag, 24. November 1890, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S, Stallschreiberstr. 45 46.

Sitzung vom 24. November 1890.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. F. Tiemann verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 23. November 1890.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Nagel, Dr., Oxford;
Kruse, H., Streeb, E., Karsten, W., } Berlin;
Holt, A., Boecking, O., } Charlottenburg;
Reicher, Dr. M., Bern.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Wolff, Carl, Poststr. 10, C, Michels, Wilhelm, Anhalterstrasse 15, W, } Berlin (durch S. Gabriel und A. L. Drory);
Heiderich, Hans, Heidelberg (durch K. Auwers und L. Gattermann);
Lampe, Otto, Bauhe, Fritz, Geisler, Wilhelm, Wehnert, Hans, Oldenburg, Joachim, } chem. Univ.-Lab. Rostock (durch A. Michaelis und A. Töhl);
Kotikow, M. A., General-Major, Director des chem. Lab. d. Michailow'schen Artillerie-Akademie, St. Petersburg (durch F. Beilstein und L. Jawein);
Oelker, A., Schlegelstr. 4, Allendorf, O., Markthallenstrasse 1 E, } Berlin (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);
Flachs, A., Wilmersdorferstrasse 129, Charlottenburg

Struve, Gustav,
Blumer, Arth.,
Schwan, Nicolaus,
Hofe, Chr. von, } chem. Univ.-Lab. Kiel { (durch Th. Curtius und L. Rügheimer);

Goeckel, Heinrich, Liebigstr. 9, II,
Walther, Reinhold, Albertstr. 21, III, } Leipzig (durch R. Behrend und R. Kothe);

Person, L. de, préparateur aux trav. pratiques de Chimie, 19 rue de l'École de Médecine, Paris (durch O. Saint Pierre und L. Bouveault).

Der Vorsitzende: C. Scheibler. Der Schriftführer: A. Pinner.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 23. November 1890.

Anwesend die Herren: A. W. von Hofmann, S. Gabriel, J. F. Holtz, E. Jacobsen, G. Kraemer, H. Landolt, C. A. Martius, A. Pinner, C. Scheibler, Ferd. Tiemann, W. Will, O. N. Witt.

1. Der Schriftführer berichtet über die Schritte, welche das Bureau gethan hat, um für die Gesellschaft die Rechte einer juristischen Person zu erlangen.

Das Bureau wird beauftragt, diese Angelegenheit möglichst zu beschleunigen.

2. Es werden die Mitglieder ausgeloost, welche, abgesehen von dem Präsidenten, nach § 12 der derzeit zu Recht bestehenden Statuten am 1. Januar 1891 aus dem Vorstande ausscheiden. Das Ergebniss ist das folgende:

Vice-Präsidenten: . . . . . { H. Landolt. J. Wislicenus.
Schriftführer: . . . . . A. Pinner.
Stellvertretender Schriftführer: . Eug. Sell.
Schatzmeister: . . . . . J. F. Holtz.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
G. Krämer.	E. Baumann.
A. Bannow.	R. Fittig.
C. Liebermann.	G. Ciamician.
O. N. Witt.	W. A. van Dorp.

3. In der Gesellschafts-Sitzung vom 10. März 1890 ist eine aus den Herrn F. Beilstein, A. von Baeyer und E. Nölting bestehende Commission mit dem Auftrage erwählt worden, Vorschläge für Regelung der chemischen Nomenclatur zu machen. Der Schriftführer berichtet über den derzeitigen Stand dieser Angelegenheit und wird alsdann von dem Vorstande beauftragt, der genannten Commission mitzutheilen, dass dieselbe in jeder Beziehung auf Unterstützung ihrer Bestrebungen durch den Vorstand rechnen könne.

4. Es wird eine aus den Herren A. W. von Hofmann, E. Jakobsen, C. A. Martius, H. Wichelhaus und O. N. Witt bestehende Commission ernannt, welche eine der »London Chemical Society« aus Anlass der Feier ihres fünfzigjährigen Bestehens zu überreichende Adresse verfassen soll.

Der Vorsitzende: A. W. von Hofmann. Der Schriftführer: Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

555. Stanislas Onufrowicz: Ueber Sulfide des β-Naphtols.

(Eingegangen am 7. November.)

Vor einiger Zeit habe ich mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Schwefel in Gegenwart von Bleioxyd auf das β-Naphtol nicht ein Naphtoldisulfid entsteht, wie nach Mittheilungen von Lang anzunehmen wäre, sondern ein Monosulfid [1]). Diese Monoverbindung ist identisch mit Tassinari's Sulfid aus β-Naphtol und zweifach Chlorschwefel.

Aus dem β-Naphtolmonosulfid und Kupfer beim Erhitzen erhielt ich in guter Ausbeute β-Dinaphtol — und sind ferner der Essigsäure- und Benzoësäureester der Thioverbindung dargestellt worden.

Ich gedenke nun einiger anderer Derivate sowie Metamorphosen des β-Naphtolmonosulfids und im Anschluss daran zunächst der Einwirkung des einfach Chlor- und einfach Bromschwefels auf das β-Naphtol.

Das β-Naphtolmonosulfid bildet mit Metallen zum Theil nicht übel charakterisirte, krystallinische Verbindungen.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3559.

Natriumderivat, $S(C_{10}H_6ONa)_2 + 6\,H_2O$.

Die heisse concentrirte Lösung des Naphtolmonosulfids in der berechneten Menge Natronlauge scheidet farblose, central gruppirte, ganz dicke Nadeln aus, welche mit etwas Wasser, dann mit stark ätherhaltigem Alkohol gewaschen wurden.

Diese Substanz löste sich: in Wasser und Alkohol in der Kälte ausgiebig, beim Erwärmen sehr leicht, in Aether nicht, in concentrirter namentlich kalter Natronlauge nur wenig. Sie krystallisirt besonders leicht und schön aus heisser alkalischer Lösung.

Exsiccatortrockenes Präparat entliess bei 100° Krystallwasser

	Ber. für obige Formel	Gefunden	
Wasser	22.98	22.66	23.29 pCt.

Wasserfreie Verbindung:

	Berechnet	Gefunden	
Natrium	12.71	12.30	12.35 pCt.

Das β-Naphtolmonosulfid-Natrium reagirt stark alkalisch. Durch viel überschüssiges, namentlich heisses Wasser wird es offenbar verändert.

In Baryum- und Calciumsalzlösungen erzeugt die Natriumverbindung weisse, amorph aussehende Niederschläge, welche aber mehr oder weniger rasch dichter, gelblich und deutlich krystallinisch werden.

Die Verbindungen des β-Sulfids auch mit schweren Metallen sind durch Fällung leicht zu erhalten. Sie scheinen durchweg unlöslich oder sehr wenig löslich zu sein.

Diäthyläther, $S(C_{10}H_6 . OC_2H_5)_2$.

Dargestellt durch Erhitzen von β-Naphtolmonosulfid und Aetzkali in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl (1 : 2 : 2 Molecüle).

Nach kurzer Zeit bildete sich weisse, krystallinische, aufschwimmende Substanz und nach ungefähr einer Stunde schien die Ausscheidung — nunmehr eine förmliche Decke bildend — vollendet zu sein. Doch muss man ein paar Stunden länger erhitzen. Muthmasslich ist zunächst auch monomethylirte Verbindung vorhanden (Verbrennungsergebnisse reden dafür und der relativ niedriggelegene, sehr unregelmässige Schmelzpunkt), welche sich nur langsam höher methylirt.

Die weisse, nach einander mit Alkohol, Natronlauge, Wasser u. s. w. gewaschene Aethylverbindung wurde durch einmalige Krystallisation aus kochendem Benzol in sehr guter Ausbeute völlig rein erhalten.

Bildet weisse, wachsglänzende, dünne lange Nadeln vom Schmp. 189°. Löst sich: fast nicht in kaltem und heissem Alkohol oder Aether, schwer in kaltem Benzol, leicht in heissem.

Die Verbrennung stimmte auf den erwarteten Diäthyläther $C_{24}H_{22}SO_2$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.01	76.85 pCt.
Wasserstoff	5.88	5.95 »

β-Naphtolmonosulfid und Ammoniak.

Bei etwaiger Reaction obiger Körper war ein β-Naphtylaminmonosulfid zu erwarten.

Naphtolsulfid und überschüssiges concentrirtes Ammoniak wurden 4 Stunden auf 200° erhitzt. Rohrinhalt: dunkelgrüne Flüssigkeit und violetter, pulveriger Körper. Ist abfiltrirt worden. Löste sich in vielem kochendem Wasser, bis an einen geringen, dunklen, schmierigen, nicht weiter zu reinigenden Rückstand. Das Filtrat schied reichlich bräunliche, blätterig krystallinische basische Substanz aus. Sie bildete, in heissem Wasser umgelöst, farblose perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 112° und überhaupt dem Habitus des β-Naphtylamins.

Ihr Pikrat krystallisirte aus verdünntem Weingeist in gelben, langen, bei 195° schmelzenden Nadeln, das sind Eigenschaften des β-Naphtylaminpikrats.

Das Filtrat vom rohen violetten β-Naphtylamin setzte beim Wegkochen des Ammoniaks am Rückflusskühler ziemlich viel dunkelgrünes Oel ab. Beim erschöpfenden Auskochen mit Wasser erfolgte eine partielle Lösung, welche beim Erkalten grünliche Blättchen fallen liess. Erneute gleichartige Krystallisation brachte farbloses Präparat. Dieses erwies sich nach allen Eigenschaften (Schmp. 122°, Chloroform-Natronlaugereaction) als β-Naphtol. Mutterlaugen enthielten nur noch den gleichen Körper.

Das ungelöste Oel erstarrte zu schwarzer harziger Masse, deren Reinigung nicht hat gelingen wollen.

Ich habe den Naphtolsulfid-Ammoniakversuch bei 160°, sonst in gleichem, wiederholt.

Röhreninhalt: Dunkelgrüne Flüssigkeit. Diesmal war, ausser schmieriger Substanz, nur allein und reichlich β-Naphtol entstanden.

β-Naphtolmonosulfid und Cuprochlorür.

In Erwartung stand (abgesehen vom Schwefelkupfer) ein Monochlor-β-naphtol, d. h. event. ein Körper von bekannter Constitution.

β-Naphtolsulfid wurde mit dem dreifachen Gewicht Cuprochlorür 6 Stunden auf 230—240° erhitzt. Dunkle, mit weissen Krystallblättchen untermischte Masse. Druck gering. Chlorwasserstoff erkennbar. Das Reactionsproduct ist am Kühler mit verdünnter Natronlauge gekocht worden, wobei Spuren ätherischen Oels destillirten. Das bräunliche, heisse, stark verdünnte Filtrat vom Kupfer und Schwefel

kupfer erlitt durch überschüssige Salzsäure nur geringe Fällung. Dunkler schmieriger Körper ausgeschieden. Das neue beinahe farblose Filtrat krystallisirt in farblosen Blättchen, welche sich durch ihren Schmp. zu 122° und die andern Eigenschaften (Chloroformreaction) als β-Naphtol erwiesen. Aether entzog der Mutterlauge blos etwas β-Naphtol; Chlornaphtol unnachweisbar.

Versuche mit β-Naphtolsulfid und Chlorsilber bei 230° brachten kein besseres Ergebniss. Schwarze Reactionsmasse. Chlorwasserstoffgeruch. Neben unerquicklicher Substanz war auch hier reichlich β-Naphtol entstanden.

β-Naphtolmonosulfid und Silbernitrat.

Bekanntlich verwandeln sich Monothio- und Dithiodimethylanilin in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung mit Silbernitrat in correspondirende Sauerstoffverbindungen. Interesse hatte, das Verhalten des β-Naphtolmonosulfids unter gleichen Umständen kennen zu lernen.

Durch Silbernitrat entstand in einer ammoniakhaltigen alkoholischen Lösung des β-Naphtolsulfids (2 : 1 Molekül) ein dunkler, feinflockiger Niederschlag, welcher beim Erwärmen zunahm. Er enthielt Silber und auch Schwefel. Nach ca. $^1/_2$- bis $^3/_4$-stündigem Erhitzen wurde abfiltrirt. Auf Wasserzusatz zur concentrirten, dunklen Lösung präcipitirten reichlich hellrothe Flocken, die mit Natronlauge von unverändertem Naphtolsulfid befreit, dann durch Krystallisation aus heissem Weingeist, unter Zugabe von Thierkohle (welche ausgiebig schmierige Substanz zurückhielt), in rubinrothen, sternförmig gruppirten Blättchen erhalten wurden. Aehnliche, doch weniger reine Krystalle, dann schmierige Körper, lieferte die Mutterlauge.

Wiederholte Krystallisations- und Entfärbungsversuche änderten die Nüance der Krystalle kaum.

Die neue Verbindung schmilzt bei 164°. Sie löst sich wenig in Aether, desgleichen bei Lufttemperatur in Alkohol und Benzol, reichlicher beim Kochen. Natronlauge verändert den Körper auch in der Wärme nicht. In kochendem Essigsäureanhydrid löst er sich, doch tritt chemische Wirkung nicht ein.

Bei ca. 200° bräunt sich der Körper, später verkohlt er unter Ausstossen von Schwefelwasserstoff und Destillation von vielem β-Naphtol.

Dasselbe Präparat erhielt ich auch beim Erhitzen des β-Naphtolmonosulfids in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Quecksilberoxyd. Das Oxyd schwärzte sich. Metallisches Quecksilber wurde ersichtlich.

Die ursprünglich hellgelbe, dann braunrothe, schliesslich nach der Behandlung mit Thierkohle rubinrothe Lösung ist im Ganzen, wie bei den Versuchen mit Silbernitrat, verarbeitet worden. Die verschiedenen Krystallisationen lieferten auch hier, ausser noch intactem

Naphtolmonosulfid, rubinrothe blätterige Krystalle vom Schmp. 164° und überhaupt sämmtlichen Eigenschaften der vordem besprochenen Verbindung.

Beide Präparate enthalten Schwefel (wie schon die Destillation zeigte, s. o.).

Die Analysendaten betreffen I. unter Benutzung von Silbersalz, II. von Quecksilberoxyd dargestellte Verbindung.

	Ber. für $C_{20}H_{12}SO_2$	Gefunden I.		Gefunden II.		
Kohlenstoff	75.95	75.30	75.40	75.30	75.84	pCt.
Wasserstoff	3.80	3.93	3.96	4.09	3.98	»
Schwefel	10.12	10.32	10.28	—	—	»

Die neue Verbindung, $C_{20}H_{12}SO_2$, unterscheidet sich vom β-Naphtolmonosulfid, $C_{20}H_{14}SO_2$, um minus 2 Atome Wasserstoff. Nach Maassgabe ihrer Unlöslichkeit in Natronlauge wäre der Hydroxylwasserstoff wegoxydirt worden und also ein Superoxyd oder vielleicht diketonartiger Körper entstanden: $S(C_{10}H_6)O_2$. Nebenbei erfolgen auch tiefer gehende Prozesse unter Austritt von Schwefel und Bildung unerquicklicher Körper.

Noch sei erwähnt, dass ammoniakalisches Silbernitrat oder Quecksilberoxyd auf den in Alkohol gelösten Aethyläther des β-Naphtolmonosulfids selbst bei stundenlangem Kochen nicht einwirken.

Die Ausbeute an rother krystallinischer Substanz betrug bei Anwendung von Quecksilberoxyd ca. 25, von Silbersalz über 30 Gewichtsprocente des angewandten β-Naphtolsulfids.

Nascirender Wasserstoff reagirt leicht mit dem rothen Körper.

Zu seiner warmen Eisessiglösung wurde Zinkstaub gesetzt. Sie entfärbte sich beinahe vollständig. Schliesslich ist das überschüssige Zink durch Salzsäure gelöst und die Lösung in viel Wasser gegossen worden. Reichliche, weisse, flockige Fällung. Dieselbe krystallisirte aus Alkohol in kurzen Prismen bis Tafeln vom Schmelzpunkt und überhaupt dem ganzen Habitus des β-Naphtolmonosulfids.

Die über den chemischen Charakter des rothen Körpers oben geäusserte Ansicht wird durch diese Zurückbildung der Ausgangssubstanz natürlich sehr unterstützt.

β-Naphtolmonosulfid, Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Angewandt das übliche Chromatsäure-Oxydationsgemisch. Menge berechnet auf Darstellung von Phtalsäure.

Nach Muthmassung verbrannte eine Partie des Monosulfids, eine andere Partie blieb intact. (Phtalsäure unnachweisbar.) Das rück-

ständige braun gewordene Sulfid zeigte wenigstens für einen Theil und vorübergehend besondere Eigenschaften. Durch kochendes Benzol erfolgte Lösung, aus der beim Erkalten dünne, lange, braune Nadeln anschossen. Ihre Krystallisation aus heissem Weingeist brachte zuerst kurze gelbliche Prismen — β-Naphtolsulfid durchschnittlicher Beschaffenheit —, darauf folgten lange, dünne, verfilzte, weisse, doch etwas grünstichige Nadeln. Sie hatten den bekannten Schmp. 213° des β-Sulfids, lösten sich aber in allen Solventien beträchtlich leichter als dieses, krystallisirten nicht anders als vordem, gingen jedoch unter der Krystallisationsmutterlauge nach ein paar Tagen in die weniger lösliche, prismatische Modifikation des β-Naphtolsulfids über.

Eine zuvor ausgeführte Schwefelbestimmung ergab 9.90 pCt. Schwefel, berechnet für das Sulfid 10.06.

β-Naphtolmonosulfid und verdünnte Salpetersäure.

Verdünnte Salpetersäure vom Volumengewicht 1.18 (grosser Ueberschuss) und obiges Sulfid entwickeln auf dem Wasserbad nach kurzer Zeit reichlich rothbraunen Dampf. Das braun und halbschwammig gewordene, aufschwimmende Sulfid hatte sich in 2—3 Stunden zum grösseren Theil, aber auch nach 30 Stunden nicht ganz vollständig gelöst. Die Lösung enthielt Schwefelsäure. Sie hinterliess auf dem Wasserbade einen dunklen Syrup, welcher allmälig weisse krystallinische Substanz ausschied. Ist mit wenig Wasser gewaschen, dann mit viel Aether extrahirt worden. Aus der eingeengten gelben Lösung krystallisirten bräunliche, durch erneute Aether-Krystallisation farblos erhaltene Blättchen. Sie schmolzen, wie Phtalsäure, unter Wasserabgabe bei ca. 185°, sublimirten leicht zu langen scharfen Nadeln vom Schmelzpunkt 128° und überhaupt dem Verhalten des Phtalsäureanhydrids. Dass Phtalsäure entstanden war, bestätigte die Resorcinprobe (Fluoresceïnreaction).

Die Bildung von Phtalsäure würde an und für sich nahe legen, dass das Schwefelatom und die Hydroxylgruppen des β-Naphtolmonosulfids denselben Molecularhälften angehören.

Nitrirung des Diäthyläthers vom β-Naphtolmonosulfid.

Nitrirungsversuche am Monosulfid selbst, mit concentrirter Salpetersäure, brachten auch bei sehr guter Kühlung nur wenig erquickliche Körper.

Besser eignet sich der Diäthyläther des Sulfids.

Zur Emulsion aus einem Theil dieses Aethers und 10 Theilen 90procentiger Essigsäure wurden bei sorgfältiger Eiswasserkühlung sehr langsam 5 Theile rauchender Salpetersäure gesetzt. Theils löste sich der Aether auf, theils verwandelte er sich in eine schwere, gelbe,

flockige Substanz. Das Gemisch wurde nachtsüber in den Eisschrank gebracht, dann langsam in viel Eiswasser gegossen. Reichliche flockige Ausscheidung. Ich habe alle feste Substanz abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, dann mit Benzol erhitzt. Nicht gelöst etwas dunkle Schmiere. Die zuerst braune, nach längerm Kochen mit Thierkohle hellgelbe Lösung krystallisirte in bräunlichen Prismen, welche beim Umkrystallisiren aus Weingeist in lange feine, seidenglänzende, hellgelbe Nadeln übergingen. Ihr Schmelzpunkt constant 215°.

Die benzolische Mutterlauge (s. oben) dunkelte beim Einengen und schied sehr unreine Krystalle aus. Doch wurden durch mehrfach wiederholtes Umlösen aus Weingeist die gleichen Nadeln (Schmp. 215°) wie oben erhalten.

Das Präparat erwies sich als schwefelfrei. Seine Analyse stimmte auf einen Dinitronaphtol-Aether, $C_{10}H_5(NO_2)_2OC_2H_5 = C_{12}H_{10}N_2O_5$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	54.96	54.78 pCt.
Wasserstoff	3.82	4.01 »
Stickstoff	10.69	10.92 »

Das β-Dinitronaphtol-Aethyl löst sich wenig in Aether, in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in den warmen Solventien. Natronlauge wirkt auf dasselbe auch beim Erwärmen nicht ein.

Ausbeute an Dinitroverbindung circa 30 pCt. vom Gewicht des β-Naphtolsulfid-Aethyls.

Vom Aethyläther des Wichelhaus'schen β-Dinitronaphtols (Schmp. 138°) ist obige Verbindung ganz verschieden.

Oxydation des neuen Dinitro-β-naphtol-Aethyls.

Salpetersäure vom Volumengewicht 1.18 wirkt auf den Nitrokörper erst bei ziemlich hoher Temperatur ein. Nach sechsstündigem Erhitzen auf 160—170° enthielt Versuchsrohr hohen Druck. Die entstandene klare Lösung krystallisirte nach dem Umfüllen (offenbar übersättigt gewesen) in langen farblosen Spiessen. Sie sind aus Aether — Petroläther, unter Beseitigung durch letzteren gefällter Theile, in farblosen, zu Büscheln oder warzenartigen Gebilden vereinigten Nadeln erhalten worden, welche constant bei 200° schmolzen. Lösten sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether.

Schmelzpunkt und andere Eigenschaften waren diejenigen einer zuerst von V. Merz und W. Weith[1]) dargestellten und untersuchten Dinitrophtalsäure folgender Constitution: $CO_2H : CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1:2:3:6$.

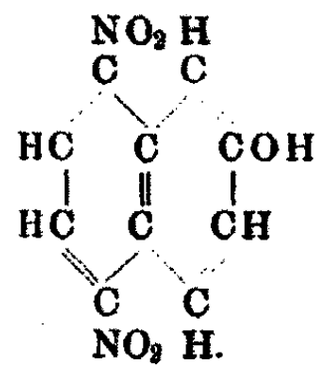
---

[1]) Diese Berichte XV, 2726.

In der That bestätigte die Stickstoffbestimmung das Vorliegen einer Dinitrophtalsäure, $C_8H_4N_2O_8$.

	Berechnet	Gefunden	
Stickstoff	10.94	11.09	10.97 pCt.

Hiemit nun erhellt sich offenbar auch die Vertheilung der Substituenten im Molekül des neuen Dinitro-β-naphtols, nämlich gemäss Structurformel:



(5,8)-Dinitro-β-naphtylamin.

Concentrirtes alkoholisches Ammoniak wirkte auf das Dinitro-β-naphtol-Aethyl bei 120, 150, 180° nicht ein, dagegen bei 220—225°. Zehnstündige Operationsdauer. Rohrinhalt: grünlicher, fein krystallinischer Körper und dunkelbraune Lösung.

Der ausgewaschene, getrocknete Körper gab an kochendes Benzol in der Hauptsache nur etwas wenig braune, amorphe Substanz ab. Darauf anhaltend mit vielem Toluol gekocht, ging er in Lösung und schoss daraus beim Erkalten an in dünnen gelben Nadeln. Sie wurden durch neue Krystallisation wieder aus heissem Toluol rein erhalten.

An der Luft färbten sich die Krystalle nach und nach dunkler gelb. Sie fingen bei etwa 235° an sich zu schwärzen und waren bei 250° total schwarz geworden, ohne zu schmelzen. In Benzol und kaltem Toluol ist der neue Körper sehr wenig, auch in kochendem Toluol nicht leicht löslich. Gewöhnliche verdünnte Säuren wirken auf ihn nicht ein. Basicität beinahe null.

Nach Analysenergebniss hatte ich ein Dinitroamidonaphtalin, $C_{10}H_5(NO_2)_2 . NH_2 = C_{10}H_7N_3O_4$, in Händen.

Muthmassliche Substituentenstellungen: $NH_2:NO_2:NO_2 = 2:5:8$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	51.50	51.29 pCt.
Wasserstoff	3.00	3.09 »
Stickstoff	18.03	18.34 »

Diäthyläther des Dinitro-β-monosulfids.

Nitrirt man den Aether des β-Naphtolsulfids bei sehr niedriger Temperatur in einer Eis-Kochsalzmischung, so tritt kein Schwefel aus. Ingredientien und ihr Verhältniss wie bei früher besprochener Nitri-

rung. Salpetersäurezusatz erfolgte sehr langsam. Sorgfältige Kühlung. Erhalten gelbliche, flockige Substanz und röthlichgelbe Flüssigkeit. Reactionsgemisch ist einige Stunden über Eis gestellt, dann im dünnen Strahl unter fortwährendem Umrühren (worauf es ankommt, da sonst Verschmierung eintreten kann) in Eiswasser gegossen worden. Hiebei gebildet reichlicher, gelber, flockiger Niederschlag. Filtrat davon schwefelsäurefrei.

Die feste, durch Waschen mit kaltem Wasser (heisses wirkt ungünstig) von aller Säure befreite, dann getrocknete Substanz krystallisirte aus heissem Benzol in dunkelgelben Nadeln (A), welche abfiltrirt (Mutterlauge B), durch Waschen mit Aether etwas heller erhalten und schliesslich aus heissem Alkohol krystallisirt wurden.

Ich erhielt so goldgelbe, schwach orangestichige, dünne Nadeln, vom festen Schmelzpunkt 235°. Lösten sich fast nicht in Aether, in kaltem Alkohol, nicht leicht in heissem Alkohol, desgleichen in kaltem Benzol, in heissem reichlicher.

Die Stickstoffermittelung machte Umstände und brachte noch nicht verwerthbare Ergebnisse, dagegen stimmen der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Schwefelbefund auf eine Dinitroverbindung:

$$S[C_{10}H_5(NO_2).OC_2H_5]_2 = C_{24}H_{20}N_2SO_6.$$

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	62.07	62.76	62.13 pCt.
Wasserstoff	4.31	4.59	4.48 »
Schwefel	6.90	7.23	— »

Die eingeengte Mutterlauge (B) der dunkelgelben Krystalle (A) schied braune, nadelig-krystallinische Substanz aus, welche in vielem Aether gelöst, dann mit Petroläther bis zu beginnender Trübung versetzt wurde. Sie krystallisirte nach und nach heraus in hellgelben, dünnen Nadeln, die direct und umkrystallisirt bei 202° schmelzen.

Durch Weingeist und Benzol wird der neue Körper bei Lufttemperatur reichlich, beim Erhitzen (im Unterschied zur Verbindung vom Schmelzpunkt 235°) sehr leicht gelöst.

Der Schwefelgehalt stimmte wiederum auf ein Dinitroderivat,

$$C_{24}H_{20}N_2S_2O_6.$$

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	6.90	7.16 pCt.

β-Naphtoldisulfid, $S_2(C_{10}H_6.OH)_2$.

β-Naphtol und Schwefel wirken ohne Weiteres nicht so auf einander ein, wie in Gegenwart von Bleioxyd.

Vorversuche bewiesen den Vortheil relativ kurzer Operationsdauer.

250 g β-Naphtol wurden mit 55 g Schwefel bei zeitweisem Umschütteln auf 175—180° erhitzt. Homogene braune Schmelze. Lang-

same Schwefelwasserstoffentwicklung. Sie hatte nach 24 Stunden noch kaum abgenommen. Ich liess jetzt erkalten. Schmelze erstarrte zu compacter, brauner, etwas harziger Masse. Ihr Pulver grünlichgelb. Dasselbe ist, nach Auskochen des unveränderten Naphtols mit 10 procentigem Alkohol, in siedendem Benzol gelöst und durch Kupferpulver vom noch vorhandenen freien Schwefel befreit worden.

Das braune, heisse Filtrat, schied dunkle, warzige Gebilde aus, welche beim Krystallisiren und Umkrystallisiren aus Benzol in schwefelgelbe, dünne, geruchlose, einzeln auftretende Nadeln vom festen Schmelzpunkte 169° übergingen.

Nach Analysenergebniss hatte ich ein β-Naphtoldisulfid, $C_{20}H_{14}S_2O_2$, in Händen.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	68.57	68.29 pCt.
Wasserstoff	4.00	4.07 »
Schwefel	18.29	18.31 »

Das Naphtoldisulfid löst sich: nicht in Wasser, schwer in Aether, desgleichen in kaltem Weingeist und Benzol, beim Erwärmen leichter, namentlich in Benzol. Lauge wirkt leicht lösend, concentrirte unter rother Farbe, welche auf Wasserzusatz ins hellgelbe umschlägt. Beim stärkeren Erhitzen bräunt sich das Disulfid, gegen 300° hebt es an Schwefelwasserstoff auszustossen; oberhalb 360° geht reichlich β-Naphtol über und tritt Verkohlung ein.

Ich erhielt ungefähr 10 pCt. Disulfid vom Gewicht des β-Naphtols. Viel Naphtol blieb unverändert, auch war reichlich unerspriessliche Substanz entstanden.

Kein besseres Resultat ergaben Versuche mit kleinen Mengen, so 50 g β-Naphtol und 10 g Schwefel, sonst unter gleichen Umständen.

Noch weniger befriedigte die Disulfidausbeute, als das Naphtol-Schwefelgemisch höher, 10 Stunden auf 200° erhitzt wurde. Naphtol und Schwefel auch hier reichlich vorhanden.

Bei gut 100stündigem Erhitzen üblicher Mischung auf 175—180° verschwand alle Ditioverbindung, obschon noch etwas β-Naphtol und freier Schwefel nachzuweisen waren. Unerquickliche Körper reichlich zugegen.

Nicht unwahrscheinlich schien, dass sich β-Naphtoldisulfid durch

Einwirkung von einfach Chlorschwefel auf β-Naphtol

würde darstellen lassen.

Ich setzte zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 20 g β-Naphtol in käuflichem Benzol nach und nach 9 g einfach Chlorschwefel (nahezu halbmoleculare Menge). Jeder einfallende Tropfen verbreitete sich unter Dunkelbraunfärbung, welche beim Schütteln fast gänzlich verschwand. Reichliche Chlorwasserstoffentwicklung. Nach

einiger Zeit schied sich mehr und mehr pulverig-krystallinische, schwach grünlichweisse Substanz aus. Schliesslich ist die Reactionsmasse rückfliessend erhitzt worden, bis zur Verjagung allen Chlorwasserstoffs. Chlorschwefelgeruch nicht mehr zu erkennen. Nach dem Erkalten wurde der grünlichweisse Körper (A) abfiltrirt, oberflächlich gewaschen, das Filtrat eingeengt. Neue Ausscheidung zuerst gleicher Substanz, dann kurzer gelber, zu Warzen vereinigter Nadeln (B). Weitere Concentration brachte wieder gelbe Krystalle. Die hierauf folgenden Mutterlaugen setzten einen braunen, krystallinischen Körper ab, welcher sich aus 10procentigem heissem Weingeist umkrystallisiren liess und als β-Naphtol erkannt wurde. Beim Eintrocknen endlich der letzten Mutterlauge schied sich neben organischer Substanz auch freier Schwefel aus. Derselbe konnte mittelst Schwefelkohlenstoff leicht allein extrahirt und dann als solcher erkannt werden. Seine auffällige Löslichkeit in Benzol ist zweifelsohne auf den Einfluss dritter Körper zurückzuführen.

Die grünlichweisse Substanz (A) wurde durch Krystallisation aus heissem Weingeist in langen, dünnen, weissen Nadeln erhalten, welche sich nach ein paar Tagen in kurze Prismen verwandelten. Deren Schmelzpunkt 213°.

Dass β-Naphtolmonosulfid vorlag, bestätigte die Schwefelbestimmung.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}SO_2$	Gefunden
Schwefel	10.06	9.94 pCt.

Der gelbe krystallinische Körper (B) besass nach der Krystallisation aus warmem Alkohol den Schmelzpunkt 169° und auch alle andern Eigenschaften des β-Naphtoldisulfids.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}S_2O_2$	Gefunden
Schwefel	18.29	18.42 pCt.

Ausbeute an Monosulfid circa 55, an Disulfid etwa 10 pCt. vom Gewicht des angewandten Naphtols. Dazu kommen unverändertes Naphtol und schmierige Körper.

In der Hoffnung, dass mehr Naphtoldisulfid entstehen würde, habe ich den eben besprochenen Versuch unter reichlichem Zusatz von Schwefel wiederholt. Ausführungsdetail in Gleichem, nur dass der überschüssige Schwefel unmittelbar nach der Reaction durch Kupferpulver entfernt wurde. Naphtoldisulfid jedoch war nicht reichlicher wie früher, auch das Monosulfid in ungefähr gleicher Menge entstanden.

Noch hatte Werth, den Einfluss niedriger Temperatur auf die Wechselwirkung des Naphtols und einfach Chlorschwefels zu ermitteln.

Ich setzte Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff zu einer mit Eis-Kochsalz gekühlten β-Naphtol-Schwefelkohlenstofflösung. Diese färbte

sich gelb, dann gelbbraun, doch war Reaction resp. Chlorwasserstoffbildung auch nach Stunden nur gering. Reactionskolben wurde aus Kältemischung genommen. Beinahe sofort lebhaftere Gasentwicklung; auch schied sich jetzt erst grünlichweisse feste Substanz aus, worauf Chlorwasserstoff bald so stürmisch austrat, dass gekühlt werden musste. Nach mehrfachem Wechsel des Kühlens und Nichtkühlens hatte Reaction endlich genügend abgenommen. Ich erhitzte nun unter Rückfluss, entfernte dann freien Schwefel durch Kupfer — und verfuhr im Weiteren ganz ähnlich wie früher.

β-Naphtoldisulfid hatte sich wiederum untergeordnet, das Monosulfid ganz überwiegend gebildet [1]).

β-Naphtol und einfach Bromschwefel.

Diese Körper (2 : 1 Molekül) reagiren in kalter benzolischer Lösung nur langsam. Geringe Erwärmung und Bromwasserstoffbildung. Auf dem Wasserbade steigerte sich die Gasentwicklung sehr. Nach circa 1 Stunde hatte sie aufgehört und die vordem rothbraune Lösung war hellroth geworden. Freier Schwefel durch Kupfer entfernt. Das heisse Filtrat schied grünlichweisses Naphtolmonosulfid (Schmelzpunkt des umkrystallisirten Körpers 213°), die eingeengte Mutterlauge davon sehr reichlich gelbes Disulfid aus, nach weiterer Concentration mitsammt intactem β-Naphtol und schmieriger Substanz. Durch kochenden 10 procentigen Weingeist wurde meiste Einmischung extrahirt. Schmelzpunkt der umkrystallisirten Dithioverbindung normal, 169°.

Ich erhielt auf 10 g β-Naphtol 5 g reines β-Naphtoldisulfid und 2 g Monosulfid.

Bei Arbeiten mit grösseren Mengen (Ingredientienverhältniss gleich) entstand mehr Monosulfid, so dass es aus der benzolischen Lösung noch auf dem Wasserbade sehr reichlich krystallisirte.

Beispielsweise auf 50 g β-Naphtol erhalten: 30 g Naphtolmonosulfid und 8 g Disulfid.

Immerhin wird das Disulfid unter Anwendung von einfach Bromschwefel am besten dargestellt.

Ich gedenke nun einiger Derivate des β-Naphtoldisulfids.

---

[1]) Nach Mittheilung eines befreundeten Industriellen muss das β-Naphtoldisulfid unter Umständen doch in reichlicherer Menge entstehen. Es wurde nun allerdings nicht in so kleinem Maassstabe wie bei den obigen Versuchen gearbeitet.

Die Ausbeute an Disulfid aus β-Naphtol und einfach Chlorschwefel (Benzollösung) betrug gegen 25, diejenige an Monosulfid über 50 pCt. vom Gewicht des β-Naphtols. V. M.

Diäthyläther, $S_2(C_{10}H_6 . OC_2H_5)_2$.

Dargestellt wie entsprechender Aether des β-Naphtolmonosulfids (s.d.).

Beim Erkalten der alkoholischen Reactionsflüssigkeit schieden sich ziemlich spärlich graulichweisse Nadeln aus. Mehr solche Krystalle lieferte die eingeengte Mutterlauge, doch untermischt mit dunklerer krystallinischer Substanz. Letztere liess sich mit Natronlauge ausziehen. (Noch stärker concentrirt, lieferte die Mutterlauge dicksyrupöse klebrige Substanz.) Die Nadeln wurden aus heissem Alkohol krystallisirt und umkrystallisirt, stachen aber noch immer ins Graue. Schmelzpunkt constant 158.5°.

Schwefelbestimmung:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Schwefel	15.76	15.11 pCt.

Ausbeute an Diäthyläther des β-Naphtoldisulfids wenig befriedigend. Und sie liess, auch als Ingredientienmischung auf 120° erhitzt, sonst gleiches Verfahren eingehalten wurde, zu wünschen übrig.

Diacetat, $S_2(C_{10}H_6 . OC_2H_3O)_2$.

β-Naphtoldisulfid wurde mit Essigsäureanhydrid (4- bis 5 faches Gewicht) erwärmt, schliesslich kurze Zeit bis zum Sieden. Klare, bräunlich gefärbte Lösung entstanden. Schied nach längerem Stehen einen grünlichen, schleimigen, zusammenhängenden Körper aus, welcher mit heissem Wasser, bis zum Aufhören aller sauren Reaction, extrahirt wurde. Bei mehrtägigem Aufbewahren unter Wasser im Eisschrank erstarrte der Körper zu compacter Masse. — Krystallisationsversuche aus verschiedenen Solventien erfolglos, beziehungsweise sie ergaben klebrige, weiche, nur nach und nach hart werdende Substanz.

Der möglichst gereinigte Körper bildet eine gelbliche harte, undeutlich krystallinische Masse, sintert bei etwa 130° und schmilzt bei 140°. Löst sich: ziemlich leicht in kaltem und leicht in heissem Aether, Alkohol, Benzol oder Eisessig.

Die Analyse stimmte auf ein Diacetat, $C_{24}H_{18}S_2O_4$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	66.36	66.29 pCt.
Wasserstoff	4.15	4.26 »

Dibenzoat, $S_2(C_{10}H_6 . OC_7H_5O)_2$.

β-Naphtolsulfid und Benzoylchlorid (4- bis 5-faches Gewicht) reagiren erst auf dem Wasserbade, nun unter stromweiser Chlorwasserstoffentwicklung. Nach etwa ½ Stunde Reaction vollendet. Bräunliche Lösung schied beim Erkalten grünliche krystallinische Substanz aus, welche vom überschüssigen Benzoylchlorid wie üblich befreit, dann aus Benzol krystallisirt wurde.

Ich erhielt so grünliche Krystallkörner oder kleine verflachte Prismen bis Täfelchen vom Schmelzpunkt 187°. Lösen sich: sehr schwer in Aether und Alkohol, schwer in kaltem Benzol, reichlich in heissem.

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt entsprach der Formel des erwarteten Dibenzoats: $C_{34}H_{22}S_2O_4$.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	73.12	73.57	73.04 pCt.
Wasserstoff	3.94	4.24	4.11 »

Entschweflung des β-Naphtoldisulfids.

Disulfid und sein dreifaches Gewicht frisch reducirtes Kupferpulver wurden unter Verschluss 4—5 Stunden auf 230—240° erhitzt. Schwarze pulverige Masse. Ist mit verdünnter Natronlauge ausgekocht worden. Das bräunliche Filtrat schied mit überschüssiger Salzsäure hellgraue Flocken aus. Durch Krystallisation dieser aus Benzol, dann Alkohol erhielt ich verflachte farblose Nadeln, welche in allen Eigenschaften auf das auch aus dem β-Naphtolmonosulfid dargestellte β-Dinaphtol[1]) stimmten, so bei 212° schmolzen.

Das Mono- und Disulfid des β-Naphtols sind also einander direct correspondirende Derivate des Naphtols.

Versuche zur Darstellung von Naphtolmonosulfid aus dem Disulfid, indem dieses in seiner Toluol-, dann Xylol- und endlich Cumollösung mit überschüssigem Kupfer anhaltend gekocht wurde, erwiesen, dass es unter solchen Umständen nicht verändert wird.

Zuletzt erwähne ich Beobachtungen über die Einwirkung von einfach Chlorschwefel auf α-Naphtol und jodhaltiges Benzol.

α-Naphtoltrisulfid, $S_3(C_{10}H_6 . OH)_2$,

Chlorschwefel wirkt auf das α-Naphtol (circa doppeltmoleculare Menge) in concentrirter eisgekühlter benzolischer Lösung lebhaft ein, unter Gelb-, dann Braunfärbung, merklicher Erwärmung und reichlicher Chlorwasserstoffentwicklung. Schliesslich ist auf dem Wasserbade, bis zum Aufhören dieser, rückfliessend erhitzt, dann abdestillirt worden. Rückstand eine zähe, dickflüssige, braune Masse. Ich habe ihn durch Auskochen mit 10 procentigem Weingeist von unverändertem Naphtol befreit, dann wiederholt mit etwas heissem Eisessig extrahirt. Der erste Auszug liess auf Wasserzusatz zuerst braunes,

---

[1]) Derartig bereitetes β-Dinaphtol ist nachträglich mit Zinkstaub destillirt worden, wobei sich sehr reichlich α-Dinaphtyl bildete. Es schmolz nach wiederholter Krystallisation aus Benzol-Alkohol schliesslich constant und wie normal bei 154°.

fadenziehendes Harz, dann gelbe Flocken fallen. Spätere Auszüge lieferten nur solche Flocken. Diese wie auch der dunkle, harte, spröde Rückstand lösten sich reichlich in kochendem Benzol. Beide Lösungen [1]) schieden beim Erkalten flockige, mässig gelbe Substanz aus, welche übereinstimmend bei 190° braun und 220° schwarz wurde, ohne zu schmelzen. Offenbar handelt es sich um ein und denselben Körper. Derselbe widerstand allen Krystallisationsversuchen und wurde aus verschiedenen Lösungsmitteln nur feinflockig oder als Pulver erhalten.

Nach möglichster Reinigung war die neue Thioverbindung lichtgelb. Sie wird in der Kälte von Alkohol, Eisessig, Benzol wenig, auch beim Kochen nicht leicht aufgenommen. Löst sich leicht in verdünnter, schwer in concentrirter Natronlauge.

Die Analyse stimmte auf ein Naphtoltrisulfid, $C_{20}H_{14}S_3O_2$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	62.83	62.65 pCt.
Wasserstoff	3.66	3.68. »
Schwefel	25.13	24.99 »

Dibenzoat, $S_3(C_{10}H_6 . OC_7H_5O)_2$.

Benzoylchlorid und α-Naphtoltrisulfid reagiren erst beim Erwärmen, dann stromweise Chlorwasserstoffentbindung. Lösung gesteht beim Erkalten zu braunem, unkrystallinischem Kuchen. Benzoylchloridüberschuss weggenommen. Benzolische Solution des Rückstands setzte auf Alkoholzusatz braune, klebrige Substanz ab, später folgte weisser, flockiger, nach Trocknen grauer, pulveriger Niederschlag. Krystallisationsversuche erfolglos.

Benzoat erhalten als grauliches Pulver. Schmp. 194°. Löst sich: schwer in Aether und Alkohol, ziemlich leicht in kaltem, leicht in heissem Benzol und desgleichen in Chloroform.

Schwefelbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	16.27	16.11 pCt.

Jodhaltiges Benzol und einfach Chlorschwefel.

Durch Chlorschwefel in Gegenwart dritter Körper, als Zinkstaub, Chloraluminium u. s. w., verwandelt sich das Benzol, wie bekannt, in

[1]) Die letzten Mutterlaugen der einen wie andern Lösung setzten eine hellgraue Substanz ab, welche diese Farbe hartnäckig festhielt, sich im Unterschied zu nachstehend beschriebenem Körper schon bei 180° schwärzte, zudem in Aether leicht löslich war, sonst sehr an ihn erinnerte. Schwefelgehalt spricht für ein Naphtoltrisulfid. Gefunden 24.43 pCt. Schwefel, ber. s. oben.

Die beiderseitigen Benzoësäureester nicht zu unterscheiden und hatten sogar denselben Schmelzpunkt 161°.

geschwefelte Abkömmlinge. Dagegen geht es durch den einfach Chlorschwefel allein, zwar erst bei relativ hoher Temperatur, in Chlorbenzol[1]) über und daneben entsteht freier Schwefel.

Nicht ohne Interesse war zu ermitteln, wie Benzol und Chlorschwefel bei anwesendem Jod auf einander wirken würden.

Angewandt 20 g Benzol, 10 g einfach Chlorschwefel und 1 g Jod. In der Kälte keine, auf dem Wasserbade schwache Chlorwasserstoffentwicklung. Dann wurde im Einschmelzrohr 5 Stunden auf 100—110° erhitzt. Hoher Druck entstanden. Desgleichen bei wiederholtem, je mehrstündigem Erhitzen, schliesslich auf 115—125°. Nach im Ganzen etwa 100stündigem Erhitzen Reaction erschöpft, Druck fast null. Rohrinhalt: schwarzbraune, klebrige, zähe, elastische Masse und etwas dunkelrothe Flüssigkeit. Chlorschwefelgeruch noch erkennbar.

Ich kochte die Masse nach einander mit Benzol, Xylol, Schwefelkohlenstoff und Aether aus. Sie wurde hierbei gelb und bildete einen harten, amorphen Körper. Derselbe löste sich sehr schwer in kochendem Xylol, in anderen üblichen Solventien so gut wie nicht.

Die Elementaranalyse ergab einen ganz auffallend hohen Schwefelgehalt und stimmt auf ein Diphenylhexasulfid, $(C_6H_5)_2S_6$.

	Berechnet	Gefunden		
Kohlenstoff	41.62	41.91	—	pCt.
Wasserstoff	2.88	2.59	—	»
Schwefel	55.50	55.18	55.23	»

Zusammenfassung.

Mittheilung betrifft hauptsächlich: Darstellungs- und Reactionsverhältnisse, sowie Abkömmlinge des β-Naphtolmonosulfids, $S(C_{10}H_6.OH)_2$, und β-Naphtoldisulfids, $S_2(C_{10}H_6.OH)_2$.

Nach früheren Erörterungen (l. c.) entsteht bei der Einwirkung a) von Schwefel in Gegenwart von Bleioxyd, b) von zweifach Chlorschwefel auf β-Naphtol jedenfalls der gleiche Körper, β-Naphtolmonosulfid.

Dieses lieferte mit Kupfer β-Dinaphtol und sind auch das Diacetat und Dibenzoat des Naphtolsulfids beschrieben worden.

Ich habe ferner aus dem Sulfid mit Jodäthyl und Aetzkali bereitet den

Diäthyläther, $S(C_{10}H_6.OC_2H_5)_2$. Weisse, lange Nadeln. Schmp. 189°. Mässig löslicher Körper.

Metallderivate des Sulfids zum Theil krystallinische Substanzen. Kalium- und Natriumverbindung leicht löslich, die Verbindungen der meisten anderen Metalle schwer löslich oder unlöslich.

Exsiccatortrockene Natriumverbindung: $S(C_{10}H_6ONa)_2 + 6H_2O$.

[1]) E. B. Schmidt, diese Berichte XI, 1168.

Beim Erhitzen des Sulfids a) mit Cuprochlorür oder Silberchlorür wurden statt des erwarteten β-Chlornaphtols erhalten: β-Naphtol; b) mit Ammoniak statt β-Naphtylaminsulfid β-Naphtylamin und Naphtol; dazu kam beiderorts unerquickliche Substanz.

β-Naphtolmonosulfid geht in heisser Weingeistlösung durch Quecksilberoxyd oder ammoniakalisches Silbernitrat theilweise über in eine rubinrothe, blätterig krystallisirende, bei 164° schmelzende, indifferente Substanz: $C_{20}H_{12}SO_2$. — Reductionsmittel regenerirten β-Naphtolmonosulfid. Hierdurch wird die Gegenwart eines Superoxyds oder eventuell chinonartigen Körpers sehr wahrscheinlich: $C_{20}H_{12}SO_2 = S(C_{10}H_6)_2O_2$. (Zu weiterer Untersuchung fehlte mir die Zeit.)

Durch Oxydation des β-Naphtolmonosulfids mit verdünnter warmer Salpetersäure wurde Phtalsäure erhalten.

Rauchende Salpetersäure verwandelt den Diäthyläther des β-Naphtolmonosulfids bei Eis-Kochsalzkühlung in zwei isomere Dinitroverbindungen: $S[C_{10}H_5(NO_2)OC_2H_5]_2$. Krystallisiren beide in Nadeln, doch verschiedener Nüance. Löslichkeit nicht gleich. Schmp. 235 und 202°.

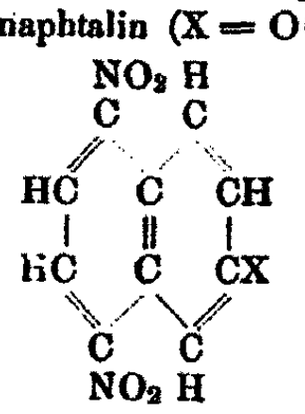
Nitrirung bei blosser Eiskühlung erzeugt (neben Schwefelsäure) einen Dinitronaphtol-Aethyläther, $C_{10}H_5(NO_2)_2 . OC_2H_5$. Bildet hellgelbe, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 215°.

Durch alkoholisches Ammoniak entstand aus obigem Aether erst oberhalb 200° ein in dünnen, gelben Nadeln krystallisirendes, ohne Schmelzung sich zersetzendes Dinitroamidonaphtalin, $C_{10}H_5(NO_2)_2 . NH_2$.

Bei Salpetersäureoxydation des Aethers erhalten die bei 200° schmelzende Dinitrophtalsäure bekannter Constitution:

$$(CO_2H : CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 6).$$

Daraus ersichtlich Substituentenstellung auch im Dinitronaphtol-Aethyl- und Dinitroamidonaphtalin ($X = OC_2H_5$ oder NH_2):



Bei mehrstündigem Erhitzen des β-Naphtols mit Schwefel allein auf 175—180° erhalten ein β-Naphtoldisulfid, $S_2(C_{10}H_6 . OH)_2$.

Schwefelgelbe, dünne, bei 169° schmelzende Nadeln. Im Ganzen mässig löslich. Ausbeute relativ gering.

Auch bei der Einwirkung von einfach Chlorschwefel unter variirten Umständen auf β-Naphtol in Benzol- oder Schwefelkohlenstofflösung entstand obiges Disulfid spärlich, während β-Naphtolmonosulfid gerade so am besten dargestellt wird.

Mehr Naphtoldisulfid lieferte Einwirkung von einfach Bromschwefel auf β-Naphtol. Eventuell ist Disulfid das ganz überwiegende Product.

Von Disulfidabkömmlingen untersucht:

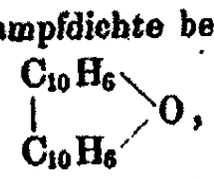
Diäthyläther, $S_2(C_{10}H_6 . OC_2H_5)_2$. Bereitet wie entsprechendes Monosulfidderivat. Dünne, grauliche Nädelchen. Schmp. 158.5°. Nur mässig löslich.

Diacetat, $S_2(C_{10}H_6 . OC_2H_3O)_2$, und

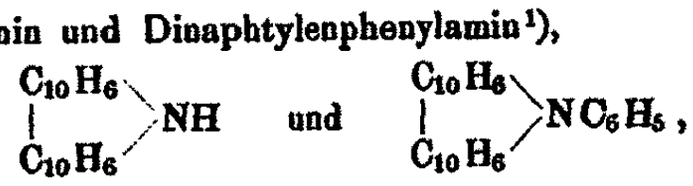
Dibenzoat, $S_2(C_{10}H_6 . OC_7H_5O)_2$. Nach üblichen Methoden erhalten. Erster Ester krystallisirt schwierig, zweiter unschwer in grünlichen Körnern bei kleinen Prismen oder event. Täfelchen. Schmp. jenes 140°, dieses 187°.

Durch Kupfer, oberhalb 200°, geht β-Naphtoldisulfid, gleich dem Monosulfid, in β-Dinaphtol über. (Nur theilweise Entschwefelung des Disulfids nicht gelungen.)

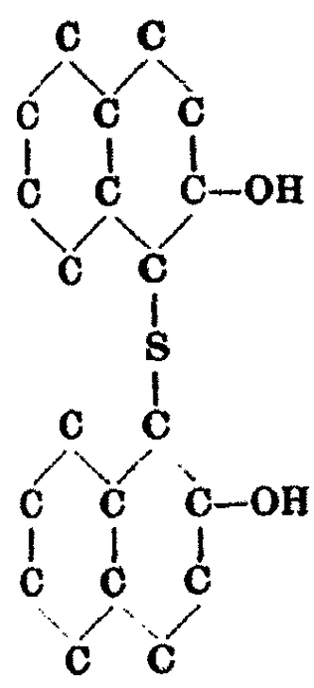
Da das β-Dinaphtol beim Erhitzen a) mit Zinkstaub in α-Dinaphtyl, b) mit Chlorzink, Chlorzink-Ammoniak und Chlorzink-Anilin in sogen. Dinaphtylenoxyd (Dampfdichte bestimmt),

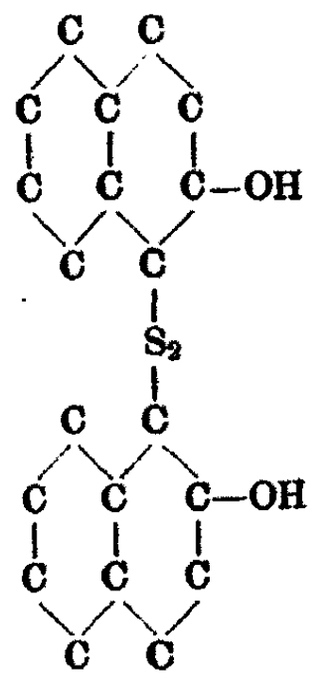


Dinaphtylenamin und Dinaphtylenphenylamin[1]),



also sehr wahrscheinlich in α-Derivate des α-Dinaphtyls übergeht, so sind für das β-Naphtolmono- und β-Naphtoldisulfid folgende Structurformeln anzunehmen:





[1]) Walder, diese Berichte XV, 2166.

α-Naphtol in benzolischer Lösung und einfach Chlorschwefel erzeugen ein Trisulfid, $S_3(C_{10}H_6 . OH)_2$. Hellgelbes, amorphes, ziemlich wenig lösliches Pulver. Zersetzt sich ohne zu schmelzen. Liefert mit Chlorbenzoyl:

Dibenzoat, $S_3(C_{10}H_6OC_7H_5O)_2$. Hellgraues, nicht krystallinisches Pulver. Schmp. 161°.

Benzol verwandelt sich bei 100—125° mit einfach Chlorschwefel, wenn etwas Jod zugegen ist, in ein Hexasulfid, $S_6(C_6H_5)_2$. Gelber, amorpher, in üblichen Solventien beinahe unlöslicher Körper.

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

---

556. Edgar F. Smith und Harry F. Keller: Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf einige Metallamine.

(Eingegangen am 15. November; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn W. Will.)

Wenn reines Schwefelwasserstoffgas über Palladammoniumchlorid geleitet wird, so bleibt dasselbe in der Kälte unverändert; steigert man jedoch die Temperatur (am besten auf 70—80°), so nimmt die Verbindung allmählich eine dunklere Färbung an, welche sich gleichförmig durch die ganze Masse derselben verbreitet und schliesslich in schwarz übergeht. Bei noch höherer Temperatur verflüchtigt sich Chlorammonium und es hinterbleibt ein Rückstand, der nur Schwefel und Palladium enthält. Diese Schwefelverbindung ist in den einzelnen Mineralsäuren unlöslich und wird auch von Königswasser nur äusserst langsam angegriffen.

I. 0.3790 g Palladammoniumchlorid gaben 0.2498 g des schwarzen Sulfids. Die Annahme, dass Letzteres der Formel PdS entsprechend zusammengesetzt sei, erfordert 0.2484 g.

II. 0.2795 g des Palladsalzes lieferten 0.1822 g Sulfid. Berechnet 0.1831 g.

Wir wollen es nicht unerwähnt lassen, dass es uns bei unseren zahlreichen Versuchen nicht immer glückte, solch glatte Umwandlung zu erreichen, und dass der Erfolg wesentlich durch das Innehalten gewisser Vorsichtsmassregeln bedingt erscheint.

Das Verhalten der Palladverbindung veranlasste uns, auch andere Metallamine der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auszusetzen.

Der zu diesen Versuchen benutzte Apparat bestand aus einer Röhre von schwerschmelzbarem Glase, die einerseits durch einen gut eingeschliffenen, durchbohrten Glasstöpsel mit dem Gasentbindungsapparat in Verbindung stand, andererseits zu einem engen, knieförmig gebogenen Rohr verjüngt war, welches vermittelst eines Glasschliffes luftdicht in ein mit Wasser beschicktes Péligotrohr mündete. Der Schwefelwasserstoff wurde aus reinstem Schwefelantimon entwickelt und behufs Reinigung durch Wasser und Chlorcalcium geleitet; die Vorlage bezweckte, das Gas unter einem gewissen Druck zu halten und das Eindringen von Luft in den Apparat zu verhindern. Die Substanz wurde im Porzellanschiffchen abgewogen.

Purpureokobaltchlorid: $CoCl_3 . 5 NH_3$.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur veränderte sich die Farbe dieses Salzes im Schwefelwasserstoffstrom: sie wurde allmählich dunkler und ging schliesslich in ein tiefes Schwarz über; beim Erwärmen auf etwa 80° entwich Salmiak. Unter Steigerung der Temperatur wurde jetzt Kohlensäure zur Verdrängung des Schwefelwasserstoffs durch den Apparat geleitet; endlich wurde das Schiffchen darin erkalten gelassen. Der Rückstand zeigte eine dichte, krystallinische Beschaffenheit.

Es gaben 0.5287 g des Purpureochlorides, 0.2258 g Schwefelverbindung; die Umwandlung in das Sesquisulfid erfordert 0 2253 g.

Eine qualitative Prüfung des Productes ergab nur Schwefel und Kobalt. Quantitative Bestimmungen desselben haben wir bis jetzt nicht ausgeführt.

Roseokobaltsulfat: $Co_2(SO_4)_3 . 10 NH_3 + 5 H_2O$.

Momentan wirkte Schwefelwasserstoff in der Kälte auch auf diesen Körper. Gleichzeitig wurde dabei ein Freiwerden von Feuchtigkeit beobachtet, sowie das Auftreten von sternförmig gruppirten, fast farblosen Kryställchen an den kalten Wänden des Glasrohres. Allmählich lösten sich diese mit intensiv gelber Farbe in dem gebildeten Wasser auf: sie stellten sich als Ammoniumdisulfid heraus. Beim Erwärmen des Roseosalzes erfolgte stets (bei ungefähr 70°) eine weitere, heftige Einwirkung des Schwefelwasserstoffs, sodass ein Theil der Substanz aus dem Schiffchen geschleudert wurde. Deshalb gelang es uns auch nicht bisher, mit diesem Salz quantitative Resultate zu erzielen.

Luteokobaltchlorid: $CoCl_3 . 6 NH_3$.

Die Zersetzung erfolgte bei diesem Salze genau wie wir es bei dem Purpureochlorid beschrieben haben; auch ist das Endproduct das nämliche.

Demnach erscheint von den untersuchten Aminsalzen des Kobalts das Roseosulfat der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs am zugänglichsten. Wir haben guten Grund zur Annahme, dass sich die Reaction zur Bestimmung des Kobalts in den gedachten Salzen verwerthen lässt, und sich möglicherweise auch zur Bestimmung des Atomgewichts des Kobalts als brauchbar erweisen wird.

Purpureochromchlorid: $CrCl_3 . 5NH_3$.

Selbst bei längerem Ueberleiten von Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur erlitt dieser Körper keinerlei Veränderung; bei einer dem Dissociationspunkt des Schwefelwasserstoffs naheliegenden Temperatur wich die rothe Farbe rasch und es resultirte ein schwarzer, sammetartiger Körper. Derselbe gleicht genau dem auf andre Weise gewonnenen Chromsesquisulfid.

0.6390 g Substanz lieferten 0.2640 g Schwefelmetall. Die berechnete Menge beträgt 0.2629 g.

Bei hoher Temperatur verliert diese Verbindung im Wasserstoff Schwefel, doch gelang es nicht, die Reduction bis zum Monosulfid zu treiben.

Wir beabsichtigen auch andere Metallamine in den Kreis unsrer Beobachtungen zu ziehen und die beschriebene Reaction näher zu studiren.

University of Pennsylvania, Philadelphia, U. S. A.

---

557. R. de Neufville und H. v. Pechmann: Ueber das Diphenyltriketon [1]).

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

(Eingegangen am 15. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem die Existenzfähigkeit der 1.2-Diketone nachgewiesen war, konnte man daran denken, einen Schritt weiter zu gehen und die Darstellung von Verbindungen zu versuchen, welche mehr als zwei, also zunächst drei benachbarte Carbonyle oder die 1. 2. 3-Triketogruppe — CO . CO . CO — enthalten.

Zweckmässigkeitsgründe wiesen darauf hin, die Untersuchung mit der Darstellung einer rein aromatischen Verbindung, nämlich des Di-

---

[1]) Vorläufige Mittheilung, diese Berichte XX, 852.

phenyltriketons, $C_6H_5 . CO . CO . CO . C_6H_5$, zu beginnen, und als Ausgangsmaterial das jetzt leicht zugängliche Dibenzoylmethan, $C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . C_6H_5$ zu wählen.

Es lag nahe, daraus ein Nitrosodiketon $C_6H_5 . CO . C(NOH) . CO . C_6H_5$ darzustellen und dasselbe auf dem Wege, welcher von den Nitrosoketonen zu den 1. 2.-Diketonen führt, in das gesuchte Triketon zu verwandeln. Die Methode, welche der Eine von uns zur Darstellung der genannten Diketone angegeben hat, besteht darin, die Nitrosoketone entweder direkt oder nach vorheriger Behandlung mit Alkalibisulfiten durch Kochen mit Säuren in Hydroxylamin und Diketon zu spalten. Bei dem Nitrosodibenzoylmethan scheitert dieses Verfahren an der geringen Festigkeit der die beiden aromatischen Reste verbindenden Kohlenstoffkette, dagegen glückt es nach einer mittlerweile von Claisen und Manasse[1]) entdeckten Reaction, die Oximidogruppe durch die Einwirkung von salpetriger Säure durch Sauerstoff zu verdrängen und so zu dem gewünschten Triketon zu gelangen.

Trotz seiner Einfachheit liess dieses Verfahren in der Regel sowohl bezüglich der Ausbeute als auch der Qualität des Productes zu wünschen übrig. Wir ziehen daher, namentlich behufs Darstellung grösserer Mengen Triketon, die zeitraubendere Methode, nach welcher dieser Körper zuerst dargestellt worden ist (siehe die vorläufige Mittheilung), vor. Diese besteht in einer Reihe aufeinander folgender Operationen, durch welche Dibenzoylmethan successive in die nachstehend verzeichneten Verbindungen übergeführt wird:

Dibenzoylmethan	$C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . C_6H_5$
Dibenzoylbrommethan . .	$C_6H_5 . CO . CHBr . CO . C_6H_5$
Dibenzoylcarbinolacetat . .	$C_6H_5 . CO . CHO(COCH_3) . CO . C_6H_5$
Dibenzoylbromcarbinolacetat	$C_6H_5 . CO . CBrO(COCH_3) . CO . C_6H_5$
Diphenyltriketon	$C_6H_5 . CO . CO . CO . C_6H_5$

Zu demselben Ziel gelangt man übrigens auch, wenn man im Dibenzoylmethan 2 Bromatome auf einmal einführt und das entstandene Dibromdibenzoylmethan, $C_6H_5 . CO . CBr_2 . CO . C_6H_5$ durch Kaliumacetat direct in das Triketon verwandelt. Indessen kann dieser scheinbar kürzere Weg als Darstellungsmethode nicht empfohlen werden, weil er zu einem viel unreineren Product führt.

Die früher geäusserte Vermuthung, dass die zuletzt angeführten Reactionen vielleicht eine allgemeine Methode zur Verwandlung der Methylengruppe in die Carbonylgruppen bilden würden, hat sich nicht bestätigt. Wir haben bis jetzt vergebens versucht, auf diesem Wege aus Acetophenon Phenylglyoxal darzustellen, ebenso wenig haben

[1]) Diese Berichte XX, 531.

ähnliche Versuche mit Benzoylaceton, Acetylaceton und Acetessigäther zum Ziele geführt.

Dibenzoylbrommethan, $C_6H_5 . CO . CHBr . CO . C_6H_5$.

Zu 224 g trockenem Dibenzoylmethan (1 Mol.), gelöst in der dreifachen Menge Chloroform lässt man in einem dünnen Strahl 180 g Brom (1 Mol.), welche ebenfalls mit der dreifachen Menge Chloroform verdünnt sind, fliessen. Man kühlt mit Eiswasser. Das Brom wird sofort absorbirt. Für die prompte Entfernung des gebildeten Bromwasserstoffes trägt man dadurch Sorge, dass man während der Operation und 1—2 Stunden lang, nachdem sie vollendet ist, einen trockenen Luftstrom durch die Flüssigkeit saugt. Dann wird das Reactionsproduct in eine flache Schale gegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Ueder Nacht hat sich dann ein harter, schwach gefärbter Krystallkuchen abgeschieden. Zur Reinigung wird das zerriebene und auf einem Thonteller getrocknete Product in heissem Chloroform gelöst und mit Ligroïn bis zur Trübung versetzt. Man erhält seidenglänzende Nadeln. Ausbeute 250 g.

Die reine Verbindung schmilzt bei 93°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer in Aether, Ligroïn, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Reaction.

Berechnet für $C_{15}H_{11}BrO_2$		Gefunden		
C	59.4	59.2	—	pCt.
H	3.6	3.7	—	»
Br	26.4	26.2	26.3	»

Dibenzoylcarbinolacetat, $C_6H_5 . CO . CHO(COCH_3) . CO . C_6H_5$.

Dieser Körper entsteht, wenn man das Bromid mit Kaliumacetat und Eisessig kurze Zeit erhitzt. 50 g frisch geschmolzenes Kaliumacetat werden in 400—500 g heissem Eisessig gelöst, dazu 100 g einmal umkrystallisirtes Bromid gegeben und am Rückflusskühler auf dem Sandbad gekocht. Nach $^3/_4$ Stunden ist die Umsetzung vollendet. Zu der erkalteten Flüssigkeit fügt man so lange Wasser, als dadurch eine Trübung hervorgerufen wird. Das abgeschiedene Oel erstarrt in kurzer Zeit zu einer braunen Krystallmasse, die Flüssigkeit erfüllt sich mit weissen Nadeln. Das Product wird aus Holzgeist umkrystallisirt. Ausbeute 80 g.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 94°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Ligroïn, Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung braun.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4$		Gefunden		
C	72.3	72.2	72.2	pCt.
H	5.0	5.2	5.0	»

Dibenzoylbromcarbinolacetat,
$C_6H_5 . CO . CBr . O(COCH_3) . CO . C_6H_5$

Die Bromirung des Acetates erfolgt unter denselben Bedingungen wie oben. Gute Kühlung und möglichste Entfernung des Bromwasserstoffes sind unerlässlich. Auf 100 g einmal umkrystallisirtes Acetat, die man in 400 g Chloroform löst, kommen 57 g mit der dreifachen Menge Chloroform verdünntes Brom. Das in eine Schale ausgegossene Reactionsproduct erstarrt langsamer als das oben beschriebene Bromid zu einem harten, krystallinischen Kuchen. Zur Reinigung wird er mit wenig Alkohol behandelt oder nach dem Trocknen in Chloroform aufgenommen, wobei längeres Erwärmen zu vermeiden ist, und durch vorsichtigen Zusatz von Ligroïn abgeschieden. Ausbeute 93 g.

Weisse Krystalldrusen, Schmelzpunkt 101—102°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Berechnet für $C_{17}H_{14}BrO_4$		Gefunden		
C	56.5	56.2	56.4	pCt.
H	3.6	3.6	3.7	»
Br	22.2	22.0	22.0	»

Die Verbindung zerfällt beim Kochen ihrer Lösungen und beim Erhitzen für sich in Bromacetyl und Triketon.

Dibenzoyldibrommethan, $C_6H_5 . CO . CBr_2 . CO . C_6H_5$.

Auf 20 g Dibenzoylmethan (1 Mol.) lässt man 14.5 g Brom (2 Mol.), beide in Chloroform gelöst, nach dem für das Monobromid angegebenen Verfahren auf einander einwirken. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Kuchen wird aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 30 g.

Die reine Verbindung ist in kalten Lösungsmitteln schwer löslich, sie schmilzt bei 95°.

Berechnet für $C_{15}H_{10}Br_2O_2$		Gefunden		
C	47.1	47.2	—	pCt.
H	41.8	41.8	42.0	»

Die Verbindung wird durch Alkalien vollständig gespalten. In alkoholischer Lösung entstehen beim Kochen mit Silberoxyd, kohlensaurem oder salpetersaurem Silber geringe Mengen Triketon. Durch Kochen mit einer essigsauren Lösung von Kaliumacetat wird ebenfalls Triketon gebildet.

Nitrosodibenzoylmethan, $C_6H_5 . CO . C(NOH) . CO . C_6H_5$ [1]).

20 g Dibenzoylmethan wurden in der doppelten Menge Chloroform gelöst, unter Kühlung mit 11—12 g Amylnitrit und 2 ccm alkoholischer Salzsäure und nach einiger Zeit mit dem gleichen Volum

[1]) Auch von R. Stock, vergl. Dissertation, dargestellt.

Ligroïn versetzt, worauf sich der Nitrosokörper als sandiges Pulver abscheidet. Ausbeute 18 g. Schmelzpunkt 146°, aus Chloroform und Ligroïn. In Alkalien mit gelber Farbe löslich; beim Kochen findet Zersetzung statt.

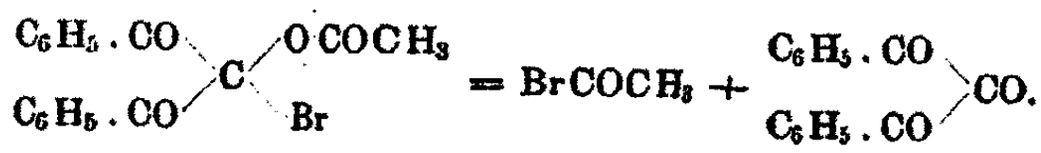
	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO$	Gefunden
C	71.1	71.1 pCt.
H	4.3	4.1 »

Wird durch salpetrige Säure in Triketon verwandelt.

Diphenyltriketon, $C_6H_5.CO.CO.CO.C_6H_5$.

Zwei von den erwähnten Bildungsweisen dieses Körpers eignen sich zur Darstellung.

Darstellung aus Dibenzoylbromcarbinolacetat. 20 g umkrystallisirtes Bromacetat werden im Vacuum eines Fractionirkölbchens mit angeschmolzener Vorlage mittels eines kleinen Flämmchens über den Schmelzpunkt erhitzt, wobei folgende Zersetzung stattfindet:



$$\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\!\!>\!C<\!\!\begin{matrix} OCOCH_3 \\ Br \end{matrix} = BrCOCH_3 + \begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\!\!>\!CO.$$

Bromacetyl destillirt ab, die dunkelbraune Schmelze besteht aus Diphenyltriketon. Wenn nichts mehr übergeht, wird die Vorlage gereinigt und dann im Vacuum stärker erhitzt, bis das Triketon als bräunlich-gelbes Oel langsam überdestillirt, welches leicht zu einem grobkrystallinischen Kuchen erstarrt. Zur Reinigung muss es noch ein oder zweimal unter vermindertem Druck destillirt werden. Ausbeute 15 g. Die reine Verbindung siedet unter 60 mm Druck bei 247—248°, unter 175 mm Druck bei 289°. Nach dem Erstarren bildet sie eine goldgelbe Krystalldruse, deren Schmelzpunkt bei 69—70° liegt. Da der Körper äusserst hygroskopisch ist und an der Luft in Folge dessen oberflächlich weiss wird, kann er nur im Exsiccator oder in zugeschmolzenen Gefässen unverändert aufbewahrt werden. Aus kochendem, vorher über Phosphorsäureanhydrid destillirtem Ligroïn kann er umkrystallisirt und dadurch in goldgelbe Nadeln verwandelt werden. Die Analyse unter I. bezieht sich auf destillirtes, die unter II. auf umkrystallisirtes Material.

	Ber. für $C_5H_{10}O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	75.6	75.6	75.7 pCt.
H	4.7	4.9	4.9 »

Das Triketon ist in allen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, leicht löslich.

Diphenyltriketonhydrat, $C_6H_5.CO.C(OH)_2.CO.C_6H_5$. Das Triketon theilt mit anderen Keto- und Polyketoverbindungen die

Eigenschaft, sich mit Wasser zu einem ziemlich beständigen Hydrat zu vereinigen, welches farblos ist. Darauf beruht die Erscheinung, dass es sich an der Luft mit einer weissen Kruste überzieht, sowie folgende charakteristische Reaction: Löst man etwas Triketon in Eisessig, so entsteht eine gelbe Flüssigkeit, welche durch Zusatz von wenig Wasser entfärbt wird; erhitzt man nun zum Kochen, so kehrt die gelbe Farbe zurück, um beim Abkühlen wieder zu verschwinden u. s. f. Es zeigt sich so, dass das Hydrat verhältnissmässig leicht, wie wir beobachteten schon beim Stehen über Schwefelsäure, sein Wasser abgiebt.

Zur Gewinnung des Hydrates löst man Triketon in wenig Alkohol oder besser Eisessig und versetzt mit Wasser, worauf es als flockige oder gequollene Masse ausfällt; durch Auflösen in verdünntem Alkohol und Ausspritzen mit Wasser kann es umkrystallisirt werden. Man erhält das Hydrat direct aus dem Bromacetat, wenn man letzteres einige Zeit mit Eisessig kocht und mit Wasser ausfällt. Auch aus dem beschriebenen Dibromid und Kaliumacetat bekommt man ohne Weiteres Hydrat. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 90°.

Die lufttrockene Substanz wurde analysirt:

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_4$	Gefunden
C	70.3	70.05 pCt.
H	4.7	4.9 »

Darstellung aus Nitrosodibenzoylmethan. 2 Theile Nitrosoverbindung werden in 10 Theilen warmem Eisessig gelöst und dazu allmählich 1 Theil Natriumnitrit in der doppelten Menge Wasser gegeben, indem man zuletzt zum Kochen erhitzt. Die farblose Flüssigkeit färbt sich sofort gelb und es findet eine lebhafte Gasentwickelung statt. Durch Ausfällen mit Wasser erhält man die charakteristischen Flocken des Triketonhydrates. Die Ausbeute schwankte bei verschiedenen Darstellungen sehr und erreichte nie die oben angegebene Höhe.

Das Triketon und sein Hydrat verhalten sich in chemischer Hinsicht ganz gleich und geben die nämlichen Reactionen. Charakteristisch ist die folgende: Löst man etwas von der Verbindung in gewöhnlichem Benzol, giebt 1—2 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzu und schüttelt, so nimmt letztere eine prachtvoll blaue Färbung an.

Es wurde ferner das Verhalten gegen Alkalien, sowie gegen Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Anilin studirt.

Verhalten gegen Alkalien.

Uebergiesst man etwas Triketonhydrat mit verdünnten Alkalien, so geht es rasch in Lösung, während sich das wasserfreie Triketon langsamer auflöst. Aus dieser Lösung kann das Triketon nicht wieder

gewonnen werden, weil es eine totale Veränderung erfahren hat. Lässt man die alkalische Lösung stehen, so färbt sie sich bräunlich und scheidet feine Nädelchen von Benzoïn ab. Die angeführten Erscheinungen treten in der Wärme schneller ein und man erhält dann selten eine vollkommene Lösung.

Das Verhalten des Diphenyltriketons gegen Natronlauge kann leicht mit Hülfe bekannter Thatsachen interpretirt werden. Der erste Angriff des Alkalis erfolgt in demselben Sinne wie bei dem Benzil. Während dieses dadurch in Diphenylglycolsäure umgewandelt wird, geht das Triketon in Phenylbenzoylglycolsäure über, wie aus einer Betrachtung der folgenden Formeln hervorgeht:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . CO \\ | \\ C_6H_5 . CO \end{array} \text{ geht über in } \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \\ C_6H_5 \end{array}\!\!\Big\rangle C(OH)COOH,$$

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . CO \\ | \\ C_6H_5 . CO . CO \end{array} \text{ geht über in } \begin{array}{c} C_6H_5 \\ \\ C_6H_5 . CO \end{array}\!\!\Big\rangle C(OH)COOH.$$

Die Phenylbenzoylglycolsäure ist nicht isolirt worden. Sie ist jedoch zweifellos in der klaren alkalischen Lösung des Triketons als Natronsalz enthalten, wie aus der Natur der Spaltungsproducte hervorgeht, welche sie unter der weiteren Einwirkung des Alkalis liefert. Diese zweite Phase von Veränderungen wird verständlicher, wenn man die Säure als eine in der Methylengruppe gleichzeitig hydroxylirte und phenylirte Benzoylessigsäure:

$$C_6H_5 . CO . C(OH)C_6H_5 . COOH,$$

auffasst. Dieselbe erleidet als β-Ketonsäure die Säurespaltung und die Ketonspaltung. Durch die Säurespaltung wird sie nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CO . C(OH)C_6H_5 . COOH + H_2O$$
$$= C_6H_5 . COOH + C_6H_5 . CH(OH) . COOH$$

in Benzoësäure und Mandelsäure, durch die Ketonspaltung nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CO . C(OH)C_6H_5 . COOH = C_6H_5 . CO . CHOH . C_6H_5 + CO_2$$

in Kohlensäure und Benzoïn zerfallen müssen. Beide Reactionen finden unter den herrschenden Bedingungen gleichzeitig statt. Da die vier genannten Verbindungen aus dem Reactionsproduct dargestellt und identificirt worden sind, ist damit auch unsere Annahme über die Einwirkung von Alkalien auf das Triketon bewiesen.

10 g Triketon werden in möglichst wenig Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt und dann 25—30 g Natronlauge 1 : 5 zugegeben. Man lässt so lange stehen, als sich das abgeschiedene Benzoïn vermehrt und filtrirt ab.

Das Benzoïn schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 134°, reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte und kann zu Benzil oxydirt werden. Auch die Analyse bestätigt seine Zusammensetzung:

Ber. für Benzoin, $C_{14}H_{12}O_2$		Gefunden
C	79.3	79.9 pCt.
H	5.7	5.4 »

Das Filtrat von Benzoïn wird angesäuert, wodurch Kohlensäure entwickelt und Benzoësäure abgeschieden wird. Filtrirt man von der letzteren ab und extrahirt mit Aether, so erhält man Mandelsäure, welche durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Chloroform und Ligroïn gereinigt werden kann. Sie bildet weisse Blättchen, die bei 118° schmelzen und beim Erhitzen für sich oder Kochen mit Braunstein und Wasser Bittermandelöl liefern.

Ber. für Mandelsäure, $C_8H_8O_3$		Gefunden
C	63.2	63.2 pCt.
H	5.3	5.2 »

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Das Triketon verbindet sich leicht mit Phenylhydrazin. Wir haben die Entstehung dreier verschiedener Verbindungen beobachtet. Die eine derselben besitzt die Zusammensetzung eines Monohydrazons, doch ist es zweifelhaft, ob sie thatsächlich ein solches ist; sie ist noch nicht eingehender untersucht worden. Mit überschüssigem Phenylhydrazin entsteht nicht das Trihydrazon, sondern Benzolazotriphenylpyrazolon als Hauptproduct, welchem geringe Mengen eines anderen Körpers beigemengt sind.

Phenylhydrazon des Triketons (?), $C_{21}H_{16}N_2O_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man äquimoleculare Mengen Diphenyltriketon und Phenylhydrazin in wässrig-alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, worauf die Mischung nach kurzer Zeit zu einem aus hellgelben, feinen Nädelchen gebildeten Brei erstarrt. Sie werden aus siedendem Alkohol, besser aus Chloroform und Ligroïn umkrystallisirt.

Ber. für $C_{21}H_{16}N_2O_2$		Gefunden
C	76.8	76.6 pCt.
H	4.9	5.0 »
N	8.5	8.4 »

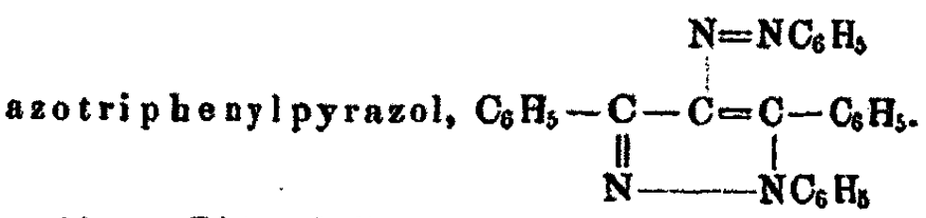
Die frisch umkrystallisirte Verbindung bildet verfilzte, fast farblose Nadeln, welche einen Stich ins Gelbe besitzen und sich beim Aufbewahren an der Luft ähnlich wie eine Hydrazoverbindung röthlich

färben. Beim Erhitzen wird sie gegen 130° dunkler und schmilzt bei ca. 135° zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und Benzol.

Die Verbindung wird von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen; da diese Lösung weder durch Eisenchlorid noch Kaliumdichromat die Bülow'sche Reaction giebt, scheint kein Phenylhydrazon vorzuliegen (s. u.). Schüttelt man die Lösung des Körpers in gewöhnlichem Benzol mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt die blaue Diphenyltriketonreaction ein. Von verdünnter Natronlauge wird er in Gegenwart von Alkohol zu einer rothgelben Flüssigkeit gelöst, welche bald den Geruch nach Benzoësäureäther annimmt; aus der Lösung fällen Säuren nicht mehr die ursprüngliche Verbindung.

Nach diesen Eigenschaften ist der Körper verschieden von dem metameren Benzolazodibenzoylmethan von Beyer und Claisen [1]); mit der letztgenannten Substanz theilt er jedoch die Eigenschaft, durch Einwirkung von Phenylhydrazin in die folgende Verbindung übergeführt zu werden, deren Constitution von Beyer und Claisen festgestellt worden ist.

Benzolazotriphenylpyrazol,



Es entsteht sowohl aus Diphenyltriketon als aus der eben beschriebenen Verbindung unter dem Einfluss von überschüssigem Phenylhydrazin. Zur Darstellung werden 2 Theile Triketon und 3 Theile Phenylhydrazin in 5 Theilen Alkohol gelöst und 1—2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die entstandene dunkelrothe Lösung versetzt man noch warm mit 30procentiger Essigsäure, sodass eine Trübung eintritt, und hierauf mit Alkohol, bis die Flüssigkeit wieder klar geworden ist. Lässt man nun stehen, so krystallisiren orangerothe Blättchen aus, welchen, wie ein Blick durch das Mikroskop lehrt, in geringer Menge durchsichtige gelbe Nadeln beigemischt sind.

Zur Trennung der beiden Körper krystallisirt man einmal aus heissem Eisessig um und behandelt das Product mit wenig kaltem Benzol, von welchem die rothen Blättchen aufgenommen werden, während die gelbe Verbindung darin unlöslich ist; die letztere schmilzt bei 223° und ist noch nicht untersucht worden. Das Filtrat wird durch Ligroïn ausgefällt und der Niederschlag aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1697.

	Ber. für $C_{27}H_{20}N_4$	Gefunden		
C	81.0	80.9	—	pCt.
H	5.0	5.0	—	»
N	14.0	14.2	14.2	»

Die Verbindung bildet orangerothe Prismen, die bei 156—157° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. In Alkalien ist sie unlöslich, ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid oder Kaliumdichromat nicht gefärbt, was gegen eine Hydrazinverbindung spricht. Die rothe Farbe des Körpers und sein Verhalten gegen Reductionsmittel deutet vielmehr auf eine Azoverbindung. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird er in ein in weissen Nadeln krystallisirendes Product vom Schmelzpunkt 163—164° verwandelt, dessen farblose alkoholische Lösung durch Oxydationsmittel gelbroth wird.

Es sind bereits zwei Verbindungen, welche obige Zusammensetzung besitzen, bekannt: ein von Bourcart[1]) aus Tetrabromdibenzylketon und Phenylhydrazin dargestelltes Product, welches bei 68—70° schmilzt, und das Benzolazotriphenylpyrazol, welches Beyer und Claisen durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Dibenzoylmethan und Erhitzen des entstandenen Azokörpers mit Phenylhydrazin gewonnen haben. Gemäss den Eigenschaften der aus dem Triketon dargestellten Verbindung kann an ihrer Identität mit dem zuletzt angeführten Körper nicht gezweifelt werden. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . CO . CO . CO . C_6H_5 + 2\,C_6H_5 . N_2H_3 = C_{27}H_{20}N_4 + 3\,H_2O.$$

Da eine Azoverbindung aus einem Keton und Phenylhydrazin nur in Folge einer Umlagerung entstehen kann, ist wie ich glaube zum ersten Male der Uebergang der Hydrazin- in die Azogruppe nachgewiesen.

Im Anschluss an das Vorstehende soll etwas näher auf einen Punkt eingegangen werden, welcher bisher nur gestreift worden ist, nämlich auf die vermuthliche Bedeutung der Bülow'schen Reaction auf Phenylhydrazinverbindungen für die Diagnose dieser Körper. Bülow[2]) hat zuerst beobachtet, dass Phenylhydrazide eine rothe bis violette Farbenreaction geben, wenn man ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit einem Tropfen Eisenchlorid oder Kaliumdichromat versetzt. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man Phenylhydrazone, Phenylosazone und die entsprechenden Derivate des Methylphenylhydrazins in der angegebenen Weise behandelt, und unter den mir gerade zugänglichen Vertretern jener Körperklasse befindet sich keiner,

[1]) Diese Berichte XXII, 1368.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 236, 195.

welcher eine Ausnahme bildet. Die Reaction scheint daher charakteristisch für die genannten Verbindungen zu sein.

Bekanntlich hat man nun die Beobachtung gemacht (eine diesbezügliche Zusammenstellung siehe bei Beyer und Claisen, diese Berichte XXI, 1697), dass unter Umständen Benzolazoverbindungen sich in Phenylhydrazone und umgekehrt Phenylhydrazone sich in Azokörper oder Hydrazoverbindungen [1]) umlagern können, so dass aus der Entstehungsweise einer dieser Verbindungen nicht immer ohne Weiteres auf ihre Constitution geschlossen werden darf. Sollte obige Reaction auf Phenylhydrazinverbindungen thatsächlich eine allgemeine sein, so wird sie sich, da sie bei Azoverbindungen und vermuthlich auch bei Hydrazokörpern nicht eintritt, möglicher Weise zur Entscheidung jener Frage verwerthen lassen. Erwähnt sei noch, dass z. B. das von Japp und Klingemann [2]) als Phenylhydrazon identificirte sogenannte Benzolazoaceton die erwähnte Reaction in ausgezeichneter Weise giebt, ebenso auch das sowohl aus Mesoxalsäure und Phenylhydrazin, als Malonsäure und Diazobenzolchlorid entstehende Mesoxalsäurehydrazon. Dagegen bleibt die Reaction bei den Azokörpern von Beyer und Claisen aus Diazobenzolchlorid und 1 . 3-Diketonen aus; auch die Tartrazine verhalten sich negativ und wären demgemäss in Uebereinstimmung mit anderen Beobachtungen nicht als Osazone, sondern als Benzolazopyrazole aufzufassen.

Endlich sei noch auf einige Folgerungen hingewiesen, welche sich aus den oben mitgetheilten Thatsachen über die Constitution des aus Diphenyltriketon und überschüssigem Phenylhydrazin entstehenden Productes ergeben. Dieser Körper, welcher als Benzolazotriphenylpyrazol identificirt worden ist, erinnert nach Entstehung und Eigenschaften an die vor einiger Zeit von Pechmann und Wehsarg [3]) aus Dinitroacaeton und Phenylhydrazin erhaltene Verbindung $C_{15}H_{12}N_4$, welche damals aus Mangel an experimentellem Material nicht gedeutet werden konnte. Mittlerweile ist dieselbe Verbindung von Zincke und Kegel [4]) und Levy und Witte [5]) aus symmetrischem Tetrachloraceton und Phenylhydrazin dargestellt worden. Man geht wohl nicht fehl, wenn man annimmt, dass der Körper sich auch aus dem noch unbekannten Mesoxalaldehyd und Phenylhydrazin bilden wird, und damit liegt die Analogie seiner Bildungsweise mit der Ent-

---

[1]) v. Baeyer und Kochendörfer, diese Berichte XXII, 2190.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 247, 190.

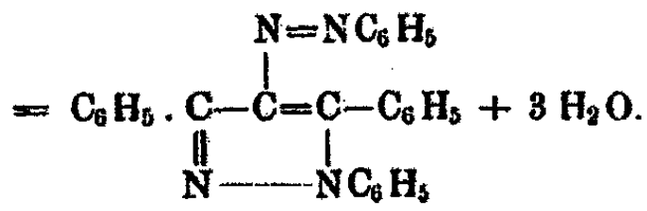
[3]) Diese Berichte XXI, 2993.

[4]) Diese Berichte XXII, 1479.

[5]) Ann. Chem. Pharm. 252, 343.

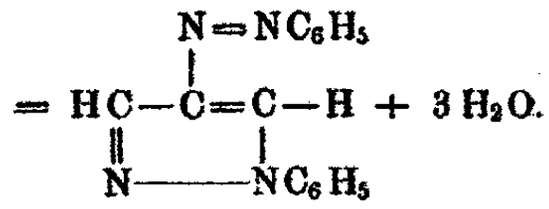
stehung des Benzolazotriphenylpyrazols aus Diphenyltriketon klar zu Tage, wie durch folgende Gleichungen veranschaulicht wird:

$$C_6H_5.CO.CO.CO.C_6H_5 + 2\,C_6H_5.N_2H_3$$



$$= C_6H_5.C(=N-N\,C_6H_5)-C(N=N\,C_6H_5)-C_6H_5 + 3\,H_2O.$$

$$HCO.CO.COH + 2\,C_6H_5.N_2H_3$$



$$= HC(=N-N\,C_6H_5)-C(N=N\,C_6H_5)-H + 3\,H_2O.$$

Auch in ihren Eigenschaften gleichen sich die beiden Verbindungen. Sie sind leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Alkalien. Ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid oder Kaliumdichromat nicht gefärbt. In ihrem Verhalten gegen Reductionsmittel scheinen sie sich nach den Untersuchungen von Zincke und Kegel ebenfalls zu gleichen. Der Körper aus Dinitroso- oder Tetrachloraceton wäre demnach als ein Benzolazophenylpyrazol zu betrachten, eine Auffassung welche übrigens schon früher von Zincke und Kegel vertreten worden ist.

Einwirkung von Anilin.

Das Triketon vereinigt sich mit Anilin zu zwei Verbindungen, einem Mono- und einem Dianil, welche stets neben einander entstehen. Mehr als zwei Moleküle Anilin konnten nicht eingeführt werden. Da beide Körper wasserhaltig sind, scheinen sie sich vom Triketonhydrat abzuleiten.

Monanil, $C_6H_5.C(NC_6H_5).C(OH)_2.CO.C_6H_5$. 1 Theil Triketon und 2 Theile Anilin löst man in 15 Theilen Alkohol und lässt über Nacht stehen. Die abfiltrirten Krystalle behandelt man mit kaltem Benzol, filtrirt vom Ungelösten ab und fällt das Filtrat mit Ligroïn. Der aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirte Niederschlag bildet gelbe, concentrisch gruppirte Nadeln, die bei 99—100° schmelzen und Wasser abgeben. Mit Benzol und Schwefelsäure tritt die blaue Triketonreaction ein.

	Ber. für $C_{21}H_{17}NO_3$	Gefunden
C	76.1	76.2 pCt.
H	5.1	5.3 »
N	4.2	4.6 »

Dianil, $C_6H_5 . C(NC_6H_5) . C(OH)_2 . C(NC_6H_5) . C_6H_5$. Zur Gewinnung des Dianils erhitzt man eine Lösung von 2 Theilen Triketon und 5 Theilen Alkohol bis zum Kochen und kühlt ab. Das Ausgeschiedene wird mit kaltem Benzol ausgewaschen und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt. Gelbe Pyramiden, Schmelzpunkt 148°.

Ber. für $C_{27}H_{22}N_2O_2$		Gefunden
C	79.8	80.0 pCt.
H	5.4	5.7 »
N	6.9	7.0 »

Diphenyltrinitrosopropan,
$C_6H_5 . C(NOH) . C(NOH) . C(NOH) . C_6H_5$.

Von den mannichfaltigen Verbindungen, welche sich möglicherweise, besonders unter Berücksichtigung der Stereochemie des Stickstoffes, aus dem Triketon und Hydroxylamin, bilden können, haben wir nur eine von der oben angeführten Zusammensetzung untersucht, da es uns vor Allem darum zu thun war, die Aufnahmefähigkeit des Triketons für 3 Oximidogruppen nachzuweisen.

Am leichtesten erhält man das Trioxim aus Nitrosodibenzoylmethan. Eine alkoholische Lösung des letzteren wurde mit einer Lösung von drei Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und überschüssigem Natriumacetat in wenig Wasser versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Durch fractionirtes Fällen mit Wasser erhält man aus dem Reactionsproduct zuerst eine geringe Quantität bei 141° schmelzender, alkaliunlöslicher Blättchen, die nicht untersucht wurden, und dann die neue Verbindung in Form eines weissen Krystallpulvers. Zur Reinigung wurde sie in Alkali gelöst, durch Essigsäure wieder ausgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 185—186°. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Die alkalische Lösung ist farblos.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_3$		Gefunden
C	63.6	63.4 pCt.
H	4.6	4.6 »
N	14.8	14.6 »

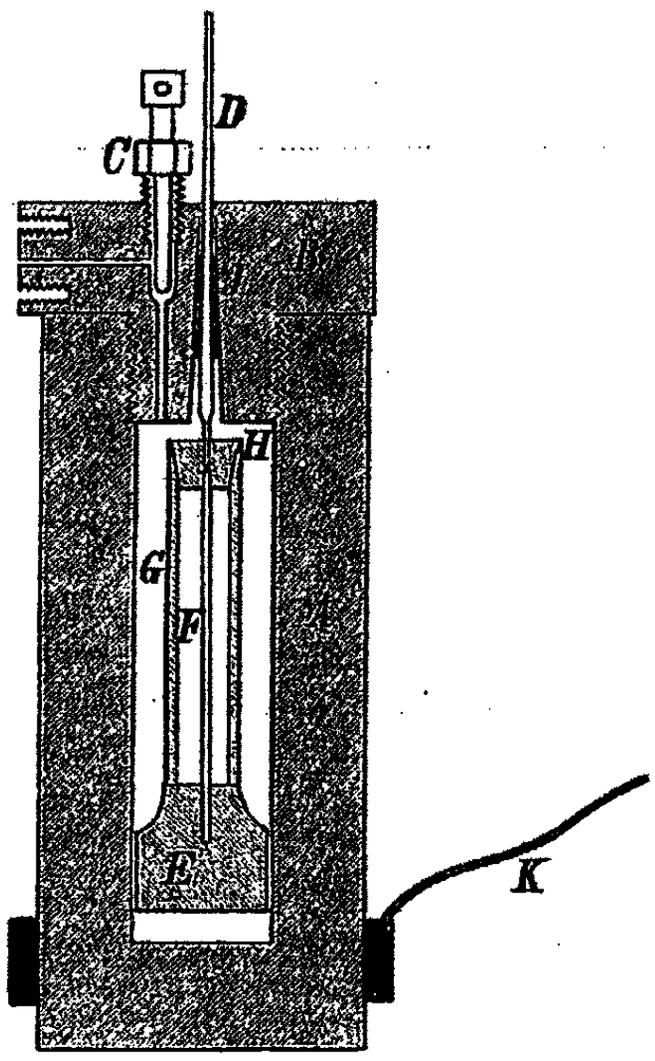
558. Walther Hempel: Reactionen bei hoher Temperatur und hohem Drucke.

(Eingegangen am 19. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Da die Dissociationserscheinungen, die Siedepunkte und die verschiedenen Modificationen, in welchen chemische Verbindungen vorkommen, abhängig sind von Druck und Temperatur, so eröffnet sich für die Forschung ein weites Feld, indem man bekannte Reactionen nach dieser Richtung hin abändert. Handelt es sich nur um Temperaturen, welche eiserne Gefässe ertragen können, ohne wesentlich an ihrer Festigkeit einzubüssen, so ist man im Stande, in den gebräuchlichen Autoclaven zu arbeiten. Die Aufgabe wird viel schwieriger, wenn man beabsichtigt, zu gleicher Zeit hohe Temperatur und hohen Druck anzuwenden. Da das Eisen schon bei schwacher Rothgluth zu erweichen anfängt, so ergiebt es sich von selbst, dass man Gefässe, in welchen ein grosser Ueberdruck ist, nicht von aussen hoch erhitzen kann. In einfachster Weise kann man jedoch die fraglichen Bedingungen herstellen, wenn man in einem genügend starkwandigen, durch Kühlung kalt gehaltenen Gefässe mittelst des elektrischen Stromes die nothwendige Wärme erzeugt. Von verschiedenen Erfindern ist vorgeschlagen, den von W. Siemens zuerst angewandten elektrischen Schmelzofen in passender Weise in eisernen Gefässen anzuordnen und so den Zweck zu erreichen. Da jedoch die Regulirvorrichtung eines elektrischen Bogenlichtes im Vergleich zu dessen Wirkungssphäre einen ausserordentlich grossen Raum einnimmt, so haben derartige Apparate einen ganz unverhältnissmässig grossen todten Raum, welcher grosse Quantitäten von Gas verschluckt, wenn unter sehr hohem Druck operirt werden soll. Ein noch viel grösserer Nachtheil liegt aber darin, dass man nur bei der extremen hohen Temperatur des elektrischen Flammenbogens zu experimentiren vermag, welche nur für eine ganz beschränkte Anzahl von Fällen angezeigt erscheint.

Der ganze Apparat wird einfach und sicher in seiner Wirkung, wenn man sich zur Erzeugung der Wärme nicht des elektrischen Flammenbogens, sondern einer dem elektrischen Glühlicht entsprechenden Einrichtung bedient. Hat man starke elektrische Ströme zur Verfügung, so kann man mittelst derselben dünne Kohlenstäbe oder Platinröhren mit Leichtigkeit auf beliebige Temperatur erhitzen und auf constanter Temperatur erhalten. Da eine derartige Einrichtung einen ausserordentlich geringen Raum einnimmt, so ist es möglich, in ganz kleinen und daher sicher widerstandsfähigen eisernen Apparaten zu arbeiten.

Fig. 1 zeigt eine Einrichtung, die sich für den fraglichen Zweck als durchaus praktisch bewährt hat. *A* ist ein aus einem Stück Stahl gebohrter Autoclave, in welchen der Kopf *B* eingeschraubt werden kann. In den Kopf ist das Ventil *C* und der Poldraht *D* eingesetzt. Die Zuführung der Elektricität erfolgt durch die starken Kupferdrähte *D* und *K*. *D* steckt in einem sich nach aussen conisch verengenden Loch und ist mittelst einer entsprechend gearbeiteten schwach conischen Röhre aus Hartgummi *J* isolirt. Eine Porzellanröhre *G* dient zur Aufnahme der zu erhitzenden Substanzen. In dieser Röhre befindet sich ein etwa 3 mm starker Kohlenstab *F*, welcher durch



passend hergestellte Kohlenstücke *H* und *E* einerseits mit dem Draht *D*, andererseits mit dem Autoclaven *A* in für Elektricität leitende Verbindung gebracht ist. Der kleine Kohlencylinder *E* ist so gearbeitet, dass er mit geringer Reibung leicht in dem Autoclaven hin und her geschoben werden kann. Will man einen Versuch machen, so schraubt man den Kopf *B* ab, befestigt mittelst des Zwischenstückes *H* die Porzellanröhre und den Kohlenstab *F* an dem Poldraht *D*, füllt die Porzellanröhre mit den zu untersuchenden Substanzen, setzt *E* auf und schiebt das Ganze vorsichtig in den Cylinder *A*. Nachdem mittelst einer entsprechenden Einrichtung der gewünschte Druck im

Innern hergestellt worden ist, stellt man den ganzen Autoclaven unter Wasser und verbindet die Poldrähte mit der Elektricitätsquelle. Der Strom geht von *K* durch die Wand des Autoclaven nach *E*, durch den Kohlenstab *F* nach *H* und dem anderen Poldraht *D*. Es ist so mit Leichtigkeit möglich, die Porzellanröhre von innen aus auf irgend welche Temperatur zu erhitzen. Die Ausschläge gleichzeitig eingeschalteter Volt- und Ampère-Meter gestatten eine ganz genaue Beurtheilung der Wirksamkeit der gesammten Einrichtung.

In weiterer Verfolgung der früher[1]) mitgetheilten Versuche unter hohem Druck wurden nachfolgende Untersuchungen gemacht.

IV. Directe Bildung der Cyanverbindungen aus Kohlenstoff und Stickstoff.

Es ist eine wohl erwiesene Thatsache, dass beim gleichzeitigen Erhitzen eines Gemisches der Oxyde der Leichtmetalle oder Erden mit Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff ganz erhebliche Quantitäten von Cyanverbindungen gebildet werden. Bunsen und Playfair haben dahingehende Versuche unter Anwendung von kohlensaurem Kali unternommen; Margueritte und Sourdeval haben gezeigt, dass unter Anwendung von kohlensaurem Baryt man im Stande ist, Cyanbaryum zu erzeugen und dieses mittelst Wasserdampf in Ammoniak und kohlensauren Baryt umzusetzen, sodass ein Kreisprozess entsteht, bei welchem der Stickstoff der Luft in Ammoniak übergeführt werden kann. Trotz vielfacher Versuche ist es nicht gelungen, diese Reaction im Grossen auszuführen und der chemischen Industrie dienstbar zu machen. Es wurde untersucht, wie die Reaction unter höherem Druck in dem im Vorstehenden beschriebenen Apparate verläuft.

Zu diesem Zweck wurden 3 Theile krystallisirtes Baryumoxydhydrat mit 1 Gewichtstheil Holzkohle auf das Innigste gemischt und in einem geschlossenen Porcellantiegel stark geglüht. Die so hergestellte Masse enthielt etwa doppelt so viel Kohlenstoff, als zur Reduction des Baryumoxyds und zur Bildung des Cyanbaryums nöthig sein würde. Die Masse wurde unter wechselnden Drucken in einer Atmosphäre von Stickstoff geglüht, mit Wasser ausgekocht und mit Silberlösung nach der Methode von Liebig das gebildete Cyanbaryum durch Titration bestimmt. Für jeden Versuch wurde etwa 1 g Baryumoxyd angewendet.

Versuch 1. Das Gemisch von Baryumoxyd und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff bei gewöhnlichem Druck auf helle Rothgluth 15 Minuten lang erhitzt. Während des Versuches zeigten die Messinstrumente 22 Volt und 51 Ampère.

0.005 g Blausäure war gebildet.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1455.

Versuch 2. Das Gemisch von Baryumoxyd und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff unter einem Druck von 10 Atmosphären 15 Minuten lang auf helle Rothgluth erhitzt. Die Messinstrumente zeigten 22 Volt und 50 Ampère.

0.026 g Blausäure war gebildet.

Versuch 3. Das Gemisch von Baryumoxyd und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff unter einem Druck von 50 Atmosphären 15 Minuten lang auf helle Rothgluth erhitzt. Die Messinstrumente zeigten 24 Volt und 53 Ampère.

0.064 g Blausäure war gebildet.

Versuch 4. Das Gemisch von Baryumoxyd und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff unter einem Druck von 60 Atmosphären 15 Minuten lang auf helle Rothgluth erhitzt. Die Messinstrumente zeigten 22 Volt und 53 Ampère.

0.081 g Blausäure war gebildet.

In ganz entsprechender Weise wurden ferner die Versuche mit Potasche durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein inniges Gemisch von gleichen Theilen Kohle und kohlensaurem Kali hergestellt.

Versuch 5. Das Gemisch von kohlensaurem Kali und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff bei gewöhnlichem Druck 15 Minuten lang auf helle Rothgluth erhitzt.

0.026 g Blausäure war gebildet.

Versuch 6. Das Gemisch von kohlensaurem Kali und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff bei 25 Atmosphären Druck zu heller Rothgluth erhitzt. Nach $13^1/_2$ Minuten musste der Versuch unterbrochen werden, da durch die Reaction der glühende Kohlenstab aufgelöst worden war.

0.034 g Blausäure war gebildet.

Versuch 7. Das Gemisch von kohlensaurem Kali und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff bei einem Druck von 62 Atmosphären zu heller Rothgluth erhitzt. Die Reaction war so heftig, dass nach wenigen Secunden der glühende Kohlenstab aufgelöst war, sodass der Versuch unterbrochen werden musste.

Die Versuche lehren, dass mit zunehmendem Druck die Cyanbildung eine viel energischere wird und dass das Kalium in viel höherem Maasse als das Baryum die Eigenschaft hat, eine directe Vereinigung des Stickstoffs mit dem Kohlenstoff zu bewirken.

V. Bildung des Borstickstoffs unter hohem Druck.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass in einem glühenden Gemisch von Kohle und Borsäureanhydrid in einer Atmosphäre von Stickstoff eine directe Bildung von Borstickstoff erfolgt.

Die Mengen der so entstandenen Verbindung lassen sich leicht bestimmen, wenn man dieselbe bei Rothgluth mit Wasserdampf zusammenbringt, wodurch Borsäure und Ammoniak gebildet werden.

3 Theile krystallisirte Borsäure und 2 Theile Holzkohle wurden innig gemischt und in einem Porcellantiegel zu starker Rothgluth erhitzt, das so hergestellte Gemisch von Borsäureanhydrid und Kohle diente zu den Versuchen.

Versuch 1. Das Gemisch von Borsäureanhydrid und Kohle wurde in einer Atmosphäre von Stickstoff bei gewöhnlichem Druck 15 Minuten lang zu heller Rothgluth erhitzt, der Glührückstand mit überhitzten Wasserdämpfen in einer glühenden Porcellanröhre zersetzt, das gebildete Ammoniak colorimetrisch bestimmt.

0.010 g Ammoniak bildete sich entsprechend 0.014 g Borstickstoff.

Versuch 2. Das Gemisch von Borsäureanhydrid und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff bei 25 Atmosphären 15 Minuten lang zu heller Rothgluth erhitzt. Der Glührückstand wie oben behandelt.

0.013 g Ammoniak bildete sich entsprechend 0.019 g Borstickstoff.

Versuch 3. Das Gemisch von Borsäureanhydrid und Kohle in einer Atmosphäre von Stickstoff bei 66 Atmosphären Druck 15 Minuten lang zu heller Rothgluth erhitzt.

Der Glührückstand ergab:

0.022 g Ammoniak bildete sich entsprechend 0.032 g Borstickstoff.

Die Versuche zeigen, dass unter übrigens gleichen Umständen mit zunehmendem Druck die Bildung des Borstickstoffs eine grössere wird.

---

559. Alfred Delisle und Georg Lagai: Ueber *m*-Phenetolsulfosäure und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die äussere Veranlassung zu dieser kleinen Untersuchung der *m*-Phenetolsulfosäure lag in der Darstellung von *m*-Phenetolsulfhydrat, welche dem Einen von uns zur Ausdehnung seiner Versuche über Ketosulfidverbindungen erwünscht war. Von den Phenetolsulfosäuren sind bisher die Ortho- und Para-Verbindung durch Kekulé [1]) bekannt geworden, welcher dieselben aus den entsprechenden Phenolsulfosäuren durch Einwirkung von Kalihydrat, Jodäthyl und Alkohol erhalten hatte.

Zu unseren Versuchen diente reines, trockenes *m*-phenolsulfosaures Kalium (K berechnet 16.2 pCt.; gefunden 15.9 pCt.). Davon wurden je 25 g in 15 ccm Wasser gelöst und nach dem Einschmelzen mit den

---

[1]) Kekulé, Z. 1867 S. 200.

berechneten Mengen von Kalihydrat und Jodäthyl unter Zusatz von 15 g Alkohol in Glasröhren circa 5 Stunden auf 150—170° erhitzt.

Die Umsetzung erfolgt quantitativ nach der Gleichung:

$$C_6H_4<^{OH}_{SO_3K} + C_2H_5J + KOH = C_6H_4<^{OC_2H_5}_{SO_3K} + KJ + H_2O.$$

Das *m*-phenetolsulfosaure Kalium resultirt dabei in Form von weichen, glänzenden Blättchen.

m-Phenetolsulfosäurechlorid, $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{SO_2Cl}$, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das rohe Kaliumsalz (jodkaliumhaltig) als dunkelbraune Flüssigkeit erhalten, stellt nach der Entjodung durch schweflige Säure und Waschen mit Wasser eine hellgelb gefärbte schwere Flüssigkeit dar, die mit Aether übergossen nach einiger Zeit krystallisirt.

Das reine Chlorid schmilzt bei 38° und krystallisirt leicht aus Aether in harten, schwach gelb gefärbten Nadeln. Es löst sich auch in Chloroform und Benzol leicht auf, etwas schwieriger in Alkohol.

Analyse:

0.2000 g Chlorid lieferten 0.1322 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.10	16.26 pCt.

m-Phenetolsulfosäureamid, $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{SO_2NH_2}$, schmilzt bei 131°. Es wird leicht erhalten durch Uebergiessen des fein pulverisirten Chlorids mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol. Selbst in heissem Wasser schwer löslich, krystallisirt es daraus beim Erkalten in langen, weissen Nadeln. Es löst sich in Alkohol, wie auch in Aether.

m-Phenetolsulfosäure, $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{SO_3H}$. Das Chlorid der Säure zersetzt sich mit Wasser selbst bei hoher Temperatur nur sehr schwer. Es musste längere Zeit mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 180—200° erhitzt werden, um vollständig in die Säure übergeführt zu werden. Letztere schied sich nach dem Einengen ihrer Lösung zur Syrupconsistenz und etwa 4 wöchentlichem Stehen derselben im Exsiccator in massiven, farblosen, äusserst zerfliesslichen Krystallen ab. Dieselben sind ebenso leicht in Alkohol als in Wasser löslich und konnten wegen ihrer hygroskopischen Beschaffenheit nicht analysirt werden.

m-Phenetolsulfosaures Kalium, $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{SO_3K} + H_2O$, krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in harten, oktaëderförmigen Krystallen, aus heissem, verdünntem Alkohol dagegen in flachen, langen, seideglänzenden Nadeln, die an der Luft sofort trüb

werden. Für $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{SO_3K} + H_2O$, H_2O berechnet 6.94 pCt., gefunden 6.80 pCt., K berechnet 15.41 pCt., gefunden 15.19 pCt.

m-Phenetolsulfosaures Baryum, $\left(C_6H_4<^{OC_2H_5}_{SO_3}\right)_2Ba+4H_2O$, aus der freien Säure durch Neutralisation mit Barytwasser dargestellt, wird aus einer concentrirten, wässerigen Lösung in Form von weichen, seidegläuzenden Nadeln erhalten, die an der Luft getrocknet 4 Mol. Krystallwasser enthalten.

Für $\left(C_6H_4<^{OC_2H_5}_{SO_3}\right)_2Ba + 4H_2O$, H_2O berechnet 11.70 pCt., gefunden 11.40 pCt., Ba berechnet 23.04 pCt., gefunden 22.94 pCt.,

m-Phenetolsulfosaures Calcium, $\left(C_6H_4<^{OC_2H_5}_{SO_3}\right)_2Ca+3H_2O$, wurde dargestellt aus der freien Säure und Calciumcarbonat. Es ist, wie das Baryumsalz, leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in dünnen, wasserhellen Tafeln.

Für $\left(C_6H_4<^{OC_2H_5}_{SO_3}\right)_2Ca + 3H_2O$, H_2O berechnet 10.90 pCt., gefunden 11.40 pCt., Calcium berechnet 8.05 pCt., gefunden 7.75 pCt.

m-Phenetolsulfhydrat, $C_6H_4<^{OC_2H_5}_{SH}$. Das Clorid der Säure wird in ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch von Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure in kleinen Portionen nach und nach eingetragen. Die Reduction desselben ist mit lebhafter Wärmeentwickelung verbunden. Die Ausbeute an Sulfhydrat ist nahezu quantitativ. Dasselbe wird mit Wasserdämpfen überdestillirt, abgehoben und nach dem Trocknen mittelst Chlorcalcium für sich destillirt. Es siedet bei 238—239°. Mit Wasserdämpfen ist es nicht so sehr leicht flüchtig. Mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure erwärmt, färbt es sich zunächst gelb, dann roth und schliesslich schlägt die Färbung durch grün in ein hübsches tiefblau über. Sein Geruch erinnert an den des Thiophenols, ist aber bei weitem nicht so intensiv als dieser.

Karlsruhe, im November.

Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

560. C. A. Bischoff: Ueber den sogenannten Isobutenyltricarbonsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

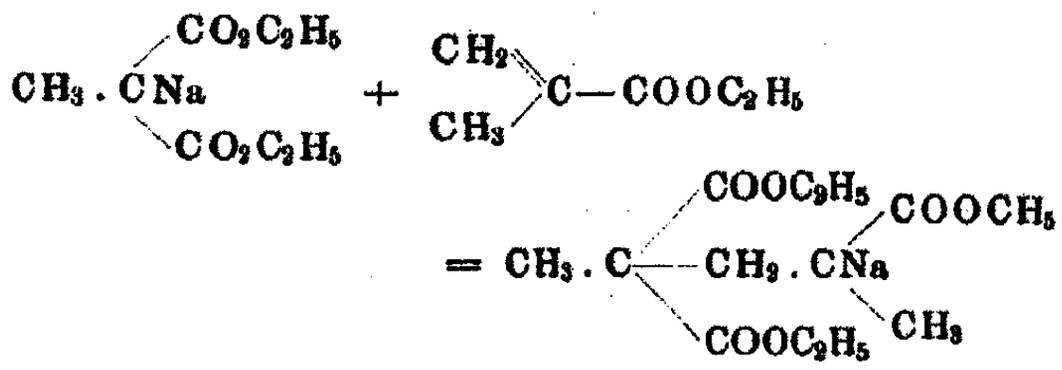
In meiner ersten vorläufigen Mittheilung[1]) über die Einwirkung von Bromisobuttersäureester auf Natriummalonsäureester und seine Substitutionsproducte hatte ich die Ueberzeugung ausgesprochen, dass der gebromte Ester Derivate liefere, welche man von dem α- und von dem β-Bromisobuttersäureester ableiten könne, und die Erwartung daran geknüpft, dass von den beiden aus den Verseifungsproducten isolirten Säuren sich die eine als echte Bernsteinsäure, die andere als Glutarsäure erweisen würde. Da es mir jedoch beim weiteren Verfolg der Arbeit nicht gelang, neben der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure die isomere α-Methylglutarsäure zu isoliren, da ferner die gegenseitige Ueberführung der zwei sogenannten Dimethyläthyl-, -propyl und -benzylbernsteinsäuren ineinander geglückt war, musste ich, was auch die später ausgeführte Bestimmung des Leitvermögens bestätigte, zu der Annahme kommen, dass diese isomeren Paare einer Gruppe angehörten und der Analogieschluss führte dazu, dieselben als Bernsteinsäuren zu bezeichnen. Da die van't Hoff'sche Theorie die Existenz solcher isomeren trisubstituirten Bernsteinsäuren nicht erklärbar erscheinen liess, sah ich mich genöthigt, durch theoretische Ueberlegungen festzustellen, ob es überhaupt denkbar sei, dass in dem gegebenen Falle eine besondere geometrische Isomerie auftrete, und ich gelangte zu dem Begriff der dynamischen Isomerie. Durch meine weiteren Mittheilungen, sowie durch die fast gleichzeitig bekannt gewordenen Studien von K. Auwers und L. Jackson[2]) war es aber sehr zweifelhaft geworden, ob die sogenannte Trimethylbernsteinsäure wirklich eine Bernsteinsäure sei, oder ob dieselbe nicht als symmetrische Dimethylglutarsäure aufgefasst werden müsse. Nachdem ich mich brieflich mit Hrn. K. Auwers über die Theilung des Arbeitsgebietes unterdessen verständigt habe, will ich heute die seitdem von mir aufgefundenen neuen Momente mittheilen, welche meine ursprüngliche Ansicht bestätigen und zugleich in erwünschter Weise die bis jetzt noch gebliebenen Lücken ausfüllen. Die HHrn. K. Auwers und L. Jackson gaben eine nicht unplausible Erklärung für die Entstehung der Dimethylglutarsäure aus

---

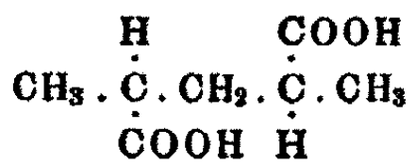
[1]) Diese Berichte XXII, 3179.

[2]) Diese Berichte XXIII, 1599.

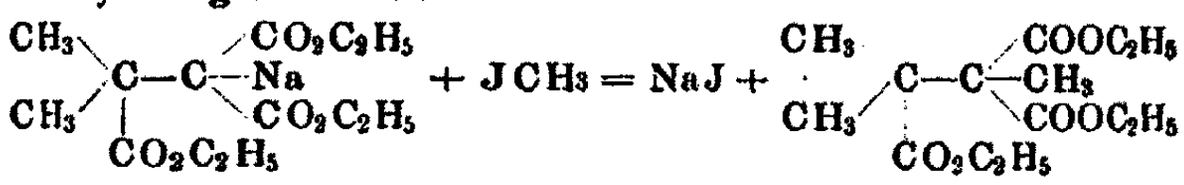
Methylmalonsäureester und Bromisobuttersäureester, welche in folgender Gleichung ihren Ausdruck fand:



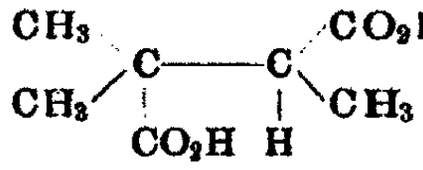
Dass letzterer Ester bei der Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure symmetrische Dimethylglutarsäure liefern müsse, ist ohne Weiteres verständlich:



Bei dieser Ueberlegung blieb jedoch unberücksichtigt, dass ich dieselbe Säure aus Isobutenyltricarbonsäureester und Jodmethyl dargestellt hatte:



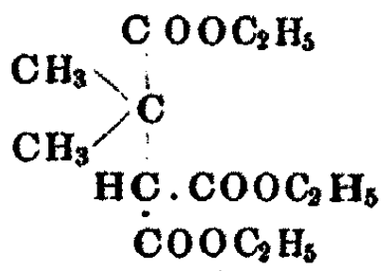
und durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure.



, d. i. Trimethylbernsteinsäure.

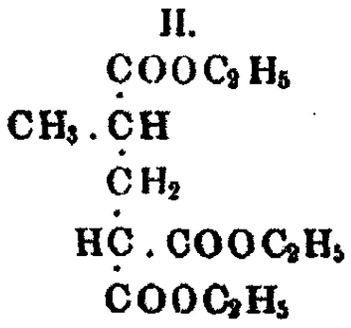
Wie die im Folgenden beschriebenen Versuche zeigen, kann in der That an der Identität der beiden auf so verschiedenen Wegen dargestellten Säuren nicht gezweifelt werden. Man wäre so, wenn nicht andere Momente zur Beurtheilung der Constitution vorlägen, vor die Wahl gestellt: will man der ersten oder der zweiten Bildungsweise die Beweiskraft für die Constitution der Säuren zuerkennen? Allerdings könnte auch bei der zuletzt beschriebenen Reaction eine Dimethylglutarsäure erwartet werden, wenn man nämlich annimmt, dass der sogenannte Isobutenyltricarbonsäureester aus einem Gemisch zweier Ester:

I.



und

II.



bestände. Dann aber müsste derselbe bei der Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure neben der aus I erwarteten asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure die II entsprechende α-Methylglutarsäure liefern. Letztere hatten bisher weder Leuckart, noch Barnstein, noch Levy und Engländer zu isoliren vermocht und auch meine in Gemeinschaft mit N. Mintz vorgenommenen diesbezüglichen Versuche hatten, wie früher mitgetheilt, ein negatives Resultat ergeben. Neuerdings konnte ich nun durch eine Abänderung des Trennungsverfahrens nachweisen, dass in der That α-Methylglutarsäure sich neben Dimethylbernsteinsäure bildet, und damit ist meines Erachtens dieser Theil der Reaction vollständig im Sinne der zuerst [1]) gegebenen Auffassung aufgeklärt. Diese Abänderung der Trennungsmethode ist überhaupt zur Zeit für die Trennung von Bernsteinsäuren und Glutarsäuren die beste, die sich nach meinen Erfahrungen in allen analogen Fällen mit Vortheil wird verwenden lassen. Wirft man einen Blick auf die von mir vor einiger Zeit [2]) gegebene Tabelle und ergänzt letztere durch die inzwischen gemachten Angaben über die sogenannte Propyldimethylbernsteinsäure [3]) so sieht man, dass alle vermeintlichen trisubstituirten Bernsteinsäuren unverhältnissmässig höher sieden als die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure:

Anhydrid der asymm. Dimethylbernsteinsäure . . .	Sdp.	230°
» » sogen. Trimethylbernsteinsäure . . .	»	282°
» » » Aethyldimethylbernsteinsäure .	»	281°
» » » Propyldimethylbernsteinsäure .	»	280—295°

Daraus ergiebt sich als Trennungsmethode: die fractionirte Destillation der Säuren bezw. Anhydride.

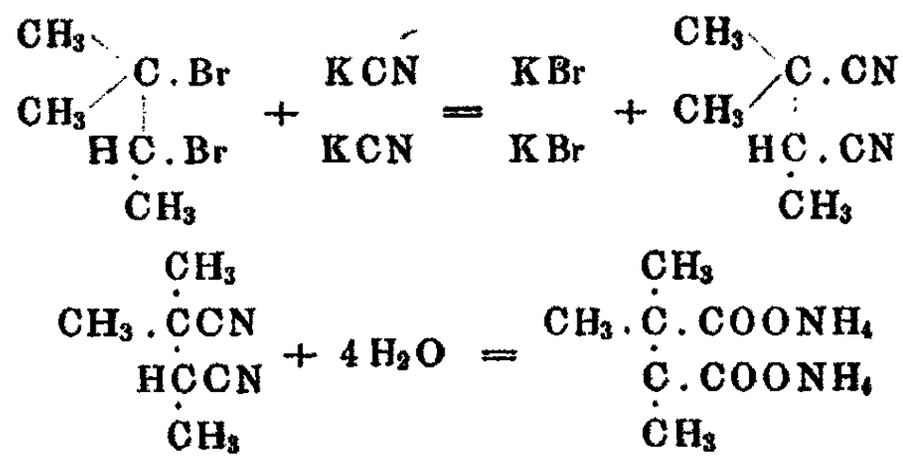
Die erwähnten hohen Siedepunkte sind ein weiteres sehr wichtiges Beweismoment für die Glutarsäureformeln. Freundlicher brieflicher Mittheilung des Hrn. N. Zelinsky zufolge verhält sich seine Dimethylglutarsäure ganz so wie dies weiter unten von den von mir dargestellten Säuren beschrieben ist, was übrigens auch von den HHrn. K. Auwers und L. Jackson erwähnt worden ist.

Nachdem so aus dem Säuregemisch die Dimethylglutarsäure entfernt war, konnte die bis dahin noch nicht aufgefundene echte Trimethylbernsteinsäure nur noch in den niedriger siedenden Fractionen der Anhydride enthalten sein. Diese wurden daher mit besonderer Sorgfalt aufgearbeitet, ergaben jedoch keine Trimethylbernsteinsäure. Unterdessen hatte ich gefunden, dass die Trimethylbernsteinsäure schon früher auf anderem Wege dargestellt worden war und unter

[1]) Diese Berichte XXII, 3179.
[2]) Diese Berichte XXIII, 657.
[3]) loc. cit. 1940.

dem Namen Isopimelinsäure im Lehrbuch von Beilstein aufgeführt ist, während das Fehling'sche Handwörterbuch [1]) genauere Angaben über diese zuerst von Bauer und Schuler, später von Hell und Schad näher studirte Säure enthält. Dieselbe besitzt merkwürdiger Weise denselben Schmelzpunkt wie die symmetrische Dimethylglutarsäure. Hrn. Professor Hell bin ich zu sehr grossem Dank verpflichtet, da mir derselbe nicht nur mit grösster Bereitwilligkeit die ausführliche Schad'sche Dissertation zusandte, sondern auch mir zur Vergleichung mit meinen Säuren die in seinem Besitz befindliche Trimethylbernsteinsäure aus Amylenbromid und die ihr isomere Pimelinsäure aus Ricinusöl, welche ebenfalls fast denselben Schmelzpunkt besitzt, zur Verfügung stellte.

Haben schon die Untersuchungen von Hell und Schad die Verschiedenheit der beiden zuletzt genannten Säuren ergeben, so wird dieselbe durch das nunmehr bestimmte Leitvermögen weiter bestätigt, gleichzeitig aber durch die von mir im Folgenden gegebene vergleichende Uebersicht jeder Zweifel darüber genommen, dass die Säuren aus Malonsäureester, nach meiner Methode gewonnen, Dimethylglutarsäuren, die Säure aus Amylenbromid echte Trimethylbernsteinsäure sind:



Nachdem mir in jüngster Zeit aus demselben Bromisobuttersäureester durch Ersatz des Alkohols durch Xylol bei der Einwirkung auf Natriumäthylmalonsäureester die Synthese der echten Aethyldimethylbernsteinsäure geglückt ist (siehe die folgende Abhandlung von C. A. Bischoff und N. Mintz), darf ich hoffen in kurzer Zeit die Frage zu entscheiden, ob sich diese Säure in eine geometrisch Isomere überführen lässt und damit den endgültigen Entscheid über die Berechtigung oder Nichtberechtigung der Hypothese von der »dynamischen Isomerie« zu bringen. Was dagegen die späterhin von mir gegebene Erweiterung der Hypothese zu der dynamischen Theorie der »stossenden Gruppen« betrifft, so erfährt dieselbe durch neuere Beobachtungen an den Reactionen der Bromisobuttersäureester mit primären

[1]) Fehling's Handwörterbuch V, 601.

aromatischen Basen eine sehr beträchtliche Unterstützung, worüber in der nächsten Zeit berichtet werden soll.

Ferner habe ich die Einwirkung von Natriumäthylat, Natriumcarbonat und Natriumacetat auf Bromisobuttersäureester in Angriff nehmen lassen und dabei beobachtet, dass nur die erstere Verbindung eine bemerkenswerthe Umsetzung bewirkt, bei welcher 65 pCt. des Broms bei Verwendung von 100 g Bromester nach einer Stunde als Bromnatrium abgeschieden waren, während bei Natriumcarbonat nach 10stündigem Erhitzen auf 185° nur 3.5 pCt., bei Natriumacetat nur 2.5 pCt. Brom umgesetzt waren. In den letzten beiden Fällen war bei der Aufarbeitung fast der ganze Bromisobuttersäureester innerhalb seiner ursprünglichen Siedegrenzen wiedergefunden worden, während bei der Reaction mit Natriumäthylat nicht unbeträchtliche Mengen niedriger siedender Oele resultirten, mit deren Aufarbeitung wir zur Zeit beschäftigt sind.

---

561. C. A. Bischoff und K. Jaunsnicker: Ueber Pimelinsäuren verschiedenen Ursprungs.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Einwirkung von Bromisobuttersäureester auf Natriummalonsäureester.

Die früher[1]) angegebene Ausbeute an zwischen 270° und 283° aufgefangenem Isobutenyltricarbonsäureester entsprach 47.5 pCt. der theoretischen Menge.

Wir haben dieselbe etwas erhöht durch Zusammenbringen der Ingredienzien in der Wärme.

A. aus 46 g Natrium 600 ccm Alkohol, 320 g Malonsäureester und 390 g Bromisobuttersäureester wurden gewonnen 290 g zwischen 270 und 283° übergehenden Esters = 53 pCt.

B. aus 40.6 g Natrium, 530 ccm Alkohol, 282.2 g Malonsäureester und 282.2 g Bromisobuttersäureester: 273 g dreibasischer Ester = 56 pCt.

C. aus 23 g Natrium, 300 ccm Alkohol, 160 g Malonsäureester und 195 g Bromisobuttersäureester:

$$\text{zwischen } \left.\begin{array}{l} 270-275^0 : 16.6\,g \\ 275-280^0 : 79.1\,» \\ 280-285^0 : 62.4\,» \end{array}\right\} 158.1\,g = 58\,pCt.$$

[1]) Diese Berichte XXIII, 637.

Die letztere Menge wurde zu einer Lösung von 145.3 g Kaliumhydrat in 145.3 g Wasser gegossen und das Ganze in einer geräumigen Porcellanschale unter stetem Umrühren erhitzt. Nach einer halben Stunde war die Verseifung beendigt. Nun wurde eingedampft, bis der Geruch des Alkohols verschwunden war, und sodann 200 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.145) hinzugefügt, das Ganze unter Rühren zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether bis zur Erschöpfung am Kühler ausgekocht. Die Verdampfungsrückstände der ätherischen Lösungen wurden im Fractionskolben mit eingesenktem Thermometer so lange auf 200° erhitzt, als noch Kohlensäure und Wasser wegging. Die Ausbeute an dem so erhaltenen Anhydrid betrug 90 pCt. der Theorie. Das Anhydrid wurde der fractionirten Destillation unterworfen, welche zuletzt bei 759 mm Barometerstand mit Zincke'schem Thermometer ganz im Dampf folgendes Bild ergab:

—210°: 8.0 g	250—255°: 2.9 g
210—215°: 1.0 »	255—260°: 1.7 »
215—220°: 1.2 »	260—265°: 1.4 »
220—225°: 1.7 »	265—270°: 2.4 »
225—230°: 7.0 »	270—275°: 2.5 »
230° : 3.0 »	275—276°: 3.0 »
230—235°: 6.2 »	275—280°: 1.7 »
235—240°: 8.8 »	280—285°: 1.2 »
240—245°: 6.0 »	285—290°: 1.0 »
245—250°: 4.0 »	Summa . . 64.7 g

Die Fraction 230° stellte das bekannte Anhydrid der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure dar.

Die Fraction 275—276° gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
C	54.5	54.6	54.6 pCt.
H	7.6	7.7	7.6 »

Für das Anhydrid $C_6H_8O_3$ ist 56.3 pCt. Kohlenstoff und 6.2 pCt. Wasserstoff berechnet. Aus dem Vergleich mit den Analysenzahlen geht hervor, dass die Anhydrisirung bei der Destillation keine vollständige war. Durch Kaliumcarbonat liess sich in dem frisch destillirten Anhydrid mit Leichtigkeit die Anwesenheit einer Säure nachweisen.

Die vereinigten Fractionen 270—290° wurden nun mit Wasser gekocht, bis keine nennenswerthen Mengen Oel mehr sichtbar waren, sodann durch ein nasses Filter filtrirt und die wässrige Lösung im Vacuum abdestillirt. Es hinterblieben Krystalle, welche zwischen 68 und 72° schmolzen. Nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether stieg der Schmelzpunkt auf 74—76°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}O_4$
C	49.2	49.3 pCt.
H	7.0	6.8 »

Diese Säure war α-Methylglutarsäure

$$CH_3 . \overset{COOH}{\underset{H}{C}} - CH_2 - \overset{H}{\underset{H}{C}} . COOH.$$

Ihr Aussehen, ihre Löslichkeit und das Verhalten zu Salzlösungen entsprach genau den Angaben, welche Wislicenus und Limpach[1]) sowie Kiliani[2]) über diese Säure gemacht haben.

Das Leitvermögen der Säure betrug

$$K = 0.0052 \text{ für } \mu_\infty = 352,$$

während früher Bethmann für dieselbe Säure

$$K = 0.0054 \text{ für } \mu_\infty = 352$$

gefunden hatte.

Die Fractionen 255—270° gaben, analog behandelt, ebenfalls krystallinische Säuren, beim fractionirten Krystallisiren aus Wasser schmolzen die ersten Antheile zwischen 120 und 136°. Das Filtrat dieser Ausscheidung blieb sehr lange Zeit syrupös. Als dasselbe jedoch mit concentrirter Salzsäure gekocht wurde, schieden sich nach dem Einstreuen einiger Kryställchen der Methylglutarsäure weitere krystallinische Aggregate aus, welche der Hauptmasse nach unter vorheriger Erweichung bei 78° schmolzen.

Die Mutterlauge gab wieder krystallinische Ausscheidungen, welche zwischen 66 und 74° schmolzen.

Aus den übrigen Fractionen konnte nur die bekannte asymmetrische Dimethylbernsteinsäure abgeschieden werden. Dass in den niedriger siedenden Fractionen der Anhydride wahrscheinlich nur die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure (Schmp. 140°) und keine niedriger schmelzende isomere Säure enthalten ist, geht aus dem Verhalten der einzelnen krystallinischen Ausscheidungen beim Schmelzen hervor.

Als nämlich die obigen Anhydride noch einmal destillirt wurden, ergaben die zwischen 210 und 240° und die zwischen 240 und 270° aufgefangenen Antheile nach dem Kochen mit Wasser und Eindampfen im Vacuum als erste Ausscheidungen beide Krystalle, welche zwischen 136 und 137° schmolzen und sich beim Reinigen als asymmetrische Dimethylbernsteinsäure erwiesen. Die Mutterlaugen dagegen lieferten aus dem niedrigsiedenden Anhydrid Säure vom Schmp. 130—135°, aus dem hochsiedenden Säuren vom Schmp. 70—125°.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 192, 134.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 218, 369.

Einwirkung von Jodmethyl auf den Isobutenyltricarbonsäureester.

23 g Natrium, 300 ccm Alkohol, 273 g Ester und 189 g Jodmethyl wurden in der Hitze zusammengebracht. Nach dreistündigem Kochen im Wasserbad war die Reaction neutral. Die Ausbeute betrug 72.5 pCt. der theoretischen Menge:

Bei der fractionirten Destillation zeigten sich folgende Intervalle:

—120°: 8.0 g	240—275°: 11.0 g
120—200°: 8.3 »	275—290°: 209.0 »
200—240°: 4.1 »	290—300°: 5.0 »

Die Verseifung der 209 g wurde durch Kochen mit 252 g Kaliumhydrat in alkoholischer Lösung bewirkt. Die Aufarbeitung geschah wie zuvor. Die rohe Säure wurde destillirt und die dabei übergegangenen Oele, welche beim Stehen an der Luft allmählich erstarrten, durch Kochen mit Wasser in die Säure verwandelt. Die wässerigen Säurelösungen wurden aus dem Wasserbad im Vacuum abdestillirt und die ersten Ausscheidungen abgesogen und abgepresst. Die Schmelzpunktintervalle waren die folgenden:

A.	Fraction	200—220°,	Schmp.	der	Säure	90—122°
B.	»	220—225°,	»	»	»	86—122°
C.	»	225—230°,	»	»	»	90—133°
D.	»	230—235°,	»	»	»	85—122°
E.	»	235—240°,	»	»	»	85—122°
F.	»	240—245°,	»	»	»	90—122°
G.	»	245—250°,	»	»	»	105—130°
H.	»	250—260°,	»	»	»	102—110°
I.	»	260—270°,	»	»	»	98—115°
K.	»	270—275°,	»	»	»	100—107°

Die aus den Fractionen H und I erhaltenen Syrupe konnten erst durch Kochen mit concentrirter Salzsäure zum Krystallisiren gebracht werden.

Aus den wässerigen Mutterlaugen dieser Fractionen wurden weitere Antheile beim Stehen im Vacuumexsiccator isolirt. Nur die Fractionen A und E hatten keine nennenswerthe Mutterlauge hinterlassen.

Schmelzpunkt der II. Ausscheidung aus

B: 85—112°	G: 80—118°
C: 85—120°	H: 115—129° [1])
D: 84—110°	I: 114—126° [1])
F: 70—100°	K: 97—108°

[1]) Sehr geringe Mengen.

Aus dem Filtrat der letzteren Ausscheidung von K krystallisirten Antheile vom Schmp. 96—104°.

Durch diese Trennung waren alle Antheile krystallinisch geworden, die letzten wässerigen Mutterlaugen waren so gering, dass von einer weiteren Verarbeitung abgesehen werden musste. Aus obiger Zusammenstellung geht hervor, dass die niedrig siedenden Fractionen der Anhydride eine niedrig und eine hochschmelzende Säure liefern, die hochsiedenden Antheile dagegen der Hauptmenge nach nur eine niedrig schmelzende Säure geben würden. Dem höheren Siedepunkt entsprechend musste diese die gesuchte Dimethylglutarsäure sein. Es wurde daher die Fraction K in folgender Weise weiter verarbeitet:

Die zwischen 100 und 107° schmelzenden Krystalle wurden getrocknet und dann mit wenig Chloroform ausgekocht. Hierbei blieben geringe Mengen ungelöst, welche bei 114° zu erweichen begannen, bei 118° herunterschmolzen, aber erst bei 122° klar waren. Aus der Chloroformlösung schieden sich zu Krusten vereinigte Warzen aus von opacem Aussehen, welche zwischen 103 und 105° constant schmolzen.

Die Analyse dieser Säure ergab die für die Formel der symmetrischen Dimethylglutarsäure:

$$\begin{array}{ccccc} & COOH & & COOH & \\ CH_3 . & C & . CH_2 . & C & . CH_3 \\ & H & & H & \end{array}$$

berechneten Zahlen:

	Theorie	Gefunden
C	52.5	52.5 pCt.
H	7.5	7.0 »

Diese Säure ist identisch mit der früher aus Methylmalonsäureester und Bromisobuttersäureester gewonnenen sogen. Trimethylbernsteinsäure und ebenfalls identisch mit der aus Methylmalonsäureester und Methylenjodid gewonnenen Dimethylglutarsäure, wie die unten gegebene Zusammenstellung der Eigenschaften unzweifelhaft erkennen lässt. Diese drei Säuren sind ferner identisch mit der Dimethylglutarsäure Zelinsky's. Ausser dem Schmelzpunkt, dem Verhalten beim Destilliren, der Löslichkeit, dem Aussehen, dem Leitvermögen, dem Verhalten zu Reagentien liegt ein weiterer Beweis für die Identität in folgendem Versuche vor.

Früher wurde mitgetheilt, dass die sogenannte Trimethylbernsteinsäure sich nicht auf analogem Wege wie die übrigen Bernsteinsäuren durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr in eine höher schmelzende Isomere verwandeln liess. Die Ueberführung der Mesoform der Glutarsäure in die Antiform ist bisher überhaupt noch nicht geglückt. Die-

selbe kann jedoch erreicht werden, wenn man die Mesosäure (Schmp. 105°) mit Salzsäure längere Zeit im Einschmelzrohr auf 250° erhitzt.

Wir nahmen 2 g der Säure, 10 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure (sp. G. 1.195) und erhitzten 24 Stunden lang auf 230—250°. In dem erkalteten Rohr war kein Druck vorhanden, Schmieren hatten sich absolut nicht gebildet, wohl aber war das ganze Rohr mit einer beträchtlichen farblosen, nadeligen Krystallmasse erfüllt. Aus diesen Krystallen konnten durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther als schwer lösliche Antheile (0.7 g) solche vom Schmp. 117—128° isolirt werden; die erwartete Parasäure sollte nach Zelinsky's Angaben[1]) bei 128° schmelzen. Von einer weiteren Verfolgung dieser Umlagerung sehen wir mit Rücksicht auf Zelinsky's Arbeitsgebiet ab.

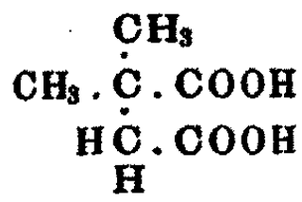
Die Aufarbeitung der Fractionen A—F, welche die zu erwartende Trimethylbernsteinsäure hätten enthalten sollen, war äusserst umständlich. Wir müssen dieselbe etwas ausführlicher beschreiben, um dadurch darzulegen, dass die Trimethylbernsteinsäure sich in der That nicht gebildet hatte. Wir arbeiteten alle Lösungen bis auf den letzten Tropfen auf, sodass uns die fragliche Säure unmöglich hätte entgehen können.

Zunächst wurden die oben genannten ersten Ausscheidungen aus A—F vereinigt. Ihre Menge betrug 16.1 g. Durch Auskochen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Benzol wurde ein Rückstand erhalten, welcher zwischen 126 und 136° schmolz.

Dieser Rückstand wurde weiter mit Benzol ausgekocht. Die ungelöst gebliebene Hauptmenge schmolz zwischen 135 und 142° (I); aus dem Filtrate schieden sich zuerst ab Antheile vom Schmp. 102 bis 118° (II), zuletzt solche, welche von 104—122° schmolzen. No. I wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Beim Erkalten krystallisirten lange Prismen aus, welche zwischen 138.5 und 140° schmolzen; die weiteren Ausscheidungen zeigten denselben Schmelzpunkt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser war derselbe constant bei 140° gefunden worden.

Diese Säure war asymmetrische Dimethylbernsteinsäure:



	Berechnet	Gefunden		
C	49.3	49.8	49.4	pCt.
H	6.8	6.8	6.9	»

[1]) Diese Berichte XXII, 2826.

Die zolllangen Krystalle zeigten in allen Punkten genaue Uebereinstimmung mit der auf anderem Wege dargestellten asym. Dimethylbernsteinsäure, sodass über ihre Identität kein Zweifel bestehen konnte.

Um nun aufzuklären, wodurch der Schmelzpunkt dieser Säure in den rohen Ausscheidungen so beträchtlich erniedrigt wurde, wurden alle zwischen 98 und 122° schmelzenden Antheile aus den bis 250° übergegangenen Anhydridfractionen mit der Benzolauskochung der genannten Dimethylbernsteinsäure erhitzt. Beim Filtriren hinterblieb ein äusserst geringer Rückstand, welcher zwischen 124 und 134° schmolz.

Die Benzollösung gab drei Fractionen:

I. Ausscheidung	(reichliche Menge):	Schmp.[1])	95—102—121°
II. »	(Hauptmenge):	»	85— 89—105°
III. »	(geringe Menge):	»	93— 95—107°

No. I wurde wieder mit Benzol ausgekocht:

a) Rückstand:	Schmp.	133—139°
b) beim Erkalten:	»	102—110—120°
c) » Verdunsten:	»	98—104—125°
d) » Eindampfen:	»	88— 93—110°

No. II wurde mit Chloroform gekocht; in Hitze löste sich alles auf.

a) beim Erkalten (wenig):	Schmp.	115—125°
b) » Verdunsten (Hauptmenge):	»	95— 98—106°

Hierauf wurde No. III mit No. IIb vereinigt und aus Chloroform umkrystallisirt. Ein äusserst geringer schwer löslicher Rückstand schmolz sehr eigenthümlich und rührte wahrscheinlich von einer Spur einer bei der ursprünglichen Destillation mit übergerissenen unzersetzten dreibasischen Säure her: Sintern 122°; Erweichen 130° (Gas-(CO_2?) entwicklung 154—172°); Schmelzen 165°; klar 177°.

Die Chloroformlösung ergab beim Verdunsten als erste Ausscheidung Antheile, welche das Schmelzpunktsintervall 93—97—113° zeigte; ferner beim Stehen im Vacuum warzige aus verzweigten Nadeln bestehende Aggregate, welche bei 103° herunter schmolzen, aber noch äusserst geringe Mengen einer erst bei 113° klar werdenden Säure enthielten. Vor der weiteren Zersplitterung des Materiales wurden von dieser 1.7 g betragenden Menge Elementaranalysen gemacht und das Leitvermögen bestimmt.

	Ber. für $C_6H_{10}O_4$	Gefunden	
C	49.3	49.6	49.3 pCt.
H	6.8	6.8	6.8 »

[1]) die erste Zahl giebt den Punkt des Erweichens, die zweite den des Herunterschmelzens, die dritte endlich an, wann die letzten Spuren klar werden.

Die Trimethylbernsteinsäure, $C_7H_{12}O_4$, hätte 52.5 pCt. Kohlenstoff und 7.5 pCt. Wasserstoff ergeben müssen. Dem Leitvermögen nach lag entschieden eine Säure der Bernsteinsäurereihe vor.

Es wurde nun diese Säure aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroïn umkrystallisirt:

Geringer Rückstand: Schmp. 123—125—129°.

I. Ausscheidung: » 121—128—129°.

II. » » 93— 99—113°; diese, noch einmal aus Chloroform umkrystallisirt, zeigte keine Aenderung des Schmelzpunktes: 94—99—113°.

III. Auscheidung: harte aus Körnern bestehende Krusten; Schmp. 88—92—96° (0.7 g).

Diese Menge wurde noch einmal aus Chloroform umkrystallisirt und zeigte dann den Schmelzpunkt 88—89—92°.

Die Analyse zeigte dieselben Zahlen wie vor der Reinigung:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}O_4$
C	49.4	49.3 pCt.
H	6.9	6.8 »

Die Bestimmung des Leitvermögens ergab Werthe, welche ebenfalls nur unbedeutend von denen der nicht gereinigten Säure differiren.

Leitvermögen für $\mu_\infty = 353$

Schmp. 103° [113]: $K = 0.0114$

» 88—92°: $K = 0.0112$

Danach wäre diese Säure zwischen die

Methylbernsteinsäure (Schmp. 112°) $K = 0.0086$

und Antidimethylbernsteinsäure (» 120°) $K = 0.0112$

einzureihen. Der empirischen Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4$ nach muss also eine isomere Dimethyl- oder Aethylbernsteinsäure vorliegen. Mit den gleichnamigen bekannten Säuren ist dieselbe jedoch nicht identisch, da weder Schmelzpunkt noch Leitvermögen noch das Verhalten beim Erhitzen im Capillarrohr auf höhere Temperatur übereinstimmen. Ob hier ein neuer Fall einer geometrischen Isomerie vorliegt, konnten wir nicht entscheiden, denn zu Umlagerungsversuchen war das übriggebliebene Material zu gering. Wir wollen indessen anführen, dass, wenn man die von A. v. Baeyer[1]) kürzlich gegebenen Erklärungsweisen der geometrisch isomeren symmetrischen Dimetylbernsteinsäuren

$$\begin{array}{ccc} CO_2H & CH_3 & H \\ CO_2H & CH_3 & H \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccc} CO_2H & CH_3 & H \\ H & CH_3 & CO_2H \end{array}$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 258, 180.

auf die asymmetrische Dimethylbernsteinsäure überträgt, zwei Fälle sich construiren lassen:

$$\begin{array}{ccc} CO_2H & CH_3 & CH_3 \\ CO_2H & H & H \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccc} CO_2H & CH_3 & CH_3 \\ H & H & CO_2H. \end{array}$$

Wir geben schliesslich eine vergleichende Zusammenstellung der verschiedenen Pimelinsäuren, in welcher bedeutet:

I. die aus Ricinusöl durch Oxydation gewonnene Säure (Präparat des Hrn. Prof. Hell).

II. die aus Amylenbromid gewonnene echte Trimethylbernsteinsäure (Präparat des Genannten).

III. die aus Methylmalonsäureester und Methylenjodid erhaltene früher [1]) beschriebene symmetrische Dimetylglutarsäure.

IV. die aus Isobutenyltricarbonsäureester und Methyljodid gewonnene oben beschriebene Säure.

A. Krystallform aus Wasser.

I. grosse Tafeln;

II. concentrisch-strahlig, rhombisch;

III. undurchsichtige Warzen, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehend;

IV. undurchsichtige Warzen, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehend;

B. Verhalten im Capillarrohr beim Erhitzen grösserer Mengen.

I. spurenweises Erweichen bei 100°, Beginn des Schmelzens 105°, Herunterfliessen 106°, klar 106° [2]); bis 250° unverändert, dann Bräunung. Aus dem Bad genommen, erstarrt sofort wieder; bei 275° zunehmende Verkohlung. Keine Wasserabspaltung, keine Gasentwicklung.

II. E. 100°. S. 105°. H. 106°. K. 106° [3]). Beginn der Wasserabspaltung bei 150°; stürmische Blasenentwicklung bei 170°; vollständig herausdestillirt bei 240°. Reichlicher Wasserbeschlag im kalten Theil des Röhrchens.

III. E. 99°. S. 103°. H. 106°. K. 107°; bei 274° unverändert. Dann stossweises Heraussieden; bei 278° leer; Spuren von Wasser.

IV. E. 104°. S. 105°. H. 106°. K. 107°; bei 245° unverändert; bei 260° stürmische Blasenbildung; bei 276° Sieden; be 279° leer; Spuren von Wasser.

[1]) Diese Berichte XXIII, 1464.

[2]) Schad giebt den Schmelzpunkt 106° an.

[3]) Schad hat den genauen Schmelzpunkt 104° gefunden.

C. Verhalten der mässig verdünnten Ammonsalzlösung zu Reagentien.

a) Magnesiumsulfat
b) Kobaltsulfat
c) Nickelsulfat
d) Cadmiumchlorid
} alle vier Säuren unverändert, sowohl in der Kälte als beim Erwärmen.

e) Calciumchlorid: fällt III. und IV. weder kalt noch beim Erwärmen; erzeugt in I. beim Erwärmen einen aus nadeligen Büscheln bestehenden Niederschlag, welcher sich in mehr kaltem Wasser löst; in II. in der Hitze einen ungelöst bleibenden aus weissen Körnern bestehenden Niederschlag.

f) Strontiumchlorid: in der Kälte alle vier unverändert; in der Hitze: I. Niederschlag erst beim Concentriren; II. sofort, in mehr Wasser nicht löslich; III. und IV. unverändert.

g) Baryumchlorid: in der Kälte alle vier unverändert; in der Hitze: I. erst beim Concentriren Niederschlag; II. sofort krystallinische Fällung, in kaltem Wasser beim Verdünnen löslich. III. und IV. unverändert.

h) Mangansulfat: in der Kälte alle vier unverändert. Beim Erwärmen in allen vieren Trübungen.

i) Zinksulfat: in der Kälte alle vier unverändert; in der Hitze: I. krystallinischer Niederschlag in mehr Wasser unlöslich; II. vorübergehende Trübung; III. und IV. unverändert.

k) Kaliumaluminiumsulfat: in allen vieren beim Stehen oder Anwärmen flockige Fällungen.

l) Eisenchlorid: I. sofort gelblich flockige Fällung, löst sich beim Erwärmen; II. sofort gelbliche Flocken, nehmen beim Erwärmen zu; III. und IV. sofort röthlich gelbe Flocken, lösen sich nicht beim Erwärmen.

m) Kupfersulfat: I. blass-blauer pulveriger Niederschlag, in der Hitze sich absetzend; II. kalt: keine Fällung, beim Erwärmen: hellblauer pulveriger Niederschlag; III. und IV. sofort bläulich-grüne pulverige Niederschläge, bleiben beim Erwärmen ungelöst.

n) Quecksilberchlorid: I. kalt: feinpulveriger Niederschlag, bleibt beim Erwärmen; II. kalt: voluminiös-weisser Niederschlag, bleibt beim Erwärmen; III. und IV. sofort feinpulverige Niederschläge, bleiben beim Erwärmen.

o) Bleiacetat: I. kalt: sofort krystallinische Fällung, bleibt beim Erwärmen; II. beim Erwärmen: krystallinisch pulveriger Niederschlag; III. und IV. keine Fällungen.

p) Silbernitrat: In allen vieren sofortige reichliche krystallinische Fällung, die sowohl beim Verdünnen, als beim Erwärmen bleibt.

Eine genaue Vergleichung der Salze, namentlich in Bezug auf ihren Krystallwassergehalt und die Löslichkeitscoëfficienten enthielt in Bezug auf die Oxydations- und die Amylenpimelinsäure die Dissertation von Schad, worauf wir hier noch speciell hinweisen wollen.

D) Leitvermögen:

I. für $\mu_\infty = 351 : K = 0.0031$ [1])
II. für $\mu_\infty = 351 : K = 0.0089$
III. für $\mu_\infty = 351 : K = 0.0054$
IV. für $\mu_\infty = 351 : K = 0.0054$

Darnach stellt die Oxydationspimelinsäure No. 1 die normale Säure dar und reiht sich folgendermaassen ein:

Glutarsäure, $COOH.(CH_2)_3COOH : 0.00475$
Adipinsäure, $COOH.(CH_2)_4COOH : 0.00371$
Pimelinsäure, $COOH.(CH_2)_5COOH : 0.0031$

Die Amylenpimelinsäure No. II als Trimethylbernsteinsäure nimmt in der Bernsteinsäuregruppe folgenden Platz ein:

Bernsteinsäure	0.00665
Isopropylbernsteinsäure	0.0074 [2])
asym. Dimethylbernsteinsäure, (Schmp. 140°)	0.0080
Aethylbernsteinsäure	0.0083
Methylbernsteinsäure	0.0086
Propylbernsteinsäure	0.0089 [2])
Trimethylbernsteinsäure	0.0089
asym. Dimethylbernsteinsäure (?) (Schmp. 89—92°)	0.0112
Antidimethylbernsteinsäure	0.0122

u. s. w. nach S. 1955 im XXIII. Band dieser Berichte. Säure III. und IV. sind schon loc. cit. eingereiht in die Glutarsäuregruppe.

Die Bestimmungen des Leitvermögens sind von Hrn. P. Walden im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden und werden von demselben demnächst die speciellen Zahlen mitgetheilt werden.

---

[1]) Ostwald hat eine Pimelinsäure bestimmt und dabei $K = 0.0035$ gefunden.

[2]) Die Präparate verdanken wir der Freundlichkeit des Hrn. Professor M. Conrad in Aschaffenburg.

562. C. A. Bischoff und N. Mintz: Ueber Aethyldimethylbernsteinsäure.

[Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Unsere seitherigen Versuche zur Darstellung der Aethyldimethylbernsteinsäure hatten ergeben, dass bei der Einwirkung von α-Bromisobuttersäureester auf Natriumäthylmalonsäureester in alkoholischer Lösung nicht der erwartete Aethylisobutenyltricarbonsäureester entstand. Aus den Verseifungsproducten des Esters hatten sich zwei Säuren isoliren lassen, von denen die eine bei 105°, die andere bei 62° schmolz, welche ineinander übergeführt werden konnten und nach dem Leitungsvermögen der Glutarsäurereihe angehörten. Wir hofften nun durch Ausschluss des Alkohols und Anwendung einer höheren Temperatur im verschlossenen Gefässe zu dem gewünschten Ester zu gelangen und haben in der That nunmehr eine Säure erhalten, welche von den früher beschriebenen verschieden ist und als echte Aethyldimethylbernsteinsäure angesehen werden muss.

264 g Aethylmalonsäureester wurden mit 200 ccm Benzol verdünnt und mit 32.5 g Natrium versetzt. Als die anfangs sehr lebhafte Einwirkung träge zu werden begann, wurde das Benzol abdestillirt und durch Xylol ersetzt, sodann die Auflösung des Natriums durch anhaltendes Erhitzen am Rückflusskühler zu Ende geführt. Die heisse Xylollösung des Natriumäthylmalonsäureesters wurde sodann im Autoclaven mit 280 g α-Bromisobuttersäureester versetzt und 21 Stunden im Paraffinbad auf 180—190° erhitzt. Das Manometer zeigte während dieser Zeit constant den Druck von 3 Atmosphären an. Nach dem Erkalten der Masse reagirte eine Probe mit wässrig-alkoholischer Phenolphtaleïnlösung neutral. Hierauf wurde das Ganze mit Wasser geschieden und unter Zuhülfenahme von Aether getrennt. Die wässrige Lösung wurde einigemale mit Aether ausgeschüttelt, dann filtrirt und in zwei aliquoten Theilen das Brom nach der Volhard'schen Methode bestimmt. Aus den Bestimmungen geht hervor, dass die gesammte Brommenge an Natrium gebunden war.

Berechnet aus 280 g Bromester: 115 g,
Gefunden: a) 115 g, b) 115 g.

Die Aetherxylollösung wurde der zweimaligen Destillation unterworfen, wobei sich folgende Ausbeute ergab.

Barom. = 770.0 mm Thermometer bis 90° im Dampf.

220—240°	53.4 g
240—260°	38.0 »
260—280°	53.3 »
280—300°	86.3 »
300—310°	25.0 »
Summa . .	256.0 g

Diese 256 g Ester wurden mit 185 g Kaliumhydrat, 200 ccm Wasser und 300 ccm Alkohol 14 Stunden lang gekocht. Nach dieser Zeit war die Verseifung noch nicht beendigt. Es wurde daher der Alkohol abdestillirt, der unverseifte Ester mit Aether ausgeschüttelt und letzterer nach dem Verdunsten des Aethers rectificirt. Hierbei resultirten 52 g zwischen 220 und 270° siedender Oele, welche aufs Neue verseift wurden, indem wir dieselben mit 40 g Kaliumhydrat und 100 ccm Alkohol kochten. Diese Verseifung war nach 6 Stunden beendigt. Die Vermuthung, dass ursprünglich ein Gemisch zweier verschieden leicht verseifbarer Ester vorgelegen habe, wurde durch die weitere Aufarbeitung der Salze, welche bei beiden Portionen getrennt aber in derselben Weise vorgenommen wurde, bestätigt. Die Kalisalzlösungen wurden zunächst in einer Schale zum Trocknen verdampft und dann mit der auf das Kaliumhydrat berechneten Menge concentrirter Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.2 homogen angerieben, hierauf mit Aether bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt. Die ätherischen Lösungen wurden nach dem Abdestilliren des Aethers rectificirt und ergaben folgende Ausbeute an destillirten Säuren resp. deren Anhydriden:

A) aus dem leicht verseifbaren Ester	B) aus dem schwer verseifbaren Ester	
Barom. = 770.0 mm	Barom. = 767.0 mm	
Thermometer bis 90° im Dampf	Thermometer bis 30° im Dampf	
200—210° : 3.5 g . . .	0.8 g	
210—220° : 2.2 » . . .	1.1 »	
220—230° : 3.0 » . . .	2.9 »	
230—240° : 3.2 » . . .	13.1 »	hiervon 8.4 g zwischen 235 und 240°.
240—250° : 3.8 » . . .	2.5 »	
250—260° : 5.4 » . . .	1.0 »	
260—270° : 4.8 » . . .	0.6 »	(bis 265°.)
270—280° : 2.3 » . . .	—	
280—290° : 4.2 » . . .	—	
290—320° : 2.1 » . . .	—	

Hieraus ist zu ersehen, dass der leichter verseifbare Ester höher siedende Säuren resp. Anhydride liefert als der schwer verseifbare. Da man jedoch nicht hoffen konnte durch diese rohe Trennung einen wesentlichen Vortheil erzielt zu haben, wurden die Fractionen von gleichen Siedepunktsintervallen mit einander vereinigt und durch anhaltendes Erhitzen mit der 5fachen Menge Wasser am Steigerohr in die Säuren verwandelt.

Die Hauptfraction 230—240° lieferte zolllange farblose Prismen, welche abgesogen, zwischen Papier gepresst, mit wenig Benzol in der Kälte angerieben, wiederum abgesogen und schliesslich aus heissem

Benzol umkrystallisirt wurden. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle war bald constant geworden und auffallenderweise bei 139° (uncorr.) gefunden. Dieses ist der Schmelzpunkt der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure, mit welcher die neue Säure überhaupt eine ungemein grosse Aehnlichkeit besitzt. Die Elementaranalyse und die Bestimmung des Leitvermögens, letztere von Hrn. P. Walden mit dankenswerther Bereitwilligkeit ausgeführt, lassen jedoch keinen Zweifel, dass nicht Dimethylbernsteinsäure, sondern in der That

Aethyldimethylbernsteinsäure

$$\begin{array}{c} H \\ C_2H_5 . \dot{C} . COOH \\ CH_3 . \dot{C} . COOH \\ CH_3 \end{array}$$

vorliegt.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_4$	Berechnet für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden [1] I.	Gefunden [1] II.
C	49.2	55.2	54.7	55.4 pCt.
H	6.8	8.0	7.9	8.0 »

Die Leitfähigkeit der Säure zeigt den höchsten Werth, welchen wir seither in der Bernsteinsäuregruppe gefunden haben, so dass dieselbe mit

$$K = 0.0582 \text{ für } \mu_\infty = 351$$

in der früher [2]) gegebenen Zusammenstellung nach No. 22 (Mesobenzyläthylbernsteinsäure) einzureihen ist.

Die Titration der Säure mit Barytwasser bestätigte, dass dieselbe zweibasisch ist.

0.1740 g Säure, unter Anwendung von Phenolphtalein titrirt, verbrauchten

		Ber. für $\begin{array}{c} C_2H_5 . \dot{C}H . COO \\ CH_3 . \dot{C}H . COO \\ \dot{C}H_3 \end{array} > Ba$
Ccm $\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$	19.9	20.0 pCt.

Aus der Lösung des hierbei gewonnenen neutralen Baryumsalzes fällte Silbernitrat ein weisses krystallinisches Silbersalz, welches in Wasser nicht ganz unlöslich ist und nach dem Trocknen bei 100° wasserfrei war.

	Ber. für $C_8H_{12}O_4Ag_2$	Gefunden
Ag	55.7	55.8 pCt.

---

[1]) Die Substanz muss im Sauerstoffstrom verbrannt werden, da sonst zu niedrige Zahlen gefunden werden.

[2]) Diese Berichte XXIII, 1955.

Was nun die Eigenschaften der neuen Säure anlangt, so stellt dieselbe aus Wasser krystallisirt zolllange zu Gruppen concentrisch vereinigte schmale Prismen dar, welche in Aether, Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser und Benzol schwerer — und in Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Xylol fast unlöslich sind.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Säure glatt bei 139°, giebt beim weiteren Erhitzen Wasser ab und bleibt, wenn das Wasser abgespalten ist, beim Erkalten ölig (Anhydrid).

Bemerkenswerth erscheint uns schliesslich die Zusammenstellung der neuen Säure mit einigen Isomeren, welche nahezu den gleichen Schmelzpunkt haben, aber durch ihr Leitvermögen sich scharf voneinander unterscheiden:

1. Korksäure, $COOH(CH_2)_6COOH$, Schmp. 140°, K = 0.0026.

2. *p*-Dimethyladipinsäure[1]), $\begin{array}{l} COOH.CHCH_3 \\ \quad\quad\quad\quad CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad CH_2 \\ COOH.CHCH_3, \end{array}$

Schmp. 140°, K = 0.0035.

3. sogn. dritte Diäthylbernsteinsäure (?) $\begin{array}{l} COOH.CHC_2H_5 \\ COOH.CHC_2H_5, \end{array}$

Schmp.[2]) 137.5°, K = 0.0386.

4. Aethyldimethylbernsteinsäure, $\begin{array}{l} COOH.CH.C_2H_5 \\ COOH.C.CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad CH_3, \end{array}$

Schmp. 139°, K = 0.0582.

---

[1]) Zelinsky, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. XXII, 78.
[2]) Diese Berichte XXI, 2109.

563. C. A. Bischoff: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Homologen der Maleïnsäuregruppe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Am Schluss seiner vor Kurzem erschienenen Abhandlung über die Amin- und Anilsäuren der Fumarsäure und Maleïnsäure[1]) erklärt sich Hr. Anschütz nicht einverstanden mit der von mir vor einigen Monaten[2]) gegebenen Erklärung der Anhydrisirung der ungesättigten zweibasischen Säuren. Hieraus ergiebt sich für mich eine willkommene Veranlassung, die damals in aller Kürze nur mit Bezug auf die Studien in der Bernsteinsäuregruppe gemachten Erörterungen durch Ausdehnung der Betrachtung auf die andern von Hrn. Anschütz citirten Fälle zu ergänzen.

Die Verschiedenheit der Anschauungen des Hrn. Anschütz und der meinigen kann folgendermaassen präcisirt werden:

Hr. Anschütz schreibt: »Vom Standpunkt der räumlichen Anschauung aus bleibt das Bestreben von Wasserstoff und Hydroxyl, sich mit einander zu Wasser zu verbinden, ausser Betracht (I)«.

»Von den Salzen und Aethern der fraglichen Säuren, der Pyrocinchonsäure z. B. ist offenbar nichts zu sehen (II)«.

»Nimmt im Silbersalz Ag und O-Ag, im Methyläther CH_3 und OCH_3 keinen Platz ein? Ich dachte immer, sie nähmen den Platz von H und OH im hypothetischen Säurehydrat ein (III)« und

»war der Ansicht, dass durch den Eintritt von Methyl-, Aethyl-, Phenyl- an Stelle des Aethylenwasserstoffs im Maleïnsäureanhydrid die Vertheilung der Valenz eine derartige wird, dass Wasser austreten kann, während die Salze und Aether ganz beständig sind (IV)«.

Sodann giebt Hr. Anschütz eine Zusammenstellung von solchen Verbindungen, bei welchen zwei und mehr Hydroxylgruppen an ein und demselben Kohlenstoffatom gebunden sein müssten, wenn die betreffenden Hydrate existiren würden; er knüpft daran die Frage:

»Sollte es in den unbekannten Verbindungen (z. B. $C(OH)_4$) den Bestandtheilen eines Moleküles Wasser immer an »Platz« fehlen, während für $.OC_2H_5$, $.C_2H_5$, $.OAg$, $.Ag$ der Platz vorhanden ist?« (V.)

Auf diese fünf Sätze will ich heute antworten, während ich die Besprechung der analogen Verhältnisse in stickstoffhaltigen Verbindungen, welche Herr Anschütz ebenfalls berührt, für eine spätere Mittheilung verschiebe.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 259, 145.

[2]) Diese Berichte XXIII, 3438.

In Betreff des Satzes I kann ich zunächst nicht zugeben, dass das Bestreben von Wasserstoff, sich mit Sauerstoff zu Wasser zu verbinden, bei meiner Vorstellung ausser Betracht bleibt. Ich habe dasselbe nur als ganz selbstverständlich nicht besonders betont. Da die fraglichen Hydrate in der That im nascenten Zustand, z. B. beim Ansäuern der Salze, Wasser abspalten, muss diese Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Sauerstoff natürlich mitwirken.

Der Satz II bemängelt es, dass ich nicht meine Vorstellung über die Salze und Aether der Pyrocinchonsäure bekannt gegeben habe. Dies will ich nun thun, wodurch zugleich die Sätze III, IV und V ihre Beantwortung finden.

Um die Verhältnisse möglichst klar zu legen, will ich vom einfachsten Fall der Kohlensäure ausgehen.

I. Kohlensäureanhydrid:

$$O : C : O$$

II. Orthokohlensäureester:

$$C_2H_5 . O . \overset{\overset{\displaystyle O}{\cdot}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\cdot}}{C}} . O . C_2H_5$$

III. Kohlensaures Natrium:

$$O = C \begin{matrix} O-Na \\ O-Na \end{matrix}$$

IV. Saures kohlensaures Natrium:

$$O = C \begin{matrix} O-H \\ O-Na \end{matrix}$$

Stellt man sich diese Verbindungen durch Modelle dar, so ergeben sich folgende perspectivische Veranschaulichungen, in welchen die punktirten Linien andeuten sollen, dass die betreffenden Radicale nicht in der Ebene des Papiers liegen:

Fig. I.

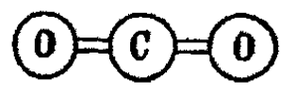


Fig. II.

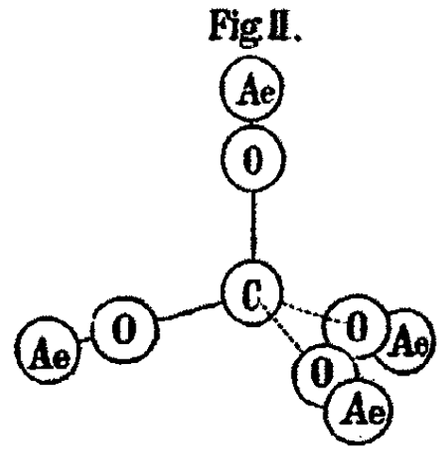


Fig. III.

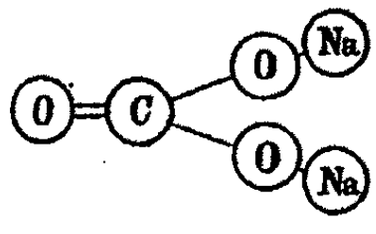
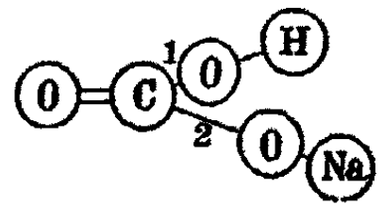


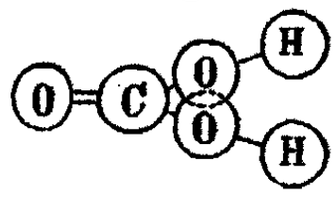
Fig. IV.



Aus den Zeichnungen ist ersichtlich, dass eben nicht, wie Herr Anschütz meint, das Metallatom und die organischen Reste denselben Platz einnehmen können, wie der Wasserstoff im hypothetischen Säurehydrat, und das ist im vollständigen Einklang mit Allem, was wir über die specifische Verwandtschaft der betreffenden Elemente wissen.

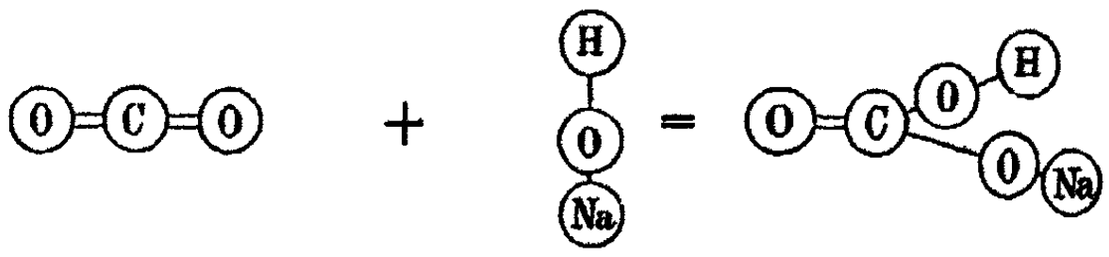
Die Verwandtschaft des Natriums zum Sauerstoff ist bekanntlich grösser als diejenige des Wasserstoffes. Das Natrium wird also den Sauerstoff näher an sich bringen und folglich weiter vom Kohlenstoff entfernen, oder mit anderen Worten, die Entfernung 2 im sauren kohlensauren Natrium (Fig. IV) ist grösser als die Entfernung 1; dadurch erhalten aber die Complexe OH und ONa die Möglichkeit, innerhalb der Molekel zu schwingen, ohne sich zu stossen. Ersetzen wir das Natrium durch Wasserstoff, so wird der Rest CO die so entstandene Hydroxylgruppe stärker anziehen, als die zuvor vorhandene Gruppe ONa, da die Gegenwirkung des Wasserstoffs schwächer ist, als die des Natriums. Es wird so die Entfernung 2 gleich der Entfernung 1 werden und die Sauerstoffatome collidiren bei ihren Schwingungen, stossen aneinander, oder genauer ausgedrückt, kommen innerhalb der Molekel in solche Nähe, dass nun die Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Hydroxyl sich bethätigen kann und der Austritt von Wasser erfolgt.

Fig. V.



Bei der Salzbildung findet das Umgekehrte statt, was aus der Zeichnung ohne Weiteres verständlich sein dürfte.

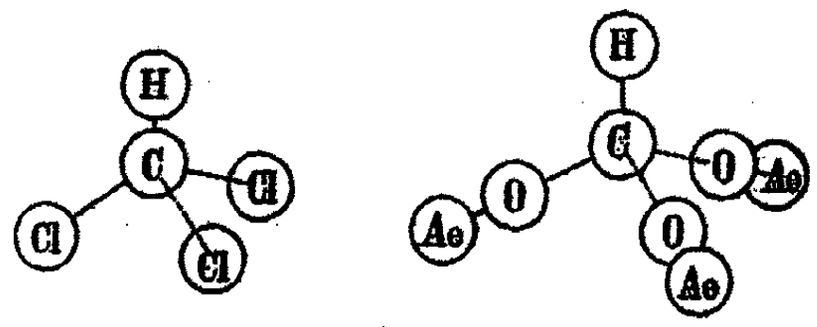
Fig. VI.



Aehnliches gilt für die Entstehung der Aether. Dieselben bilden sich z. B. aus den Halogenverbindungen. In letzteren sind die Halogenatome entsprechend der geringeren Verwandtschaft des Kohlenstoffs zu denselben entsprechend weiter vom Kohlenstoff entfernt, als die Sauerstoffatome der Kohlensäure. Geht nun z. B. Chloroform in den dreibasischen Ameisensäureäther über, so verhindern die Gruppen C_2H_5 durch die von ihnen ausgehende stärkere Anziehung den Sauer-

stoff so nahe an die Kohlenstoffatome zu kommen, dass intramoleculare Stösse der Radicale OC_2H_5 eintreten.

Fig. VII



Uebrigens ist zu bemerken, dass auch bei gewissen Estern derartige Stösse, namentlich bei gesteigerter Temperatur, vorkommen können, und dass dann ein Zerfall in Aether, $C_2H_5OC_2H_5$, und Säureanhydrid eintreten muss, welcher vollständig analog dem Austritt von Wasser aus den Säurehydraten ist. Ich weise hier nur auf die bei der Bestimmung der Dampfdichte der Aethylester der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure gemachten Erfahrungen hin[1]). Diese Ester zeigen im Anilindampf normale Dampfdichte, dagegen im Diphenylamindampf (310°) eine nahezu vollständige Dissociation in Aether und Anhydrid.

Berechnet für Ester	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	Berechnet für Aether + Anhydrid
6.997	4.007[2])	4.012[2])	3.771[2])	3.789[2])	3.66[1])	3.5 pCt.

Auch die Existenz des Chloralhydrates gegenüber der Unbeständigkeit des Aethylidendihydrates erklärt sich so auf das Einfachste, wie denn überhaupt die Erfahrung, dass zwei Hydroxyle an einem Kohlenstoffatome beständiger gebunden sind, wenn dasselbe noch »negative« Reste (Mesoxalsäure) bindet, damit erklärt ist.

Acetaldehyd. Chloralhydrat.

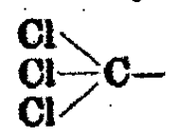
Die Methylgruppe wirkt anziehend auf die Hydroxylsauerstoffatome, nähert dieselben dadurch dem Kohlenstoffatome 2, damit vermindert sich die Entfernung der Sauerstoffatome von einander, bis zuletzt der Wasseraustritt erfolgt.

---

[1]) C. A. Bischoff und E. Voit, diese Berichte XXIII, 641.

[2]) N. Zelinsky und S. Krapiwin, Journal der russisch. phys. chem. Gesellsch. XXII, 156 u. 160.

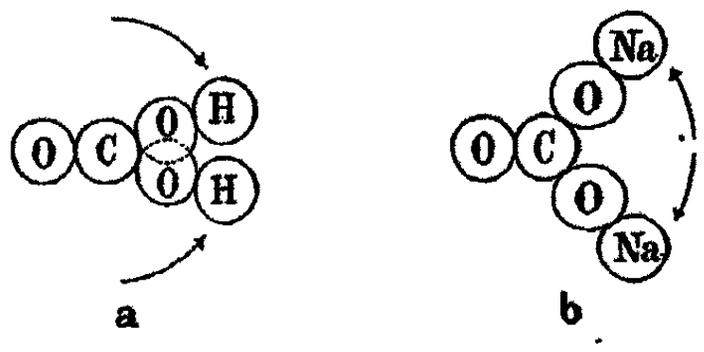
Im Chloralhydrat kann der Complex



in Folge seiner »negativen« Natur die Annäherung der Sauerstoffatome nicht so weit bringen, da er die Gegenwirkung des Hydroxylwasserstoffs nicht zu überwinden vermag. Es findet danach in den beiden Molekeln die stärkere Anziehung im Sinne der gezeichneten Pfeile statt.

Ich habe in den vorstehenden Entwicklungen der Einfachheit wegen zunächst nur die Wirkung des Ersatzes von Wasserstoff durch Metallatome oder Alkylgruppen auf die Aenderung der Entfernung der Sauerstoffatome von dem Kohlenstoffatom berücksichtigt, soweit dieselbe durch die Verlängerung der Valenzstriche ausgedrückt werden kann. Diese Beschränkung würde aber nur dann berechtigt sein, wenn sich die Aenderungen der räumlichen Abstände vollziehen würden in der Richtung der ursprünglichen Anziehung. Wie ich schon früher an anderer Stelle mitgetheilt habe, müssen wir aber auch eine Aenderung des Winkels der Anziehungsrichtungen berücksichtigen, und dies führt uns zu denselben Consequenzen, wie sie zuvor entwickelt wurden. Ein Beispiel möge dies illustriren:

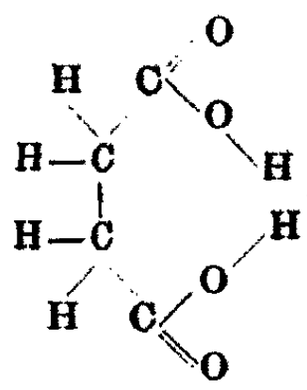
Fig. VIII.



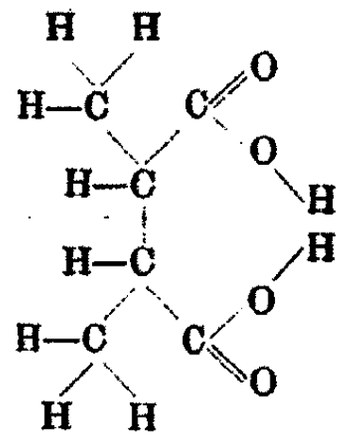
a) stellt das hypothetische Säurehydrat dar, b) die Configuration des neutralen Natriumcarbonates, wobei nur der Winkel (NaO).C.(ONa). grösser ist als der Winkel (HO).C.(OH). In Wirklichkeit wird wohl die Aenderung in der räumlichen Anordnung sowohl auf die letztere Beziehung als auf die zuerst ausführlich besprochene zurückgeführt werden müssen.

Die mitgetheilten Betrachtungen lassen sich ohne Weiteres auf die früher besprochenen Fälle in der Maleïnsäuregruppe übertragen. Meiner Meinung nach führt dies aber nicht nothwendigerweise zu der von Herrn Anschütz l. c. 148 gezogenen Consequenz, dass in den Hydraten, Salzen und Aethern der Maleïnsäurereihe überall zwei .O.X'-Gruppen an demselben Kohlenstoffatom anzunehmen sind. Wenn wir uns eine Vorstellung zu machen suchen, wie der Einfluss

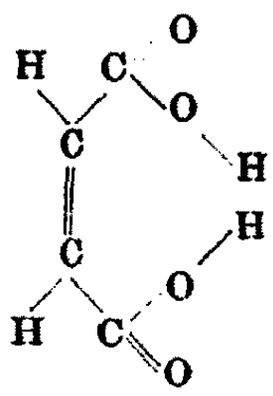
der nicht direct miteinander verbundenen Atome in der Configuration der Molekel zum Ausdruck kommt (»Nahewirkung«), so sehen wir — namentlich am Modell sofort —, dass hierbei z. B. zwei Hydroxylgruppen, die an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen angelagert sind, einander räumlich ebenso nahe gebracht werden können, als ob sie, wie im Falle der hypothetischen Kohlensäure, an einem und demselben Kohlenstoffatome angelagert wären. Vergleichen wir der Einfachheit wegen Bernsteinsäure, symmetrische Dimethylbernsteinsäure einerseits, Maleïn- und Pyrocinchonsäure andererseits:



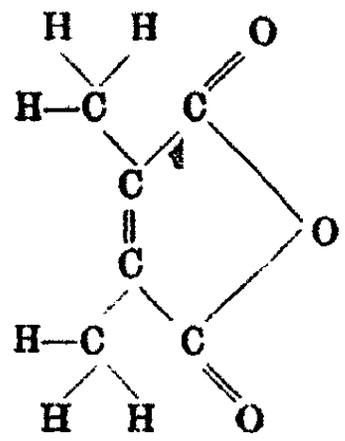
I. Bernsteinsäure.



II. s-Dimethylbernsteinsäure.



III. Maleïnsäure.



IV. Pyrocinchonsäure.

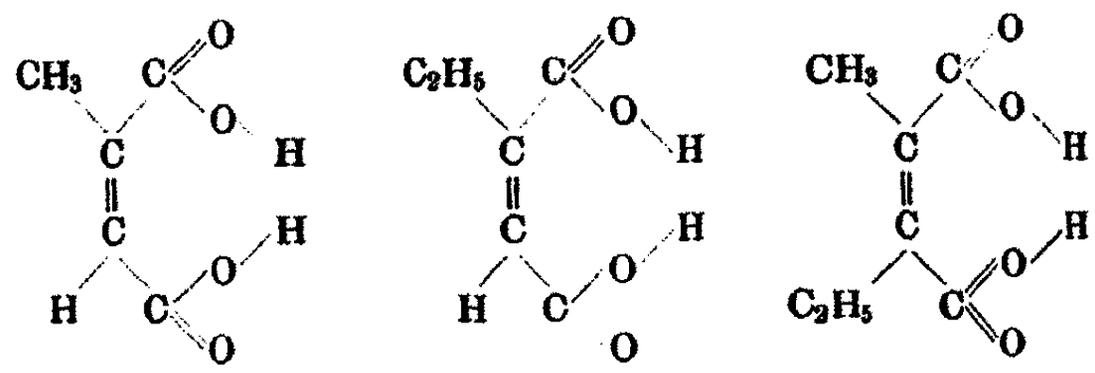
Die methylirten Bernsteinsäuren ordnen sich nach den bekannten Beobachtungen bezüglich der Leichtigkeit der Anhydrisirung in folgende Reihe: Tetramethyl-, Trimethyl-, Dimethyl-, Monomethylbernsteinsäure.

Ich kann hiefür den Satz des Herrn Anschütz: durch Eintritt von Methyl- etc. Gruppen wird die »Vertheilung der Valenz eine derartige, dass Wasser entstehen kann« mit der Abänderung acceptiren: »wird die räumliche Gruppirung der Atomcomplexe eine derartige, dass Wasser austeten kann und zwar bei einer gewissen Gruppirung schon bei niedriger Temperatur.« Da Dimethylbernsteinsäure sich leichter anhydrisirt als Bernsteinsäure, so ist der Einfluss von Methyl an Stelle von Wasserstoff unverkennbar.

Da Maleïnsäure sich leichter anhydrisirt als Bernsteinsäure, so ist das Fehlen des einen Wasserstoffpaares ebenfalls von unverkennbarem Einfluss. Dass endlich Pyrocinchonsäure schon bei gewöhnlicher

Temperatur nur in der Anhydridform existirt, erklärt sich ohne Weiteres, da in ihr der Einfluss des fehlenden Wasserstoffpaares (doppelte Bindung) zu dem im gleichen Sinne wirkenden Ersatz von Wasserstoff durch Methyl hinzukommt. Warum aber der Ersatz von Wasserstoff durch Methyl oder Brom[1]) im selben Sinne wirkt wie die Wegnahme von HH, das kann wohl in überzeugender Weise erst aufgeklärt werden, wenn die Wirkung ähnlicher Gruppen erforscht sein wird. Die gegebenen vier Formeln stellen gewissermassen symmetrische Systeme dar.

Die anziehenden Wirkungen der verschiedenen Atome und Radicale werden daher auf beide Aethylenkohlenstoffatome dieselben sein und mithin die Resultate all dieser Wirkungen zum Ausdruck kommen in der Entfernung gerade dieser Kohlenstoffatome von einander. Wird diese Entfernung verringert, so werden damit auch die Carboxylgruppen einander genähert. Betrachten wir dagegen die folgenden Symbole:



so wird die Entfernung der C : C-Atome eine andere sein als in den Fällen der Maleïnsäure und Pyrocinchonsäure. Daher erscheint es als meine nächste experimentelle Aufgabe, festzustellen, wie steht es mit der Anhydrisirung der Aethylmaleïnsäure und Aethylmethylmaleïnsäure? Zur Zeit bin ich zwar noch nicht im Stande, diese Frage definitiv zu entscheiden, möchte mir aber zur Reservirung dieses Untersuchungsgebietes die folgenden vorläufigen Mittheilungen über die Methode, welche zu den genannten Verbindungen führt, gestatten.

Die Versuche habe ich gemeinschaftlich mit Herrn A. Tigerstedt ausgeführt.

Die Synthese der homologen monosubstituirten Fumarsäuren und Maleïnsäuren konnte auf folgendem Weg versucht werden:

$$\begin{matrix} & H \\ & X.\dot{C}.COOH \\ COOH & \dot{C}.COOH \\ & H \end{matrix} + Br_2 = BrH + \begin{matrix} & H \\ & X.\dot{C}.COOH \\ & H.\dot{C}.COOH \\ & Br \end{matrix} + CO_2.$$

[1]) Dibrommaleïnsäure spaltet auch schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasser ab.

Die so erhaltene monobromirte Bernsteinsäure sollte bei der *Destillation Bromwasserstoff und Wasser abspalten:*

$$\begin{array}{c} H \\ X.C.COOH \\ H.C.COOH \\ Br \end{array} = HBr + H_2O + \begin{array}{c} X.C.CO \\ H.C.CO \end{array}\!\!>O.$$

Für $X = CH_3$ wurde vor Kurzem mitgetheilt, dass der Versuch diese Voraussetzung bestätigte, indem auf diesem Wege die Synthese der Citraconsäure gelang.

Die gebromte Säure konnte aber ferner, wenn man ihr Bromwasserstoff entzog, ohne dass zugleich die Bedingungen für die Anhydrisirung gegeben waren, die der Fumarsäure entsprechende Isomere liefern:

$$\begin{array}{c} H \\ X.C.COOH \\ HO.CO.C.H \\ Br \end{array} = HBr + \begin{array}{c} X.C.COOH \\ HO.CO.C.H \end{array}$$

Der Versuch bestätigte auch hier die Erwartung. Es wurden nach dem früher mitgetheilten Verfahren 9 g Propenyltricarbonsäure in 30 ccm Wasser gelöst, mit 8 g Brom versetzt und sodann die Kohlensäure am Rückflusskühler verjagt. Die hinterbliebene, gebromte Säure (*Gemisch zweier geometrisch-isomeren*) wurde ohne weitere Reinigung direct mit concentrirter Salzsäure am Steigrohr im Asbestluftbad bei 160° 2 Tage lang gekocht. Nach dem Verdampfen der Säure wurde der aus bräunlichen Krystallen und etwas Syrup bestehende Rückstand auf einer Thonplatte getrocknet, zwischen Papier gepresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Hierbei wurde die Mesaconsäure in den charakteristischen Formen erhalten. Die Säure schmolz bei 202—203.5°, war bromfrei und zeigte alle von der Mesaconsäure bekannten Eigenschaften.

Die Analyse bestätigte die Reinheit.

	Ber. für $C_5H_6O_4$	Gefunden
C	46.2	45.7 pCt.
H	4.6	4.7 »

Nun versuchten wir die beschriebene Methode zur Darstellung der Aethylfumarsäure und Aethylmaleïnsäure zu benutzen.

20 g Butenyltricarbonsäure wurden in 55 ccm Wasser gelöst und unter Umschütteln in einer Stöpselflasche allmählich mit 17.1 g Brom (16.8 g berechnet) versetzt und dabei zur Beschleunigung der Reaction vorübergehend auf 50° erwärmt. Nachdem das Brom entfärbt war, wurde die Lösung am Kühler im Wasserbade auf 70° erhitzt, bis die Anfangs lebhafte Kohlensäureentwickelung nachliess. Sodann

wurde die Lösung im Vacuum eingedampft. Es hinterblieben nahezu farblose Krystalle, welche abgesogen, getrocknet und einer systematischen, fractionirten Krystallisation mittelst Chloroform unterworfen wurden. Hierbei resultirten schliesslich zwei isomere Säuren, die sich als Bromäthylbernsteinsäuren erwiesen:

$$\begin{array}{c} H \\ C_2H_5 . C . COOH \\ Br . C . COOH \\ H \end{array}$$

Diese beiden Säuren erinnern in ihren Schmelzpunkten und dem Verhalten zu Lösungsmitteln sehr an die beiden Dimethyl- bezw. Diäthylbernsteinsäuren. Auch hier ist die hochschmelzende die schwerer lösliche Modification. Dieselbe schmilzt bei 202.5° (I). Die leichter lösliche Säure schmilzt vorläufig zwischen 111—116° (II).

Ber. für $C_6H_9O_4Br$		Gefunden I.	Gefunden II.
Br	35.6	35.9	34.8 pCt.

Die beiden Säuren geben sowohl beim Erhitzen für sich, als beim Kochen mit Wasser Bromwasserstoff ab, so dass dieselben sich analog wie die Methylverbindung verhalten und voraussichtlich zur Aethylmaleïn- bezw. -fumarsäure führen werden.

Die Darstellung von disubstituirten Maleïnsäuren konnte auf demselben Wege erwartet werden, welcher früher aus Dimethylbernsteinsäure zur Pyrocinchonsäure[1]) geführt hatte.

Wir haben die Reaction mit symmetrischem Aethylmethylbernsteinsäureanhydrid und mit symmetrischem Diäthylbernsteinsäureanhydrid durchgeführt und sind im ersten Falle zu dem Aethylmethylmaleïnsäureanhydrid gelangt, welches als nahezu farbloses Oel bei 237° C. (b = 765 mm, Zincke'sches Thermometer ganz in Dampf) destillirt. Durch Auflösen des Anhydrides in Kaliumhydrat und wieder Ausfällen mit Salzsäure wurde das Anhydrid zurückerhalten, so dass der Voraussetzung entsprechend die Säure selbst nicht zu existiren vermag.

Ber. für $C_7H_8O_3$		Gefunden
C	60.0	60.1 pCt.
H	5.7	5.7 »

Die Titration mit Zehntelnormalbarytlösung und Phenolphtaleïn als Indicator ergab für 0.1386 g Säure:

Ber. für $\begin{matrix} CH_3C . COO \\ C_2H_5C . COO \end{matrix} > Ba$	Gefunden
ccm $\frac{n}{10}$ $Ba(OH)_2$: 19.8	19.4 pCt.

[1]) C. A. Bischoff und E. Voit, diese Berichte XXIII, 646.

Das Anhydrid der symmetrischen Diäthylbernsteinsäure lieferte, in analoger Weise behandelt, das schon bekannte Xeronsäureanhydrid, so dass die Reihe der homologen Maleïnsäureanhydride nunmehr folgendermaassen vervollständigt ist:

Anhydrid der			
Maleïnsäure	$H.\overset{CO.O.CO}{C=C}H$	Siedepunkt	202°,
Citraconsäure	$CH_3.\overset{CO.O.CO}{C=C}H$	»	214°,
Pyrocinchonsäure	$CH_3.\overset{CO.O.CO}{C=C}.CH_3$	»	226°,
Aethylmaleïnsäure	$C_2H_5.\overset{CO.O.CO}{C=C}.H$	»	229°,
Aethylmethylmaleïnsäure	$C_2H_5.\overset{CO.O.CO}{C=C}.CH_3$	»	237°,
Xeronsäure	$C_2H_5.\overset{CO.O.CO}{C=C}.C_2H_5$	»	242°.

Die Ueberführung der von uns dargestellten Anhydride in ihre Derivate und den Vergleich mit den von R. Fittig[1]) und seinen Schülern neuerdings beschriebenen ungesättigten Säuren haben wir begonnen.

---

564. O. Ernst: Ueber einige Abkömmlinge des Diphenylamins.

(Eingegangen am 24. November.)

Im neunten Jahrgange dieser Berichte (S. 760) beschrieb Laubenheimer ein Nitrochlordiphenylamin, welches genannter Forscher durch Einwirkung von *m-p*-Dinitrochlorbenzol auf Anilin darstellte.

Ich habe, ausgehend von diesem Nitrochlordiphenylamin, schon vor längerer Zeit im Universitätslaboratorium zu Basel einige neue Derivate des Diphenylamins dargestellt, die ich hiermit bekannt geben möchte.

Amidochlordiphenylamin, $C_6H_5.\overset{1}{N}H.C_6H_3.\overset{2}{N}H_2.\overset{5}{C}l$.

Die Reduction des Nitrochlordiphenylamins lässt sich leicht durch Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure bewerkstelligen, wenn eine grössere

[1]) Ann. Chem. Pharm. 255, 1 ff.

Menge Alkohol zugegen ist, weil Letzterer lösend auf den Nitrokörper wirkt. Es wurde zum Zwecke der Reduction die Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür in Salzsäure mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, und der Nitrokörper portionsweise in das warme, einige Stückchen Zinn enthaltende Gemisch eingetragen. Nach vollendeter Reduction wurde der Alkohol durch Abdampfen entfernt und durch Zusatz von concentrirter Salzsäure das Zinndoppelsalz des Amidochlordiphenylamins abgeschieden.

Das freie Amin konnte leicht rein erhalten werden, indem man die alkoholische Lösung des Zinndoppelsalzes durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Zinn befreite, das Filtrat concentrirte, unter guter Kühlung langsam wässriges Ammoniak im Ueberschuss hinzufügte und schliesslich mit Wasser verdünnte. Man erhielt so das Amidochlordiphenylamin als weisse krystallinische Ausscheidung.

Aus 70 procentigem Alkohol einige Male umkrystallisirt, bildet es lange farblose Nadeln, welche bei 99° schmelzen und in Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich sind.

	Ber. für $C_{12}H_{11}N_2Cl$	Gefunden I.	II.	III.	
C	65.90	65.92	—	—	pCt.
H	5.04	5.39	—	—	»
N	12.81	—	13.24	—	»
Cl	16.25	—	—	16.01	»

Mit Säuren bildet Amidochlordiphenylamin Salze. Das Pikrat bildet röthlich gelbbraune Blättchen, deren Zusammensetzung der Formel: $C_{12}H_{11}N_2Cl$, $C_6H_3N_3O_7$ entspricht.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	48.27	48.29	—	pCt.
H	3.13	3.51	—	»
N	15.64	—	16.03	»

Essigsäureanhydrid wirkt leicht auf Amidochlordiphenylamin ein und zwar erhält man, je nach Wahl der Bedingungen, ein Monacetylderivat oder eine Aethenylbase.

Acetylamidochlordiphenylamin,

$$C_6H_5 . \overset{1}{N}H . C_6H_3 . NH\overset{2}{C_2}H_3O . \overset{4}{C}l.$$

Bringt man Amidochlordiphenylamin mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid zusammen, und trägt Sorge dafür, dass die Temperatur des Gemisches 100° nicht übersteigt, so erhält man ein Monacetylderivat. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt bildet das Acetylamidochlordiphenylamin seidenartig glänzende Nadeln, die sich in Aether und Chloroform sehr leicht, in Alkohol und Benzol da-

gegen erst beim Erwärmen lösen. Eisessig nimmt den Körper gleichfalls leicht auf, durch Wasserzusatz wird er wieder krystallinisch abgeschieden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 150°.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_2ClO$		Gefunden I.	II.	III.	
C	64.49	64.39	—	—	pCt.
H	4.99	5.45	—	—	»
N	10.75	—	11.32	10.80	»

Phenyläthenylchlor-*o*-phenylendiamin
(Aethenyl-*o*-amidochlordiphenylamin),

Wird *o*-Amidochlordiphenylamin kurze Zeit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Rückflusskühlung gekocht, so entsteht eine Aethenylbase. Das Reactionsgemisch wurde mit Wasser eingedampft und dabei ein halbflüssiger klebriger Rückstand erhalten, welcher nach längerem Stehen in der Kälte erstarrte. Aus der stark abgekühlten alkoholischen Lösung dieses Rückstandes konnte durch Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und langsames Verdünnen mit kaltem Wasser die freie Aethenylbase in farblosen Nädelchen ausgeschieden werden. Der Körper, welcher das Bestreben zeigt, aus seinen Lösungsmitteln bei der Abscheidung in flüssigem Zustande auszufallen, konnte nur durch Fällung aus seiner alkoholischen Lösung nach eben beschriebener Art mangelhaft gereinigt werden. Er zeigt ausgesprochen basische Eigenschaften. Alkohol, Aether und Benzol nehmen ihn mit Leichtigkeit auf. Sein Schmelzpunkt liegt bei 96° (unscharf).

Ber. für $C_{14}H_{11}N_2Cl$		Gefunden I.	II.	
C	69.28	68.71	—	pCt.
H	4.53	4.87	—	»
N	11.55	—	11.58	»

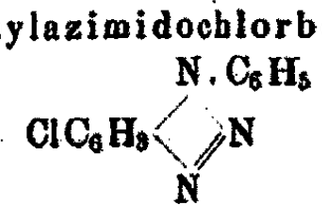
Das Pikrat der Aethenylbase bildet schön gelb gefärbte flache Nadeln, welche ihrem äusseren Ansehen nach der Pikrinsäure sehr ähnlich sind, sich aber schon durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol wesentlich von ihr unterscheiden. In Aether ist das Pikrat unlöslich, Benzol löst nur relativ geringe Mengen davon.

Ber. für $C_{14}H_{11}N_2Cl$, $C_6H_3N_3O_7$		Gefunden I.	II.	
C	50.90	50.86	—	pCt.
H	2.97	3.24	—	»
N	14.85	—	15.05	»

Durch Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Aethenylbase scheidet sich das Platindoppelsalz als bräunlich gefärbtes Product aus, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in langen Nadeln erhalten werden kann.

Ber. für $2C_{14}H_{11}N_2Cl, 2HCl, PtCl_4$		Gefunden I.	II.	III.	
C	37.56	37.24	—	—	pCt.
H	2.68	2.96	—	—	»
N	6.27	—	6.62	—	»
Pt	21.74	—	—	21.72	»

Phenylazimidochlorbenzol,



o-Amidochlordiphenylamin reagirt mit salpetriger Säure naturgemäss wie ein Orthodiamin, es bildet ein Azimid, dessen Imidwasserstoff in diesem Falle aber durch die Phenylgruppe ersetzt ist. Durch Zusatz von salpetrigsaurem Natron zur, mit concentrirter Schwefelsäure versetzten alkoholischen Lösung des *o*-Amidochlordiphenylamins, und durch nachheriges Verdünnen mit Wasser erhält man das Phenylazimidochlorbenzol in Krystallnadeln von röthlicher Farbe. Letztere ist für den Körper nicht typisch, sondern die Folge einer Verunreinigung durch ein Oxydationsproduct des *o*-Amidochlordiphenylamins und lässt sich durch häufiges Umkrystallisiren des Körpers aus heissem Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle entfernen. In reinem Zustande bildet das Phenylazimidochlorbenzol prächtige seidenglänzende farblose Nadeln, welche bei 128° schmelzen.

Ber. für $C_{12}H_8N_3Cl$		Gefunden I.	II.	
C	62.74	62.74	—	pCt.
H	3.48	3.87	—	»
N	18.30	—	18.38	»

Farbstoffe aus *o*-Amidochlordiphenylamin.

1. Die sauren Lösungen des *o*-Amidochlordiphenylamins nehmen beim Stehen in offenen Gefässen bald eine violette bis blaue Farbe an. Im Besonderen thut es die essigsaure. Sie färbt sich bald rothviolett und scheidet an der Oberfläche metallisch glänzende Häutchen ab. Diese Eigenschaft des *o*-Amidochlordiphenylamins gab Veranlassung dazu, sein Verhalten gegen Oxydationsmittel zu prüfen.

Eine alkoholische Lösung des *o*-Amidochlordiphenylamins wurde mit verdünnter Essigsäure versetzt und zu der erhitzten Flüssigkeit ein grösseres Quantum wässeriger Eisenchloridlösung hinzugefügt.

Es färbte sich das Gemisch hierbei intensiv violettroth und bald schieden sich verfilzte Nadeln ab, welche im auffallenden Licht eine braune Farbe und bronceartigen Schimmer zeigten, im durchfallenden Licht dagegen tief violettblau gefärbt erschienen. Durch Abdampfen des Reactionsgemisches unter Wasserzusatz wurde die Abscheidung des Oxydationsproductes vervollständigt. Man erhielt dasselbe auf diese Weise in metallisch glänzenden gelbgrünen Nädelchen. Sie stellen das salzsaure Salz des Farbstoffes dar und sind in Alkohol und siedendem Wasser ziemlich leicht löslich. — Durch Zusatz von Ammoniak zur alkoholischen, nicht allzusehr verdünnten Lösung dieses Körpers erhält man die Base des Farbstoffes als braunrothe krystallinische Ausscheidung. In Wasser ist sie vollständig unlöslich, Benzol und Chloroform nehmen sie leicht auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit violetter Farbe gelöst, welche sich bei Wasserzusatz nicht verändert. Keine ihrer Lösung zeigt Fluorescenz. Setzt man concentrirte Schwefelsäure zu einer warmen alkoholischen Lösung der Base oder des salzsauren Salzes, so erhält man beim Erkalten das Sulfat in gelbgrünen metallisch glänzenden Blättchen. — Beim Zusammengiessen selbst verdünnter heisser alkoholischen Lösungen der Farbstoffbase (oder des salzsauren Salzes) und Pikrinsäure, und Erkaltenlassen des Gemisches erhält man das Pikrat in prächtigen, dunkelgrünen Nadeln.

Die Zusammensetzung und Constitution des Farbstoffes wurden nicht ermittelt. Der Umstand, dass keine seiner Lösungen, sei es der Base oder eines Salzes, Fluorescenz zeigt, ferner die Thatsache, dass seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure die violette Farbe beim Verdünnen mit Wasser beibehält, sprechen sehr dagegen, dass der Körper zu der Klasse der Azine gehört. Ein in einer kürzlich erschienenen Mittheilung von Schöpff[1]) flüchtig erwähntes Oxydationsproduct des *o*-Amidodiphenylamins dürfte eine ähnliche Zusammensetzung haben.

2. Zum Zwecke der Einführung einer Phenylgruppe in das *o*-Amidochlordiphenylamin erhitzte ich dieses mit salzsaurem Anilin (1 Molekül) und weiterem Anilin im zugeschmolzenen Rohr auf 220°, welche Temperatur ungefähr während einer Stunde constant gehalten wurde. Nach dem Erkalten war der Inhalt der Röhre zu einer dunkelblauen Masse erstarrt, deren salzsaurer Auszug eine kornblumenblaue Farbe besass und einen gleichartig gefärbten Rückstand hinterliess. Letzterer war in Alkohol nur wenig löslich. Die verdünnte blaue Lösung zeigte eine prächtige kupferrothe Fluorescens. Bei Zusatz von Ammoniak nahm die Lösung eine rothviolette Farbe an und fluorescirte nun intensiv gelbroth. Ohne Zweifel gehört dieser Farb-

[1]) Diese Berichte XXIII, 1843.

stoff, welcher damals nicht weiter untersucht wurde, zu der bis vor Kurzem wenig bekannten Klasse der Fluorindine, in deren Constitutionsverhältnisse wir durch die interessanten Arbeiten von O. Fischer und Hepp[1]) einen Einblick erhalten haben. Einen ebensolchen blauen Farbstoff erhält man beim blossen Erhitzen von salzsaurem *o*-Amidochlordiphenylamin auf 200°. Möglicherweise sind beide Körper identisch.

Im Nachfolgenden seien noch einige, bis jetzt unbekannt gebliebene Einwirkungsproducte des *o*-*p*-Dinitrochlorbenzols mitgetheilt:

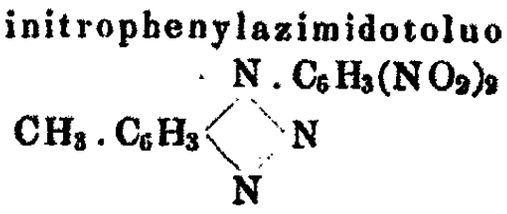
Dinitrophenylamidotolylamin,

$$C_6H_3 . \overset{4}{N}O_2 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{1}{N}H . C_6H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{?}{C}H_3.$$

o-*p*-Dinitrochlorbenzol wirkt leicht auf *o*-Toluylendiamin ($\overset{1}{C}H_3 : \overset{3}{N}H_2 : \overset{4}{N}H_2$) ein unter Bildung von Dinitrophenylamidotolylamin. Beide Substanzen wurden in molecularem Verhältniss bei Gegenwart von essigsaurem Natron in alkoholischer Lösung einige Stunden in der Wärme auf einander einwirken gelassen. Die Lösung färbte sich hierbei gelbbraun und es fiel Kochsalz nieder. Beim Erkalten schied sich eine gelbe Krystallmasse aus, welche zunächst mit kaltem Alkohol, dann mit Wasser gewaschen wurde. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol konnte aus dieser Krystallmasse ein, in prächtigen braungelben Nadeln krystallisirender Körper gewonnen werden, welcher sich in Säuren mit hellgelber Farbe löst und demgemäss basische Eigenschaften besitzt. Wasser löst ihn nicht, Benzol und Chloroform dagegen leicht. Sein Schmelzpunkt liegt bei 147°.

	Ber. für $C_{13}H_{12}O_4N_4$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	54.17	53.95	—	pCt.
H	4.17	4.35	—	»
N	19.44	—	19.68	»

Dinitrophenylazimidotoluol,



Das eben beschriebene Dinitrophenylamidotolylamin ist ein phenylirtes Orthodiamin und reagirt demgemäss mit salpetriger Säure unter Bildung eines Azimides. Lässt man salpetrigsaures Natron auf in

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2789.

verdünnter Schwefelsäure gelöstes Dinitrophenylamidotolylamin einwirken, so erhält man einen weisslichen Körper als Ausscheidung, welcher, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, feine, seidenartig glänzende, leicht braungelb gefärbte Nädelchen bildet. Dieselben schmelzen bei 186°, sind fast unlöslich in Aether, werden dagegen von Benzol, Chloroform und Eisessig leicht gelöst.

Ber. für $C_{13}H_9N_5O_4$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	52.17	51.87	— pCt.
H	3.01	3.23	— »
N	23.41	—	23.48 »

Dinitrophenyl-β-naphthylamin, $C_{10}H_7 . \overset{1}{N}H . C_6H_3 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{N}O_2$.

o-p-Dinitrochlorbenzol wurde in siedendem Alkohol in Gegenwart von krystallisirtem essigsaurem Natron auf β-Naphtylamin einwirken gelassen. Schon während der Reaction fiel aus der gelbrothen Lösung ein ziegelrother Niederschlag aus, welcher sich beim Erkalten und längeren Stehen der Lösung noch vermehrte. Der Körper wurde aus siedendem Alkohol, wovon jedoch verhältnissmässig grosse Quantitäten erforderlich waren, umkrystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 179°.

Ber. für $C_{16}H_{11}N_3O_4$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	62.13	62.19	— pCt.
H	3.56	3,80	— »
N	13.60	—	13.78 »

Dinitrophenyl-β-naphtol, $C_{10}H_7 . \overset{1}{O} . C_6H_3 . \overset{2}{N}O_2 \overset{4}{N}O_2$.

Während *o-p*-Dinitrochlorbenzol auf Phenol nur bei Anwendung eines Phenolsalzes einwirkt, reagirt es auf β-Naphtol schon, wenn man die bei der Umsetzung auftretende Salzsäure durch essigsaures Natron bindet.

o-p-Dinitrochlorbenzol, β-Naphtol und krystallisirtes essigsaures Natron wurden in Alkohol gelöst und mehrere Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Beim Erkalten fiel ein gelbes Oel aus, welches nach längerem Stehen in der Kälte erstarrte. Aus der überstehenden alkoholischen Flüssigkeit krystallisirten hellgelbe, sternförmig gruppirte Nädelchen aus. Sie wurden durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Von Benzol und Chloroform werden sie sehr leicht gelöst, weniger leicht von Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 95°.

Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_5$		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C	61.93	61.91	62.32	— pCt.
H	3.23	3.55	3.69	— »
N	9.03	—	—	9.26 »

Die Reductionsproducte der Körper: Dinitrophenylamidotolylamin, Dinitrophenyl-β-naphtylamin und Dinitrophenyl-β-naphtol wurden auf ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel geprüft. Beim Diamidophenylamidotolylamin und Diamidophenyl-β-naphtylamin konnte mit Sicherheit Azurbildung constatirt werden, während Diamidophenyl-β-naphtol keine Farbstoffbildung (Oxazinbildung) zeigte, was auch aus theoretischen Gründen nicht gut möglich ist.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Professor Dr. R. Nietzki für den während der Arbeit ertheilten bewährten Rath meinen innigsten Dank auszusprechen.

Wiesbaden, im November 1890.

---

565. C. Schotten: Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf Basen bei Gegenwart von Alkali.

[Aus der chem. Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 26. November.)

Eine den obigen Titel führende Mittheilung leitet Herr W. Marckwald in dem zuletzt erschienenen Heft 16 dieser Berichte mit dem folgenden, stilistisch vielleicht nicht tadellosen Satze ein:

> »In Heft 14 dieser Berichte hat O. Hinsberg über eine ausgedehntere Anwendbarkeit der sogenannten Baumann-schen Reaction berichtet, zu deren Ergänzung die folgende kurze Mittheilung bestimmt ist.«

Verfasser theilt dann die Beobachtungen mit, dass sich Phosgen in Benzollösung leicht mit wässrigen Lösungen organischer Basen zur Reaction bringen lässt, welche mit einem beliebigen Ueberschuss von Alkali zur Bindung der Salzsäure versetzt sind, und ferner dass nach dem analogen Verfahren sich auch aus Chlorkohlensäureäther die Urethane mit Leichtigkeit gewinnen lassen. Im Eingang seiner oben citirten Abhandlung in Heft 14 äussert sich nun Hinsberg:

> »Wie Hr. Prof. Baumann mir mitgetheilt hat, ist jedoch nicht er der Erste, welcher durch Einwirkung von Benzoylchlorid und wässriger Alkalilauge Benzoylverbindungen dargestellt hat, sondern C. Schotten, welcher auf diesem Wege zuerst das Benzoylpiperidin gewonnen hat (diese Berichte XVII, 2545).«

Von dieser Aeusserung hat Hr. Marckwald bei der Erwähnung der »sogenannten Baumann'schen Reaction« keine Notiz genommen; noch viel weniger scheint er es aber für der Mühe werth gehalten zu haben, meine in jener Erklärung citirte Abhandlung nachzuschlagen; er hätte sonst aus dem Eingang derselben ersehen können, dass ich schon in den Jahren 1882 und 1883 Urethane aus wasserlöslichen Basen durch die Einwirkung von Chlorkohlensäureester bei Gegenwart von wässeriger Alkalilauge dargestellt habe (diese Berichte XV, 1947; XVI, 647). Baum, welcher die in Rede stehende Reaction gelegentlich unserer gemeinsamen Arbeit über die Oxydation des Benzoylconiins (diese Berichte XVII, 2548) kennen gelernt hatte, zeigte die allgemeinere Anwendbarkeit der Reaction in seiner Mittheilung:

> »Eine einfache Methode zur künstlichen Darstellung von Hippursäure und ähnlich zusammengesetzten Verbindungen (Zeitschr. physiol. Chem. IX, 465 und diese Berichte XIX, Ref. 387).«

Die Reaction ist dann weiter von mir (vergl. diese Berichte XXI, 2538 ff.) mehrfach angewendet worden und hat sich in der Folge in den Händen zahlreicher Fachgenossen als eine sehr brauchbare erwiesen. Wenn sie fälschlich vielfach als die Baumann'sche bezeichnet worden ist, so hat doch jetzt Baumann diese irrige Bezeichnung in jener oben citirten Abhandlung Hinsberg's zu berichtigen gesucht.

---

566. Karl Heumann: Neue Synthesen des Indigos und verwandter Farbstoffe.

(Eingegangen am 24. November.)

2. Darstellung von Indigblau mittelst Anthranilsäure.

Die früher von mir beschriebene Bildungsweise des Indigos [1]) durch Erhitzen von Phenylglycocoll mit Alkalien fasste auf der als Zwischenreaction vorauszusetzenden Entstehung von Pseudoindoxyl (resp. Indoxyl). Bei der Ringschliessung, welche beim Uebergang des Phenylglycins in Pseudoindoxyl statttfinden muss, ist es denkbar, dass das aus dem Benzolrest austretende Wasserstoffatom nicht der Orthostelle zum Stickstoff entstammt, sondern der Meta- oder Parastelle, oder mit anderen Worten, dass die Ringschliessung nicht resp.

[1]) Diese Berichte XXIII, 3043. Chem.-Ztg. 1890, S. 1367.

nicht ausschliesslich an der Orthostelle geschieht, wie es die von Baeyer'sche Constitutionsformel des Pseudoindoxyls und Indigos verlangt, sondern dass auch gleichzeitig isomere Pseudoindoxyle, welche zur Indigobildung unfähig sind, gebildet werden.

In der Hoffnung, diese Entstehung unerwünschter Nebenproducte unmöglich zu machen und den Schluss des Ringes an der Orthostelle zu erzwingen, ging ich von der Orthoamidobenzoësäure, Anthranilsäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}COOH\\NH_2\end{matrix}\right.$, aus. Um die in letzterer enthaltene CO-Gruppe in die beim Pseudoindoxyl und Indigo anzunehmende Ketonstellung zwischen Phenylrest und Methylrest zu bringen, schien die gewöhnliche Methode zur Darstellung gemischter Ketone anwendbar zu sein.

Ebenso wie bei der Destillation eines Gemenges aus benzoësaurem und essigsaurem Calcium Acetophenon entsteht:

$$\begin{matrix}C_6H_5 . CO . \boxed{Oca}\\CH_3 . \boxed{CO . Oca}\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}>CO + CaCO_3$$

so konnte das Kalksalz einer Dicarbonsäure, bei welcher die Phenyl- und Methylgruppe durch eine in Orthostelle befindliche NH-Gruppe verbunden ist, Pseudoindoxyl liefern:

$$HN<\begin{matrix}C_6H_4 . CO . \boxed{Oca}\\CH_2 . \boxed{CO . Oca}\end{matrix} = HN<\begin{matrix}C_6H_4\\CH_2\end{matrix}>CO + CaCO_3.$$

Voraussichtlich ging das hypothetische Pseudoindoxyl alsbald in Indoxyl über, und letzteres konnte bei Berührung mit Luft und Kalk direct Indigo liefern. Eine solche Säure ist die Phenylglycin-*o*-carbonsäure, welche durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Chloressigsäure in wässriger Lösung entsteht, nach der Gleichung [1]):

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO . OH\\\diagdown NH_2\end{matrix} + ClCH_2 . COOH = C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO . OH\\\diagdown NH . CH_2 . COOH\end{matrix} + HCl.$$

Ich erhitzte 68 Theile Anthranilsäure mit 47 Theilen Chloressigsäure und 500 Theilen Wasser während 2 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden und liess dann in einer Schale erkalten und längere Zeit stehen. Hierbei schied sich ein körnig krystallinischer, grauweisser oder bräunlichweisser Niederschlag aus, welcher abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Die Mutterlauge ergab beim Eindampfen und Abkühlen noch eine weitere Krystallisation.

Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bildete das Condensationsproduct eine gelbliche, körnige Masse, welche etwa bei 200° unter Zersetzung schmolz. In kaltem Wasser ist der Körper nur schwer löslich, die alkoholische Lösung fluorescirt blau. — Bei weiteren

[1]) Vergl. Mauthner und Suida, Monatsh. für Chem. IX, 727.

Darstellungen erwies es sich zweckmässig, zur Abstumpfung der sich bildenden Salzsäure etwas Soda zuzusetzen (loc. cit.).

Dampft man ein wenig Phenylglycin-*o*-carbonsäure mit etwas überschüssiger Kalkmilch in einem Reagensrohr zur Trockne und erhitzt dann gleich weiter über der Flamme, so färbt sich die Masse gelblich oder röthlich, und bald erscheint die obere Innenwand des Glases mit einem blauen aus Indigo bestehenden Anflug überzogen, so dass es fast das Ansehen hat, als sublimire Indigo aus der erhitzten Masse. Bei genauerer Beobachtung zeigt sich aber, dass mit den letzten Wasserdämpfen Tröpfchen eines bräunlichen Oeles destilliren, welche in Berührung mit der von Spuren Kalkhydrat benetzten Glaswand die Bildung jenes blauen Farbstoffes zu verursachen scheinen.

Führt man den Versuch in einer von Wasserstoffgas durchströmten Retorte aus, so ist keine Indigobildung zu beobachten; als Destillat wird trübes, grünlichgelb gefärbtes Wasser und ein darüber schwimmendes braunes Oel erhalten. Beim Stehen an der Luft wird dieses Destillat von der Oberfläche herab schwach grünlichblau, fügt man aber einige Tropfen Natronlauge zu, so tritt alsbald an der Luft die Ausscheidung blauer Flocken ein, und die Flüssigkeit überzieht sich mit einer kupferglänzenden Haut. Hierbei findet jedoch keineswegs eine glatte Indigobildung statt, sondern ein grosser Theil des Oeles verharzt.

Die Vermuthung liegt nahe, dass das Destillationsproduct, welches übrigens noch nicht näher untersucht wurde, Indoxyl und wohl noch andere Körper enthält.

Indoxyl ist nach v. Baeyer mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, desshalb schien es mir nöthig, die gewaltsame Destillation, deren Product nur geringfügige Farbstoffmengen liefert, zu vermeiden. Da offenbar der Kalk nicht stark genug war, das vermuthete Indoxyl zu binden und zurückzuhalten, so ersetzte ich ihn durch Baryt.

Wird die erwähnte Dicarbonsäure mit etwas überschüssigem Barytwasser zur Trockne verdampft und der weisse Rückstand dann unter Umrühren vorsichtig weiter erhitzt, so färbt sich die Masse ohne zu schmelzen oder Destillationsproducte zu entwickeln, tiefgelb.

Das Erhitzen ist zu unterbrechen, wenn die Intensität der Farbe nicht mehr zunimmt.

Rührt man das pulvrige Product nach dem Erkalten mit Wasser an, so beginnt alsbald an der Oberfläche die Bildung blauen Farbstoffes Rascher geschieht dies, wenn man einen Luftstrom durchleitet. Die Oxydation ist vollendet, wenn die blaue Farbe nicht mehr dunkler wird.

Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure von seinem Barytgehalt befreit, worauf ein dunkelblaues Pulver zurück-

bleibt, welches durch Auswaschen mit Wasser und Alkohol gereinigt wird.

Da bei Anwendung des mit Barythydrat gemischten Baryumsalzes der Dicarbonsäure die Masse nicht zum Schmelzen kommt, so ist es schwer, an allen Punkten der letzteren gleichmässig die Reaction herbeizuführen. Um daher womöglich eine Schmelzung der Reactionsmasse zu veranlassen, lag es um so näher, statt des Baryumsalzes der Dicarbonsäure deren Kalium- oder Natriumsalz bei Gegenwart überschüssigen Alkalis anzuwenden, als das Auftreten der gelben Färbung bei Benutzung von Kalk oder Baryt sofort an die aus Phenylglycocoll und Alkali entstehende orangegelbe Schmelze erinnern musste.

In der That gelang der Versuch mit Kali oder Natron ebenfalls und zwar besser wie mit den Erdalkalien.

1 Theil Phenylglycin-*o*-carbonsäure wird mit 3 Theilen Aetzkali und 1 Theil Wasser unter Umrühren geschmolzen. Bei 180—200° beginnt sich die Masse gelb, dann feurig gelbroth zu färben. Man erhitzt weiter bis die Tiefe der Farbe nicht mehr zunimmt; trägt hierauf die erkaltete Schmelze in etwa 200 Theile Wasser ein und leitet in die entstandene Lösung so lange einen Luftstrom, bis eine herausgenommene Probe beim Umherfliessen in einer Porzellanschale keine Neubildung blauer kupferglänzender Haut mehr zeigt. Nach beendigter Oxydation wird der ausgeschiedene Indigo abfiltrirt, mit reinem, dann mit salzsäurehaltigem Wasser und zuletzt mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

Statt die Oxydation durch Luft zu bewirken, kann man auch die Lösung der Schmelze mit Salzsäure und Eisenchlorid versetzen, wobei sich Indigo abscheidet, welcher zu seiner Reinigung ausgewaschen und mit siedendem Alkohol behandelt wird.

Der Verlauf der Reactionen ist also bei Anwendung der Dicarbonsäure ganz ähnlich wie bei Benutzung von Phenylglycocoll und es drängt sich daher die Frage auf, ob die oben erwähnten theoretischen Betrachtungen, welche mich zur Anwendung der Dicarbonsäure veranlassten, auch wirklich dem Verlauf des Processes entsprechen, denn es liegt sehr nahe anzunehmen, dass bei der Schmelzoperation die Phenylglycin-*o*-carbonsäure zunächst in Phenylglycin und Kohlensäure zerfalle und hierauf ersteres die Indigo liefernde Leukoverbindung erzeuge. Später zu erörternde Gründe lassen diese Annahme nicht als sehr wahrscheinlich gelten, dagegen wäre denkbar, dass als Zwischenproduct Indoxylsäure, $C_6H_4\begin{matrix}C(OH)\\ \diagup\diagdown\\ NH\end{matrix}C.COOH$ gebildet werde, welche dann weiter in Indoxyl und Kohlensäure zerfällt.

Vor dem Indigodarstellungsverfahren mit Phenylglycocoll zeichnet sich das Verfahren mit der aus Anthranilsäure gewonnenen Phenylglycin-*o*-carbonsäure dadurch aus, dass die Reaction leichter verläuft und z. B. bei Anwendung von Kali die Reactionstemperatur um 60 bis 80° tiefer liegt als bei der erstgenannten Methode.

Das Verfahren ist ebenfalls von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a/Rh. übernommen und in verschiedenen Ländern zu Patent angemeldet worden. Die stattfindenden Reactionen beabsichtige ich noch eingehender zu untersuchen und danke Hrn. Assistent Ernst Schmid bestens für seine Unterstützung bei vorstehender Arbeit.

Zürich, technisch-chem. Laboratorium des Polytechnikum.

---

567. M. Schöpff: Ueber Brombenzonitrile.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität.]

(Eingegangen am 26. November.)

Von bromirten Benzonitrilen ist bisher nur das *m*-Brombenzonitril näher beschrieben worden; Engler[1]) erhielt es aus dem entsprechenden Amid durch Wasserabspaltung und Sandmeyer[2]) nach seiner bekannten Methode aus *m*-Bromdiazobenzolchlorid. Das *p*-Brombenzonitril ist zwar von Weith & Landolt[3]) zur Darstellung von *p*-Brombenzoësäure aus *p*-Bromphenylsenföl mit Kupferpulver bereitet, aber nicht in reinem Zustand dargestellt worden. Da ich für die in der folgenden Abhandlung beschriebenen Versuche die Mononitroproducte des *o*- und *p*-Brombenzonitrils gebrauchte, war ich genöthigt, zunächst diese Lücke auszufüllen. Anfangs stellte ich diese Körper aus den entsprechenden Säuren her, indem ich sie in bekannter Weise zunächst in die Chloride beziehungsweise Amide überführte und diese mit Phosphorsäureanhydrid destillirte. Es zeigte sich aber bald, dass diese Methode sich ohne wesentliche Einbusse an Ausbeute bedeutend abkürzen liess durch Anwendung des von E. A. Letts[4]) angegebenen

[1]) Diese Berichte IV, 708.
[2]) Diese Berichte XVIII, 1495.
[3]) Diese Berichte VIII, 717.
[4]) Diese Berichte V, 669.

und von G. Krüss[1]) verbesserten Verfahrens der Destillation der Säuren mit Rhodanblei. Man gelangt auf diese Weise in einer Operation von der Säure zum Nitril.

Die Reaction erfolgt allgemein nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_4Br\,.\,CO_2H + Pb(CNS)_2 = 2\,C_6H_4Br\,.\,CN + PbS + H_2S + 2\,CO_2.$$

Die Ausbeute an Nitril scheint bei diesem Verfahren um so besser zu sein, je niedriger der Schmelzpunkt der Säure liegt, während sie zu wünschen übrig lässt, wenn der Schmelzpunkt wie bei der *p*-Brombenzoësäure höher als 200° liegt.

o-Brombenzonitril, $C_6H_4\overset{1}{Br}.\overset{2}{C}N$.

20 g *o*-Brombenzoësäure wurden mit einem Ueberschuss von Rhodanblei (36 g) innig gemengt und aus einer Retorte destillirt; es geht eine schwach gelbliche, alsbald erstarrende Flüssigkeit über, die das gewünschte Nitril gemengt mit unveränderter Säure enthält. Zur Trennung behandelt man das Reactionsproduct mit Wasserdämpfen, mit denen das *o*-Brombenzonitril sehr leicht flüchtig ist. Infolge seines niedrigen Schmelzpunktes scheidet es sich in der Vorlage zunächst flüssig ab, krystallisirt aber beim Erkalten in weissen Nadeln aus, die bei 51° schmelzen. Es ist in heissem Wasser, wie in Alkohol leicht löslich, besitzt einen eigenthümlichen Geruch, der dem Bittermandelöl und Benzonitril ähnlich ist. Der Siedepunkt wurde bei 251—253° (uncorr.) bei 754 mm Barometerstand gefunden. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden Werth.

	Ber. für C_7H_4NBr	Gefunden
N	7.69	7.77 pCt.

Die Ausbeute an rohem Nitril betrug 45 pCt. der theoretischen.

Durch Ueberführung der *o*-Brombenzoësäure in das Chlorid und Amid und Destillation mit Phosphorsäureanhydrid entsteht der gleiche Körper. Da ich diese beiden Körper in der Literatur nicht beschrieben finde, theile ich ihre Darstellung und Eigenschaften hier gleichfalls mit.

o-Brombenzoylchlorid, $C_6H_4Br.COCl$.

Bei der Einwirkung gleicher Gewichtstheile Phosphorpentachlorid und *o*-Brombenzoësäure tritt unter starker Erwärmung sehr energische Reaction ein; die Masse verflüssigt sich unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure. Wenn die Einwirkung nachgelassen hat, vollendet man die Reaction durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorid steigt das Thermometer rasch über 200° und es geht eine farblose Flüssigkeit über, die bei nochmaliger Fraction einen Siedepunkt von 241—243° (uncorr.) bei

[1]) Diese Berichte XVII. 1767.

757 mm B. zeigte. Das *o*-Brombenzoylchlorid ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die beim Stehen allmählich krystallinisch wird; es hat ein dem Benzoylchlorid ähnlichen, aber nicht so stechenden Geruch. Es zersetzt sich mit kaltem Wasser nur langsam, schneller mit heissem, mit Ammoniak äusserst energisch. Die Ueberführung in das

o-Brombenzamid, $C_6H_4\overset{1}{Br}.\overset{2}{C}O.NH_2$

wurde mit feingepulvertem Ammoniumcarbonat bewerkstelligt. Auf dem Wasserbade wurde das Chlorid solange mit überschüssigem Ammoniumcarbonat erwärmt, bis der Geruch des Chlorids gänzlich verschwunden war. Nach Entfernung des überschüssigen Ammoniumcarbonats wurde das Amid aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt; aus diesem wird es in langen, derben Nadeln erhalten, die rasch erhitzt bei 156° schmelzen. Es sublimirt schon unterhalb seines Schmelzpunktes, etwas über 100°. Die Elementaranalyse bestätigte die geforderte Zusammensetzung.

	Ber. für C_7H_6NOBr		Gefunden		
C_7	84	42.00	42.02	—	pCt.
H_6	6	3.00	3.26	—	»
N	14	7.00	—	7.20	»
O	16	8.00	—	—	»
Br	80	40.00	—	—	»
	200	100.00			

m-Brombenzonitril, $C_6H_4\overset{1}{Br}.\overset{3}{C}N$.

Bei der Destillation von *m*-Brombenzoësäure mit Rhodanblei wurde ein öliges, alsbald krystallinisch erstarrendes Destillat erhalten. Zur Entfernung unverändert übergegangener Brombenzoësäure wurde das mit Ammoniak und Wasser versetzte Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten hinterblieben Nadeln, die bei 38° schmolzen und bei 225° siedeten, was mit den von Engler schon früher gemachten Angaben übereinstimmt. Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Ber. für C_7H_4NBr	Gefunden
N	7.69	7.58 pCt.

Die Ausbeute ist auch bei Anwendung dieser Methode durchaus befriedigend.

p-Brombenzonitril, $C_6H_4\overset{1}{Br}.\overset{4}{C}N$.

Die Ausbeute an Nitril bei der Destillation der *p*-Brombenzoësäure mit Rhodanblei ist infolge des hohen Schmelzpunktes dieser Säure geringer, da die Masse in der Retorte nicht gut zusammen-

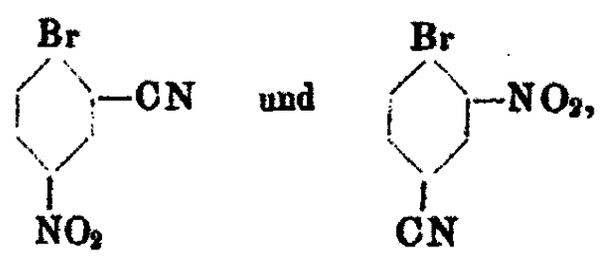
schmilzt, und beträgt nur ca. 33 pCt. der theoretischen. Es geht eine sofort erstarrende, ölige Flüssigkeit über, die noch etwas unveränderte Brombenzoësäure enthält. Das Nitril ist von dieser leicht durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen zu trennen und zu reinigen. Der besseren Ausbeute halber habe ich in diesem Falle der Ueberführung der *p*-Brombenzoësäure in das Chlorid und Amid und dessen Destillation mit Phosphorsäureanhydrid zur Darstellung grösserer Mengen trotz seiner Umständlichkeit den Vorzug gegeben.

Weith und Landolt[1]) beschreiben das durch Destillation von *p*-Bromphenylsenföl mit Kupferpulver erhaltene *p*-Brombenzonitril als eine bittermandelölartig riechende Flüssigkeit, während die zuletzt übergehenden Antheile kleine Mengen feinnadliger Krystalle enthielten, die aber nicht näher untersucht wurden. Sie waren jedenfalls reines Nitril, da das aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirte Nitril, wie ich gefunden habe, feine weisse Nadeln bildet und bei 113° schmilzt. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, indessen etwas schwerer als die entsprechende Orthoverbindung; es sublimirt in weissen Nadeln und siedet bei 235—237° (uncorr.)

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden Werth:

	Ber. für C_7H_4NBr	Gefunden
N	7.69	7.55 pCt.

Es war zu erwarten, dass bei der Nitrirung von *o*- bezüglich *p*-Brombenzonitril folgende Bromnitrobenzonitrile entstehen würden:



da die Nitrogruppe in die Metastellung zur Cyangruppe, dagegen in Para-, oder wenn diese besetzt ist, in Orthostellung zum Halogen tritt. Dies ist in der That der Fall. Durch Verseifung des aus *o*-Brombenzonitril erhaltenen Nitrokörpers entsteht die bei 179—180° schmelzende *o*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure, aus dem Nitrokörper des *p*-Brombenzonitrils die bei 199° schmelzende *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure. Die angenommene Constitution ist somit erwiesen.

Die Nitrirung der Brombenzonitrile lässt sich am besten durch ein Gemenge von Salpeter mit concentrirter Schwefelsäure erreichen, bei Anwendung rauchender Salpetersäure wurde unverändertes Nitril wieder erhalten.

---

[1]) loc. cit.

o-Brom-*m*-nitrobenzonitril, $\overset{2}{Br}.C_6H_3(\overset{5}{N}O_2)\overset{1}{C}N$.

20 g *o*-Brombenzonitril wurden allmählich in eine Lösung von 11 g Salpeter in concentrirter Schwefelsäure eingetragen, geeignetenfalls unter Abkühlung, wenn hierbei starke Erwärmung eintreten sollte. Ist alles Nitril in Lösung gegangen, so giesst man in Wasser. Der Nitrokörper scheidet sich in Flocken aus und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen weiter gereinigt werden. Er krystallisirt in Nadeln, die bei 117° schmelzen, und sublimirt. Einmal aus Wasser umkrystallisirte Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Ber. für $C_7H_3N_2O_2Br$		Gefunden		
C_7	84	37.00	37.46	—	pCt.
H_3	3	1.32	1.87	—	»
N_2	28	12.34	—	12.13	»
O_2	32	14.10	—	—	»
Br	80	35.24	—	—	»
	227	100.00			

p-Brom-*m*-nitrobenzonitril, $\overset{4}{Br}.C_6H_3(\overset{2}{N}O_2)\overset{1}{C}N$.

Auf gleiche Weise wird aus *p*-Brombenzonitril ein bei 120° schmelzendes Nitroproduct erhalten, das in weissen Nadeln krystallisirt. Der Körper ist mit Wasserdämpfen schwerer flüchtig als die entsprechende Orthoverbindung, löst sich gut in heissem Wasser, Alkohol, Aceton, etwas weniger in Chloroform, schwieriger in Benzol und ist fast unlöslich in Ligroïn. Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

	Ber. für $C_7H_3N_2O_2Br$		Gefunden			
C_7	84	37.00	36.78	—	—	pCt.
H_3	3	1.32	2.04	—	—	»
N_2	28	12.34	—	12.14	—	»
O_2	32	14.10	—	—	—	»
Br	80	35.24	—	—	34.80	»
	227	100.00				

Das Nitril geht mit grosser Leichtigkeit in das entsprechende Säureamid über. Es ist daher bei der Nitrirung, sobald alles Nitril in Lösung gegangen ist, sofort in Wasser zu giessen. Indessen auch so gelingt es nicht, ein vollkommen reines Nitronitril zu erhalten, es enthält immer etwas Bromnitrobenzamid, das aber leicht zu trennen ist, da es mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Nach kurzem Stehen mit der Nitrirungsflüssigkeit ist fast alles Nitril in Amid umgewandelt; es tritt hierbei deutlich der Geruch nach schwefliger Säure auf. Eine

Analyse des mehrfach aus Wasser umkrystallirten Körpers gab die für das Amid geforderte Zusammensetzung:

Ber. für $C_6H_3Br<^{NO_2}_{CO}.NH_2$			Gefunden			
C_7	84	34.29	34.03	—	—	pCt.
H_5	5	2.04	2.50	—	—	»
N_2	28	11.43	—	11.54	11.80	»
O_3	48	19.59	—	—	—	»
Br	80	32.65	—	—	—	»
	245	100.00				

Das *p*-Brom-*m*-nitrobenzamid bildet farblose Nadeln und schmilzt bei 156°. Denselben Schmelzpunkt zeigt das von A. Grohmann[1]) aus *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid erhaltene Amid.

---

568. M. Schöpff: Ueber den Ersatz des Halogenatoms im Benzolkern durch den Anilinrest. II.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität.]

(Eingegangen am 26. November.)

Anilin wirkt, wie ich vor einiger Zeit[2]) zeigte, auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure mit Leichtigkeit ein; es entsteht unter Abspaltung von Bromwasserstoff Nitrodiphenylamincarbonsäure. Es hat sich nun herausgestellt, dass die Beweglichkeit des Halogens die gleiche bleibt, wenn die sauren Eigenschaften der Carboxylgruppe aufgehoben sind. Mit demselben Erfolg kann man an Stelle der Säure deren Aether oder das Anilid verwenden[3]), auch das Amid wirkt in gleicher Weise; in diesem Falle entsteht, besonders wenn die Einwirkung etwas länger fortgesetzt wird, in grösserer Menge unter Ammoniakentwickelung Säureanilid neben dem Säureamid. Die Reaction verläuft auch mit gleicher Leichtigkeit, wenn man das Natriumsalz der Säure anwendet. Es ist in diesem Falle in Glycerin zu lösen, da das Salz in Anilin unlöslich ist. Es scheint daher nicht die saure Eigenschaft der Carboxylgruppe, sondern vielmehr die negative Natur der Carbonylgruppe den Einfluss auf die Beweglichkeit des Halogenatoms in dieser Ver-

---

[1]) cf. die folgende Abhandlung No. 569.

[2]) Diese Berichte XXII, 3281.

[3]) Vergl. die folgende Abhandlung von A. Grohmann.

bindung auszuüben. Nicht unwahrscheinlich ist es, dass demzufolge auch *p*-Brom-*m*-nitrobenzoketone bezw. -aldehyde, mit deren Darstellung ich augenblicklich beschäftigt bin, in gleicher Weise mit Anilin reagiren werden. Ebenso dürften sich die der *o*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure ($CO_2H : Br : NO_2 = 1 : 2 : 5$) entsprechenden Verbindungen verhalten, da diese auch mit der grössten Leichtigkeit das Halogen durch den Anilinrest zu ersetzen vermag. Ich habe ferner den Einfluss der Cyangruppe neben der Nitrogruppe auf die Ersetzbarkeit des Halogens im Benzolkern untersucht und gefunden, dass die den beiden erwähnten Bromnitrobenzoësäuren entsprechenden Bromnitrobenzonitrile bei der Einwirkung von Anilin ebenfalls leicht unter Abspaltung von Bromwasserstoff in die entsprechenden Nitroanilidobenzonitrile übergehen. Im Folgenden theile ich die erhaltenen Resultate mit.

2. Einwirkung von Anilin auf *o*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure.

m-Nitro-*o*-anilidobenzoësäure (*m*-Nitro-diphenylamin-*o*-carbonsäure), $C_6H_5 . NH . C_6H_3(NO_2) . CO_2H$.

Bei der Einwirkung von *o*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure (4 g) auf Anilin (5 g) tritt von selbst Erwärmung ein; zur Vollendung der Reaction erhitzt man die Lösung, die sich allmählich tief dunkelbraun färbt, zum Sieden, beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei. Zur Reinigung führt man die Säure zunächst in ihr Natriumsalz über, das sich beim Abkühlen der heissen Lösung in Nadeln ausscheidet, und fällt dann mit einer Säure die *m*-Nitro-*o*-anilidobenzoësäure aus. Auch in diesem Falle kann für die Säure ein Salz benutzt werden, wenn man Glycerin als gemeinsames Lösungsmittel verwendet. Die in Alkohol gelöste und mit Wasser gefällte Substanz bildet kleine, strohgelbe Nadeln, die bei 247—248° schmelzen; sie sublimirt in Nadeln. Die Analyse ergab auf die geforderte Zusammensetzung stimmende Werthe:

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2O_4$		Gefunden I.	II.	
C_{13}	156	60.46	60.33	—	pCt.
H_{10}	10	3.87	4.17	—	»
N_2	28	10.85	—	10.70	»
O_4	64	24.82	—	—	»
	258	100.00			

Natriumsalz.

Zu der in absolutem Alkohol gelösten Säure wurde die berechnete Menge Natrium gesetzt; es scheidet sich sofort ein ziegelrother Körper aus, der ein wasserfreies Salz darstellt und beim Umkrystallisiren in

ein wasserhaltiges, in gelben Nadeln krystallisirendes Salz übergeht. Beim Trocknen über concentrirter Schwefelsäure verliert es das Krystallwasser und nimmt eine ziegelrothe Farbe an, an der Luft geht es durch Aufnahme von Feuchtigkeit wieder in das gelbe Salz über. Die wässerige Lösung des Natriumsalzes giebt mit Metallsalzen schwer lösliche Niederschläge: es bildet das

Baryumsalz einen orangegefärbten Niederschlag, der aus Alkohol in büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirt; das

Calciumsalz, Bleisalz, } ist orange, krystallinisch;

Kupfersalz, gelblich grün;

Silbersalz, rein gelb;

Quecksilbersalz orange, es entsteht erst nach einiger Zeit.

Das wasserhaltige Natriumsalz hat die Zusammensetzung:

$$C_6H_5 . NH . C_6H_3(NO_2)CO_2Na + 2\,H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
H_2O	16.16	16.13 pCt.,

die Natriumbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet	Gefunden
Na	8.22	8.06 pCt.

Das Baryumsalz hat die Zusammensetzung:

$$(C_6H_5 . NH . C_6H_3(NO_2)CO_2)_2Ba + 5\,H_2O.$$

H_2O	12.15		12.05 pCt.
Ba	21.04	für das wasserfreie Salz	20.81 »

m-Nitro-*o*-anilidobenzoësäureäthyläther,

$$C_6H_5 . NH . C_6H_3(NO_2) . CO . OC_2H_5.$$

Durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung oder Einwirkung von Jodäthyl auf das Natriumsalz in alkoholischer Lösung erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet er gelbe Blättchen, die bei 121° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_4$	Gefunden
N	9.79	10.12 pCt.

3. Einwirkung von Anilin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzonitril.

m-Nitro-*p*-anilidobenzonitril,

$$C_6H_5 . NH . C_6H_3(NO_2) . CN.$$

Beim Erhitzen von *p*-Brom-*m*-nitrobenzonitril mit Anilin entsteht eine sich bald orange färbende Flüssigkeit, die beim Erkalten kry-

stallinisch erstarrt. Zu langes Erwärmen oder Aufkochen der Flüssigkeit ist zu vermeiden, da bei der leichten Verseifbarkeit dieses Nitrils, die durch die bei dem Process entstehende Bromwasserstoffsäure herbeigeführt wird, die Reaction in anderem Sinne verläuft. Nach Entfernung des überschüssigen Anilins und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man einen in breiten Nadeln oder Blättchen krystallisirenden ziegelrothen Körper, der bei 126° schmilzt und, wie die Kupferprobe zeigte, halogenfrei ist. Die Analyse bestätigte die geforderte Zusammensetzung:

	Berechnet für $C_{13}H_9N_3O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{13}	156	65.27	64.75	—	pCt.
H_9	9	3.77	4.30	—	»
N_3	42	17.57	—	17.30	»
O_2	32	13.39	—	—	»
	239	100.00			

Die Verbindung löst sich gut in Alkohol, sehr gut in Aceton, Chloroform, auch in Benzol, wenig in Ligroïn, und krystallisirt aus Wasser, in dem sie in der Hitze ziemlich löslich ist, in Nadeln.

Wie erwähnt, darf das Erhitzen bei der Darstellung dieses Körpers nicht zu lange fortgesetzt werden, es tritt dann Ausscheidung eines braunrothgefärbten Körpers ein, der dem Ergebniss der Analyse zufolge Nitro-anilidobenzanilid ist, gleichzeitig entsteht daneben Nitro-anilido-benzamid, während die Bildung von Nitro-anilidobenzonitril dabei ganz zurücktritt. Die Entstehung dieser Körper ist so zu erklären, dass die in der ersten Phase des Processes nach der Gleichung

$$C_6H_5 . NH_2 + C_6H_3Br(NO_2) . CN = C_6H_5 . NH . C_6H_3(NO_2) . CN + HBr$$

entstehende Bromwasserstoffsäure verseifend auf das Bromnitrobenzonitril wirkt. Das dadurch entstandene Bromnitrobenzamid reagirt dann weiter mit dem Anilin nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_3Br(NO_2)CO . NH_2 + C_6H_5 . NH_2 = C_6H_5 . NH . C_6H_3(NO_2)CO . NH_2 + HBr;$$

$$C_6H_5 . NH . C_6H_3(NO_2)CO . NH_2 + C_6H_5 . NH_2 = C_6H_5 . NH . C_6H_3(NO_2)CO . NH . C_6H_5 + NH_3.$$

Das Auftreten von Ammoniak bei dieser Reaction konnte durch die Bläuung von Lackmuspapier unschwer nachgewiesen werden.

Das Gemenge der beiden so entstandenen Körper ist leicht von einander zu trennen, da das Nitro-anilidobenzanilid selbst in heissem Alkohol ziemlich schwierig, das Nitro-anilido-benzamid dagegen leicht löslich ist.

m-Nitro-*p*-anilido-benzamid,
$C_6H_5 . NH . C_6H_3(NO_2) . CO . NH_2$.

Der durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser erhaltene Körper krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 187° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O_2$	Gefunden
N	16.34	16.21 pCt.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass derselbe Körper bei directer Einwirkung von Anilin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzamid entsteht. Das aus Nitro-anilidobenzamid durch weitere Einwirkung von Anilin entstehende

m-Nitro-*p*-anilido-benzanilid,
$C_6H_5 . NH . C_6H_3(NO_2) . CO . NH . C_6H_5$,

bildet aus Alkohol umkrystallisirt, scharlachrothe breite Nadeln, die bei 215—216° schmelzen. Der Schmelzpunkt, wie Aussehen und Krystallform stimmen mit dem von Grohmann[1]) aus Bromnitrobenzoylchlorid und Anilin erhaltenen Nitro-anilido-benzanilid vollkommen überein.

Elementaranalyse:

	Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3O_3$		Gefunden I.	II.	
C_{19}	228	68.47	68.39	—	pCt.
H_{15}	15	4.51	5.04	—	»
N_3	42	12.61	—	12.79	»
O_3	48	14.41	—	—	»
	333	100.00			

4. Einwirkung von Anilin auf *o*-Brom-*m*-nitro-benzonitril
($CN:Br:NO_2 = 1:2:5$).

m-Nitro-*o*-anilido-benzonitril,
$C_6H_5 . NH . C_6H_3 (NO_2) . CN$.

Auch in diesem Falle erfolgt die Herausnahme des Bromatoms mit grosser Leichtigkeit. Eine Verseifung des Nitrils erfolgt selbst bei länger andauerndem Erhitzen nicht. Zur Reinigung des Reactionsproductes erscheint die Behandlung mit Wasserdämpfen am geeignetsten, wodurch Anilin und unverändertes Bromnitrobenzonitril entfernt werden. Das Nitro-anilido-benzonitril ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, aus dem es durch Fällen mit Wasser in citronengelben Nadeln erhalten wird, die bei 170° schmelzen.

[1]) Vergl. die folgende Abhandlung.

Elementaranalyse:

	Berechnet für $C_{13}H_9N_3O_2$		Gefunden I.	II.	
C_{13}	156	65.27	65.24	—	pCt.
H_9	9	3.77	4.35	—	»
N_3	42	17.57	—	17.91	»
O_2	32	13.39	—	—	»
	239	100.00			

Ich beabsichtige zunächst die Einwirkung von Anilin auf Bromnitrobenzoketone ($Br:NO_2:CO = 1:2:4$ oder $1:4:2$) zu untersuchen, dann werde ich das Verhalten aller dieser Bromnitrokörper, wie auch der Bromnitrobenzolsulfosäuren zu Phenylhydrazin, Natriummalonsäureester u. s. w. prüfen; theilweise ist die Untersuchung auch von anderer Seite schon in Angriff genommen.

569. Alexander Grohmann: Ueber Derivate der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität.]

(Eingegangen am 26. November.)

Nach Angabe von E. Hintzmann[1]) wird ein Bromnitrobenzanilid durch Einwirken von Anilin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure erhalten. M. Schöpff[2]) hat diesen Versuch wiederholt und dabei gefunden, dass die Reaction in anderer Weise verläuft; das erhaltene Product ist Brom-frei und demgemäss als Nitroanilidobenzoësäure zu bezeichnen.

Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Schöpff habe ich das Anilid der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure auf dem gewöhnlichen Wege aus dem entsprechenden Säure-Chlorid hergestellt und gefunden, dass dieser Körper vollkommen verschieden von dem aus Anilin und *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure erhaltenen Körper ist. Gleichzeitig habe ich noch einige andere Derivate der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure hergestellt, über die ich in Folgendem berichte.

---

[1]) Inaugural-Dissertation. Hannover 1876.

[2]) Diese Berichte XXII, 3282.

p-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid, $C_6H_3.Br.NO_2.COCl$.

25 g *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure wurden fein gepulvert mit 21 g Phosphorpentachlorid in einem Fractionskolben auf dem Wasserbade erwärmt. Die bald flüssig werdende Substanz sieht anfangs hellgelb aus, wird aber allmählich dunkler. Nachdem unter vermindertem Luftdruck das Phosphoroxychlorid überdestillirt war, wurde die Operation unterbrochen, da beim weiteren Erhitzen unter Abscheidung von Brom Zersetzung eintrat.

Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer Masse von weissgelben Krystallen, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol oder Aceton bei 51—53° schmelzen. Der Körper ist auch in Chloroform, wenig in Petroläther löslich.

Bei der Elementaranalyse wurde erhalten:

	Berechnet	Gefunden
C_7	31.76	31.48 — pCt.
H_3	1.14	1.33 — »
N	5.29	— 5.50 »

p-Brom-*m*-nitrobenzanilid, $C_6H_3.Br.NO_2.CONHC_6H_5$.

Bei der Einwirkung von Anilin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid finden, wie die Versuche ergaben, zwei aufeinander folgende Processe statt. Der eine derselben, bei gelindem Erwärmen verlaufend, entspricht der Bildung des *p*-Brom-*m*-nitrobenzanilids, der andere, bei höherer Temperatur und bei einem Ueberschuss von Anilin vor sich gehend, führt zur Bildung von *m*-Nitro-*p*-anilidobenzanilid. Nachdem das Chlor-Atom in der Carboxylgruppe durch den Anilinrest ersetzt ist, wird in zweiter Phase auch das Halogen-Atom des Benzolkernes durch den Anilinrest unter Bildung von Bromwasserstoffsäure vertrieben. Der Vorgang lässt sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

$$\text{I)}\quad C_6H_3(NO_2)\begin{cases}Br\\COCl\end{cases} + C_6H_5.NH_2 = C_6H_3(NO_2)\begin{cases}Br\\CO.NH.C_6H_5\end{cases} + HCl$$

$$\text{II)}\quad C_6H_5(NO_2)\begin{cases}Br\\CO.NH.C_6H_5\end{cases} + C_6H_5.NH_2 = C_6H_3(NO_2)\begin{cases}NH.C_6H_5\\CO.NH.C_6H_5\end{cases} + HBr$$

Dementsprechend wurden in einem Kolben 7 g Anilin mit 10 g *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach beendeter Reaction erstarrte die Substanz zu einer braungelben

Masse; etwas überschüssiges Anilin wurde durch verdünnte Salzsäure entfernt und die Masse aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch sie in schön ausgebildeten orangegelben Krystallen erhalten wurde.

Hr. Dr. Fock, dem ich eine krystallographische Bestimmung dieser Krystalle verdanke, giebt Folgendes an:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty P \infty,$$

$$c = \{001\} 0P,\ r = \{\bar{1}01\} + P\infty \text{ und } b = \{010\} \infty \bar{P} \infty.$$

Die gelb gefärbten Krystalle sind tafelförmig nach dem Orthopinakoid, meist nach der Symmetrieaxe verlängert, und bis 3 mm lang, $1^1/_2$ mm breit und etwa $^1/_3$ mm dick. Als Endfläche wurde einzig die Symmetrieebene beobachtet, so dass die Bestimmung der Constanten eine unvollständige bleibt. Die Querflächen gaben gute Spiegelbilder.

	Beobachtet
a : c = (100) : (001) =	63° 40′
a : r = ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01) =	43° 41′
a : b = (100) : (010) =	circa 90°.

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch das Orthopinakoid gesehen tritt eine Axe scheinbar circa 24° gegen die Normale zu dieser Fläche geneigt aus.

Durch die Kupferprobe wurde die Anwesenheit von Halogen nachgewiesen, während diese Reaction bei dem aus Bromnitrobenzoësäure und Anilin erhaltenen Körper ausbleibt. Der Schmelzpunkt der orangegelben Krystalle liegt bei 156°.

Die Elementaranalyse ergab die geforderte Zusammensetzung $C_{13}H_9N_2O_3Br$.

	Berechnet	Gefunden					
C_{13}	48.60	49.00	48.30	48.59	—	—	—
H_9	2.80	3.26	3.23	2.90	—	—	—
N_2	8.72	—	—	—	9.17	8.92	8.54

Die Krystalle sind löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton; schwer löslich in Petroläther; unlöslich in Wasser.

m-Nitro-*p*-anilidobenzanilid, $C_6H_3.NHC_6H_5.NO_2.CONHC_6H_5$

Wie schon vorher erwähnt geht beim stärkeren Erwärmen von Anilin mit *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid die Reaction noch weiter, indem noch das Brom-Atom durch den Anilinrest ersetzt wird. Ausschliesslich entsteht dieser Körper, wenn man *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid mit einem Ueberschuss von Anilin (4 Moleküle) in einem Kolben über freiem Feuer erwärmt.

Nach beendeter Reaction erstarrt das Ganze zu einer braunschwarzen Masse, welche, mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des überschüssigen Anilins behandelt, in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht wurde. Aus der abfiltrirten rothbraunen Flüssigkeit schieden sich Krystalle aus, welche aus Eisessig umkrystallisirt blutrothe Krystalle in Blätterform bilden.

In diesen Krystallen war durch die Kupferprobe Brom nicht mehr nachzuweisen.

Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 216°. Die Analyse gab auf das Nitroanilidobenzanilid stimmende Werthe.

	Berechnet	Gefunden			
C_{19}	68.47	67.98	68.28	—	—
H_{15}	4.51	4.76	4.91	—	—
N_3	12.61	—	—	12.74	12.67
O_3	14.41	—	—	—	—

Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig; unlöslich in Wasser und Petroläther.

p-Brom-*m*-nitrobenzamid, $C_6H_3.Br.NO_2.CONH_2$.

p-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid wurde auf dem Wasserbade mit einem Ueberschuss von wässerigem Ammoniak 5 Stunden erwärmt. Die Reaction geht sehr allmählich vor sich. Aus der hellgelben Flüssigkeit wurde durch Salzsäure ein gelblich gefärbter Niederschlag ausgefällt. Die Gelb-Färbung liess vermuthen, dass durch das lange Erwärmen der beiden Körper eine weitere Einwirkung stattgefunden hatte, indem theilweise das Brom-Atom durch die Amido-Gruppe ersetzt war. Diese Vermuthung fand ich dadurch bestätigt, dass ich das *p*-Brom-*m*-nitrobenzamid als eine farblose Substanz durch Einwirkung von fein gepulvertem kohlensauren Ammonium auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoylchlorid erhielt. Die Reaction geht durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade bald vor sich; das Erwärmen wurde bis zum Verschwinden des Chlorid-Geruches fortgesetzt. Das Product wurde mit Wasser behandelt, wodurch das überschüssige kohlensaure Ammonium in Lösung ging. Der Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt, ergab nadelförmige farblose Krystalle, welche den Schmelzpunkt 156° hatten. Den gleichen Schmelzpunkt

hat das aus *p*-Brom-*m*-nitrobenzonitril durch M. Schöpff[1]) hergestellte Amid.

Die Analyse ergab auf das *p*-Brom-*m*-nitrobenzamid stimmende Werthe $C_7H_5N_2O_3Br$:

	Berechnet	Gefunden		
C_7	34.29	34.64	—	—
H_5	2.04	2.48	—	—
N_2	11.43	—	11.90	11.56

Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Aceton; unlöslich in Wasser, Petroläther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

m-Nitro-*p*-amidobenzamid, $C_6H_3 . NH_2 . NO_2 . CO . NH_2$.

p-Brom-*m*-nitrobenzamid wurde mit alkoholischem Ammoniak im Ueberschuss in einer Einschlussröhre 3 Stunden auf 180° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde eine gelbe Masse erhalten, welche aus Alkohol umkrystallisirt sich in citronengelben nadelförmigen Krystallen ausschied. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 227°.

Die Analyse ergab auf das *m*-Nitro-*p*-amidobenzamid stimmende Werthe $C_7H_7N_3O_3$:

	Berechnet	Gefunden	
C_7	46.40	46.02	—
H_7	3.87	4.12	—
N_3	23.20	—	23.41

Der Körper ist löslich in Aceton, Eisessig; schwierig löslich in Alkohol, selbst in heissem; unlöslich in Wasser, Benzol, Petroläther, Chloroform.

Ferner gelingt es bei der Einwirkung von Ammoniak oder Anilin auf den *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäureäthyläther das Halogen durch die Amido- oder Anilido-Gruppe zu ersetzen, die Aethoxylgruppe bleibt dabei unverändert.

m-Nitro-*p*-amidobenzoësäureäthyläther, $C_6H_3 . NH_2 . NO_2 . COOC_2H_5$.

5 g *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäureäthyläther wurden mit 10 ccm alkohol. Ammoniak in einer Einschlussröhre 3 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten fielen aus der anfangs ganz klaren Flüssigkeit bald intensiv gelbe Krystalle aus, die wie dünne seidene Fäden zusammengeballt waren.

Die Kupferprobe zeigt, dass die Krystalle kein Brom enthalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 145°.

---

[1]) Vergl. die vorhergehende Abhandlung No. 567.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden	
C_9	51.43	51.28	—
H_{10}	4.76	5.01	—
N_2	13.33	—	13.39
O_4	30.48	—	—

Der Körper ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Aether, Eisessig, Anilin; unlöslich in Petroläther.

In gleicher Weise lässt sich auch das Bromatom des *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäureäthyläthers durch den Anilinrest ersetzen.

m-Nitro-*p*-anilidobenzoësäureäthyläther, $C_6H_5 . NHC_6H_3 . NO_2 . COOC_2H_5$.

6 g *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäureäthyläther wurden mit gleichen Molekülen Anilin 3 Stunden auf 130° erwärmt. Nach dem Abkühlen war die Substanz zu einer krystallinisch glänzenden Masse erstarrt. Durch Entfernung des überschüssigen Anilins mit verdünnter Salzsäure und wiederholtes Umkrystallisiren der Masse aus Alkohol und Kochen mit Thierkohle wurden braune Krystalle erhalten, die den Schmelzpunkt 123° hatten, übereinstimmend mit dem aus der Nitroanilidobenzoësäure durch Aetherificirung hergestellten Körper [1]).

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden		
C_{15}	62.93	62.77	—	—
H_{14}	4.90	5.13	—	—
N_2	9.79	—	10.05	10.03
O_4	22.38	—	—	—

Der Körper ist löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, Petroläther.

Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, von der *o*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure dieselben Derivate herzustellen, um zu untersuchen, ob auch bei Einwirkung von Ammoniak oder Anilin auf den Aethyläther, das Amid oder Anilid dieser Säure, das Bromatom durch die Amido- oder Anilidogruppe mit gleicher Leichtigkeit zu ersetzen ist.

---

[1]) M. Schöpff, diese Berichte XXII, 3285.

570. E. Heidensleben: Ueber Toluido- und Naphtylamidonitrobenzoësäure.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität.]

(Eingegangen am 26. November.)

Nachdem M. Schöpff das Halogenatom der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure durch den Anilinrest ersetzt hat, habe ich an Stelle des Anilins Toluidin und Naphtylamin zur Einwirkung gebracht, sowie weitere Versuche daran angeschlossen, über die Folgendes zu berichten ist:

Einwirkung von *o*-Toluidin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure.

m-Nitro-*p*-(*o*)toluidobenzoësäure,

$CH_3 . C_6H_4 . NH . C_6H_3(NO_2)CO_2H$.

Gleiche Gewichtsmengen *o*-Toluidin, Bromnitrobenzoësäure und Glycerin werden am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer braunen Masse erstarrt. Alsdann wird mit verdünnter Salzsäure gekocht, um das überschüssige Toluidin in Lösung zu bringen und der Rückstand aus heissem, verdünnten Alkohol umkrystallisirt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man die Säure analysenrein in hellbraunen, bei 210—211° schmelzenden Nadeln. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_4$		Gefunden
C_{14}	168	61.76	61.64 pCt.
H_{12}	12	4.42	4.56 »
N_2	28	10.29	10.35 »
O_4	64	23.53	— »

Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig und Aether.

Natronsalz.

Auf Zusatz der berechneten Menge Natrium zu der alkoholischen Lösung der Säure scheidet sich das Salz in schönen, dunkelrothen Nadeln aus, die ein Molekül Wasser enthalten. Die Nadeln haben die Zusammensetzung:

$CH_3 . C_6H_4 . NH . C_6H_3(NO_2)CO_2Na + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Na	7.37	7.14 pCt.
H_2O	5.77	5.62 »

m-Nitro-*p*-(*o*)toluidobenzoësäureäthyläther,

$CH_3 . C_6H_4 . NH . C_6H_3(NO_2)CO_2 . C_2H_5$.

Man leitet bis zur Sättigung trocknes Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Säure unter fortwährendem Erhitzen derselben auf dem Dampfbade. Beim Erkalten scheidet sich der Aether in sehr

schönen, hellgelben, glänzenden Blättchen aus, die man auf einem Filter sammelt und mit verdünntem 30 procentigem Alkohol bis zum Verschwinden der Chlorreaction wäscht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Aether analysenrein. Der Schmelzpunkt liegt bei 106°.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_4$		Gefunden
C_{16}	192	64.00	63.89 pCt.
H_{16}	16	5.33	5.52 »
N_2	28	9.33	9.61 »
O_4	64	21.34	— »
	300	100.00	

Der Aether löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

m-Amido-*p*-(*o*)toluidobenzoësäure,
$CH_3 . C_6H_4 . NH . C_6H_3(NH_2)CO_2H$.

Die Reduction der *m*-Nitro-*p*-(*o*)toluidobenzoësäure gelingt am besten mit alkoholischem Schwefelammonium durch zweistündiges Erhitzen im Einschlussrohr bei 120°. Nach Verjagen des grössten Theiles Alkohol kocht man mit verdünnter Salzsäure, um den Schwefel abzuscheiden, und fällt mit essigsaurem Natron. Die Amidosäure fällt in gelben Flocken aus, die sich an der Luft beim Trocknen schnell dunkel färben. Aus heissem verdünnten Alkohol krystallisirt die Amidosäure in weissen, bei 167° schmelzenden Nadeln.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$		Gefunden
C_{14}	168	69.42	69.20 pCt.
H_{14}	14	5.78	5.91 »
N_2	28	11.57	11.57 »
O_2	32	13.23	— »
	242	100.00	

Die Amidosäure löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol.

m-Amido-*p*-(*o*)toluidobenzoësäureäthyläther,
$CH_3 . C_6H_4 . NH . C_6H_3(NH_2)CO_2 . C_2H_5$.

Der Aethyläther der Amidosäure wird erhalten durch Reduction des Nitrotoluidobenzoësäureäthyläthers mit alkoholischem Schwefelammonium im Einschlussrohr bei dreistündigem Erhitzen auf 120°. Nach Verjagen des grössten Theiles des Alkohols wird unter Zusatz von Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gekocht und alsdann heiss filtrirt. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten farblose, glänzende Nadeln ab, die sich an der Luft schnell dunkel färben. Der so erhaltene Körper ist das salzsaure Salz des Amidoäthers. Durch Auflösen dieses Salzes in heissem Wasser und Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak fällt der Aether in mikroskopisch kleinen Nadeln

aus. Der Amidoäther schmilzt bei 115°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, etwas in Benzol.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_2$		Gefunden
C_{16}	192	71.11	70.86 pCt.
H_{18}	18	6.66	6.88 »
N_2	28	10.37	10.64 »
O_2	32	11.86	— »
	270	100.00	

Einwirkung von *p*-Toluidin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure.

m-Nitro-*p*-(*p*)toluidobenzoësäure,

$CH_3 . C_6H_4 . NH . C_6H_3(NO_2)CO_2H$.

Diesen Körper, der von M. Schöpff bereits dargestellt ist, habe ich weiter bearbeitet.

Das Natronsalz dieser Säure wird dargestellt durch Zusatz der berechneten Menge Natrium zur heissen alkoholischen Lösung. Es fällt sofort in schönen dunkelrothen Nadeln aus, die wasserfrei sind. Das wasserhaltige Salz erhält man durch Umkrystallisiren des wasserfreien Salzes aus Wasser oder durch Kochen der Säure mit verdünnter Natronlauge. Es krystallisirt in hellrothen Nadeln, die aber schon beim Trocknen über Schwefelsäure ihr Wasser zum grössten Theil verlieren.

	Berechnet für $CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)CO_2Na$		Gefunden
Na	7.82		7.79 pCt.

m-Nitro-*p*-(*p*)toluidobenzoësäureäthyläther,

$CH_3 . C_6H_4 . NH . C_6H_3(NO_2)CO_2 . C_2H_5$.

Die Darstellung des Aethers ist dieselbe wie die der betreffenden *o*-Toluidobenzoësäure. Der Aether krystallisirt in schönen, dunkelgelben, glänzenden Blättchen, die bei 115° schmelzen.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_4$		Gefunden
C_{16}	192	64.00	63.81 pCt.
H_{16}	16	5.33	5.44 »
N_2	28	9.33	9.64 »
O_4	64	21.34	— »
	300	100.00	

Der Aether löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

m-Amido-*p*-(*p*)toluidobenzoësäure,

$CH_3 . C_6H_4 . NH . C_6H_3(NH_2)CO_2H$.

Die Darstellung ist dieselbe wie die der betreffenden *o*-Toluidobenzoësäure durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium im Einschlussrohr und Fällen mit essigsaurem Natron. Sie fällt in gelben Flocken aus. Aus heissem verdünnten Alkohol krystallisirt sie in

hellbraunen, bei 185.5° schmelzenden Nadeln. Die Amidosäure löst sich leicht in Alkohol, Aceton, in Wasser ist sie unlöslich.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$		Gefunden
C_{14}	168	69.42	69.50 pCt.
H_{14}	14	5.78	6.10 »
N_2	28	11.57	11.51 »
O_2	32	13.23	— »
	242	100.00	

m-Amido-*p*-(*p*)toluidobenzoësäureäthyläther,
$CH_3 . C_6H_4 . NH . C_6H_3(NH_2)CO_2 . C_2H_5$.

Er wird dargestellt durch Reduction des betreffenden Nitroäthers mit alkoholischem Schwefelammonium im Einschlussrohr. Nach Verjagen des grössten Theiles des Alkohols wird mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gekocht, heiss filtrirt und dem Filtrat in geringem Ueberschuss Ammoniak hinzugefügt. Alsbald fällt der Aether in farblosen Nadeln aus, die sich an der Luft bläulich färben. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, etwas in Benzol und schmilzt bei 145°.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_2$		Gefunden
C_{16}	192	71.11	70.90 pCt.
H_{18}	18	6.66	6.71 »
N_2	28	10.37	10.54 »
O_2	32	11.86	— »
	270	100.00	

Azimido-*p*-(*p*)toluidobenzoësäure.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die *p*-Toluido-*m*-amidobenzoësäure entsteht eine Azimidoverbindung nach folgender Gleichung:

$$CH_3 . C_6H_4 . NH . \underset{\underset{NH_2}{|}}{C_6H_3} . CO_2H + HNO_2$$
$$= CH_3 . C_6H_4\underset{\underset{N}{|}}{N} - \underset{\underset{N}{|}}{C_6H_3} . CO_2H + 2H_2O$$

Die Darstellung geschieht am besten durch Zusatz der berechneten Menge Amylnitrits. Zu diesem Zwecke werden 2 g *m*-Amido-*p*-(*p*)toluidobenzoësäure in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, dazu 4 ccm Amylnitrit und einige Tropfen concentrirter Salzsäure hinzugefügt. Die Lösung färbt sich allmählich roth, worauf nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag ausfällt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol werden schön rosa gefärbte Nadeln erhalten, die bei 271° schmelzen.

	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_2$		Gefunden
C_{14}	168	66.40	66.24 pCt.
H_{11}	11	4.34	4.56 »
N_3	42	16.60	16.46 »
O_2	32	12.66	— »
	253	100.00	

Nitroazimidokörper.

Die Nitrirung der Azimidoverbindung gelingt am besten durch Auflösen von Azimido-*p*-(*p*)toluidobenzoësäure in rauchender Salpetersäure. Durch Zusatz von Wasser entsteht ein weisser flockiger Niederschlag. Der Niederschlag wird mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen, in Alkohol gelöst und alsdann wieder mit Wasser gefällt. Getrocknet stellt der Körper ein gelblich-weisses unkrystallinisches Pulver dar. Der Schmelzpunkt liegt bei 253°.

	Ber. für $C_{14}H_{10}N_4O_4$		Gefunden
C_{14}	168	56.38	56.19 pCt.
H_{10}	10	3.35	3.56 »
N_4	56	18.79	19.01 »
O_4	64	21.48	— »
	298	100.00	

o-Amidophenyl-*p*-(*p*)tolylamin, $CH_3 . C_6H_4NH . C_6H_4 . NH_2$.

Beim Erhitzen der *m*-Amido-*p*-(*p*)toluidobenzoësäure über ihren Schmelzpunkt entweicht unter Aufschäumen Kohlensäure. Beim Erhitzen der Amidosäure unter vermindertem Luftdruck destillirt ein gelbbraunes Oel über, das die Eigenschaften einer Base besitzt. Es wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und darauf mit Ammoniak gefällt. Es entsteht ein weisser Niederschlag, der sich an der Luft schnell dunkel färbt. Zur Reinigung wird er in heissem Wasser gelöst und filtrirt, worauf sich beim Erkalten der Körper in farblosen Blättchen ausscheidet, die sich an der Luft sofort röthlich färben. Die Ausbeute ist eine sehr geringe. Ich erhielt aus 11.0 g Amidosäure nur 0.3 g Amidophenyltolylamin. Die Zersetzung erfolgt jedenfalls nach folgender Gleichung:

$$CH_3 . C_6H_4 . NH . C_6H_3(NH_2)CO_2H = CH_3 . C_6H_4 . NH . C_6H_4NH_2 + CO_2.$$

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$		Gefunden
C_{13}	156	78.79	— pCt.
H_{14}	14	7.07	— »
N_2	28	14.14	14.13 »
	198	100.00	

Der Körper schmilzt bei 74°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. In verdünnter Salzsäure löst er sich mit rother Farbe, wobei jedenfalls eine Oxydation stattfindet.

Einwirkung von β-Naphtylamin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure.

m-Nitro-*p*-(β)naphtylamidobenzoësäure, $C_{10}H_7 . NH . C_6H_3(NO_2)CO_2H$.

Erhitzt man in einem Kolben am Rückflusskühler (ca. 20 Stunden) *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure mit der doppelten Menge β-Naphtylamin und der dreifachen Gewichtsmenge Alkohol, so erhält man anfangs eine braun gefärbte Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen dunkler färbt. Nach dem Erkalten erstarrt dieselbe zu einer gleichmässigen rothbraunen Masse. Die heisse Flüssigkeit wird in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, woraus die Naphtylamidobenzoësäure sofort in rothbraunen Flocken ausfällt. Durch Auskochen mit verdünntem Alkohol wird die Säure von Naphtylamin und etwa noch unveränderter Bromnitrobenzoësäure gereinigt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Analysenrein erhält man jedoch die Säure nur durch Zersetzung eines Salzes, und zwar am besten des Ammoniumsalzes durch Salzsäure. Das immerhin umständliche Verfahren zur Darstellung der Säure veranlasste mich, Versuche mit hochsiedenden indifferenten Lösungsmitteln anzustellen, und fand ich als das am besten für diese Zwecke dazu geeignete das Glycerin. Der Körper bildet sich hierbei sofort, wenn man an Stelle der angewandten Menge Alkohols Glycerin nimmt und bis zum Sieden erhitzt. Ich habe dieses Verfahren ebenfalls zur Darstellung aller anderen Ausgangskörper in Anwendung gebracht. Das Reinigungsverfahren ist hierbei dasselbe, wie das oben angegebene.

Die anfangs rothbraune Farbe der *m*-Nitro-*p*-(β)naphtylamidobenzoësäure ist durch das Reinigen in Ziegelroth übergegangen. Der Körper löst sich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger in Benzol und Chloroform. In Wasser ist er vollständig unlöslich. Mit Alkalien bildet er leicht Salze. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_4$		Gefunden
C_{17}	204	66.23	65.92 pCt.
H_{12}	12	3.90	3.97 »
N_2	28	9.09	9.39 »
O_4	64	20.78	— »
	308	100.00	

Natronsalz.

Auf Zusatz der berechneten Menge Natrium zur alkoholischen Lösung der Säure wird ein rother amorpher, in Wasser löslicher

Körper erhalten, der das Natriumsalz darstellt. Es ist nach der Formel $C_{10}H_7NH.C_6H_3(NO_2)CO_2Na$ zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden
Na	6.97	7.09 pCt.

m-Nitro-*p*-(*β*)-naphtylamidobenzoësäureäthyläther,
$C_{10}H_7.NH.C_6H_3(NO_2)CO_2.C_2H_5$.

In die absolut alkoholische Lösung der Säure leitet man unter fortwährendem Erhitzen derselben auf dem Wasserbade trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Beim Erkalten scheidet sich der Aether in sehr schönen goldgelben Nadeln aus, die man auf einem Filter sammelt und bis zum Verschwinden der Chlorreaction wäscht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Aether in prachtvollen, hellgelben, glänzenden Nadeln analysenrein. Der Aether löst sich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 127.5°.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O_4$		Gefunden
C_{19}	228	67.86	68.02 pCt.
H_{16}	16	4.76	4.70 »
N_2	28	8.33	8.41 »
O_4	64	19.05	— »
	336	100.00 pCt.	

Einwirkung von *α*-Naphtylamin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure.

m-Nitro-*p*-(*α*)-naphtylamidobenzoësäure,
$C_{10}H_7NH.C_6H_3(NO_2)CO_2H$.

Die Darstellungsweise der *α*-Säure ist dieselbe wie diejenige der *β*-Säure, doch ist nur etwa zweistündiges Erhitzen der Nitrobrombenzoësäure und des *α*-Naphtylamins mit dem Glycerin am Rückflusskühler erforderlich.

Man giesst die heisse, dunkelrothbraun gefärbte Flüssigkeit in salzsäurehaltiges Wasser, woraus alsbald die Säure in dunkelrothbraunen Flocken ausfällt.

Auch hierbei ist die Ausbeute quantitativ. Analysenrein wird sie erhalten durch Zersetzung des Natriumsalzes mit Salzsäure. Der so erhaltene Körper stellt getrocknet ein rothbraunes amorphes Pulver dar. Die *α*-Säure ist leicht löslich in verdünntem Alkohol und den meisten Lösungsmitteln, etwas in heissem Wasser.

	Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2O_4$		Gefunden
C_{17}	204	66.23	66.19 pCt.
H_{16}	12	3.90	4.09 »
N_2	28	9.09	9.17 »
O_4	64	20.78	— »
	398	100.00 pCt.	

Das Natronsalz erhält man gleichfalls auf Zusatz der berechneten Menge Natrium zur alkoholischen Lösung als dunkelrothen amorphen Körper.

	Berechnet	Gefunden
Na	6.97	7.04 pCt.

m-Nitro-*p*-(*α*)-Naphtylamidobenzoësäureäthyläther,
$C_{10}H_7NH.C_6H_3(NO_2)CO_2.C_2H_5$.

Man leitet trockenes Salzsäuregas in die heisse, absolut alkoholische Lösung der Säure, fällt den Aether hierauf mit Wasser aus und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Der Aether krystallisirt in schönen rothbraunen Blättchen, die bei 109° schmelzen. Die Ausbeute ist nur eine geringe. Der Aether löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O_4$		Gefunden
C_{19}	228	67.86	67.69 pCt.
H_{16}	16	4.76	4.97 »
N_2	28	8.33	8.26 »
O_4	64	19.05	— »
	336	100.00 pCt.	

m-Amido-*p*-(*α*)-Naphtylamidobenzoësäure,
$C_{10}H_7.NH.C_6H_3(NH_2)CO_2H$.

Die Reduction der *m*-Nitro-*p*-(*α*)-naphtylamidobenzoësäure geschieht durch zweistündiges Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium im Einschlussrohr bei 120°. Man verdampft hierauf den Alkohol zum grössten Theil, kocht mit verdünnter Salzsäure, um den Schwefel abzuscheiden und fällt mit essigsaurem Natron. Die Amidosäure fällt hierbei in gelblichweissen Flocken aus, die sich an der Luft röthlich färben. Durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünnten Alkohol erhält man die Säure in weissen Nadeln, die sich schon beim Erhitzen auf 90° zersetzten. Der Versuch, die Kohlensäure durch Erhitzen bei vermindertem Luftdruck abzuspalten, misslang.

Die Amidosäure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, in Wasser ist sie unlöslich.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2$		Gefunden
C_{17}	204	73.38	73.11 pCt.
H_{14}	14	5.04	5.23 »
N_2	28	10.07	10.31 »
O_2	32	11.51	— »
	278	100.00 pCt.	

571. A. Zehra: Ueber einige Derivate der Benzidin-*m*-monosulfosäure.

(Eingegangen am 26. November.)

Die Benzidinmonosulfosäure wurde zuerst von P. Griess[1]) bei der Darstellung der Benzidindisulfosäure erhalten, aber zuerst von dem Forscher für ein Isomeres derselben gehalten. Er fand für dieses angebliche Isomere, dass es in Salzsäure leicht löslich ist und eine gegenüber der ersten Säure leicht lösliche Tetrazoverbindung bildet. Erst Ende vergangenen Jahres wurde durch eine Veröffentlichung von P. Griess und C. Duisberg[2]) die wahre Natur dieser Säure aufgeklärt und die technische Herstellungsweise angegeben.

Ich war kurz vor der Veröffentlichung von Griess und Duisberg bei der Herstellung der Disulfosäure auf gleichem Wege ebenfalls auf die Benzidinmonosulfosäure gestossen, und da die Herren Forscher nur eine Chlorbestimmung des Chlorhydrates und eine Baryumbestimmung des Baryumsalzes veröffentlicht haben, so erlaube ich mir an dieser Stelle eine Analyse der freien Säure zu geben, um die Zusammensetzung derselben ausser allen Zweifel zu setzen.

I. 0.24 g Substanz gaben 0.4796 g Kohlensäure und 0.109 g Wasser.
II. 0.1534 g gaben 14.8 ccm Stickstoff bei 739 mm Barometerstand und einer Temperatur von 20° C.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{12}H_{11}N_2SO_3H$
C	54.5	—	54.5 pCt.
H	5	—	4.5 »
N	—	11	10.6 »

Die Benzidinmonosulfosäure ist nur ein Uebergangsproduct zur Disulfosäure. Da in letzterer aber die Sulfogruppen wegen vollständiger Gleichheit der beiden Kerne auch gleiche Stellung haben müssen, so ist die Constitution der Disulfosäure auch maassgebend für die der Monosulfosäure, denn eine Umlagerung anzunehmen, entbehrt unter diesen Umständen jeder Wahrscheinlichkeit, und eine zweite Benzidindisulfosäure kann nur auf Umwegen hergestellt werden und zwar aus der Metanitrobenzolsulfosäure[3]) durch alkalische Reduction. Diese Benzidinorthodisulfosäure unterscheidet sich aber sehr wesentlich von der direct erhaltenen Säure und muss nachfolgende Constitution haben:

$$\begin{array}{l} \overset{1}{C_6}H_3\overset{4}{N}H_2\overset{2}{S}O_3H \\ \quad | \\ \underset{1}{C_6}H_3\underset{4}{N}H_2\underset{2}{S}O_3H \end{array}$$

[1]) Diese Berichte XIV, 300.
[2]) Diese Berichte XXII, 2459.
[3]) Diese Berichte XXII, 2464.

Der Benzidinmonosulfosäure kann also nur nachfolgende Formel zukommen:

$$\begin{array}{l} \overset{1}{C_6}H_3\overset{4}{N}H_2 . \overset{3}{S}O_3H \\ |_1 \\ C_6H_4\overset{4}{N}H_2 \end{array}$$

Diacetylbenzidinmetamonosulfosaures Natron,

$$\begin{array}{l} \overset{1}{C_6}H_3\overset{4}{N}HCOCH_3 . \overset{3}{S}O_3Na \\ |_1 \\ C_6H_4\overset{4}{N}HCO . CH_3 \end{array}$$

Man stellt zuerst das Natronsalz der Benzidinmonosulfosäure her, indem man dieselbe mit der berechneten Menge Natronlauge zur Trockne dampft und erhitzt den pulverisirten Rückstand längere Zeit mit etwas mehr als der gleichen Menge Essigsäureanhydrid. Der so erhaltene Körper ist im Gegensatz zu allen bis jetzt untersuchten Acetylverbindungen der amidosulfosauren Alkalisalze in kaltem Wasser schwer löslich. In heissem Wasser ist er dagegen sehr leicht löslich und kann daraus gut umkrystallisirt werden. Das Acetylderivat krystallisirt in schönen, langen, farblosen Nadeln und die Flüssigkeit erstarrt bei genügender Menge zu einem weissen Brei. Durch Mineralsäuren werden die Acetylgruppen wieder abgespalten und die ursprüngliche Säure wird regenerirt.

Die Analysen ergaben für bei 100° getrocknete Substanz nachstehende Resultate:

I. 0.291 g Substanz gaben 0.5514 g Kohlensäure und 0.12 g Wasser.
II. 0.301 g Substanz gaben 0.054 g Natriumsulfat.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $N_{16}H_{15}N_2O_5SNa$
C	51.6	—	51.9 pCt.
H	4.5	—	4.1 »
Na	—	5.8	6.2 »

Metadinitrodiacetylbenzidinmetamonosulfosäure,

$$\begin{array}{l} \overset{1}{C_6}H_2\overset{4}{N}H . COCH_3 . \overset{5}{N}O_2 . \overset{3}{S}O_3H \\ |_1 \\ C_6H_3\overset{4}{N}H . COCH_3 . \overset{5}{N}O_2 \end{array}$$

Es wurde 1 Theil des diacetylbenzidinmetamonosulfosauren Natrons in 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure bei 40—50° gelöst, in Eis gekühlt und bei einer Temperatur von + 5° C. die theoretische Menge der mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure versetzten Salpetersäure in kleinen Portionen aber doch möglichst bald hintereinander zugesetzt. Dabei tritt eine sehr merkliche Erwärmung

auf. Man giesst nach beendigter Reaction sofort auf die $1^1/_2$fache Menge Eis. Nach kurzem Stehen oder oft auch gleich scheidet sich das orangegelb gefärbte, sehr voluminöse Nitroproduct aus, welches abgesaugt wird.

In Wasser ist der Körper sehr leicht löslich, aber mitunter erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer gelatinösen Masse. Auch in Alkohol ist der Nitrokörper leicht löslich. Für die Analyse musste daher versucht werden ein Salz herzustellen. Zu dem Zwecke wurde der von Schwefelsäure befreite Körper in heissem Wasser gelöst und concentrirte Kalilauge zugesetzt. Beim Erkalten schieden sich kleine gelbe Nädelchen aus, die nicht sehr leicht löslich im kalten, aber leicht löslich im heissen Wasser sind und daraus umkrystallisirt wurden.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0.1304 g Substanz gaben 0.1934 g Kohlensäure und 0.039 g Wasser.

II. 0.1342 g Substanz gaben 13.6 ccm Stickstoff bei einem Barometerstande von 745 mm und einer Temperatur von 13° C.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{16}H_{13}N_4O_9SK$
C	40.4	—	40.3 pCt.
H	3.3	—	2·7 »
N	—	11.9	11.7 »

Metadinitrobenzidinmetamonosulfosäure,

$$\begin{array}{l} \overset{1}{C_6}H_2 . \overset{4}{N}H_2 . \overset{5}{N}O_2 . \overset{3}{S}O_3H \\ \quad | \\ \underset{1}{C_6}H_3 . \underset{4}{N}H_2 . \underset{5}{N}O_2 \end{array}$$

Zur Abspaltung der Acetylgruppen wurde der Acetylnitrokörper mit wenig verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) angerührt und auf dem kochenden Wasserbade längere Zeit erhitzt, indem man von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser ersetzt. Es tritt dabei ein intensiver Essigsäuregeruch auf und der Brei wird dunkelroth. Nachdem die Reaction beendigt ist, saugt man ab und wäscht.

Der so erhaltene Nitrokörper ist eine dunkelrothe, feinkörnige Masse, welche in kaltem und heissem Wasser sehr schwer löslich ist, sich dagegen ziemlich leicht in verdünnten Mineralsäuren löst. Für die Analyse wurde das Kalisalz hergestellt und zwar in der Weise, dass der Nitrokörper in heisser, sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst und der Lösung concentrirte Kalilauge zugesetzt wurde. Beim Erkalten schied sich das Kalisalz in hellrothen Nädelchen aus. Dieselben sind in kaltem und heissem Wasser ebenfalls schwer löslich und ganz gleiche Eigenschaften zeigen auch das Natrium- und Ammoniumsalz.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0.2242 g Substanz gaben 0.291 g Kohlensäure und 0.068 g Wasser.

II. 0.2724 g Substanz gaben 32.7 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 744 mm und einer Temperatur von 19° C.

III. 0.2174 g Substanz gaben 0.044 g Kaliumsulfat.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{12}H_9N_4O_7SK + H_2O$
C	35.4	—	—	35.1 pCt.
H	3.3	—	—	2.7 »
N	—	13.8	—	13.6 »
K	—	—	9.1	9.5 »

Durch Behandeln mit Natriumnitrit in saurer Lösung erhält man die Tetrazoverbindung des Nitrokörpers, welche in Wasser mit gelblicher Farbe leicht löslich ist und daher nicht gefasst werden konnte. Mit β-Naphtol liefert dieselbe einen fast unlöslichen, blauschwarzen, kupferglänzenden Farbstoff, welcher auf Baumwolle nicht zieht, aber Wolle im essigsauren Bade granatroth färbt. Mit β-Naphtoldisulfosäure R gab der Tetrazokörper eine prächtige rothviolette Färbung, während durch β-Naphtoldisulfosäure G eine violettschwarze Färbung entstand.

Metadiamidobenzidinmetamonosulfosäure,

$$\begin{array}{l} \overset{1}{C_6}H_2N\overset{4}{H_2}N\overset{3}{H_2}S\overset{5}{O_3}H \\ |_1 \quad\quad {}_4 \quad {}_3 \\ C_6H_3N\overset{4}{H_2}N\overset{3}{H_2} \end{array}$$

Man setzt zu einem erwärmten Gemische von 1 Theil Zinnchlorür in 5 Theilen Salzsäure in kleinen Portionen 1 Theil des rohen Nitrokörpers und zugleich stets etwas Zinn. Nachdem alles eingetragen ist, lässt man erkalten und saugt die gewöhnlich breiartige Masse ab. Für die Analyse muss man das Diamin in heissem Wasser wieder lösen und durch Schwefelwasserstoff das Zinn ausfällen. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Diamin besonders auf Zusatz von etwas Salzsäure in weissen Flocken aus, die aus kleinen Nadeln bestehen.

Das salzsaure Diamin ist sowohl trocken als auch in Lösung ungemein beständig. In kaltem Wasser ist es wenig, aber leicht in heissem löslich. Das schwefelsaure Salz hat ganz ähnliche Eigenschaften. In Alkalien sind die Salze sehr leicht löslich und auf Zusatz von concentrirter Kalilauge fällt das Kaliumsalz in kleinen Krystallen heraus.

Mit Natriumnitrit in saurer Lösung tritt Gelbfärbung ein und es scheidet sich ein fein flockiger Körper aus, der wahrscheinlich ein Azimid ist, aber wegen seiner geringen Menge nicht näher untersucht werden konnte. Mit Eisenchlorid färbt sich eine Lösung des Diamins

sofort dunkel unter Ausscheidung eines schwarzen Körpers. Mit Krokonsäure erhält man ein Azin. Diese Thatsachen weisen mit Sicherheit darauf hin, dass ein *o*-Diamin vorliegt, was durch die Analyse des Azins noch bestätigt wurde. Platinchlorid bildet kein Doppelsalz, sondern wirkt ebenfalls oxydirend. Mit Pikrinsäure erhält man ein in Alkohol und Wasser schwer lösliches Pikrat, welches in hellgelben Nädelchen krystallisirt.

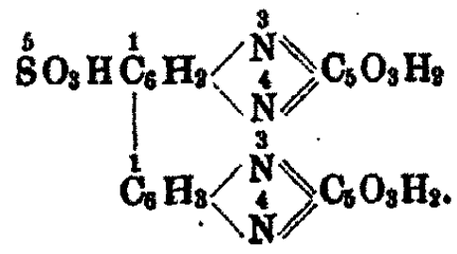
Die Analysen des bei 60° C. getrockneten salzsauren Salzes ergaben folgende Resultate:

I. 0.3074 g Substanz gaben 0.4354 g Kohlensäure und 0.135 g Wasser.
II. 0.1734 g Substanz gaben 23.4 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 747 mm und einer Temperatur von 19° C.
III. 0.276 g Substanz gaben 0.2118 g Chlorsilber.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_4SO_3 . 2H'Cl$
C	38.7	—	—	39.2 pCt.
H	4.9	—	—	4.4 »
N	—	15.6	—	15.2 »
Cl	—	—	19	19.3 »

Die Versuche, sowohl das salzsaure als auch das Natronsalz des Diamins zu acetyliren, ergaben nur schmierige Producte.

Einwirkung von Krokonsäure auf Metadiamidobenzidinmetamonosulfosäure.



Durch Einwirkung der berechneten Menge krokonsaurem Kali in heisser, saurer Lösung auf das vorher beschriebene Diamin wurde ein der Gruppe der Azine angehöriger Körper erhalten, und zwar scheidet sich derselbe sofort in Form eines schwarzen mikrokrystallinischen Körpers aus, welcher zur Reinigung von Kali nochmals mit verdünnter Säure ausgekocht wird. Das Azin ist in kaltem und heissem Wasser nur sehr wenig löslich, leichter in verdünnten Alkalien und auf Zusatz von concentrirter Kalilauge erhält man das Kalisalz in Form eines schwarzen, mikrokrystallinischen Niederschlages. Durch Baryumchlorid wird eine wässerige Lösung des Azins fast vollständig entfärbt, indem ein schwerer, schwarzer Niederschlag entsteht. Das Azin hat im trockenen Zustande eine schwarze Farbe und zeigt einen grünmetallischen Schimmer.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0.2872 g Substanz gaben 0.4519 g Kohlensäure und 0.0546 g Wasser.

II. 0.2006 g Substanz gaben 19.6 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 737 mm und einer Temperatur von 21° C.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{22}H_{10}N_4SO_9$
C	51.9	—	52.2 pCt.
H	2.6	—	2 »
N	—	10.9	11.1 »

---

572. D. Mendelejeff: Zur Entdeckung der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H.

[Aus dem Russischen übersetzt von L. Jawein.]

(Eingegangen am 26. November.)

Zu den glänzenden chemischen Entdeckungen dieses Jahres gehört, ausser der Darstellung $Ni(CO)_4$ [1]), unstreitig die Entdeckung von Curtius, welcher die Existenz der Stickstoffsäure des Azoimids N_3H, deren Darstellung und Analogie mit den Haloidwasserstoffsäuren zeigte (*diese Berichte* XXIII, 3023). Ueber die Möglichkeit der Darstellung dieser Verbindung habe ich wohl nichts veröffentlicht, aber ich habe dieselbe erwartet auf Grund von Erwägungen, die ich in meiner Mittheilung über die Nitrile auf dem ersten Congresse der russischen Naturforscher (im Jahre 1867) und in der ersten Auflage meiner Grundlagen der Chemie (1868—1870) entwickelt habe. Die Mittheilung dieser Erwägungen halte ich gegenwärtig nicht für überflüssig, da dieselben, meiner Ansicht nach, zur Aufklärung der Structur der Stickstoffwasserstoffsäure beitragen und auf ihre Stellung unter den anderen bekannten Verbindungen des Stickstoffs [2]) hinweisen können,

---

[1]) Die von Mond, Langer und Quincke angegebene Zusammensetzung $Ni(CO)_4$ und die Eigenschaften dieser Verbindung sind so neu und lehrreich und für das periodische System der Elemente so wichtig, dass die Möglichkeit der Darstellung ähnlicher, nicht zu erwartender Körper gegenwärtig als ein neuer Stimulus zur Bearbeitung der vorhandenen Daten über die Eigenschaften der gewöhnlichsten einfachen Körper erscheinen muss. Ich bin der Ansicht, dass beim Schwefel und Stickstoff noch viele wichtige Entdeckungen, ähnlich der von Curtius gemachten, zu erwarten sind.

[2]) Da der Stickstoff die dampfförmigen Molekülen: NO, NH_3 und NO_2 bildet, welche je ein Stickstoffatom enthalten, so muss in denselben, beim Ver-

und, möglicher Weise, Reactionen voraussagen und neue Methoden zur Darstellung dieser bemerkenswerthen Säure finden lassen werden, welche Licht in das bis jetzt noch in vielen Theilen dunkele Gebiet der Metallverbindungen des Stickstoffs werfen muss. Damit aber die zu ziehenden Schlüsse, die sich auf N_3H beziehen, deutlich verstanden werden können, müssen einige allgemeine Begriffe, welche mit dem periodischen Gesetze in Verbindung stehen, mit in Betracht gezogen werden.

gleichen mit Wasserstoff, der Stickstoff bi-, tri- und tetravalent erscheinen. Da aber dieses Element auch die zwei Volume einnehmenden Molekeln: N_2O, N_2O_4 und N_2O_5 bildet, so erweist sich N_2 äquivalent mit H_2, H_8 und H_{10}. Aus NH_4Cl und $NO_2(OH)$ und ähnlichen Verbindungen ergiebt sich die Pentavalenz des Stickstoffs. Schon diese Zusammenstellungen allein zeigen, ohne weiteres Eingehen in Einzelheiten, dass zum Verständniss der Stickstoffverbindungen die Annahme, nach der die Molekeln aus Atomen von constanter Valenz zusammengesetzt sind, unzureichend ist, obgleich diese Auffassung den Structuristen zum Verständniss der Bildung fast aller Kohlenstoffverbindungen als genügend erscheint (Kohlenoxyd bildet die allgemein bekannte Ausnahme). Aus diesem Grunde setze ich voraus, dass die Erforschung von Stickstoffverbindungen, namentlich solcher, die in den dampfförmigen Zustand übergehen und N_3H ähnlich sind, nicht nur die Ausbreitung thatsächlicher Kenntnisse, sondern auch die Theorie der chemischen Struktur fördern muss; diese letztere schöpft ihre Grundsätze fast ausschliesslich aus den Daten, die sich auf die Kohlenstoffverbindungen beziehen, in welchen der Typus CX_4 mit besonderer Deutlichkeit hervortritt, weil der Kohlenstoff — CH_4 und CO_2 — als Grenzverbindungen von gleicher Valenz bildet. In dem Stickstoffe, der NH_3 und N_2O_5 bildet (wie auch im Schwefel, der SH_2 und SO_3 bildet), ist diese Gleichheit nicht mehr vorhanden und darf es auch — dem Sinne der periodischen Gesetzmässigkeit nach — nicht sein; daher lässt sich aber erwarten, dass an den Verbindungen dieses Elementes die Begriffe über die chemische Structur der Molekeln sich eher weiter vervollkommnen werden, als an den Kohlenstoffverbindungen. In der weiteren Ausführung suche ich die Formulirung der Begriffe, welche auf diese Seite der Vorstellung von der Stickstoffwasserstoffsäure Bezug haben, zu vermeiden und stelle hier nur N_3H mit H_3N zusammen, um die Aequivalenz zwischen N_2 und H_2 hervorzuheben, welche die beiden Gase auch im freien Zustande zeigen, indem sie die Molekeln N_2 und H_2 bilden. Wenn daher die Begriffe zur Richtschnur genommen werden, welche ich über die Substitutionen in meiner Londoner Vorlesung in Royal Institution (31. Mai 1889) entwickelt habe, so lässt sich erwarten, dass N_2H_2 als eine Verbindung der Reste von N_3H und NH_3 erhalten werden kann. Wird aber N_2H_2 erhalten worden sein, so wird die Reihe: NH_3, N_2H_2 und N_3H einen viel weiteren Einblick in die dem Stickstoff innewohnenden Eigenschaften gewähren, als die gewöhnliche Annahme der Dreiwerthigkeit oder der Drei- und Fünfwerthigkeit dieses Elementes.

Wenn ein Element R mit monovalenten Elementen X, z. B. mit den Halogenen, die Verbindung RX_n bildet, so entspricht ihm das salzbildende Hydrat $RO_{\frac{m}{2}}(OH)_{n-m}$, in welchem jedoch die Gesammtmenge der Sauerstoffatome niemals grösser als 4 ist, da eine der Eigenthümlichkeiten des periodischen Systems darin besteht, dass es auf die Uebereinstimmung hingewiesen hat, welche: 1) zwischen der Zusammensetzung der Wasserstoffverbindung und der der höheren salzbildenden Sauerstoffverbindungen der Elemente und 2) zwischen der Zusammensetzung der Hydrate und der der Wasserstoffverbindungen besteht. Ein Element R, dessen Wasserstoffverbindung RH ist, bildet die Oxyde von der Zusammensetzung R_2O bis R_2O_7 und die Hydrate von ROH bis RHO_4 oder $RO_3(OH)$ als salzbildende Formen der Oxydation und Hydratation. Den RH_2 bildenden Elementen entsprechen die höheren Oxyde und Hydrate RO_3 und RH_2O_4 oder $RO_2(OH)_2$; den Elementen, welche RH_3 bilden, entspricht das höhere salzbildende Hydrat RH_3O_4 oder $RO(OH)_3$ und folglich das höhere Oxyd R_2O_5 u. s. w. Diese, gegenwärtig allgemein bekannten Verhältnisse können folgendermaassen ausgedrückt werden: 1) die Summe der Valenzen Wasserstoff und Sauerstoff (im höchsten salzbildenden Oxyde), die sich mit einem Elemente verbinden können, ist gleich 8 (z. B. SH_2 und SO_3, PH_3 und P_2O_5); 2) die Anzahl der Sauerstoffatome im höchsten salzbildenden Hydrate beträgt 4 (z. B. $HClO_4$, H_2SO_4, H_3PO_4) und — als Folgerung aus diesen beiden Schlüssen — 3) die grösste Wasserstoffmenge in den salzbildenden Hydroxyden übersteigt nicht die Wasserstoffmenge in der Wasserstoffverbindung desselben Elementes, wenn es mit Wasserstoff die gasförmige Verbindung RH_n bildet.

Hieraus folgt offenbar: 1) dass ein Element R, das z. B. wie der Stickstoff RH_3 und R_2O_5 oder überhaupt RX_3 und RX_5 bildet, nicht das salzbildende Hydrat $R(OH)_5$ geben kann, obgleich es $R(OH)_3$ bildet; 2. dass selbst die höchste Hydratform RH_3O_4 einen Theil ihres Wassers verlieren und unvollständige Hydrate bilden kann, wie z. B. $PH_3O_4 = PO(OH_3) : P_2H_4O_7 = [PO(OH)_2]_2O$ und $PO_2(OH)$ und 3. dass die Formen der normalen Ammoniaksalze, die einem Elemente entsprechen, den Hydraten dieses Elementes entsprechen müssen und folglich Sauerstoff enthalten können, ausser dem Sauerstoffe, der das Ammonium mit R verbindet, z. B. in $NO_2(ONH_4)$, $SO_2(OH)(ONH_4)$, $CO(OH)(ONH_4)$, $CO(ONH_4)_2$, $COH(ONH_4)$ u. s. w.

Solche Ammoniakverbindungen bilden, indem sie Wasser verlieren, Amide und Nitrile. Wenn der Verlust an Wasser auf den Uebergang des Restes ONH_4 in NH_2 beschränkt bleibt, so erhält man Amide, das Formamid $CO(NH_2)H$ z. B. entspricht dem ameisensauren Ammoniak $CO(ONH_4)H$.

Scheiden sich Sauerstoff und Wasserstoff in Form von Wasser aus den Amiden selbst aus, was nur bei den oben genannten Ammoniaksalzen, die überschüssigen Sauerstoff enthalten (z. B. NO_2ONH_4 u. s. w.) der Fall sein kann, so entstehen Nitrile. Es entsprechen z. B. den Carboxylverbindungen RCOOH die Amide $RCONH_2$ und die Nitrile RCN oder die Cyanverbindungen. In derselben Weise ergiebt sich, dem sauren schwefelsauren Ammoniak SO_2OHONH_4 entsprechend, das Amid SO_2OHNH_2 und das Nitril SO_2HN.

Alle diese Begriffe [1]) müssen in Betracht gezogen werden, damit die Vorstellung von der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H deutlich hervortrete. Vor Allem muss man sich zu den Ammoniakverbindungen der Salpetersäure, von denen ausgegangen wird, wenden. Damit aber diese Verhältnisse anschaulicher werden, gehe ich von den Anhydriden der Salpeter- und Phosphorsäure aus.

Da Stickstoff und Phosphor NH_3 und PH_3 bilden, so sind ihre möglichen höchsten Hydrate die folgenden:

Meta: $N_2O_5H_2O$ und $P_2O_5H_2O = 2PO(OH)_3 - 2H_2O$
Pyro: $N_2O_5 2H_2O$ » $P_2O_5 2H_2O = 2PO(OH)_3 - H_2O$ und
Ortho: $N_2O_5 3H_2O$ » $P_2O_5 3H_2O = 2PO(OH)_3$.

Die vollständigen Hydrate dagegen, wie z. B. $N_2O_5 5H_2O = 2N(OH)_5$ gehören bereits zur Reihe der unbeständigen Verbindungen, welche gewöhnlich einfach als Lösungen angesehen werden [2]). Zu diesen Verbindungen sind auch die Ortho- und Pyrohydrate der Salpetersäure zu rechnen, obgleich dieselben bei der Phosphorsäure schon längst als besondere Substanzen und selbständige Hydrate angesehen werden, weil die entsprechenden Salze existiren.

Da aber in den basischen Quecksilber- und Bleisalzen die Neigung der Salpetersäure zur Bildung von Orthosalzen hervortritt, so ist in dem Umstande, dass bei der Salpetersäure leichte Darstellungsmethoden von Verbindungen, die dem phosphorsauren Natrium, PO(OH)(ONa)(ONa) ähnlich wären, fehlen, eine der Eigenthümlichkeiten zu sehen, welche Stickstoff von Phosphor unterscheiden und in der relativen Beständigkeit von P_2O_5 und NH_3, entgegen N_2O_5 und PH_3, hervortreten. Daher lässt sich bei der Salpeter-

[1]) Eine ausführlichere Entwickelung derselben findet man in meinem Werke: »Grundlagen der Chemie«, dessen deutsche Uebersetzung gegenwärtig im Erscheinen begriffen ist

[2]) In meinem Werke: »Untersuchung der wässrigen Lösungen nach dem specifischen Gewichte«, das 1887 (in russischer Sprache) erschienen ist, habe ich gezeigt (S. 361), dass so lange keine genaueren Bestimmungen der specifischen Gewichte der Salpetersäure vorliegen, man auf Grund der Dichteänderungen ihrer Lösungen die Existenz des Hydrates $HNO_3.2H_2O$ annehmen muss, das nichts anderes als $N(OH)_5$ oder $N_2O_5 5H_2O$ ist.

säure, ausser dem meta- oder gewöhnlichen salpetersauren Ammoniak $NO_2(ONH_4)$, noch die Existenz des pyro- und metasalpetersauren Ammoniaks oder des Di- und Triammoniumnitrats, $NO(OH)(NH_4O)_2$ und $NO(ONH_4)_3$ und der diesen entsprechenden, durch Verlust von Wasser sich ergebenden Amido- oder Anhydroammoniakverbindungen: $NO_2(ONH_4)NH_3$ und $NO_2(ONH_4)2NH_3$ erwarten. Letztere ist das Orthosalz $NO(ONH_4)_3$, minus Wasser. Beide Anhydroammoniakverbindungen sind in Wirklichkeit bekannt. Divers beschrieb sie 1872 und hielt sie für Lösungen, in denen sich die Neigung des salpetersauren Ammoniaks, trockenes Ammoniak zu verflüssigen, offenbare [1]), aber im folgenden Jahre zeigte Raoult, dass die entstehende Flüssigkeit die bestimmte Zusammensetzung $NO_2(NH_4O)2NH_3$ besitzt und zwischen -10^0 und $+28^0$ zerfällt, indem sie in die feste, gleichfalls bestimmte Verbindung $NO_2(ONH_4)NH_3$ übergeht, die ihrerseits beim Erwärmen leicht unter Ausscheidung von Ammoniak dissociirt. Dennoch müssen beide Verbindungen sowohl die mit $2NH_3$ als auch mit NH_3 zweifellos als sehr charakteristische und individuell existirende (amidähnliche) bestimmte Verbindungen angesehen werden, deren Vorhandensein dem Sinne der eben entwickelten Verallgemeinerungen nach erwartet werden muss [2]).

Da aber diese zu erwartenden und existirenden Verbindungen, die den unvollständigen Hydraten der (Ortho-, Meta- und Para-) Salpetersäure entsprechen, nach dem oben Entwickelten in gewisser Beziehung einen amidähnlichen Charakter besitzen müssen [3]), so ist auch die Bildung von Nitrilen zu erwarten, welche durch weiteren Verlust von Wasser entstehen werden. Bei vollständiger Ausscheidung der Elemente des Wassers müssen sich die folgenden Nitrile ergeben:

---

[1]) Es ist dieses eines der vielen historisch lehrreichen Beispiele, welche beweisen, dass der Unterschied, der bis jetzt noch zwischen Lösungen und bestimmten chemischen Verbindungen gemacht wird, nur ein künstlicher ist, da ein wirklicher nicht vorliegt.

[2]) Ebenso wie sich die Addition von Ammoniak zum salpetersauren Ammoniak erklärt, lässt sich auch in zahlreichen anderen Fällen die Vereinigung von Ammoniak mit Salzen verstehen und sogar die verschiedene Beständigkeit solcher Verbindungen erklären.

[3]) Durch Formeln lässt sich dies in der Weise ausdrücken, dass man z.B. bei der Orthoverbindung (mit $2NH_3$) die Gruppen (NH_2) besonders schreibt: $NO_2(ONH_4)2NH_3 = NO(ONH_4)(ONH_4)(NH_2)$. Für die Verbindung mit einem Ammoniak erhält man, wenn deren Formel nicht verdoppelt wird (um sie dem Pyrosalze entsprechend zu machen): $NO_2(ONH_4)NH_3 = NO(ONH_4)(OH)(NH_2)$ Ist diese letztere richtig, so lassen sich Salze von der Zusammensetzung $NO(ONH_4)(OM)(NH_2) = MNO_3 2NH_2$ und auch Aethyl-, Acetyl-, Benzoyl- und andere Derivate erwarten.

aus $NH_4NO_3 - 2H_2O$ das Nitril N_2O,
» $NH_4NO_3NH_3 - 3H_2O$ das Nitril N_3H,
» $NH_4NO_3 2NH_3 - 3H_2O$ das Nitril N_4H_4.

Die erste dieser Substanzen ist das längst bekannte Stickoxydul, während die beiden anderen jetzt von Curtius als Stickstoffwasserstoffsäure N_3H und deren Ammoniaksalz N_3NH_4 erhalten sind.

Nachdem ich das Verhältniss, das meiner Voraussetzung nach zwischen den von Curtius entdeckten Körpern und den Anschauungen besteht, die ich zugleich mit dem periodischen Gesetze durchführe, zum Ausdruck gebracht und auf das Verhältniss hingewiesen habe, in welchem sich diese Körper zu den anderen Stickstoffverbindungen befinden, halte ich es für nothwendig, die Eigenschaften der Stickstoffwasserstoffsäure in Betracht zu ziehen, welche auf den ersten Blick viel Unerwartetes bieten, aber dennoch auf Grund der oben entwickelten Vorstellungen genügend erklärt werden können.

Die einfachste Vorstellung von dem Uebergange der Ammoniaksalze in die Amide und Nitrile ergiebt sich bei der natürlichen Voraussetzung, dass das sich ausscheidende Wasser zu allererst auf Kosten des Ammoniumwasserstoffes und des Sauerstoffes desjenigen Wasserrestes entsteht, der die Veranlassung zur Bildung des Ammoniaksalzes war. Auf diese Weise sind alle Säureamide entstanden. Wenn z. B. die Zusammensetzung einer organischen Säure die Formel RCOOH darstellt, so ist die ihres Ammoniaksalzes $RCOONH_4$, während ihr Amid durch (die Structur) $RCONH_2$ ausgedrückt werden muss.

Wenn aber der im Hydroxyl gewesene Sauerstoff ausgeschieden ist, so kann die weitere Ausscheidung von Wasser nicht anders vor sich gehen, als auf Kosten des Wasserstoffes im Ammoniakreste und des im Säurerest enthaltenen Sauerstoffes. Bei dem angeführten Beispiele der organischen Säuren kann also die Umwandlung des Amids in Nitril nur auf Kosten der Bildung von Wasser aus NH_2 und CO vor sich gehen, daher wird das Nitril die Structur der Cyanverbindungen RCN besitzen, was bekanntlich der Versuch auch bestätigt.

Um diese Erwägungen auch bei der Bildung der Stickstoffwasserstoffsäure anwenden zu können, muss man von der Orthosalpetersäure NO(OH)(OH)(OH) und dem ihr entsprechenden Diammoniumsalze $NO(OH)(ONH_4)(ONH_4)$ ausgehen, welches bei der Zusammensetzung $NHO_3H_2O\,2NH_3$ durch Verlust von $4H_2O$ auf Kosten des ganzen darin enthaltenen Sauerstoffs und des Ammoniumwasserstoffs zur Bildung der Verbindung:

NHNN

führt. Diese enthält zwei Stickstoffatome, die vom Ammoniak stam-

men, und nur ein Atom von der Salpetersäure [1]), während ihr Wasserstoff zu den Elementen der Salpetersäure gehört. Hieraus folgt, dass der zurückgebliebene Wasserstoff denselben Charakter besitzen muss wie in Säuren und nicht wie im Ammoniak. Da aber, nach den energischen sauren Eigenschaften der Salpeter- und salpetrigen Säure — im Vergleiche z. B. mit der Kohlensäure — und sogar nach der Stellung des Stickstoffs im periodischen System der Elemente zu urtheilen, der Stickstoff für ein Element, das stärkere Säuren als der Kohlenstoff bildet, gehalten werden muss, so muss auch die Verbindung N_3H, als ein Nitril, einen deutlichen Säurecharakter besitzen. Dieser Schluss folgt aus dem dem Nitril der Ameisensäure, d. h. der Blausäure, eigenen Säurecharakter, obgleich der in dieser Säure zurückgebliebene Wasserstoff nicht nur in der Ameisensäure durch Metalle nicht zu ersetzen ist, sondern auch im Nitril sowohl mit Stickstoff als auch mit Kohlenstoff verbunden ist, der schwächere Säureeigenschaften bedingt. Der Wasserstoff erlangt in Blausäure den schwachen Säurecharacter offenbar unter dem Einflusse des Stickstoffs und des Kohlenstoffs, als säurebildender Elemente [2]). Der Wasserstoff in der Stickstoffwasserstoffsäure muss, da er nur mit einem so deutlich säurebildenden Elemente wie dem Stickstoff verbunden ist, die Eigenschaft, durch Metalle erzetzt zu werden, in einem noch stärkeren Maasse gewinnen, als der Wasserstoff der Blausäure, d. h. der Körper N_3H muss den Charakter einer Säure besitzen. Der relativ stärkere säurebildende Charakter von Stickstoff als von Kohlenstoff ist auch schon daraus zu ersehen, dass der Wasserstoff im Ammoniak leichter direct durch Metalle, z. B. Natrium, ersetzt werden kann, als in Grubengas oder C_2H_6, was, abgesehen von allem Anderen, durch die

---

[1]) Nach der Hypothese der Structuristen kann die Structur der Stickstoffwasserstoffsäure in dem angegebenen Sinne dadurch ausgedrückt werden, dass man, das eine der Stickstoffatome als fünfwerthig und durch seine fünf Affinitäten mit H und 2 N verbunden annimmt, während die beiden anderen Stickstoffatome dreiwerthig und unter einander durch eine Affinität verbunden sind. Besser, aber ebenso hypothetisch ist es, sich vorzustellen, dass ein Stickstoff dreiwerthig ist und sowohl H als auch 2 N durch seine Affinitäten bindet, unter der Voraussetzung, dass diese beiden Stickstoffe ebenso wie im Stickoxydul N_2O einwerthig sind. Diese Vorstellung entspricht der Zulassung der Reaction:

$$NH_3 + N_2O \rightleftarrows H_2O + NHN_2.$$

[2]) Sogar in den wenig Wasserstoff enthaltenden Kohlenwasserstoffen, z. B. in Acetylen, besitzt der Kohlenstoff einen wenn auch schwachen, aber deutlich säurebildenden Charakter, denn der Wasserstoff solcher Kohlenwasserstoffe ist durch Metalle ersetzbar. Der Zusammenhang zwischen dem Acetylen und der Blausäure ist nun in vielen Beziehungen zweifellos. Das Nitroform $CH(NO_2)_3$ Schischkow's ist, wie längst bekannt, eine energische Säure.

Verschiedenheit in der Natur des Stickstoffs und Kohlenstoffs bedingt wird, wie es auch in der Stellung dieser Elemente im periodischen Systeme zum Ausdrucke kommt.

Auf diese Weise erklärt sich der deutlich saure Charakter von N_3H, wie mir scheint, ebenso gut wie auch der saure Charakter der Blausäure, obgleich beide Substanzen Nitrile sind.

Wenn aber die Stickstoffwasserstoffsäure, analog den Cyanverbindungen, ein Nitril ist, so müssen derselben viele andere Eigenthümlichkeiten zukommen, welche bei den Cyanverbindungen mehr oder weniger untersucht sind. Da nun einige dieser Eigenthümlichkeiten bei der Stickstoffwasserstoffsäure bis jetzt noch nicht erforscht sind, so halte ich es nicht für unnütz — wenn auch nur in kurzen Umrissen —, diejenigen davon in Betracht zu ziehen, die meiner Ansicht nach in grösserem oder geringerem Maasse bei der weiteren Erforschung der von Curtius entdeckten Körper sich herausstellen können.

Den Cyanverbindungen kommen besonders die folgenden drei bemerkenswerthen Eigenschaften zu: 1. die Polymerisation (z. B. die Bildung der Cyanursäure, des festen Chlorcyans u. s. w.), 2. die Fähigkeit zur Bildung von Doppelverbindungen (z. B. solcher beständiger Doppelsalze wie $K_4FeC_6N_6$) und 3. die Isomerisation (z. B. der Uebergang des Ammoniumcyanats in Harnstoff u. ähnl.). Lange Zeit hindurch wurde die Erforschung der Cyanverbindung durch diese Eigenschaften erschwert, welche grösstentheils schon im Voraus aus der Bildung der Cyanverbindungen sich ergeben, da letztere durch Ausscheidung von Wasser aus Ammoniaksalzen entstehen können. Die Fähigkeit, polymere und zusammengesetzte Salze zu bilden, kann z. B. in der Weise aufgefasst werden, dass man annimmt, die Cyanverbindungen streben an Stelle der Wassermolekeln, die bei ihrer Bildung ausgeschieden werden, andere Molekeln aufzunehmen.

Aehnliche Eigenschaften — mit entsprechenden Besonderheiten — müssen auch in den Nitrilen der Salpetersäure oder den von Curtius entdeckten Verbindungen anzutreffen sein.

Als Beispiel führe ich an, dass das Ammoniaksalz der Stickstoffwasserstoffsäure, N_3NH_4, als ein augenscheinlich unsymmetrischer Körper, der dem cyansauren Ammoniak $CNONH_4$ theilweise analog ist, ebenso wie dieses letztere, das leicht in Harnstoff $(NH_2)CO(NH_2)$ übergeht, wahrscheinlich unter gewissen Bedingungen (z. B. beim Erwärmen seiner Lösung) in das symmetrische Amid NNH_2NH_2N übergehen wird. Dieses entspricht dem Triammoniumorthonitrat: $NO(ONH_4)(ONH_4)(ONH_4)$, welches das Amidonitril $N(NH_2)(NH_2)N$ bilden kann.

Ebenso wünschenswerth ist es, die Doppelsalze der Stickstoffwasserstoffsäure zu untersuchen, um so mehr als der allgemeine

Charakter der Salze dieser Säure (z. B. das unlösliche Silbersalz) an die Eigenschaften der Cyanmetalle erinnert. Wenn man sich z. B. vorstellt, dass das Kaliumeisendoppelsalz entstehe, so wird dieses wahrscheinlich eine Reihe von charakteristisch gefärbten Salzen bilden, die den Salzen der Ferrocyanwasserstoffsäure anolog sein werden, und zugleich auch eine Reihe von dem Berlinerblau entsprechenden Körpern Fe_nN_{3m} geben, welche, wenn sie wirklich entstehen, im trocknen Zustande stark explosive Eigenschaften haben müssen.

Was die Fähigkeit der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Derivate sich zu polymerisiren anbetrifft, so lässt sich annehmen, dass dieselbe schon in den analogen Verbindungen des Phosphors deutlich zum Ausdruck gekommen ist. Es steht dies wahrscheinlich damit im Zusammenhange, dass der Phosphor, als Analogon des Stickstoffs, sich leichter als dieser polymerisirt, was sich nicht nur aus den Modificationen des gewöhnlichen und rothen Phosphors, sondern auch daraus ergiebt, dass die Molekeln der Phosphordämpfe selbst bei sehr hohen Temperaturen P_4 und nicht P_2 enthalten, während der Stickstoff bis jetzt nur im Zustande N_2 bekannt ist. In der That, analog dem, wie das Chlorphosphamid eine Dampfdichte besitzt, welche auf die verdreifachte Molekel $P_3N_3Cl_6$ hinweist (Gladstone, Wichelhaus), so ist auch das Phospham wahrscheinlich ein Polymeres $(PHN_2)_n$ und nicht das nächste Analogon der Stickstoffwasserstoffsäure, obgleich es dieselbe Zusammensetzung PHN_2 besitzt[1]).

Die weitere Erforschung der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Derivate wird jedenfalls in unseren gegenwärtigen Vorrath an Kenntnissen von der Natur des Stickstoffs und seiner Verbindungen so viel Aufklärung bringen, dass der Wunsch ausgesprochen werden muss, dieser Gegenstand möge einer ausführlichen Ausarbeitung unterworfen werden, denn es ist anzunehmen, dass derselbe den weiteren Fortschritten aller chemischen Kenntnisse in Vielem förderlich sein wird.

St. Petersburg, den $\frac{\text{27. October}}{\text{8. November}}$ 1890.

---

[1]) Die in meinen «Grundlagen der Chemie» mitgetheilte Betrachtung der Zusammensetzung und der Eigenschaften des Phosphams, als eines polymerisirten Nitrils der Phosphorsäure war es, welche direct und auf eine natürliche Weise zu dem Erwarten des Stickstoffwasserstoffsäure N_3H führte, wie ich dies im Anfange der vorliegenden Abhandlung erwähnte.

573. C. Scheibler und H. Mittelmeier: Entgegnung.

(Eingegangen am 27. November.)

Im letzten Hefte dieser Berichte S. 3295 bringt Hr. K. Zulkowsky eine besondere Mittheilung, in welcher er darauf hinweist, dass wir in unserer Abhandlung: Studien über die Stärke, S. 3060 dieses Jahrganges der Berichte, die Erwähnung seiner Beobachtungen über die Veränderungen der in heissem Glycerin gelösten Stärke übersehen hätten.

Die Literatur über die Chemie der Stärke ist eine so umfangreiche, dass wir, wie wir gleich eingangs unserer Abhandlung erklärten, darauf verzichten mussten, über dieselbe in ausführlicher Weise zu referiren. Wir sagten:

> »Von den zahlreichen Arbeiten, welche sich in das Kapitel der Chemie der Stärke einreihen, können wir hier nur auf diejenigen kurz hinweisen, welche von bemerkenswerthen Resultaten begleitet waren.«

Deshalb haben wir nicht versäumt, in dem mit wenigen Strichen gezeichneten Bilde über den derzeitigen Stand der Chemie der Stärke auf die Zersetzung hinzuweisen, welche die Stärke durch Einwirkung höherer Temperatur erleidet. Dagegen war es durchaus nicht unsere Absicht, auf specielle Fälle einzugehen, z. B. wie auf das uns wohlbekannte Verhalten der Stärke in höherer Temperatur bei Gegenwart von Glycerin. Dass bei diesem Process das Glycerin einen Einfluss in chemischer Richtung auf die Zersetzung der Stärke ausübt, ist unbewiesen und unwahrscheinlich. Wir zweifeln nicht, dass die Stärke analoge Zersetzungen erleidet, wenn sie mit andern Flüssigkeiten, z. B. Wasser oder Glycol auf genügend hohe Temperatur erhitzt wird.

Zum Schlusse erlauben wir uns Hrn. Zulkowsky mitzutheilen, dass wir, trotz seiner freundlichen Verzichtleistung auf Vollendung seiner Arbeit, durchaus nicht beabsichtigen, dieselbe fortzuführen oder zum Abschluss zu bringen.

574. Julius Tafel und Alfred Maurits: Ueber Phenacylsulfid.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 27. November.)

In einer Abhandlung über Ketosulfide und Ketosulfidsäuren beschreibt vor Kurzem[1]) Alfred Delisle das Acetonylphenylsulfid und kündigt die Untersuchung einer grösseren Reihe von Ketosulfiden an zum Zweck der Synthese ringförmiger Moleküle. Einem ähnlichen Gedankengange folgend hat der eine von uns vor längerer Zeit einige Derivate des Acetophenons, unter anderen das Phenacylsulfid dargestellt. Die hinsichtlich der Synthese an diese Körper geknüpften Erwartungen wurden jedoch nicht erfüllt und so blieb die Untersuchung derselben liegen. Erst in neuerer Zeit haben wir gemeinschaftlich dieselbe wieder aufgenommen. Wir lassen die beim Phenacylsulfid bisher erlangten Resultate hier folgen und verzichten mit Rücksicht auf die Publication von Delisle auf die weitere Bearbeitung des Gegenstandes.

Phenacylsulfid, $C_6H_5 . CO . CH_2 . S . CH_2 . CO . C_6H_5$.

100 Theile Bromacetophenon werden in 400 Theilen absolutem Alkohol gelöst und unter Kühlung zu einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von 12 Theilen Natrium in 400 Theilen Alkohol zugegeben. Unter Gelbfärbung, heftiger Erwärmung und stürmischer Schwefelwasserstoffentwicklung erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Durch kurzes Kochen am Rückflusskühler wurde die Reaction beendet. Das Sulfid krystallisirt aus heissem Alkohol in derben, vollkommen farblosen Prismen. Die Ausbeute beträgt 92 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2S$
C	71.05	71.11 pCt.
H	5.64	5.19 »
S	12.02	11.85 »

Das Phenacylsulfid schmilzt bei 77°. Es ist in heissem Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol und Eisessig, in Aether, Chloroform, Benzol leicht löslich und löst sich in kalter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Das Sulfid färbt sich beim Kochen mit Alkali gelb, reducirt Fehling'sche Lösung, ohne dass sich Schwefelkupfer ausscheidet. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak wird Schwefelammonium gebildet.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **260**, 250.

Phenacylsulfiddioxim, $\begin{matrix} & N.(OH) \\ & \ddot{C} \\ C_6H_5 . & C . CH_2 \\ C_6H_5 . & \ddot{C} . CH_2 \\ & \ddot{N}.(OH) \end{matrix} > S.$

2 g Sulfid werden in 30 ccm warmem Alkohol gelöst und mit einer concentrirten wässerigen Lösung von 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 3 g Aetznatron 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird mit Essigsäure angesäuert, wobei eine farblose Krystallmasse ausfällt, welche aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt wird.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2S$
S	10.52	10.66 pCt.
N	9.28	9.33 »

Das Oxim schmilzt bei 151°. Es ist in Wasser, Benzol und Ligroïn schwer löslich, leicht löslich jedoch in Alkohol, Aether und Eisessig. Aus den heissen Lösungen krystallisiren drusenförmig vereinigte Nädelchen.

Phenacylsulfiddiphenyldihydrazon,

$$\begin{matrix} C_6H_5 . \ddot{C} . CH_2 . S . CH_2 . \ddot{C} . C_6H_5 \\ N_2HC_6H_5 \quad C_6H_5 . N_2H \end{matrix}$$

2 Theile Sulfid werden mit 3 Theilen reinem Phenylhydrazin 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Unter Ausscheiden von Wasser wird die Masse gelb und zäh. Man verreibt sie mit verdünnter Essigsäure, worauf sie bald krystallinisch erstarrt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol werden feine, völlig farblose Nadeln erhalten, welche sich an der Luft bald gelb färben.

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{26}N_4S$
N	12.33	12.44 pCt.

Das Diphenylhydrazon schmilzt bei 146—147°. Es ist in Benzol und Chloroform leicht, in warmem Alkohol und in Aether etwas schwerer löslich, fast unlöslich ist es in Wasser und verdünnten Säuren. Kalte concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit gelbgrüner Farbe auf.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Natron auf Phenacylbromid haben wir einen krystallisirten Körper erhalten, welcher seinem Bromgehalt nach aus zwei Molekülen Phenacylbromid unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure entstanden sein muss.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{13}O_2Br$
Br	24.99	25.23 pCt.

Wir sind damit beschäftigt, seine Constitution aufzuklären.

---

575. R. Nietski und Friedrich Ruppert: Zur Kenntniss der Ortho- und Metakresotinsäure.

(Eingegangen am 25. November.)

Die isomeren Kresotinsäuren werden gegenwärtig mittels der Kolbe'schen Synthese von der Firma Heyden's Nachfolger technisch dargestellt, und kommen in grosser Reinheit in den Handel. Wir benutzten diesen Umstand um die in mancher Hinsicht noch mangelhafte Kenntniss dieser Säuren durch Darstellung einiger Derivate derselben zu erweitern, und legen nachstehend die dabei erhaltenen Resultate der Gesellschaft vor.

Amidoorthokresotinsäure.

Orthokresotinsäure lässt sich in bekannter Weise mit Diazobenzol zu einem Azofarbstoff condensiren, welcher durch Reduktion mit Zinnchlorür leicht in Amidokresotinsäure gespalten wird.

Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zu dem Reduktionsgemisch, wird Amidosäure fast vollständig in Form ihres Chlorhydrats abgeschieden.

Dieses salzsaure Salz ist in reinem Wasser leicht löslich, schwerlöslich in Salzsäure, lässt sich daher durch wiederholtes Auflösen und Ausfällen mit dieser Säure leicht rein erhalten. Es bildet schliesslich glänzende, farblose Nadeln.

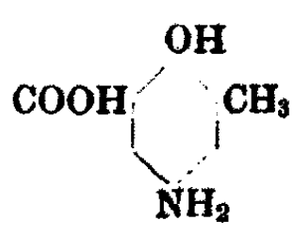
Durch Lösen in Natriumcarbonat und Uebersättigen mit Essigsäure erhält man die freie Amidoorthokresotinsäure in kleinen farblosen Blättchen, welche in Wasser und den meisten übrigen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Die Säure schmilzt erst über 300° unter Zersetzung.

	Ber. für $C_8H_9NO_3$	Gefunden I.	II.	III.	
C	57.49	57.46	57.10	—	pCt.
H	5.39	5.96	5.78	—	»
N	8.39	—	—	8.88	»

Die Constitution der Orthokresotinsäure entspricht nach Jacobsen der Stellung:

$$\overset{1}{O}H : \overset{2}{C}H : \overset{6}{C}OOH.$$

Da erfahrungsgemäss die Azogruppe zu einem Hydroxyl in die Parastellung tritt, sobald diese frei ist, so ist wohl anzunehmen, dass der Amidoorthokresotinsäure die nachstehende Constitutionsformel zukommt:



Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht die Säure in ein Diacetylderivat über, welches wegen seiner Leichtlöslichkeit schwierig zu reinigen ist. Erwärmt man den Körper jedoch mit verdünnter Alkalilauge, so wird die am Hydroxyl befindliche Acetylgruppe verseift, und Säuren fällen jetzt aus der Lösung die Monacetylverbindung in kleineren farblosen, bei 275° schmelzenden Nadeln.

	Berechnet für $C_8H_8NO_3C_2H_3O$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	57.41	57.58	—	pCt.
H	5.26	5.76	—	»
N	6.70	—	6.95	»

Durch salpetrige Säure wird die Amidokresotinsäure in eine Diazoverbindung übergeführt, welche mit der Diazosalicylsäure die Schwerlöslichkeit und die grosse Beständigkeit gegen höhere Temperaturen theilt. Dieselbe kann sogar aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure geht dieselbe in ein Hydrazin über.

Bei der Destillation mit Kalkhydrat oder Natriumcarbonat liefert die Amidokresotinsäure Paraamidoorthokresol, welches durch den Uebergang in Toluchinon bei der Oxydation leicht identificirt werden konnte. Hierdurch wurde der sichere Beweis für die vermuthliche Parastellung der Amidogruppe zum Hydroxyl geliefert.

Ein Versuch die Acetylamidokresotinsäure zu nitriren, zeigte, dass bei dieser Procedur die Carboxylgruppe abgespalten wird, und die Nitrogruppe in ihre Stelle tritt.

Es gelingt diese Reaction am besten durch Erwarmen der Acetylverbindung mit Eisessig und tropfenweisen Zusatz von rauchender Salpetersäure. Die durch Wasser ausgeschiedene Substanz krystallisirt aus Alkohol in dicken, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 217°.

Die Analyse zeigte, dass hier ein Monacetylamidonitrokresol vorlag:

	Berechnet für $C_7H_5NO_2OHNHC_2H_3O$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	
C	51.43	51.82	—	—	pCt.
H	4.76	5.20	—	—	»
N	13.33	—	13.53	13.73	»

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Acetylderivat verseift.

Das entstandene Amidonitrokresol krystallisirt aus Alkohol in langen, braunrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 118°.

	Berechnet für $C_7H_5NO_2 . OH . NH_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	50.00	49.66	—	pCt.
H	4.76	4.91	—	»
N	16.66	—	16.55	»

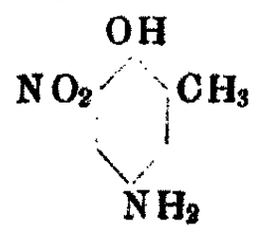
Mit Alkalien bildet der Körper schöne, rothe, krystallisirbare Salze. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird er, ebenso wie das obige Monacetylderivat in ein bei 146° schmelzendes, farbloses Diacetylderivat übergeführt.

Durch Behandlung mit salpetriger Säure geht das Amidonitrokresol in eine Diazoverbindung über. Letztere krystallisirt in gelben Nadeln, welche sich unverändert bei 70—80° trocknen lassen, bei höherem Erhitzen aber heftig explodiren.

Kochen mit Alkohol lässt den Körper ziemlich unverändert, die Diazogruppe liess sich aber ziemlich glatt entfernen, als dieses Kochen unter mässigem Zusatz von Alkalilauge vorgenommen wurde, eine Methode, die sich vielleicht noch auf andere, schwer zersetzliche, saure Diazokörper ausdehnen liesse.

Wurde die erhaltene Lösung nach dem Verjagen des Alkohols angesäuert, so konnte ein Nitrokresol erhalten werden, welches durch die leichte Flüchtigkeit und den bei 69.5° liegenden Schmelzpunkt als das von A. W. Hofmann und von Miller entdeckte Nitroorthokresol von der Stellung: $\overset{1}{C}H_3 : \overset{2}{O}H : \overset{3}{N}O_2$ erkannt wurde.

Es wird dadurch der Beweis geliefert, dass hier die Nitrogruppe in der That die Stelle der austretenden Carboxylgruppe einnimmt und dem Amidonitrokresol die nachstehende Constitutionsformel zukommt:

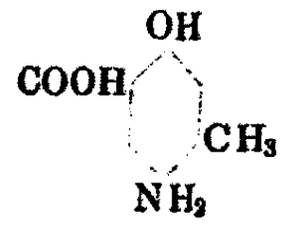


Wir haben die Metakresotinsäure in ganz analoger Weise behandelt.

Die erhaltene Amidokresotinsäure bildet farblose bei 265° schmelzende Blättchen und ist in ihren Eigenschaften der Orthosäure ähnlich.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	57.49	57.20	—	pCt.
H	5.39	5.90	—	»
N	8.39	—	8.41	»

Den Analogieen zu Folge kommt ihr die nachstehende Constitutionsformel zu:



Diese Formel wurde durch das Verhalten der Säure bei der Destillation mit Natriumcarbonat bestätigt. Hierbei entstand Paraamidometakresol, welches bei der Oxydation Toluchinon liefert.

Durch Behandlung mit salpetriger Säure konnte aus der Säure eine Diazoverbindung und daraus durch Reduction ein Hydrazin gewonnen werden, Körper, welche den entsprechenden Orthoverbindungen sehr ähnlich sind.

Durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird die Metasäure analog der Orthoverbindung in ein Diacetylderivat verwandelt, welches bei der Behandlung mit verdünnter Natronlauge die am Hydroxyl befindliche Acetylgruppe leicht abspaltet.

Die so entstandene Monoacetylverbindung lässt sich in ähnlicher Weise nitriren, wie die Orthoverbindung, während aber dort nur eine Nitrogruppe eintritt, wurde hier unter Abspaltung der Carboxylgruppe ein Dinitroderivat erhalten.

Das entstehende Acetylamidodinitrometakresol bildet dicke gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 225°. Es besitzt saure Eigenschaften und bildet ein in schön rothen Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es leicht verseift. Das entstehende Amidodinitrokresol krystallisirt aus Alkohol in prachtvoll rubinrothen bei 160° schmelzenden Nadeln.

Ber. für $C_7H_4 . OH . NH_2(NO_2)_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	39.44	39.29	—	—	pCt.
H	3.29	3.63	—	—	»
N	19.71	—	19.82	19.60	»

Diese Verbindung hat sowohl saure als basische Eigenschaften. Mit nicht zu verdünnten Säuren bildet sie nahezu farblose Salze. Die Alkalisalze sind leicht löslich und zersetzen sich beim Kochen mit einem Alkaliüberschuss unter Ammoniakabspaltung.

Durch Essigsäureanhydrid wird der Körper in ein bei 175° schmelzendes Diacetylderivat übergeführt.

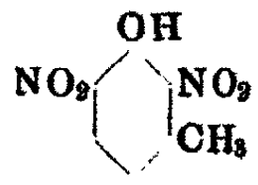
Der Körper lässt sich durch salpetrige Säure in eine sehr explosive, in gelben Blättchen krystallisirende Diazoverbindung verwandeln. Die Elimination der Amidogruppe gelang auch hier nur durch Kochen mit Alkohol in schwach alkalischer Lösung. Das gebildete Dinitrometakresol bildet orangerothe, bei 99° schmelzende Nadeln.

Ber. für $C_7H_5OH(NO_2)_2$		Gefunden I.	II.	
C	42.42	42.51	—	pCt.
H	3.03	3.35	—	»
N	14.14	—	14.15	»

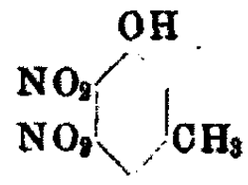
Ueber die Stellung der beiden Nitrogruppen lagen einige Anhaltepunkte vor. Wenn man annimmt, dass beim Nitriren der Acetamidokresotinsäure die eine Nitrogruppe ebenso wie bei der Isomeren an die Stelle der austretenden Carboxylgruppe tritt, so sind nur zwei

Combinationen, entsprechend den beiden nachstehenden Formeln, möglich:

I.



II.



Bei einer der Formel II entsprechenden benachbarten Stellung der Nitrogruppen würde sich wohl die bei allen derartigen Körpern beobachtete Labilität der einen von diesen Gruppen geltend machen, da aber der Körper ein Kochen mit Alkalilauge ohne Veränderung erträgt, so ist die erste Formel die am meisten wahrscheinliche.

Für dieselbe spricht auch die Thatsache, dass zwei Nitrogruppen meistens zu einander in Metastellung und nur dann in Orthostellung zu einander treten, wenn für Jene kein Platz mehr vorhanden ist.

Das Dinitrometakresol konnte durch Behandeln seines Silbersalzes mit Jodäthyl in den Aethyläther übergeführt werden, welcher bei gewöhnlicher Temperatur ein Oel bildet, in einer Kältemischung aber zu gelbbraunen, bei + 22° schmelzenden Blättchen erstarrt.

Durch Reduction wurde dasselbe in eine Diamidoverbindung übergeführt, welche ein gut krystallisirbares Chlorhydrat liefert. Aus dieser Verbindung liess sich durch Behandlung mit Orthodiketonen kein Azin oder Chinoxalin erhalten, ein Umstand, welcher ebenfalls gegen die Orthostellung und für die Metastellung der Amido- beziehungsweise Nitrogruppen spricht.

Basel. Universitätslaboratorium.

---

576. A. Michaelis und R. Herz: Ueber die Thionylamine, eine neue Reihe schwefelhaltiger Verbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 28. November.)

In früheren Mittheilungen hat der Eine von uns gezeigt, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf primäre und secundäre, unsymmetrische Hydrazine Verbindungen entstehen, in denen die beiden Wasserstoffatome der Gruppe NH_2 durch das zweiwerthige Thionyl ersetzt sind. Es war daher nicht unwahrscheinlich, dass eine gleiche Substitution auch in den einfachen Aminen selbst möglich wäre, eine Vermuthung, die sich in der That bestätigt und hinsichtlich der Leichtig-

keit der Umsetzung und der Beständigkeit der gebildeten Producte unsere Erwartung bei Weitem übertroffen hat.

Thionylanilin, $C_6H_5N:SO$.

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Anilin ist zuerst von H. Schiff[1]) im Jahre 1857, wenn auch nur oberflächlich, untersucht worden. Schiff glaubte durch Einwirkung von Ammoniak auf Thionylchlorid ein Thionylamid, $SO(NH_2)_2$, erhalten zu haben und vermuthete desshalb in dem Reactionsproduct zwischen Thionylchlorid und Ammoniak auch ein entsprechendes Thionylanilid $SO<\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$. Beide Annahmen erwiesen sich jedoch später als unrichtig. Eingehender wurde das Verhalten von Thionylchlorid zu Anilin von Böttinger[2]) im Jahre 1878 studirt, der beide Körper mit Benzol verdünnt aufeinander einwirken liess. Er erhielt so neben salzsaurem Anilin »ein dunkles Oel, welches den charakteristischen, stechenden Geruch des Schwefelchlorürs zeigt«, das aber wahrscheinlich nichts Anderes war, als das von uns entdeckte Thionylanilin.

Bei unserer Untersuchung verfuhren wir zum Studium der Einwirkung der genannten Substanzen aufeinander in ähnlicher Weise wie Böttinger. 20 g Anilin wurden in etwa dem doppelten Volum trocknen Benzols gelöst und gleichfalls mit Benzol verdünntes Thionylchlorid (20 g) hinzugefügt. Anfangs tritt hierbei unter Abscheidung eines festen Körpers und unter starker Erhitzung eine heftige Reaction ein; später kann man den Rest der Lösung ohne wesentliche Reactionserscheinungen auf einmal hinzufügen. Die breiige Masse wird nun auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt, wobei aufs Neue eine heftige Reaction eintritt und der Kolbeninhalt ganz dünnflüssig wird. Man filtrirt nach dem Erkalten von dem dicht krystallinischen, salzsauren Anilin ab, was sehr leicht und glatt von statten geht, wäscht etwas mit Benzol nach und unterwirft das klare, hellbraune Filtrat der Destillation. Sobald das Benzol übergegangen ist, steigt das Thermometer rasch und es destillirt zwischen 198 und 200° eine gelbe, eigentlich aromatisch und zugleich etwas stechend riechende Flüssigkeit über. Diese ist nach nochmaliger Destillation vollkommen rein und stellt, wie die Resultate der Analyse ergaben, das Thionylanilin, $C_6H_5N:SO$, dar. Es wird von Wasser und verdünnten Säuren nur langsam zersetzt, rasch und unter starker Erhitzung von Alkalilauge, indem schwefligsaures Salz und Anilin entsteht:

$$C_6H_5NSO + 2NaOH = C_6H_5NH_2 + Na_2SO_3$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 102, 111.

[2]) Diese Berichte XI, 1407.

eine Zersetzung die vollkommen der des Thionylphenylhydrazons analog ist und sehr bequem zur quantitativen Bestimmung des Schwefels benutzt wird. Die reine Verbindung siedet bei 200° und riecht eigenthümlich aromatisch, entfernt an Chlorschwefel erinnernd, ganz ähnlich wie Thionylverbindungen der secundären unsymmetrischen Hydrazine z. B. $C_6H_5NC_2H_5 . NSO$.

Thionyl-*p*-Toluidin, $C_7H_7N:SO$.

Paratoluidin verhält sich ganz so gegen Thionylchlorid wie Anilin. Das erhaltene Thionyltoluidin destillirt bei etwa 224° als aromatisch riechende gelbe Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu wohl ausgebildeten gelben Krystallen erstarrt, welche bei etwa 7° schmelzen. Mit Alkali bildet die Verbindung leicht Toluidin und schwefligsaures Salz.

In ganz entsprechender Weise verhält sich auch Thionylchlorid zum Cumidin unter Bildung des sehr beständigen Thionylcumidins. Wahrscheinlich ist die Reaction eine ganz allgemeine, so dass das Thionyl für die primären Amine eine ähnliche Rolle zu spielen scheint, wie die Nitrosogruppe für die secundären Amine.

Wir sind mit der weiteren Ausarbeitung dieses neu erschlossenen Gebietes beschäftigt und der Eine von uns (M) möchte die Herren Fachgenossen bitten das Studium der Thionylamine ihm und seinen Mitarbeitern für einige Zeit zu überlassen.[1])

Rostock, den 27. November 1890.

577. J. Ruhl: Ueber Thiophenylhydrazin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 28. November.)

Bei den Untersuchungen über Thionylphenylhydrazone, die ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Michaelis begonnen habe, stellte es sich heraus, dass für diese Körperklasse ein Thiophenylhydrazin von besonderem Interesse sei. Ich habe daher Versuche zur Darstellung desselben angestellt und die gesuchte Verbindung unter Anwendung des von Merz und Weith dargestellten Thioanilins auch leicht erhalten. Diazotirt man letzteres in salzsaurer Lösung, versetzt mit Natriumsulfit und reducirt mit Zinkstaub, so wird es glatt in die

[1]) Das Thionylanilin, Thionyltoluidin und analoge Thionylamine sind von mir zum Deutschen Reichspatent angemeldet. Michaelis.

entsprechende Hydrazinverbindung übergeführt, die auf Zusatz von concentrirter Salzsäure salzsaures Thiophenylhydrazin liefert, welches sich als schwer lösliches Salz abscheidet. Das abgepresste Salz wird in Wasser gelöst und mit Alkali versetzt, worauf das Thiophenylhydrazin in Blättchen ausfällt. Die abfiltrirte Base wird zur Reinigung mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt, woraus sie sich in lebhaft glänzenden Blättchen ausscheidet, die nach dem Trocknen eine zusammenhängende, dem Papier ähnliche Masse bilden.

Das Thiophenylhydrazin bildet schwach gelbe Krystallblätter, die bei 115° schmelzen, sich bei 130° zersetzen und die Zusammensetzung $S<\begin{matrix}C_6H_4NH.NH_2\\C_6H_4NH.NH_2\end{matrix}$ besitzen. Eine Verbrennung ergab:

	Berichtet	Gefunden
C	58.53	58.31 pCt.
H	5.69	5.81 »

Die Base ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol. In Aether und in kaltem Benzol löst sie sich schwer, leichter in heissem Benzol. Fehling's Lösung reducirt die Base schon in der Kälte. Das salzsaure Salz, sowie das Sulfat werden leicht als Krystallpulver durch Zusatz der Säuren zu der alkoholischen Lösung der Base erhalten.

Das Thiophenylhydrazin ist sehr reactionsfähig; mit Benzaldehyd bildet es sofort ein krystallinisch sich ausscheidendes Hydrazon $S<\begin{matrix}C_6H_4NH.N=CHC_6H_5\\C_6H_4NH.N=CHC_6H_5\end{matrix}$, mit Phenylharnstoff ein Sulfosemicarbazid u. s. w. Ich möchte mir das genauere Studium dieser Verbindung durch diese kurze Mittheilung vorbehalten.

Rostock, im November 1890.

---

578. E. Rist: Ueber das sogenannte Metatoluchinaldin.

[Aus dem chem. Laboratorium der königl. techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 28. November.)

Nach den bisherigen Untersuchungen sind nur zwei Methylchinaldine ihrer Constitution nach bekannt, nämlich das Ortho- und das Paratoluchinaldin, welche beide von Döbner und v. Miller[1]) durch Condensation von Paraldehyd mit Ortho- beziehungsweise Paratoluidin und Salzsäure erhalten worden sind.

[1]) Diese Berichte XVI, 2469.

Die Constitution eines dritten Methylchinaldins hingegen, das von denselben Forschern in analoger Weise aus Metatoluidin dargestellt worden ist [1]), wurde bis jetzt noch nicht aufgeklärt. Es kann diese ein Meta- oder Anaderivat des Chinaldins sein.

Diese Frage zu lösen suchte ich einerseits das Eingangs erwähnte, aus Metatoluidin zu erhaltende Methylchinaldin zu oxydiren, wobei das im Benzolkern befindliche Methyl in Carboxyl übergehen sollte, andererseits ein bereits bekanntes Metasubstitutionsproduct des Chinaldins in Metachinaldinbenzcarbonsäure überzuführen. Waren die beiden Carbonsäuren dann identisch, so musste das oxydirte Methylchinaldin ein Metaderivat sein, wenn nicht ein Anasubstitutionsproduct, da nur diese beiden Stellungen bei der Synthese in Betracht kommen konnten.

Wie mir der erste Theil dieser Aufgabe gelungen ist, habe ich bereits (diese Berichte XXIII, 2262) beschrieben. Die erhaltene Säure war ihren Eigenschaften nach identisch mit der von Döbner und v. Miller aus Metaamidobenzoësäure, Aldehyd und Salzsäure dargestellten Chinaldinmetacarbonsäure. Als weitere Charakterisirung der Säure möchte ich noch anfügen, dass ihr Chlorhydrat in charakteristischen kleinen Tafeln krystallisirt, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich ist.

Das Platindoppelsalz wird erhalten durch Vermischen des Chlorhydrats der Säure mit überschüssiger und ziemlich concentrirter Platinchloridlösung; es krystallisirt in röthlich gelben, monoklinen Prismen und ist in heissem Wasser leicht löslich.

0.0714 g hinterliessen 0.0112 g Platin.

Das Salz dürfte somit der Zusammensetzung entsprechen:

$$4\,(C_{11}H_9NO_2HCl) + PtCl_4$$

	Berechnet	Gefunden
Pt	15.82	15.67 pCt.

Silbersalz, durch Vermischen des Ammoniaksalzes der Säure mit salpetersaurem Silber als weisser voluminöser Niederschlag erhalten, lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in mikroskopischen Krystallen erhalten (löslich in Ammoniak und Salpetersäure).

0.139 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0.051 g Silber.

	Ber. für $C_{11}H_8NO_2Ag$	Gefunden
Ag	36.73	36.89 pCt.

Was den zweiten Theil der vorliegenden Arbeit betrifft, nämlich die Ueberführung eines wirklich metasubstituirten Chinaldins in

[1]) Diese Berichte XVI, 2464.

die oben beschriebene Chinaldinbenzcarbonsäure, um dieselbe so eventuell als Metaverbindung zu erweisen, so war die Ausführung dadurch ermöglicht, dass der von Döbner und von Miller dargestellte, als Metaamidochinaldin bezeichnete Körper,[1]) der inzwischen durch die eingehende Untersuchung Gerdeissen's[2]) in der That als Meta-Derivat erkannt worden ist, als Ausgangsproduct gewählt wurde. Der zunächst einfach scheinende Versuch, der darauf beruhte, dass die Amidogruppe gegen die Cyangruppe ausgetauscht und aus dem entstandenen Körper durch Verseifung die entsprechende Säure mit dem Carboxyl in der Metastellung gewonnen wurde, ergab ungeahnte Schwierigkeiten, deren endliche Lösung nur mit dem grössten Aufwand an Zeit und Material gelungen ist.

Bezüglich der Darstellung des Metanitrochinaldins, welche nach dem von Gerdeissen angegebenen Verfahren vorgenommen wurde, will ich nur einige weitere Erfahrungen mittheilen. Die Krystallisation des salpetersauren Chinaldins gelang mir nicht in der von Gerdeissen angegebenen kurzen Zeit. Am raschesten dürfte man das Festwerden des Salzes herbeiführen durch Vertheilung desselben in möglichst viele flache Schaalen von grosser Oberfläche, häufiges Wechseln der Schwefelsäure und recht fleissiges Umrühren des Gemisches. Die teigige Masse wurde zwischen dicken Lagen von Leinwand und Filtrirpapier abgepresst und auf Porzellanteller gebracht. Nach eintägigem Liegen war das Salz fast völlig trocken und nur mehr schwach rosa gefärbt.

Ersetzuug der Amidogruppe durch die Cyangruppe. Die Herstellung von Metacyanchinaldin wurde im Allgemeinen nach dem von J. Sandmeyer[3]) angegebenen Verfahren vorgenommen. Obgleich von positivem Erfolg, so schien in diesem Falle die Methode doch so schlecht zu gelingen, dass ich zeitweise von dem Versuche ganz abstehen zu müssen glaubte. Trotz aller aufgewendeten Mühe war die Ausbeute an Nitril so gering, dass (obwohl 100 g Amidochinaldin verarbeitet wurden) nicht einmal eine vollständige Analyse desselben ausgeführt werden konnte. Ueber die Identität der Substanz konnte indess kein Zweifel bestehen. Es wurden etwa 40 Versuche mit meist negativem Erfolg gemacht. Die schlechten Ausbeuten scheinen dadurch bedingt zu sein, dass das Metaamidochinaldin ein beständiges salpetrigsaures Salz bildet und nur zum kleinsten Theile diazotirt wird, was aus der heftigen Entwickelung von salpetriger Säure beim Ansäuern des Reactionsgemisches zu folgern ist.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1699.
[2]) Diese Berichte XXII, 244.
[3]) Diese Berichte XVII, 2650.

Ohne mit Aufzählung und Beschreibung der übrigens zum Theil recht interessanten Versuche ermüden zu wollen, will ich das Verfahren anführen, welches das wenigst schlechte war.

Man wendet nicht mehr als 2 g Basis an, Schwefelsäure, Nitril, Wasser etc. in den von Sandmeyer angegebenen Verhältnissen. Man diazotirt sehr langsam bei niederer Temperatur (unter 0°), lässt dann das diazotirte Gemisch in der Kälte stehen und bereitet während dieser Zeit — für jeden einzelnen Versuch frisch — die Kupfercyanürlösung, erwärmt hierauf letztere mit aufgesetztem Rohre im Wasserbade und giebt das diazotirte Gemisch in kleinen Portionen unter tüchtigem Schütteln zu; man setzt das Erhitzen bis zur Beendigung der Gasentwickelung fort, filtrirt heiss, übersättigt mit Natronlauge und lässt erkalten.

Der nach kurzer Zeit entstehende Niederschlag wird aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, die sich hierbei ergebende Mutterlauge mit Aether ausgezogen.

Das so erhaltene Nitril stellt lange, seidenglänzende Nadeln dar vom Schmp. 82°, krystallisirt mit Wasser (annähernd 2 Moleküle) aus, die es aber schon beim Liegen über Schwefelsäure wieder verliert. Der Schmp. liegt dann bei 104°. — Eine directe Bestimmung des Wassergehaltes durch Erwärmen im Luftbade führte zur Verflüchtigung des Körpers. — Es geht mit Wasserdämpfen über, ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem merklich, in Alkohol, Aether, Benzol und in Säuren sehr leicht löslich; unterscheidet sich von dem in Krystallform, Löslichkeitsverhältnissen und Schmp. ähnlichen Metaamidochinoldin in den kleinsten Mengen dadurch, dass es sich in Säuren farblos oder nur mit schwach gelblicher Farbe löst, während die Lösungen des Amidokörpers in Säuren intensiv roth gefärbt sind.

Leider war in Folge der schlechten Ausbeute nur eine Bestimmung des Stickstoffgehaltes des Cyanürs möglich und stand auch hierzu nur eine geringe Menge von Substanz zur Verfügung.

0.039 g des über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Nitrils geben beim Verbrennen 6.1 ccm Stickstoff bei 772 Barom. und 22° Temp.

	Ber. für $C_{11}H_8N_2$	Gefunden
N	16.66	16.9 pCt.

Verseifung.

Die Ueberführung in Säure, deren Eigenschaften studirt wurden, liess keinen Zweifel, dass das gesuchte Nitril wirklich vorgelegen hat. Die Verseifung gelang erst, als man das Nitril im geschlossenen Rohre 4 Stunden lang auf 130—140° erhitzte. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft und nach der Zersetzung des entstandenen Chlorhydrats durch essigsaures Natrium der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen. Nach mehrstündigem Stehen bildeten sich feine Nadeln,

in wässriger Lösung sauer reagirend, die im Aussehen und den Löslichkeitsverhältnissen vollkommen übereinstimmten mit der von mir dargestellten und früher beschriebenen Chinaldinbenzcarbonsäure. Der Schmp. wurde bei 284° gefunden.

Die Verseifung war augenscheinlich mit guter Ausbeute von Statten gegangen.

Wie die bisher beschriebenen Eigenschaften und die unten folgende Zusammenstellung zeigen, ist die durch Verseifung des Metacyanchinaldins erhaltene Säure zweifelsohne identisch mit der von mir durch Oxydation des in Frage stehenden Toluchinaldins gewonnenen Chinaldinbenzcarbonsäure, sowie mit der von Döbner u. v. Miller aus Metaamidobenzoësäure dargestellten Säure.

Es ist damit erwiesen, dass nach der Döbner-v. Miller'schen Synthese sowohl aus dem Metaamidotoluol- wie aus der Metaamidobenzoësäure Metasubstitutionsproducte des Chinaldins entstehen.

Während also hier Ana-Derivate nicht nachgewiesen werden konnten, entsteht nach der Skraup'schen Synthese [1]) bei der Amidobenzoësäure fast ausschliesslich das Ana-substitutionsproduct, beim Amidotoluol dagegen nur untergeordnet und in der Hauptsache die Meta-Verbindung.

Säure aus Metaamidobenzoësäure (v. Döbner u. v. Miller)	Säure aus Meta-toluchinaldin (Rist.)	Säure aus Metacyanchinaldin (Rist.)
Aus heissem Alkohol lange seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 284° unter Zersetzung. Sublimirt unter Zersetzung in feinen wollartigen Nadeln. In kaltem Wasser unlöslich, in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwerer löslich.	Aus heissem Alkohol feine wollartige Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 284°, sublimirt unter theilweiser Zersetzung in feinen Nädelchen. In kaltem Wasser unlöslich und in heissem etwas; löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol. In Benzol, Aether, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, und Chloroform unlöslich. In Ammoniak in der Kälte, in Säuren in der Wärme löslich.	Erhält sich genau wie die Säure aus Metatoluchinaldin. Dieselben Löslichkeitsverhältnisse; der Schmelzpunkt bei 284°.

[1]) Wiener Monatshefte für Chemie 1886, S. 519.

579. B. Richard: Konstitution der sogenannten β-Chinaldinsulfonsäure.

[Aus dem chem. Laboratorium der königl. techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 28. November.)

Bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Chinaldin entstehen nach v. Miller und Döbner[1]) 3 isomere Monosulfonsäuren.

Während die Constitution zweier dieser Säuren als Ortho- resp. Paraverbindungen festgestellt werden konnte, gelang es nicht, in derselben Weise den Platz der Sulfogruppe in der dritten Sulfonsäure festzustellen. Es wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass auch diese Sulfogruppe in dem Benzolrest des Chinaldins, und ferner, dass sie sich dort wahrscheinlich in der Metastellung befinde; diese Annahme ist indess noch nicht durch den Versuch bestätigt worden und die Säure hiess bisher β-Säure.

Die Lösung der Frage hat sich nun in folgender Weise ergeben:

Es gelang mir die Ueberführung der Sulfonsäure in das entsprechende Nitril, welches identisch gefunden wurde mit dem von Rist aus Metamidochinaldin erhaltenen Metacyanchinaldin. Ausserdem ergab die Verseifung der von mir gewonnenen Cyanverbindung eine mit der ebenfalls von Rist aus dessen Cyanchinaldin erhaltenen, identische Monocarbonsäure (auch identisch mit der v. Miller und Döbner aus Meta-Amidobenzoësäure durch Condensation mit Salzsäure und Paraldehyd erhaltenen Säure).

Darstellung der β-Chinaldinsulfosäure.

Dieselbe geschah nach v. Miller und Döbner[2]), dabei gelang es mir jedoch nicht direkt beim (annähernden) Neutralisiren mit Soda eine Ausscheidung von Sulfonsäure zu erhalten, sondern es krystallisirte zunächst in grossen Mengen nur Natriumsulfat aus. Ich übersättigte daher sogleich mit Soda, um die Sulfonsäuren als Natriumsalze sicher in Lösung zu behalten. Nun concentrirte ich und filtrirte immer von dem sich ausscheidenden Glaubersalz ab, bis schliesslich die grösste Menge des letzteren entfernt war. Erst jetzt übersättigte ich wieder mit Schwefelsäure, wobei sich ein feiner, violettbraungefärbter Niederschlag ausschied. Dieser wurde aus heissem Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt. — Da unter den angewandten Verhältnissen hauptsächlich β-Sulfosäure gebildet wird, welche von den dreien die schwerst lösliche ist, und ich nur die zuerst ausfallende Säure verwendete, so konnte ich sicher sein, dass dieselbe durch keine der beiden andern Sulfonsäuren verunreinigt war.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1703.

[2]) Diese Berichte XVII, 1703.

Ueberführung der β-Chinaldinsulfonsäure in Cyanchinaldin.

Dieselbe geschah durch trockne Destillation des Natriumsalzes mit einem grossen Ueberschuss von Cyankalium. Die Destillation mit Ferrocyankalium, welche zunächst versucht wurde, ergab schlechtere Ausbeuten und dabei sehr viel Chinaldin, so dass schon in der Trennung des Nitrils vom Chinaldin eine fast unüberwindliche Schwierigkeit lag. Auch bei der Destillation mit Cyankalium entstand Chinaldin, allein im Vergleich zum enstehenden Cyanchinaldin in bedeutend geringerer Menge. Bei der Destillation mit Cyankalium erstarrten in der Vorlage die übergehenden rothen Tropfen. Das Destillat wurde mit Wasserdampf behandelt, wobei zuerst alles Chinaldin, aber auch ein grosser Theil des Cyanchinaldins überging. Der Rückstand bestand aus Harz und Cyanchinaldin (frei von Chinaldin), das sich in Lösung befand und durch Filtriren auf einem nassen Filter vom Harz getrennt wurde. Im Filtrat schieden sich beim Erkalten prachtvolle, seidenglänzende, lange, verzweigte, nadelförmige Krystalle aus. Ihr Schmelzpunkt, Wassergehalt und alle ihre sonstigen Eigenschaften stimmten vollständig überein mit dem von Rist erhaltenen Cyanchinaldin.

Analyse:

0.3515 g der wasserhaltigen Substanz ergaben beim Trocknen über Schwefelsäure zum constanten Gewicht einen Gewichtsverlust von 0.0595 g Wasser entsprech. 2 Molekülen Krystallwasser, berechnet auf die Formel $C_{11}H_8N_2$.

Stickstoffbestimmung:

0.0995 g über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknete Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 15.55 ccm Stickstoff bei 707 mm Barometerstand und 18° Temperatur.

	Ber. für $C_{11}H_8N_2$	Gefunden
N	16.66	16.87 pCt.

Verseifung.

Die mir noch zur Verfügung stehenden 0.2 g reines Nitril gab ich zu der durch Chinaldin verunreinigten Menge, setzte Salzsäure zu und dampfte zur Trockne ein. Der Rückstand wurde mit concentrirter Salzsäure aufgenommen und dann diese Lösung im geschlossenen Rohre ca. 4 Stunden auf 150° erhitzt. Hierauf wurde der Röhreninhalt wieder zur Trockne verdampft, wobei als Rückstand Chlorammonium, salzsaures Chinaldin und das Chlorhydrat der Metachinaldincarbonsäure bleiben musste. Derselbe wurde mit Ammoniak übersättigt und durch Destillation mit Wasserdampf das Chinaldin entfernt. Die im Rückstand befindliche Lösung, welche das Ammoniumsalz der Metachinaldincarbonsäure enthalten musste, wurde von den Unreinigkeiten durch Filtriren getrennt und zur Trockne

eingedampft. Die dabei durch Dissociation entstandene Metachinaldincarbonsäure liess sich von dem beigemengten Chlorammonium durch Auswaschen mit kaltem Wasser vollständig trennen. Ich krystallisirte dieselbe dann aus Alkohol um, wobei sie sich in zarten, wollartigen Nädelchen ausschied. Sie hatte alle Eigenschaften mit der von Rist sowohl aus Metatoluchinaldin und Metacyanchinaldin und der v. Miller und Döbner aus Metaamidobenzoësäure erhaltenen Metachinaldincarbonsäure gemein. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0.1277 g lufttrockner Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.33 g Kohlensäure und 0.0586 g Wasser.

II. 0.1133 g Substanz gaben 7.8 ccm Stickstoff bei 18° Temperatur und 718 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{11}H_9NO_2$		Gefunden I.	II.	
C	70.59	70.48	—	pCt.
H	4.81	5.09	—	»
N	7.48	—	7.65	»

Die Verseifung des Nitrils zur Säure war mit guter Ausbeute vor sich gegangen.

Die eben beschriebenen Versuche erlauben, die von Döbner und v. Miller einstweilen als β Sulfosäure bezeichnete Chinaldinsulfosäure als Metachinaldinsulfonsäure anzusprechen.

Zugleich ist damit erwiesen, dass das Kalischmelzproduct dieser Säure, bis jetzt β-Oxychinaldin genannt, sofern durch die Kalischmelze keine Ortsveränderung eingetreten ist, als Metaoxychinaldin betrachtet werden muss.

---

580. Roland Scholl: Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf aromatische Ketoxime und auf Glyoxime.

(Eingegangen am 22. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

A. Umwandlung von aromatischen Ketoximen in Dinitromethanderivate.

Vor zwei Jahren[1]) habe ich gezeigt, dass sich beim Behandeln von aliphatischen Ketoximen in ätherischer Lösung mit Stickstofftetroxyd die von V. Meyer entdeckten Pseudonitrole bilden. Es stand zu erwarten, dass die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Ketoxime der aromatischen Reihe in gleichem Sinne verlaufen werde.

[1]) Diese Berichte XXI, 506

Dahin zielende Versuche haben indess ergeben, dass die Reaction in der aromatischen Reihe zwar in derselben Richtung verläuft, dass sie aber nicht bei der Bildung der Pseudonitrole stehen bleibt. Sie führt vielmehr zu Körpern, welche den von V. Meyer und Locher zuerst durch Oxydation der Pseudonitrole [1]) erhaltenen Dinitromethanderivaten der Fettreihe zu entsprechen scheinen.

Diphenyldinitromethan aus Benzophenonoxim.

6 g Benzophenonoxim, nach dem von Auwers angegebenen Verfahren [2]) bereitet, werden, in 120 g Eiteläther gelöst, mit 3.5 g Stickstofftetroxyd versetzt. Die so erhaltene braune Lösung bleibt 10 Minuten stehen, wird sodann zur Entfernung von Salpeter- und salpetriger Säure mit Natronlauge geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether im Vacuum verdunstet. Beim Einhalten dieser Bedingungen erhält man sofort fast reine bis zu 2 cm lange wohlausgebildete tafelförmige scheinbar klinorhombische Krystalle in einer Ausbeute von 5.5 g. Zur Reinigung werden dieselben in heissem Alkohol gelöst und unter Umrühren mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Man erhält den Körper so in glänzenden farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 78—78.5°. Derselbe ist leicht löslich in kaltem Chloroform, Aceton, Aether, Benzol, Eisessig, heissem Alkohol, bildet keine gefärbten Lösungen wie die Pseudonitrole, zersetzt sich aber wie diese bei höherer Temperatur, etwa 98°, unter Gasentwicklung und Abgabe brauner Dämpfe. Hält man die zu seiner Darstellung angegebenen Bedingungen nicht ein, so wird ein Oel erhalten, das je nach Umständen ein Gemisch der neuen Substanz mit unverändertem Benzophenonoxim oder zurückgebildetem Benzophenon darstellt.

Der oben erwähnte alkalische Auszug der ätherischen Lösung enthält ausser Salpeter- und salpetriger Säure keine fassbaren Producte.

Die auf gewisse characteristische Unterschiede in seinem physikalischen Verhalten gegründete Annahme, der Körper gehöre nicht in die Klasse der Pseudonitrole, wurde durch die Elementaranalyse bestätigt:

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	
C	60.44	60.18	—	—	pCt.
H	4.30	3.96	—	—	»
N	—	—	11.01	11.06	»

[1]) Ann. Chem. Pharm. 180, 147.

[2]) Diese Berichte XXII, 606.

	Berechnet für $C_6H_5C<^{NO_2}_{NO}C_6H_5 = C_{13}H_{10}N_2O_3$	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2O_4$
C	64.46	60.46 pCt.
H	4.13	3.87 »
N	11.57	10.85 »

Die Substanz ist vorsichtig und unter Zuhülfenahme einer sehr langen Kupferspirale zu verbrennen, da sonst braune Stickstoffoxyde in die Absorptionsgefässe übergehen.

Der Körper enthält also 1 Atom Sauerstoff mehr als das zu erwartende Pseudonitrol; der einfachsten Annahme nach ist derselbe nach Analogie mit den Dinitromethanhomologen der Fettreihe durch weitere Oxydation von primär gebildetem Benzhydrylpseudonitrol $C_6H_5C<^{NO_2}_{NO}C_6H_5$ entstanden und hätte demnach die Formel

$$C_6H_5C<^{NO_2}_{NO_2}C_6H_5.$$

Es musste aber auch die Möglichkeit des bei der Reaction erfolgten Eintrittes einer Nitrogruppe in einen Benzolkern in Betracht gezogen werden. Zur Entscheidung dieser Frage wurde der Körper der Reduction unterworfen. Die erstere Annahme als die richtige vorausgesetzt, hatte man ein im Methankohlenstoff substituirtes Diphenylmethan zu erwarten, im letzteren Falle musste man zu einem Abkömmling des Anilins gelangen. Der Versuch hat zu Gunsten des ersteren Falles entschieden.

Löst man die reine Substanz in ca. 30 Theilen Eisessig und setzt vorsichtig, so dass die Temperatur nicht über ca. 25° steigt, Zinkstaub hinzu, bis die Erwärmung nur noch träge erfolgt und sich Gasblasen zu entwickeln beginnen, so scheidet sich beim Eingiessen der Reductionsflüssigkeit, welche ausgeschiedenes Zinkacetat enthält, in viel kaltes Wasser ein weisser krystallinischer Körper aus. Derselbe wird auf dem Filter gesammelt, abgepresst, zur Trennung von beigemengtem Zinkstaub in Aether gelöst und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so Krystalle vom Schmelzpunkt des Benzophenonoxims 139–140°. Dass in der That dieser Körper vorlag, wurde ausser durch die Uebereinstimmung in den physikalischen Eigenschaften durch eine Stickstoffbestimmung erwiesen, welche ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5)_2C=NOH$
N	7.36	7.11 pCt.

Das Filtrat von dem Benzophenonoxim wird mit wenig Aether gewaschen, hierauf alkalisch gemacht und mit Aether ausgezogen. Beim Abdampfen des letzteren hinterbleibt ein nach Benzhydrylamin riechendes Oel, welches rasch Kohlensäure aus der Luft anzieht und

ein schwerlösliches salzsaures Salz liefert. Die ganze Oelmenge wird daher behufs Reinigung in das salzsaure Salz verwandelt, dieses durch Wasserzusatz in Lösung gebracht und zur Entfernung von Verunreinigungen mit Aether gewaschen. Das beim Alkalischmachen wieder ausfallende Oel wird in Aether aufgenommen, und aus der ätherischen Lösung nach dem Trocknen derselben durch Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas gefällt. Der so in feinen Nädelchen erhaltene über Schwefelsäure getrocknete Körper erwies sich als salzsaures **Benzhydrylamin** vom Schmelzpunkt 270°.

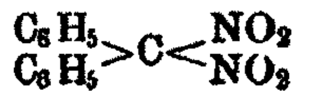
	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5)_2CHNH_2.HCl$
Cl	16.14	16.17 pCt.

Seine Identität wurde ferner nachgewiesen durch Ueberführung in das Platindoppelsalz, welches bei Zusatz von Platinchlorid zu seiner concentrirten heissen wässrigen Lösung sofort in gelben Krystallen ausfällt und, über Schwefelsäure getrocknet, die geforderte Zusammensetzung $[(C_6H_5)_2CH.NH_2).HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$ zeigt:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4.79	4.44 pCt.
		für wasserfreies Salz
Pt	25.10	25.07 pCt.

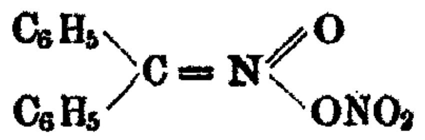
Da der fragliche Dinitrokörper bei der Reduction also Benzophenonoxim und Benzhydrylamin liefert, enthält er unzweifelhaft keine Nitrogruppe im Benzolkern, vielmehr den Complex N_2O_4 am Methankohlenstoff.

V. Meyer hat bekanntlich den von ihm erhaltenen sekundären Dinitrokörpern die Formel $\frac{C_nH_{2n+1}}{C_nH_{2n+1}}>C<\frac{NO_2}{NO_2}$ beigelegt, weil sich so ihre Bildung aus den Pseudonitrolen, welche nach seiner ursprünglichen Auffassung die Gruppe $>C<\frac{NO_2}{NO}$ enthalten, also wahre Nitronitrosokörper sind, am ungezwungensten erklärt[1]). Der Körper aus Benzophenonoxim hätte dann die Constitution



$$\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>C<\frac{NO_2}{NO_2}$$

und wäre als Diphenyldinitromethan zu bezeichnen. Eine solche Formel erklärt indessen seine Reduction zu Benzophenonoxim nicht gerade in einfachster Weise und es sei nur angedeutet, dass eine Formel wie



---

[1]) V. Meyer und Locher, Ann. Chem. Pharm. 180, 147.
V. Meyer, diese Berichte IX, 701.

nicht nur dieser Anforderung gerechter wird, sondern sich auch der Bildung des Körpers bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzophenonoxim besser anpasst.

Bekanntlich reagiren die sekundären Dinitrokörper der Fettreihe bei der Reduction analog dem Diphenyldinitromethan. Sie liefern zwar keine Oxime, aber die Componenten derselben, Ketone und Hydroxylamin. Auch für sie käme also die allgemeine Formel

$$\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix}\!\!>\!C = N\!<\!\begin{matrix} O \\ ONO_2 \end{matrix}$$

in Betracht.

V. Meyer hat in seiner Abhandlung »Ueber die negative Natur organischer Radikale und die Frage der Existenz wahrer Nitrosokörper«,[1]) gestützt unter anderem auch auf meine Darstellungsweise der Pseudonitrole, für diese die Möglichkeit einer esterartigen Konstitution $\begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix}\!\!>\!C = N - O - NO_2$ betont. Man sieht, dass obige Auffassung der secundären Dinitrokörper hiermit in bestem Einklange stünde.

Der Einwand, dass die primären Reductionsproducte der secundären Dinitrokörper nicht die Oxime, sondern die Ketone und Hydroxylamin seien, dass das bei der Reduction von Diphenyldinitromethan erhaltene Benzophenonoxim also aus vorgebildetem Benzophenon und essigsaurem Hydroxylamin entstanden sei, wurde durch das Experiment widerlegt. 1 Mol. in Eisessig gelösten Benzophenons wurde unter den bei der Reduction von Diphenyldinitromethan obwaltenden Bedingungen mit 2 Mol., also einem Ueberschusse, von nach Lossen bereitetem Hydroxylaminacetat zusammengebracht und die Lösung 20 Minuten bei einer Temperatur zwischen 25 und 30° gehalten. Beim Eingiessen derselben in kaltes Wasser schied sich ein rasch erstarrendes Oel aus, welches filtrirt und getrocknet den Schmelzpunkt des Benzophenons zeigte. Benzophenonoxim ist demnach ein directes Reductionsproduct des Diphenyldinitromethans.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass die Möglichkeit einer verschiedenen Constitution der Gruppe $>C = N_2O_4$ in dem Diphenyldinitromethan einerseits und den secundären Dinitrokörpern der Fettreihe andererseits nicht ganz ausgeschlossen scheint. Für diese Möglichkeit spricht der Umstand, dass die letzteren bei gegen 200° liegenden Temperaturen unzersetzt sieden, während das Diphenyldinitromethan sich bereits bei 98° zu zersetzen beginnt. Immerhin sei dieser letztere Körper und entsprechend alle ähnlich constituirten der Kürze und Einfachheit wegen als Diphenyldinitromethan bezeichnet.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1291 und Lehrbuch der organischen Chemie von V. Meyer und P. Jacobson, 1. Band, p. 258—259.

Methylphenyldinitromethan aus Acetophenonoxim.

Letzteres wird nach dem von Auwers[1]) angegebenen Verfahren mit gutem Erfolge dargestellt. Es konnte indess auch bei genauem Einhalten der für die Gewinnung des Diphenyldinitromethans am günstigsten gefundenen Bedingungen, d. i. bei Anwendung von 1 g Acetophenonoxim, 0.85 g Untersalpetersäure, 20 g Eiteläther nach einer Zeitdauer der Einwirkung von 10 Minuten durch Waschen der ätherischen Lösung mit Natronlauge und Abdunsten des mit Chlorcalcium getrockneten Aethers nur ein stark nach Acetophenon riechendes gelbes Oel erhalten werden, welches sich auf keine Weise reinigen liess. Immerhin deuten, abgesehen von den aus dem Verhalten des Benzophenonoxims sich ergebenden Analogieschlüssen, eine Stickstoffbestimmung, sowie die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Oeles darauf hin, dass es der Hauptmenge nach aus Methylphenyldinitromethan $C_6H_5 . C(N_2O_4)CH_3$ besteht. Die stickstoffhaltigen Körper, welche ausserdem in Betracht kommen, also Acetophenonoxim, Phenyläthylpseudonitrol und den Hollemann'schen Körper von der Formel:

$$C_6H_5CO . \dot{C} = NO$$ [2])

$$C_6H_5CO . \dot{C} = \dot{N}O$$

stelle ich hier nach ihren Gehalten an Stickstoff vergleichsweise zusammen:

Gefunden

N = 13.1 pCt.

Berechnet für

$C_6H_5.CO.\dot{C}:NO$ / $C_6H_5.CO.\dot{C}:\dot{N}O$	$(C_6H_5)_2C:NOH$	$(C_6H_5)_2C(N_2O_4)$	$(C_6H_5)_2C<^{NO_2}_{NO}$
N 9.5	10.3	14.2	15.5 pCt.

Der gefundene Stickstoffgehalt kommt also dem des Methylphenyldinitromethans am nächsten und wird durch beigemengtes Acetophenon herabgedrückt. Für diese Auffassung spricht hauptsächlich noch der Umstand, dass das Oel beim Erwärmen bei ca. 60° stark Dämpfe von braunen Stickstoffoxyden entwickelt. Bei weiterem Erhitzen geht es der Hauptmenge nach bei 184—185°, dem Siedepunkte des Acetophenonoxims über. Das Destillat riecht nach Benzaldehyd (Siedepunkt 180°).

Dem Körper kommt nach Analogie mit dem aus Benzophenonoxim erhaltenen Product eine der zwei folgenden Konstitutionsformeln zu:

$$(C_6H_5)_2C<^{NO_2}_{NO_2} \quad \text{oder} \quad (C_6H_5)_2C=N<^{O}_{ONO_2}$$

[1]) Diese Berichte XXII, 604.

[2]) Diese Berichte XXI, 2837.

Ein nach dem Eintropfen von Stickstofftetroxyd in die ätherische Acetophenonoximlösung nach einiger Zeit in geringen Mengen ausfallendes in Wasser leicht lösliches weisses Pulver wurde nicht weiter untersucht.

B. Umwandlung von Glyoximen in Derivate des Glyoximhyperoxydes.

Nachdem durch die vorbeschriebenen Versuche gezeigt worden ist, dass in dem Verhalten von Ketoximen der aliphatischen und der aromatischen Reihe gegen Stickstofftetroxyd kein grundsätzlicher, sondern lediglich ein gradueller Unterschied besteht, indem die ersteren in Pseudonitrole, letztere in die Oxydationsproducte der Pseudonitrole, in Dinitromethanderivate übergehen, lag es nahe, auch Aldoxime und Glyoxime in den Bereich der Untersuchung zu ziehen.

Ueber die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Aldoxime war zu der Zeit, als ich meine Versuche begann, Nichts bekannt. Ich stellte dieselben in der Erwartung an, die Untersalpetersäure werde nicht einfach oxydirend wirken, sondern in analoger Weise wie aus den Ketoximen Pseudonitrole, aus den Aldoximen die von V. Meyer aufgefundenen Nitrolsäuren erzeugen. In dieser Vermuthung wurde ich allerdings getäuscht.

Es hat sich nämlich gezeigt, dass Stickstofftetroxyd weder nitrirend, noch nitrosirend, sondern Wasserstoff entziehend, also einfach oxydirend wirkt. Benzaldoxim geht bei Einwirkung gelinder wirkender Oxydationsmittel, wie Ferricyankalium in alkalischer Lösung, über in Benzaldoximhyperoxyd, $\begin{matrix} C_6H_5 . CH : N . O \\ C_6H_5 . CH : N . \dot{O} \end{matrix}$, bei Einwirkung von Stickstoffmetroxyd in ätherischer Lösung in Diphenylglyoxithyperoxyd $\begin{matrix} C_6H_5 . C : N . O \\ C_6H_5 . \dot{C} : N . \dot{O} \end{matrix}$. Beide Reactionen, die letztere mit salpetriger Säure angestellt, sind bereits durch Beckmann in ausführlicher Bearbeitung veröffentlicht worden[1]). Beckmann nennt die beiden Körper Azobenzenylhyperoxyd und Azodibenzenylhyperoxyd. Ich möchte indess beide Namen lieber durch die deutlicheren, wenn auch nicht ganz korrekten Bezeichnungen Benzaldoximhyperoxyd und Diphenylglyoximhyperoxyd ersetzt wissen. Analoge Reactionen hat vor einiger Zeit Hollemann beschrieben, indem er z. B. Nitrosoacetophenon durch Oxydation mit concentrirter Salpetersäure in Diphenyldinitrosacyl[2])

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CO . CH : NOH \\ C_6H_5 . CO . CH : NOH \end{matrix} + 2\,O = 2\,H_2O + \begin{matrix} C_6H_5 . CO . C : N . O \\ | \\ C_6H_5 . CO . \dot{C} : N . \dot{O} \end{matrix}$$

nach meiner Bezeichnungsweise Dibenzoylglyoximhyperoxyd, überführte.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1588, siehe auch ebendaselbst S. 1593 Anmerkung.

[2]) Diese Berichte XXI, 2837.

Auch aliphatische Aldoxime wurden der Einwirkung von Stickstofftetroxyd unterworfen, die betreffenden Versuche aber wegen der Flüchtigkeit der entstehenden Producte vorläufig zurückgestellt.

Von den Glyoximen ist, wenigstens an einigen Vertretern in der Benzolreihe, bereits bekannt, dass sie durch Oxydationsmittel wie Ferricyankalium in superoxydähnliche Verbindungen übergeführt werden können. Den ersten derartigen Fall hat Koreff am β-Naphtochinondioxim festgestellt, indem er dasselbe in das sogen. Dinitrosonaphtalin von der Constitution $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N-O\\ |\\ N-O\end{matrix}\right.$ überführte[1]). Aus β-Diphenylglyoxim erhielt er bei der gleichen Reaction Diphenylglyoximhyperoxyd $\begin{matrix}C_6H_5 . C : N . O\\ C_6H_5 . C : N . O\end{matrix}$[2]), welches später von Auwers und V. Meyer auch aus α-Diphenylglyoxim[3]) dargestellt worden ist.

Obwohl mir ein mit α-Benzildioxim angestellter Versuch gezeigt hatte, dass Stickstofftetroxyd in ätherischer Lösung in dem nämlichen Sinne wie Ferricyankalium wirkt, dass sich also die Glyoxime bei dieser Reaction den Ketoximen nicht anreihen, d. i. keine Doppelpseudonitrole liefern, entschloss ich mich, obwohl in der Verallgemeinerung der Reaction an und für sich nichts principiell Neues zu erwarten gewesen wäre, dennoch die Oxydation der Glyoxime der Fettreihe zu untersuchen und zwar aus folgenden Gründen. Wie in der folgenden Abhandlung »Zur Constitution der Knallsäure« gezeigt werden soll, war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, die Knallsäure sei Glyoximhyperoxyd $\begin{matrix}HC : N . O\\ HC : N . O\end{matrix}$, eine Vermuthung, welche sich vielleicht durch das Verhalten der aliphatischen Glyoximhyperoxyde konnte stützen lassen. Die Richtung, in welcher experimentell vorzugehen war, lag auf der Hand.

Da die Darstellung eines Körpers von der Formel $\begin{matrix}HC : N . O\\ HC : N . O\end{matrix}$ besonders unter der Annahme, er könne mit der Knallsäure identisch sein, auf Schwierigkeiten stossen musste, waren zuerst seine Homologen, d. i. die Oxydationsproducte alkylirter Glyoxime der Fettreihe darzustellen und zu untersuchen.

Die Oxydation der Glyoximhomologen wurde nach einigen Vorversuchen zumeist mit Stickstofftetroxyd ausgeführt, einmal, weil hierbei die Ausbeute an Oxydationsproducten am günstigsten ist, sodann weil

[1]) Diese Berichte XIX, 183.
[2]) Diese Berichte XIX, 184.
[3]) Diese Berichte XXI, 804.

flüssiges Stickstofftetroxyd zu den bequemsten Oxydationsmitteln gerechnet werden kann. Es kann leicht aus Bleinitrat in beliebigen Mengen völlig rein erhalten und jahrelang in geeigneten Gefässen aufbewahrt werden. Die Oxydation nimmt man mit berechneten Mengen in ätherischer Lösung vor, was bei organischen Körpern grosse Vortheile bietet. Das Oxydationsmittel geht, von gasförmigen Stickstoffoxyden abgesehen, in salpetrige Säure und Salpetersäure über, welche dem Aether leicht entzogen werden können.

Oxydation von Methyläthylglyoxim zu Methyläthylglyoximhyperoxyd $\begin{matrix} CH_3 . C : N . O \\ C_2H_5 . C : N . O \end{matrix}$.

a) Durch Einwirkung von Ferricyankalium in alkalischer Lösung.

Dieselbe wird, da das entstehende Oxydationsproduct in Wasser ziemlich leicht löslich ist, aber durch Alkali daraus abgeschieden wird, in stark alkalischer Lösung ausgeführt. 11.2 g (1 Mol.) Methyläthylglyoxim werden mit 15 g Aetznatron in mässig concentrirte wässrige Lösung gebracht und mit einer concentrirten Lösung von 58 g (1 Mol. = 56.7 g) Ferricyankalium vermischt. Es entsteht sofort eine milchige Trübung durch ein ausgeschiedenes Oel, welches mit Aether (je $^1/_4$ Vol.) 3 mal ausgezogen wird. Die ätherische, mit Chlorcalcium getrocknete Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers ein gelblich gefärbtes, nicht unangenehm riechendes Oel, welches bei gewöhnlichem Drucke nicht ganz unzersetzt siedet; es hinterbleiben braune Massen und das übergegangene Destillat riecht stechend wie Isocyansäureäther. Es wird daher durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigt. Der grösste Theil desselben geht hierbei zwischen 115° und 116° (uncorr.) über, (Bar. 16.5 mm, Temp. des Bades 135—137°) unter Hinterlassung eines dicken, zähen, braunen Rückstandes.

Eine kleine Menge des Glyoxims war nicht oxydirt worden; aus der alkalischen Lösung wurden nach dem Ansäuern durch Ausschütteln mit Aether etwa 0.5 g desselben wiedergewonnen.

Die Flüssigkeit vom Siedepunkte 115—116° bei 16.5 mm hat die empirische Zusammensetzung $C_5H_8N_2O_2$.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_5H_8N_2O_2$
C	46.27	—	46.87 pCt.
H	6.23	—	6.24 »
N	—	22.08	21.88 »

entsteht offenbar analog dem Diphenylglyoximhyperoxyd aus Methyl-

äthylglyoxim durch Verlust zweier Wasserstoffatome im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH_3 . C : NOH \\ \quad\quad | \\ C_2H_5 . C : NOH \end{array} + O = H_2O + \begin{array}{l} CH_3 . C : N . O \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ C_2H_5 . C : N . O \end{array}$$

und ist also Methyläthylglyoximhyperoxyd. Dafür spricht auch der Umstand, dass es wie das Diphenylglyoximhyperoxyd beim Vergasen zum Theil in Isocyansäureäther übergeht.

Es bildet ein farbloses, leicht bewegliches, stark lichtbrechendes, angenehm und charakteristisch riechendes Oel. Dasselbe ist ziemlich, immerhin aber schwer löslich in Wasser, wird aus der concentrirten Lösung durch Alkalilauge wieder abgeschieden und ist in jedem Verhältnisse mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Seine wässrige Lösung reagirt neutral. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke bleibt auch die reine Substanz nicht ganz unzersetzt, sondern entwickelt den stechenden Isocyanatgeruch; mit Wasserdämpfen geht sie unverändert über. Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die eitelätherische Lösung fällt kein salzsaures Salz.

Wie oben bereits erwähnt, bildet sich das Methyläthylgloximhyperoxyd in besserer Ausbeute

b) durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Methyläthylglyoxim.

Zu einer Lösung von 5 g Methyläthylgloxim in 50 g Eitelätherbringt man 1.8 g (1 Mol. = 1.77 g) flüssiges Stickstofftetroxyd, lässt die Lösung 20 Minuten stehen und wäscht mit Natronlauge, aus welcher nach dem Ansäuern ca. 1 g unveränderten Methyläthylgloxims wiedergewonnen werden kann. Die ätherische mit Chlorcalcium getrocknete Lösung hinterlässt nach Abdampfen des Aethers 2.7 g, d. i. auf die 4 g in Reaction getretenes Ausgangsmaterial berechnet 69 pCt. der theoretischen Ausbeute an Methyläthylglyoximhyperoxyd.

Die Oxydation von Dimethylglyoxim zu Dimethylglyoximhyperoxyd, $\begin{array}{l} CH_3 . C : N . O \\ CH_3 . C : N . O \end{array}$,

verläuft in genau derselben Weise. 14.5 g reines Dimethylglyoxim, welches bei 232° unter Verkohlung schmilzt, werden in 200 g Eitelätherbrin suspendirt, da es in Aether nur schwierig löslich ist und 7 g Stickstofftetroxyd zugegeben, worauf die Lösung sehr rasch erfolgt. Die braune Flüssigkeit wird nach 12stündigem Stehen mit Natronlauge gewaschen. Die alkalische Waschflüssigkeit enthält wahrscheinlich unverändertes Dimethylglyoxim, welches beim Ansäuern ausfällt, aber nicht weiter untersucht wurde, während die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung nach dem Abdampfen des Aethers 10 g gelbes

Oel hinterlässt, welches wie das höhere Homologe durch Destillation im Vacuum gereinigt wird. Es geht zum grössten Theil (aus 10 g Rohöl 9 g reines Destillat) bei 106.5—107.5 (Quecksilberfaden ganz in Dampf, Barom. 14 mm) über; im Kölbchen bleibt ein brauner, kohliger Rückstand mit gelben Krystallen durchsetzt, welche nicht weiter untersucht werden.

Das Oel ist Dimethylglyoximhyperoxyd und hat die erwartete empirische Zusammensetzung $C_4H_6N_2O_2$.

	Gefunden		Ber. für $C_4H_6N_2O_2$
C	42.15	41.77	42.10 pCt.
H	5.25	5.22	5.27 »

Es spiegelt in seinen Eigenschaften die des höheren Homologen, ist also eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von demselben eigenthümlichen Geruche. In jedem Verhältnisse mischbar mit Alkohol und Aether, löst es sich in ca. 30 Theilen Wasser von 18°. Aus dieser Lösung wird es durch freies und kohlensaures Alkali wieder abgeschieden. Mit den Wasserdämpfen lässt es sich langsam unzersetzt übertreiben, bei gewöhnlichem Drucke (726 mm) siedet es fast völlig unzersetzt bei 222—223° (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Das Destillat riecht zwar nach Isocyansäureäther; behandelt man es aber mit concentrirtem Ammoniak und Aether, so hinterlässt die ammoniakalische Flüssigkeit beim Eindampfen keinen Rückstand, während sich in der ätherischen Lösung das reine Oxydationsproduct findet; also konnte Isocyansäureäther nur in Spuren vorhanden sein.

Mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade eingedampft, bleibt das Dimethylglyoximhyperoxyd unverändert zurück. Dagegen erhält man beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf höhere Temperatur schöne Krystalle, welche indess noch nicht untersucht worden sind.

Oxydation von Monomethylglyoxim.

Bei der Oxydation des Monomethylglyoxims war, wenn die Reaction wie bei den höheren Homologen verlief, ein Körper von der Formel $\begin{matrix} CH_3 . C:N . O \\ {}^*H . C:N . O \end{matrix}$ zu erwarten. Dieser liess vermuthlich das mit * bezeichnete Wasserstoffatom durch Metalle vertreten und beanspruchte ein grösseres Interesse, da er, vorausgesetzt, die Knallsäure entspreche dem Glyoximhyperoxyd, als das nächste Homologe derselben zu betrachten war.

Der Körper konnte indess nicht in reinem Zustande erhalten werden, da die Reaction beim Methylglyoxim nicht so glatt verläuft, wie bei den höheren Homologen, sondern ein Gemisch von Oelen liefert, welche auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirt werden

können. Immerhin deuten verschiedene Beobachtungen darauf hin, dass er in dem Reactionsproducte enthalten ist.

Die Oxydation des Methylglyoxims wurde mit einem Ueberschusse von Stickstofftetroxyd ausgeführt, damit dem Reactionsproducte nicht unverändertes Methylglyoxim beigemengt bleibe, welches, da auch das zu erwartende Oxydationsproduct in Natronlauge löslich sein musste, nicht wie bei den Dialkylderivaten hätte entfernt werden können. Zu seiner Oxydation wurden 15 g in 280 g Eiteläther gelöst und mit 12 g Stickstofftetroxyd versetzt, wobei, da die ätherische Lösung anfänglich heftig Gas entwickelte, gekühlt werden musste. Nach 12stündigem Stehen wurde, da das Oxydationsproduct in Wasser leicht, aber in Sodalösung kaum löslich ist, mit concentrirter Sodalösung gewaschen, bis sich dieselbe nicht mehr roth färbte[1]). Nach Abdunsten des mit Chlorcalcium getrockneten Aethers hinterbleibt ein bewegliches, in Wasser lösliches Oel (ca. 12 g). Es hat einen dem Methyläthyl- und Dimethylglyoximhyperoxyd ähnlichen, nebenbei aber stechenden Geruch und beginnt sich beim Stehen alsbald unter Blasenentwicklung und Auftreten von Blausäuregeruch langsam zu zersetzen. Auf dem Wasserbade entwickelt es stechend riechende Gasblasen und lässt sich auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliren.

Vorgenommene Elementaranalysen des nochmals mit Chlorcalcium getrockneten Oeles lieferten zwar unter sich übereinstimmende Daten, die sich indess zur Aufstellung einer Constitutionsformel nicht verwerthen liessen und darauf hindeuteten, dass das analysirte Oel kein einheitlicher Körper sei.

Verschiedene Versuche, dasselbe in besser charakterisirte Derivate überzuführen und durch diese einen Aufschluss über seine Zusammensetzung zu erhalten, ergaben vorläufig kein befriedigendes Resultat. Zwar entstand durch Natron ein gelbes, in Wasser schwer lösliches Natriumsalz; dasselbe verschmierte indess sehr rasch. Durch Natriumäthylat entstand in alkoholischer Lösung anscheinend dasselbe Salz als gelbes Pulver, welches beim Erhitzen heftig verzischte. Allein die Analyse des mit Alkohol und Aether gewaschenen trockenen Salzes gab keine brauchbaren Resultate; und schliesslich war auch die Menge desselben nur gering. Die Untersuchung dieses Oxydationsproductes ist daher vorläufig zurückgestellt worden und zunächst der oben (S. 82, Anmerkung) erwähnte feste krystallinische Körper, welcher ebenfalls aus Methylglyoxim und Stickstofftetroxyd entsteht, studirt worden. Derselbe wird dann gebildet, wenn man die

---

[1]) Dampft man die ätherische Lösung, ohne sie vorher mit Soda zu waschen, auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt ein stechend riechendes Oel, in dem sich nach 1—2 Tagen weisse Krystallnadeln ansetzen. Dieselben sind weiter unten näher beschrieben.

nach Zutropfen von Untersalpetersäure zu einer ätherischen Methylglyoximlösung erhaltene Flüssigkeit nach zwölfstündigem Stehen, ohne vorher mit Sodalösung zu waschen, auf dem Wasserbade eindampft, bis sich keine Blasen mehr entwickeln und das erhaltene Oel einige Tage stehen lässt; er entsteht aber nur in sehr geringer Menge und wird, wenn man gewisse Vorsichtsmassregeln ausser Acht lässt, mitunter gar nicht erhalten. Am sichersten verfährt man so, dass man das nach dem Abdampfen des Aethers hinterbleibende Oel auf dem Wasserbade vorsichtig weiter erhitzt, sobald aber die eintretende Entwicklung brauner stechender Dämpfe anfängt lebhafter zu werden, augenblicklich mit Eiswasser kühlt. Geschieht dies nicht, so erfolgt bisweilen plötzlich unter massenhafter Entwicklung brauner Dämpfe eine explosionsartige Zersetzung. Man fährt mit dem Erwärmen auf dem Wasserbade unter zeitweiser Kühlung fort, bis sich fast keine Blasen mehr entwickeln, löst das erhaltene Oel in Aether und wäscht mit Natronlauge, worin der krystallisirende Körper unlöslich ist. Beim Abdunsten des Aethers wird er in von Oel durchtränkten Nädelchen erhalten, die sich nach dem Abpressen auf Thon leicht durch Umkrystallisiren aus heissem verdünnten Alkohol reinigen lassen. Sie schmelzen unter Zersetzung und Entwicklung brauner Dämpfe bei 107—108° und sind unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und in Aether.

Die Verbrennung ist vorsichtig und unter Zuhülfenahme einer langen Kupferspirale auszuführen, da sonst braune Dämpfe von Stickstoffoxyden in die Absorptionsgefässe übergehen. Die erhaltenen Daten weisen dem Körper die Formel $C_3H_3N_3O_5$ zu.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_3H_3N_3O_5$
C	22.37	22.13	—	22.36 pCt.
H	2.57	2.38	—	1.86 »
N	—	—	25.70	20.08 »

Durch diese kann der Körper gedeutet werden als

Nitrat des Methyloxyglyoximhyperoxyds, $\begin{matrix} CH_3.C:N.O \\ NO_2.O.C:N.O \end{matrix}$,

was mit seiner Entstehung aus Methylglyoxim durch energische Einwirkung von Stickstofftetroxyd sowie mit seiner Unlöslichkeit in Natronlauge übereinstimmt.

Die besprochenen Reactionen des Methylglyoxims zeigen, was auch zu erwarten war, dass hier die Reaction keineswegs so glatt verläuft wie bei den höheren Homologen, indem schwer von einander zu trennende ölige Producte höchst zersetzlicher Natur erhalten werden. Es erschien deshalb zweckmässig, die Reaction zunächst am Monophenylglyoxim zu verfolgen, da die hier zu erhaltenden Körper wahrscheinlich fest und in Folge dessen leichter zu reinigen sein mussten.

Oxydation von Monophenylglyoxim zu Monophenylglyoximhyperoxyd, $\begin{matrix} C_6H_5.C:N.O \\ H.C:N.O \end{matrix}$

Das Monophenylglyoxim ist zuerst 1883 von Schramm aus Dibromacetophenon und Hydroxylamin erhalten worden [1]). Vor einem Jahre hat Strassmann gezeigt, dass die Einwirkung von Hydroxylamin auf Monobromacetophenon zu demselben Körper führt [2]). Seit indess Claisen und Manasse die elegante Umwandlung von Acetophenon in Isonitrosoacetophenon durch Amylnitrit und Natriumäthylat aufgefunden haben [3]), wird Phenylglyoxim am zweckmässigsten aus Isonitrosoacetophenon gewonnen und zwar so, dass man das bei der Claisen'schen Reaction direct erhaltene rohe Isonitrosoacetophenonnatrium, in Wasser gelöst, mit wenig mehr als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins versetzt und einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene rohe Phenylglyoxim wird durch Lösen in wenig Aether von Verunreinigungen getrennt und nach dem Absieden des letzteren von etwas beigemengtem Isonitrosoacetophenon durch zweimaliges Auskochen mit Chloroform, in welchem Phenylglyoxim auch in der Siedehitze sehr schwer löslich ist, geschieden. Behandelt man reines Isonitrosoacetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin, so erhält man, wie ich an anderer Stelle zeigen werde, neben Phenylglyoxim einen Körper von der Formel $C_{16}H_{13}N_3O_3$, den Müller und Pechmann vor einiger Zeit aus Phenylglyoxal und Hydroxylamin gewonnen haben [4]).

Nachdem Oxydationsversuche des Phenylglyoxims mit Ferricyankalium und Brom in alkalischer Lösung ein negatives Resultat geliefert hatten, weil, wie später gefunden wurde, Phenylglyoximhyperoxyd schon durch ganz verdünnte Alkalien, ja Alkalicarbonate zersetzt wird, gelang es leicht durch Stickstofftetroxyd in ätherischer Lösung zum Ziele zu gelangen. Man versetzt 5 g in 100 g gewöhnlichem Aether gelösten Phenylglyoxims mit 1.6 g, d. i. nahezu dem doppelten der berechneten Menge Stickstofftetroxyd und lässt die Lösung so lange (ca. 5—10 Minuten) stehen, bis eine Probe auf dem Uhrglase einen in Chloroform nahezu ganz löslichen Rückstand hinterlässt, also nur noch wenig unverändertes Phenylglyoxim enthält. Dieselbe wird hierauf, da selbst ganz verdünnte Sodalösung den zu gewinnenden Körper zersetzt, rasch dreimal mit Wasser gewaschen und der Aether nach Zusatz von 10 ccm Wasser rasch abgedunstet. Der feste

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2183.
[2]) Diese Berichte XXII, 419.
[3]) Diese Berichte XX, 2194.
[4]) Diese Berichte XXII, 2560.

Rückstand, durch Sammeln auf dem Filter und Abpressen vom Wasser befreit, wiegt gut 2 g und wird von wenig beigemengtem Glyoxim durch Lösen in Chloroform getrennt, welches nach dem Abdunsten länglich prismatische, farblose Kryställchen hinterlässt, die, von etwas anhaftendem Oele auf Thon befreit, durch Lösen in wenig Chloroform und Wiederausfällen mit Ligroïn leicht rein zu erhalten sind. Zweckmässiger, weil mit geringerem Verluste, wird er aus seiner Eisessiglösung durch Wasser gefällt. Die Verbrennung, welche vorsichtig zu leiten ist, da sich die geschmolzene Substanz leicht unter plötzlicher starker Gasentwicklung zersetzt:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_6N_2O_2$
C	58.95	59.26 pCt.
H	3.98	3,70 »

sowie Moleculargewichtsbestimmungen nach Raoult in Eisessig mit dem Beckmann'schen Apparate:

Eisessig g	Substanz g	Erniedrigung	Moleculargewicht	
			gefunden	ber. für $C_8H_6N_2O_2$
20.28	0.1629	0.180°	172	162
»	0.3051	0.355°	163	

lassen den Körper als Phenylglyoximhyperoxyd von der Formel $\begin{matrix} C_6H_5 . C:N.O \\ H . C:N.O \end{matrix}$ erscheinen. Das Phenylglyoximhyperoxyd schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 89° und 95° unter Zersetzung.

Es hat einen brennenden Geschmack, ist leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Beim Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol geht es zum Theil in Benzaldehyd über, mit Wasser gekocht wird es unter Auftreten von Benzaldehyd- und Phenylcarbylamingeruch zersetzt. Concentrirte Salzsäure spaltet im Rohr bei 100° Hydroxylamin ab, durch Reduction von Quecksilberoxyd und alkalischer Kupferlösung nachgewiesen. Verdünnte Alkalien und Alkalicarbonate bewirken Gelbfärbung unter gleichzeitigem Auftreten des Geruches nach Phenylcarbylamin.

Die Erwartung, das in der Formel $\begin{matrix} C_6H_5 . C:N.O \\ {}^{*}H . C:N.O \end{matrix}$ durch * bezeichnete Wasserstoffatom durch Metalle ersetzen zu können, wurde trotz verschiedenartig abgeänderter Versuche nicht erfüllt.

Das Phenylglyoximhyperoxyd scheint auch beim Versetzen einer wässrigen Phenylglyoximlösung mit Bromwasser zu entstehen, kann aber so dargestellt nicht leicht gereinigt werden.

Die besprochenen Versuche zeigen, dass die Ueberführung von Glyoximen in Glyoximhyperoxyde eine wohl zu verallgemeinernde Reaction ist, welche sich am leichtesten durchführen lässt bei solchen Derivaten, in welchen beide an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome des Glyoxims durch Kohlenwasserstoffradicale ersetzt sind, bedeutend schwieriger wegen der Zersetzlichkeit der zu erhaltenden Körper bei solchen, die nur ein derartiges Wasserstoffatom vertreten haben und dass die Oxydation des Glyoxims selbst wohl nur unter Anwendung äusserster Vorsicht durchzuführen sein wird. Ob und wie sich die erhaltenen Resultate zur Beurtheilung der Constitution der Knallsäure verwerthen lassen, soll in der folgenden Abhandlung ausgeführt werden.

Zürich. Chem. Labor. d. Polytechnikums (Prof. A. Hantzsch).

---

581. Roland Scholl: Zur Constitution der Knallsäure.

(Eingegangen am 22. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor 2 Jahren habe ich gelegentlich meiner Arbeit über die Umwandlung von Ketoximen in Pseudonitrole bemerkt [1]), dass ich zu dieser Reaction durch Versuche über die Constitution der Knallsäure geführt wurde. Die vorangehende Abhandlung über die aus Glyoximen erhaltenen hyperoxydartigen Verbindungen bildet eine Fortsetzung dieser Versuche und möge desshalb eine grössere Ausführlichkeit des folgenden theoretischen Theiles rechtfertigen. Im vergangenen Semester bin ich durch Reactionen mit dem Knallquecksilber selbst zu Resultaten gelangt, die sich für die Beurtheilung der Constitution der Knallsäure verwerthen lassen. Ich würde dieselben indessen, da sie noch nicht abgeschlossen sind und doch nur das Bruchstück einer grösser angelegten Arbeit darstellen, jetzt noch nicht veröffentlichen, wenn ich mich nicht durch eine im vorletzten Hefte dieser Berichte XXIII, 2998 befindliche Mittheilung von Hollemann »Beitrag zur Kenntniss der Verbindungen mit der Gruppe $C_2N_2O_2$« hierzu veranlasst sähe. Hollemann geht, soweit aus seinen Andeutungen ersichtlich, von denselben Anschauungen über die Constitution der Knallsäure aus, wie ich sie in meiner im März dieses Jahres erschienenen Dissertation »Ueber die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Oxime (als Beitrag zur Constitution der Knall-

[1]) Diese Berichte XXI, 507.

säure)« entwickelt habe und welche in der Annahme gipfelten, die Knallsäure sei Glyoximhyperoxyd. Er hat bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Knallquecksilber neben einer noch nicht untersuchten Substanz vom Schmelzpunkt 107° einen bei 197° schmelzenden Körper erhalten, welchen er als Dibenzoylharnstoff erkennt, ohne zunächst die Frage nach symmetrischer oder unsymmetrischer Constitution entscheiden zu können. Wie weiter unten gezeigt werden soll, ist dieser Dibenzoylharnstoff symmetrisch constituirt, aber kein primäres, sondern ein tertiäres Einwirkungsproduct des Benzoylchlorids auf Knallquecksilber.

Theoretisches.

Für die Knallsäure sind eine Reihe verschiedener Constitutionsformeln aufgestellt worden. Noch vor wenigen Jahren hatte sich diejenige von Kekulé[1]), welche das Knallquecksilber als Salz des Nitrocyanmethyls, $CN.CH_2NO_2$ darstellte, einer allgemeinen Anerkennung zu erfreuen, bis 1883 fast gleichzeitig durch Carstanjen und Ehrenberg[2]) und durch Steiner[3]) bekannt geworden ist, dass Knallquecksilber mit Salzsäure behandelt 2 Moleküle Hydroxylamin abspaltet. Wenn auch durch V. Meyer an den Nitrokörpern der Fettreihe nachgewiesen wurde, dass dieselben mit Mineralsäuren behandelt ihre Nitrogruppe in Form von Hydroxylamin abgeben[4]), so kann diese Beobachtung, auf das Molekül des Nitroacetonitrils angewandt, doch nur die Entstehung Eines Moleküles Hydroxylamins erklären.

Die Auffassung der Knallsäure nach Kekulé als Nitroacetonitril ist daher gegenwärtig zu verlassen. Vielmehr entspricht das Verhalten derselben, besonders ihr Zerfall in Ameisensäure und Hydroxylamin durch Salzsäure der Auffassung Steiner's im Sinne der Formel $\begin{matrix} C:NOH \\ \ddot{C}:NOH \end{matrix}$[5]). Jedoch auch bei dieser bleiben einige Schwierigkeiten bestehen. Vor allem begreift man nicht recht, wie sich aus Aethylalkohol durch Oxydation ein Körper mit Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen bildet. Den Vorzug verdiente wohl aus diesem Grunde die Annahme von Divers[6]), nach welcher die Knallsäure als Oxyglyoximanhydrid, $\begin{matrix} HO.C:N \\ H.C:N \end{matrix}>O$ zu betrachten ist. Beide

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 101, 106 u. 105, 281.
[2]) Journ. für prakt. Chemie N. F., Bd. 25, 232.
[3]) Diese Berichte XVI, 1484.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 180, 163.
[5]) Diese Berichte XVI, 1486.
[6]) Journ. of the Chem. Soc. 45, 15.

Formeln würden als Zwischenproduct wohl Glyoxim voraussetzen; allein gerade bei dieser Annahme würde durch weitere Oxydation des Glyoxims weder die Steiner'sche noch die Divers'sche, sondern eine andere Constitution für Knallsäure viel wahrscheinlicher werden.

Stellt man 1 Mol. Glyoxim, 2 Mol. Benzaldoxim und 1 Mol. Diphenylglyoxim vergleichsweise neben einander

$$\begin{array}{ll} H.\dot{C}:NOH & H.\dot{\overset{C_6H_5}{C}}:NOH \\ H.\dot{C}:NOH & H.\dot{\underset{C_6H_5}{C}}:NOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} \dot{\overset{C_6H_5}{C}}:NOH \\ \dot{\underset{C_6H_5}{C}}:NOH \end{array}$$

und bedenkt, dass

1. bei der Oxydation von 2 Mol. Benzaldoxim zuerst nicht die 2 an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome, sondern die an Sauerstoff gebundenen entfernt werden, so spricht dies gegen Steiner's Formel
2. bei der Oxydation von Diphenylglyoxim nicht Anhydridbildung eintritt, welche erst bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser oder Alkohol auf ca. 230° erfolgt [1]), sondern vielmehr Diphenylglyoximhyperoxyd entsteht, so spricht dies gegen Divers' Formel;

denn aus diesen beiden Gründen würde wohl durch Oxydation des Glyoxims schwerlich Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen, auch nicht Wasserentziehung unter Anhydridbildung eintreten, sondern vielmehr eine Hyperoxydbindung durch Verlust der Hydroxylwasserstoffatome der Oximgruppen. Die obigen 3 Körper sollten analoge (primäre) Oxydationsproducte liefern:

$$\begin{array}{ll} H.\dot{C}:N.\dot{O} & H.\dot{\overset{C_6H_5}{C}}:N.\dot{O} \\ H.\dot{C}:N.\dot{O} & H.\dot{\underset{C_6H_5}{C}}:N.\dot{O} \end{array} \qquad \begin{array}{l} \dot{\overset{C_6H_5}{C}}:N.\dot{O} \\ \dot{\underset{C_6H_5}{C}}:N.\dot{O} \end{array}$$

und das so entstandene Glyoximhyperoxyd, $\begin{array}{l} HC:N.O \\ HC:N.O \end{array}$, hätte vielleicht mit Knallsäure identisch sein können.

Und in der That scheint bei oberflächlicher Betrachtung nicht nur die Entstehung, sondern auch das Verhalten der Knallsäure dieser Auffassung zu entsprechen.

Die Bildung von Hydroxylamin durch Salzsäure ist zwar nicht gerade einfach zu formuliren, hat aber ihr Analogon in den Beobachtungen von Hollemann und mir, dass bei Behandlung von Di-

[1]) Auwers und V. Meyer, diese Berichte XXI, 810.

benzoylglyoximhyperoxyd [1]), $\begin{matrix} C_6H_5.CO.C:N.O \\ C_6H_5.CO.\dot{C}:N.\dot{O} \end{matrix}$, bezw. von Monophenylglyoximhyperoxyd [2]), $\begin{matrix} C_6H_5.C:N.O \\ H.\dot{C}:N.\dot{O} \end{matrix}$, mit concentrirter Salzsäure Hydroxylamin entsteht.

Auch wird ein Körper von der Formel $\begin{matrix} H.C:N.O \\ H.\dot{C}:N.\dot{O} \end{matrix}$ genau so, wie Diphenylglyoximhyperoxyd $\begin{matrix} C_6H_5.C:N.O \\ C_6H_5.\dot{C}:N.\dot{O} \end{matrix}$ beim Vergasen in Phenylisocyanat $CO.NC_6H_5$ übergeht, mit noch grösserer Leichtigkeit in 2 Mol. Isocyansäure, $CO.NH$, zerfallen und so natürlich auch leicht Harnstoff- und Guanidinderivate liefern können, wie letzteres von der Knallsäure bekannt ist.

Auf den ersten Blick scheint auch die Annahme gerechtfertigt, dass ein solcher Körper saure Eigenschaften besitzen und seine 2 Wasserstoffatome durch Metalle vertreten lassen werde, besonders wenn man sich erinnert, wie Schramm wahrscheinlich gemacht hat, dass in den Silbersalzen des Glyoxims und Methylglyoxims die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Silber vertreten werden [3]).

Aber die von mir aufgefundene Thatsache, dass das Phenylglyoximhyperoxyd keine Salze liefert [4]), macht diese Auffassung bereits bedenklich, und am entschiedensten wird wohl die Annahme, Knallsäure sei Glyoximhyperoxyd, dadurch abgewiesen, dass trotz der grossen Beständigkeit von Diphenyl-, Dimethyl- und Methyläthylglyoximhyperoxyd, welche danach die Aether der Knallsäure wären, die Darstellung von Knallsäureäthern aus Knallquecksilber bisher nicht gelungen ist. Ebensowenig konnte, wie die folgenden Versuche zeigen, ihre Umwandlung in Säurederivate des Glyoximhyperoxyds, deren ersten Vertreter Hollemann in dem Dibenzoylglyoximhyperoxyd beschrieben hat, bewirkt werden. Vielmehr entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber Acetylisocyansäure $CON.COCH_3$, eine Reaction, welche, soviel mir bekannt, keinen ihr an die Seite zu stellenden Vorgänger hat, und welche die Entstehung einer Anzahl längst bekannter Umwandlungsproducte des Knallquecksilbers in einfacher Weise erklärt.

Angesichts dieser Sachlage drängt sich, wenn man die übrigen charakteristischen Reactionen der Knallsäure mit in Betracht zieht,

---

[1]) Hollemann, diese Berichte XXI. 2836.
[2]) Vorhergehende Abhandlung S. 3504.
[3]) Diese Berichte XVI, 182.
[4]) Vorhergehende Abhandlung S. 3504.

die Frage auf, ob nicht die letztere dem einfachsten möglichen Oxim dem Oxim des Kohlenoxydes, Carbonyloxim C = NOH, bezw. einer daraus durch Polymerisation entstanden gedachten [1]), Diisocyansäure ähnlichen Verbindung entsprechen könnte.

Das Carbonyloxim muss die Eigenschaften der Oxime zeigen, es muss Metallsalze liefern, es muss mit Säuren behandelt Hydroxylamin abspalten, es wird unter Umständen die sogenannte Beckmann-sche Umlagerung zeigen, welche durch verschiedene Mittel [2]), wie Phosphorpentachlorid, concentrirte Schwefelsäure, die sogenannte Beckmann'sche Mischung, bestehend aus Eisessig, Essigsäureanhydrid und Chlorwasserstoff, welche aber auch gerade durch Acetylchlorid [3]) herbeigeführt wird. Wie also beispielsweise Benzophenonoxim $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>C=NOH$, durch letztere Substanz in Benzanilid $C_6H_5 . CO . NH . C_6H_5$ verwandelt wird [4]), so wird Carbonyloxim C : NOH durch Einwirkung von Acetylchlorid in Isocyansäure CO . NH bezw. deren Acetylderivat, in Acetylisocyansäure $CON . COCH_3$ übergeführt werden müssen, eine Schlussfolgerung, welche in vollster Uebereinstimmung zu der oben angeführten und im Folgenden näher beschriebenen Thatsache steht.

Experimentelles.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber.

Steiner hat in einer im Jahre 1883 veröffentlichten Notiz angegeben, dass sowohl Benzoylchlorid als auch Acetylchlorid und Knallquecksilber auf einander einwirken [5]). Im ersteren Falle hätte man, falls die Knallsäure mit dem Glyoximhyperoxyd identisch wäre, zu dem von Hollemann aus Isonitrosoacetophenon erhaltenen Dibenzoylglyoxim gelangen müssen. Es zeigte sich indessen bald, dass die Einwirkung des Benzoylchlorids viel träger verläuft, als die des Acetylchlorids und in Folge dessen einer zweckdienlichen Beeinflussung durch den Experimentirenden nicht so zugänglich ist wie im letzteren Falle.

Acetylchlorid wirkt mit äusserster Heftigkeit auf Knallquecksilber ein, durch Zusatz indifferenter Mittel lässt sich indessen die Reaction

---

[1]) Man sieht, wie man auf diese Weise vielleicht wieder auf die Steiner'sche Formel zurückgelangen könnte.

[2]) Diese Berichte XVI, 2420.

[3]) Beckmann, diese Berichte XX, 1507 und 2580.

[4]) V. Meyer und A. Warrington, diese Berichte XX, 500; Beckmann, diese Berichte XX, 2583.

[5]) Beckmann, diese Berichte XX, 2683.

[6]) Diese Berichte XVI, 2420.

so leiten, dass ihr Verlauf ein rascher und dennoch gefahrloser wird. Hierbei entsteht, soweit bis jetzt nachgewiesen werden konnte, ausser Quecksilberchlorid als Hauptproduct

Acetylisocyansäure, $CON.COCH_3$,

eine Flüssigkeit vom ungefähren Siedepunkte 80°, und zwar zu ziemlich genau 50 pCt. der theoretisch möglichen Menge, neben Isocyansäure, Blausäure, Monoacetyl- und Diacetylharnstoff.

Das Knallquecksilber wurde, von je 50 g Quecksilber ausgehend, nach dem von Beckmann angegebenen Verfahren [1]) bereitet, welches sich bei einiger Uebung auch beim Arbeiten mit gewöhnlicher concentrirter roher Salpetersäure und bei gewöhnlicher Temperatur vorzüglich bewährte. Das erhaltene, durch in feinster Zertheilung beigemengtes freies Quecksilber meist grau gefärbte Pulver wurde durch Lösen in concentrirter Cyankaliumlösung von letzterem befreit, durch verdünnte Schwefelsäure in schneeweissem Zustande wieder ausgefällt, mit Alkohol und Aether gewaschen und, da für die folgenden Versuche ein trockenes, völlig wasserfreies Präparat zur Anwendung gelangen sollte, im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknet. Wie folgende Quecksilberbestimmungen beweisen, ist so dargestelltes Knallquecksilber krystallwasserfrei.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $HgC_2N_2O_2$	Ber. für $HgC_2N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$
Hg	70.12	70.13	70.59	70.43	68.2 pCt.

Da das bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber resultirende Quecksilberchlorid die Eigenschaft hat, in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Ligroïns schon in der Kälte und zwar theilweise in recht beträchtlichen Mengen löslich zu sein, wurde als Verdünnungsmittel über Natrium getrocknetes Ligroïn angewandt, was sich im Verlaufe der Untersuchung auch in anderer Hinsicht als ausserordentlich praktisch erwiesen hat. Die Menge des Acetylchlorids wirkt, sobald nur wenigstens 25 pCt. mehr als die theoretisch berechnete Menge zur Anwendung gelangen, nur auf die Geschwindigkeit der Reaction, nicht aber auf Quantität des zu erhaltenden Hauptproductes. Die letztere wird auch bei Anwendung der theoretischen Menge nur wenig beschränkt. Dasselbe gilt für die während des Reactionsverlaufes zu beobachtende Temperatur, so lange sich dieselbe innerhalb der Grenzen von 0 bis 60° bewegt. Man verfährt also beispielsweise so, dass 22.5 g trockenes krystallwasserfreies Knallquecksilber unter wenig trockenem Ligroïn fein zerrieben, im am Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr stehenden „Erlenmeyer" mit der 5 fachen Menge, also etwa

[1]) Diese Berichte XIX, 993.

115 g Ligroïn überschichtet und sodann mit 15.5 g Acetylchlorid versetzt werden. Nach wenigen Sekunden geräth die Flüssigkeit ins Sieden, und erhält sich in diesem Zustande freiwillig 10—15 Minuten, kann auch, wenn die Dampfentwicklung zu heftig werden sollte, durch kurzes Unterstellen von kaltem Wasser etwas gekühlt werden. Zur Beendigung der Reaction lässt man entweder über Nacht stehen, oder erhitzt noch ½ Stunde auf dem Wasserbade. Auf diese und ähnliche Weise habe ich über 400 g Knallquecksilber verarbeitet, ohne eine unangenehme Erfahrung gemacht zu haben.

Während der Einwirkung des Acetylchlorids entweichen Blausäure, am Geruche wahrnehmbar und wenig Isocyansäure; letztere wurde durch Einleiten in ein an das obere Kühlerende angesetztes Kölbchen mit absolutem Alkohol, dem zur Bindung eventl. auftretender Salzsäure etwas geglühte Potasche zugesetzt war, als Urethan vom Schmelzpunkt 45° nachgewiesen. Bei einem Versuche mit 12.3 g Knallquecksilber wurden so 0.3 g Urethan erhalten. Diese Isocyansäure entsteht wohl durch Einwirkung von in dem angewandten Acetylchlorid gelöstem Chlorwasserstoff auf die bei der Reaction als Hauptproduct erhaltene Acetylisocyansäure.

Der feste nach der Reaction hinterbleibende in Ligroïn unlösliche weisse bis gelbbraune knallquecksilberfreie Rückstand besteht zum grössten Theile aus Quecksilberchlorid, enthält aber daneben wie weiter unten gezeigt werden soll, Monoacetyl- und Diacetylharnstoff.

Das Hauptproduct der Reaction ist in der Ligroïnlösung enthalten, welche einen äusserst stechenden, die Augen heftig zu Thränen reizenden, zugleich an Isocyansäureäther und Acetylchlorid erinnernden Geruch hat. Auffallend ist die Thatsache, dass sich beim Uebergiessen in ein trockenes Gefäss oder Abfiltriren von dem ungelösten Rückstande die vorher klare Ligroïnlösung trübt, eine Erscheinung, welche, im letzteren Falle deutlicher auftretend, auf der Einwirkung der in der Luft und dem Filter befindlichen Feuchtigkeit beruht und gleichzeitig von einer geringen, von den Filterwandungen ausgehenden Gasentwickelung begleitet wird. Diese Trübung, welche sich bei jedesmaligem Filtriren oder Umgiessen der klaren Ligroïnlösung von Neuem einstellt, verschwindet nach etwa ½ stündigem Stehen unter Bildung von geringen Mengen haarfeiner weisser Kryställchen, die, wie später gezeigt werden soll, symmetrischen Diacetylharnstoff darstellen.

Die klare Ligroïnlösung enthält nun in recht beträchtlichen Mengen einen Körper, welcher durch ganz charakteristische Reactionen als Acetylisocyansäure erkannt wurde, dessen Isolirung indess, mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, erst später versucht worden ist. Diese Reactionen sind folgende:

1. Bildung von Acetylurethan durch Anlagerung von Alkohol.
2. Bildung von Monoacetylharnstoff durch Anlagerung von Ammoniak.
3. Bildung von Diacetylharnstoff durch Anlagerung von Acetamid.
4. Spaltung in Acetamid und Kohlensäure durch Wasser.

Die Bildung von Acetylurethan, $CO<^{NH.COCH_3}_{OC_2H_5}$ gab den ersten Fingerzeig zur Beurtheilung der Constitution des primären Einwirkungsproductes von Acetylchlorid auf Knallquecksilber und zeigte zu gleicher Zeit, wie praktisch gerade die Anwendung des Verdünnungsmittels Ligroïn gewesen war. Acetylurethan ist nämlich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Ligroïn hingegen sehr schwer löslich und wurde auch in Folge dieser Eigenschaft durch Zusatz von Alkohol zu der die Acetylisocyansäure enthaltenden Ligroïnlösung, wobei es sofort ausfällt, aufgefunden. Wird zu der bei Anwendung von 22.5 g Knallquecksilber erhaltenen klaren Ligroïnlösung tropfenweise absoluter Alkohol gesetzt, so bemerkt man nach Zusatz von etwa 40 Tropfen eine Krystallausscheidung, welche sich bei weiterem Alkoholzusatze unter Wärmeentwickelung stark vermehrt, und prüft, da bei Alkoholüberschuss die Krystalle wieder in Lösung gehen, nach je 10 Tropfen etwas klare Lösung im Reagensrohre, ob durch weiteren Zusatz von Alkohol noch Krystallabscheidung erfolgt. Ist dies nicht mehr oder nur noch in geringem Maasse der Fall, so wird filtrirt und das Filtrat eventl. nochmals auf gleiche Weise behandelt. Der in einer Ausbeute von 9.5 g erhaltene krystallinische Körper bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn ein verfilztes Haufwerk seidenglänzender Krystallhärchen, schmilzt zwischen 76—78° und ist durch seine physikalischen Eigenschaften, seine Zusammensetzung

	Gefunden	Ber. für $C_5H_9NO_3$
C	45.47	45.80 pCt.
H	7.15	6 87 »

und seine Spaltungsproducte als das von Salomon und Kretschmar durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Urethan erhaltene[1]) Acetylurethan erkannt worden.

Wird nämlich 1 g desselben mit der Lösung von 0.17 g Natrium in 30 g Alkohol auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne eingedampft, dann in Wasser aufgenommen und die wässrige Lösung mit Aether mehrmals ausgezogen, so hinterbleibt nach Abdestilliren des letzteren ein zu grossen Krystallen vom Schmelzpunkte 46—49° er-

[1]) Journ. für prakt. Chem. (2) 9, 299.

starrender Körper, der sich durch seine Flüchtigkeit und grosse Krystallisationsfähigkeit als Urethan erweist. Die oben genannte ausgeätherte wässerige Lösung enthält, wie durch Eindampfen und Versetzen mit concentrirter Schwefelsäure nachgewiesen wurde, Natriumacetat. Diese Spaltungsproducte, Urethan und Essigsäure, lassen den Körper mit Sicherheit als Acetylurethan erkennen.

Eine Substanz, welche in so glatter Weise, wie oben beschrieben, unter Anlagerung von Alkohol in Acetylurethan übergeht, kann wohl nichts anderes sein als Acetylisocyansäure, eine Auffassung, die durch folgende Gleichung verdeutlicht,

$$C{<}^{N.COCH_3}_{O} + {}^{H}_{|}{}_{OC_2H_5} = C{<}^{NH.COCH_3}_{O}{}_{OC_2H_5}$$

durch das ganze analoge Verhalten der Isocyansäureäther aufgedrängt wird, die aber andererseits auch den weitesten, aus dieser Analogie sich ergebenden Anforderungen Stand halten muss. Wie die Isocyansäureäther sich mit Ammoniak, primären und secundären Basen zu substituirten Harnstoffen verbinden, so müssen sich aus Acetylisocyansäure Acetylharnstoff bezw. dessen Derivate erhalten lassen; wie Isocyansäureäther mit Wasser in Kohlensäure und Alkoholbasen, bezw. disubstituirte Harnstoffe zerfallen, so muss Acetylisocyansäure mit Wasser Kohlensäure und Acetamid, bezw. symmetrischen Diacetylharnstoff liefern.

Diese Erwartungen haben sich erfüllt. Zur

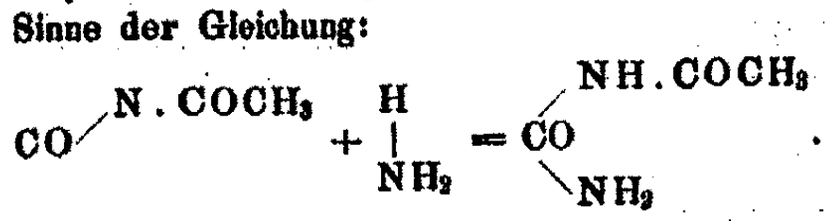
Bildung von Monoacetylharnstoff

leitet man in die nach Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber erhaltene klare Ligroïnlösung, nachdem dieselbe zur Vermeidung von Verstopfung des Einleitungsrohres mit der nämlichen Menge Ligroïn verdünnt worden, trockenes Ammoniakgas und krystallisirt den sofort gefällten festen Körper, welchem in Folge des überschüssigen Acetylchlorids etwas Salmiak und Acetamid beigemengt sind, aus heissem Wasser um. Beim Erkalten setzen sich in Drusengebilden kleine Krystalle ab, welche den Schmelzpunkt 211—212° zeigen und bei der Verbrennung liefern:

	Gefunden	Ber. für $C_3H_6N_2O_2$
C	35.37	35.29 pCt.
H	6.20	5.88 »

Erhitzt man den Körper mit concentrirter Kalilauge, so entweicht Ammoniak, säuert man nun mit Schwefelsäure an, so entwickelt sich Kohlensäure und beim Erhitzen stellt sich deutlicher Geruch nach

Essigsäure ein. Durch diese Reactionen im Verein mit obigen Daten wird der Körper mit Monoacetylharnstoff identificirt. Seine Bildung erfolgt im Sinne der Gleichung:



Monoacetylharnstoff bildet sich auch direct bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber. Bei einem Versuche, zu dem an Stelle von Ligroïn Cumol angewandt worden war, schieden sich nach der Reaction über dem Quecksilberchlorid Kryställchen ab, die sich durch den Schmelzpunkt 212° und das ganz charakteristische Verhalten beim Erhitzen auf dem Platinspatel (Schmelzen und sofortiges Ansetzen eines Sublimates) als Monoacetylharnstoff erwiesen. In ebenso einfacher Weise wie die Anlagerung von Ammoniak an die Acetylisocyansäure verläuft ihre

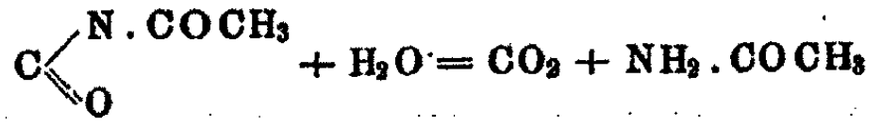
Spaltung in Acetamid und Kohlensäure durch Wasser.

Versetzt man die bekannte klare Ligroïnlösung langsam mit durch Wasser gesättigtem Aether, so scheiden sich alsbald unter beständiger Kohlensäureentwicklung beträchtliche Mengen weisser Krystalle ab. Sobald in einer Probe im Reagensrohre weiterer Zusatz feuchten Aethers beim Schütteln keine Fällung mehr bewirkt, werden die Krystalle auf dem Filter gesammelt und zeigen, aus heissem Benzol umkrystallisirt, die Zusammensetzung C_2H_5NO:

	Gefunden	Ber. für C_2H_5NO
C	40.51	40.67 pCt.
H	8.73	8.47 »

über concentrirter Schwefelsäure getrocknet den Schmelzpunkt 79—80.5°, und den Siedepunkt 214° bei 720 mm (corr. 221.8°), ziehen an der Luft Feuchtigkeit an, sind leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether und Ligroïn. Erwärmen mit Natronlauge bewirkt Ammoniakabspaltung, Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure nach erfolgtem Wasserzusatze Essigsäuregeruch. Die wässerige Lösung löst frisch gefälltes Quecksilberoxyd. Diese Reactionen charakterisiren den Körper hinlänglich als Acetamid. Reines Acetamid schmilzt nach Hoffmann bei 82—83°, gewöhnlich findet man indessen in Folge seiner Hygroscopicität den Schmelzpunkt zu 78—79° angegeben.

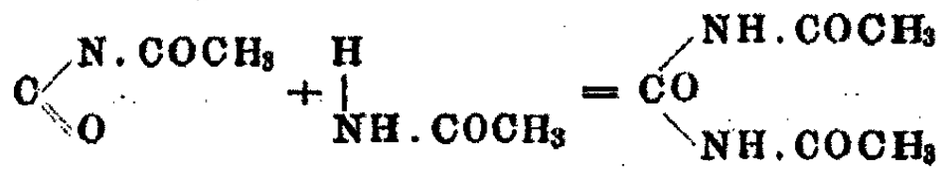
Die Spaltung der Acetylisocyansäure durch Wasser erfolgt also im Sinne der Gleichung:



und lässt erkennen, wie nunmehr durch Einwirkung des so gebildeten Acetamids auf noch unveränderte Acetylisocyansäure auch die

Bildung von symmetrischem Diacetylharnstoff

nach der Gleichung:



ihre einfache Erklärung findet [1]). Wie oben erwähnt, wurde nach der Einwirkung des Acetylchlorids auf Knallquecksilber durch Abfiltriren oder Abgiessen vom Quecksilberchlorid eine trübe Ligroïnlösung erhalten, welche nach etwa halbstündigem Stehen geringe Mengen feiner haarförmiger Krystalle absetzte. Diese zeigen, aus heissem Cumol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 152—153° und haben die Zusammensetzung $C_5H_8N_2O_3$.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_8N_2O_3$
C	41.42	41.66 pCt.
H	5.77	5.55 »

Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimiren sie unzersetzt [2]), beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge entweicht Ammoniak, bei nunmehrigem Ansäuern mit Schwefelsäure entwickelt sich Kohlensäure, und darauffolgendes Kochen bewirkt Auftreten von Essigsäuregeruch. Um den Körper sicher mit symmetrischem Diacetylharnstoff [2]) zu identificiren, wurde eine durch Anwendung von 16.6 g Knallquecksilber, 83 g Ligroïn, dessen Siedepunkt über 85°, also über dem Schmelzpunkte des Acetamids lag, und 9.0 g Acetylchlorid erhaltene Lösung von Acetylisocyansäure direct mit 2.75 g trockenen Acetamids auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Das Acetamid schmilzt in dem siedenden Ligroïn zusammen, bald erfolgt indess wieder Krystallausscheidung und nach ½ stündigem Erhitzen ist das gesammte Acetamid in einen festen Körper verwandelt, welcher, zur Entfernung etwa noch beigemengten Acetamids mit wenig Alkohol verrieben, filtrirt und aus siedendem Cumol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 152—153° zeigt. Derselbe kann nach seiner Bildungsweise nichts Anderes sein als symmetrischer Diacetylharnstoff.

Dieser symmetrische Diacetylharnstoff ist übrigens auch in dem nach der Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber erhaltenen

---

[1]) Hierdurch wird auch bewiesen, dass der von Hollemann aus Knallquecksilber und Benzoylchlorid erhaltene Dibenzoylharnstoff die symmetrische Constitution besitzt.

[2]) Symmetrischer Diacetylharnstoff ist bereits von Schmidt (Journ. für prakt. Chem. [2] 5, 63) aus Phosgen und Acetamid erhalten und als sublimirbare Substanz, aber ohne Schmelzpunktangabe beschrieben worden.

Ligroïn unlöslichen Rückstande, der zum grössten Theile aus Quecksilberchlorid besteht, enthalten. Seine Bildung ist auch hier auf vorhanden gewesene Feuchtigkeit zurückzuführen.

Versuche zur Darstellung reiner Acetylisocyansäure.

Das in der Ligroïnlösung enthaltene primäre Einwirkungsproduct von Acetylchlorid auf Knallquecksilber ist durch die beschriebenen Reactionen, die Ueberführung in Acetylurethan durch Anlagerung von Alkohol, in Monoacetyl- und symmetrischen Diacetylharnstoff durch Anlagerung von Ammoniak bezw. Acetamid, die Spaltung in Acetamid und Kohlensäure durch Einwirkung von Wasser mit hinreichender Sicherheit als Acetylisocyansäure nachgewiesen und es mangelte nur noch die Reindarstellung der Acetylisocyansäure selbst, welche indess mit nicht unbeträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Schützenberger hat durch Destillation des bei Einwirkung von Acetylchlorid auf isocyansaures Silber [1]) erhaltenen festen Reactionsproductes neben Kohlensäure ein zwischen 80 und 85° siedendes Gemenge von flüssiger Acetylisocyansäure (er nennt sie Cyansäure-Essigsäureanhydrid oder essigsaures Cyan) und Acetonitril erhalten, welches durch weitere Fractionirung nicht getrennt werden konnte. Die Anwesenheit des Acetonitrils führt er zurück auf den bei höherer Temperatur erfolgenden Zerfall der Acetylisocyansäure in Kohlensäure und Acetonitril. Ihre Reindarstellung aus Knallquecksilber schien mir am ehesten unter Ersatz des Ligroïns durch ein hochsiedendes indifferentes Verdünnungsmittel und fractionirte Destillation gelingen zu müssen.

Bei dem ersten derartigen unter Anwendung von rohem zwischen 155 und 170° siedendem Cumol angestellten Versuche war eine Trennung selbst durch wiederholte Fractionirung nicht zu erreichen. Es wurde nunmehr reines Nitrobenzol in Anwendung gebracht und nach einem kleinen Vorversuche folgendes Verfahren eingehalten: 185.8 g reines über concentrirter Schwefelsäure getrocknetes Knallquecksilber wurden in Portionen von 40—50 g unter wenig Nitrobenzol fein zerrieben, im »Erlenmeyer« am Rückflusskühler und aufgesetztem Chlorcalciumrohr mit je der 6 fachen Menge trockenen Nitrobenzols überschichtet und tropfenweise mit etwas weniger als der berechneten Menge Acetylchlorids versetzt. Das Reactionsgefäss musste dreiviertel Stunden lang beständig in Eiswasser geschüttelt werden, da sich bei dem Vorversuche ergeben hatte, dass die Temperaturerhöhung sonst plötzlich erfolgt und nicht, wie dies bei der Anwendung von Ligroïn der Fall gewesen, durch einen niederen Siedepunkt des Verdünnungsmittels aufgehalten werden kann. Bei guter Kühlung ist indessen schon in Folge des theilweisen Erstarrens des Nitrobenzols ein plötz-

[1]) Compt. rend. 54, 154; Ann. Chem. Pharm. 123, 271.

licher Reactionsverlauf ausgeschlossen. Nachdem die Reactionsmasse über Nacht gestanden, wird an der Saugpumpe rasch filtrirt und mit Nitrobenzol nachgewaschen. Es wurde nun ein Theil der erhaltenen ca. 1200 g Nitrobenzollösung der Destillation bei gewöhnlichem Drucke unterworfen.

Hierbei erhielt man allerdings aus circa 300 g Nitrobenzollösung circa 5 g eines klaren Destillates, welches seinen Eigenschaften nach zu schliessen zum grössten Theile aus Acetylisocyansäure bestand, in der Nitrobenzollösung aber trat unter Ausscheidung eines braunen Pulvers und kohliger Substanzen eine bedeutende Zersetzung ein, welche es zweckmässig erscheinen liess, die übrigen $^3/_4$ der Lösung portionsweise der Destillation im Vacuum mit vorgelegter Kältemischung zu unterwerfen, wobei ein in Folge des niederen Siedepunktes eintretender Verlust nicht zu vermeiden ist. Die sämmtlichen vereinigten Destillate wiegen 20 g, werden zur Entfernung etwa beigemengten Acetylchlorids mit etwas Knallquecksilber versetzt und gehen bei erneuter Destillation unter gewöhnlichem Drucke zum grössten Theile zwischen 78 und 82°, ein geringer Theil zwischen 82 und 84° über unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes von Nitrobenzol.

Bei weiterem Fractioniren erhält man eine Hauptfraction zwischen 78 und 80° bei 720 mm Druck, welche nicht weiter zerlegt werden kann. Diese Flüssigkeit zeigt die früher in der Ligroïnlösung beobachteten Erscheinungen in sehr verstärktem Maasse, sie reagirt mit äusserster Heftigkeit und starker Temperaturerhöhung mit Alkohol und Wasser, im letzteren Falle unter Kohlensäureentwickelung, erstarrt beim Ueberleiten von Chlorwasserstoff krystallinisch, wahrscheinlich unter Bildung des Körpers, $C{=}O{<}^{NH.COCH_3}_{Cl}$, ist indessen, wie die Analysen zeigen, keine reine Acetylisocyansäure:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $CON.COCH_3 = C_3H_3NO_2$
C	44.49	44.37	42.35 pCt.
H	4.14	4.35	3.53 »

sondern, nach Schützenberger's Angaben zu schliessen, ebenfalls ein Gemisch derselben mit allerdings wenig Acetonitril, welches bei 720 mm Druck den Siedepunkt circa 80° hat und welches verlangt:

C	58.5 pCt.
H	7.32 »

Der sichere Nachweis dieses Acetonitrils durch Isolirung aus dem constant siedenden Gemenge ist in Folge der geringen zur Verfügung stehenden Quantität nicht geglückt, indess weist eine deutliche, wenn auch geringe purpurrothe Färbung der Flamme auf seine Anwesenheit hin.

Zur Ermittelung des Gehaltes an Acetylisocyansäure wird ein quantitativer Versuch so angestellt, dass eine im Capillarkügelchen abgewogene Substanzmenge unter absolutem Aether, der die nöthige Menge absoluten Alkohols enthält, geöffnet und so in Acetylurethan übergeführt wird, welches man durch Abdunsten im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure erhält. 0.408 g Gemisch liefern 0.543 g Acetylurethan, was einem Gehalte an 0.352 g Acetylisocyansäure entspricht. Darnach besteht das Gemenge zu 86.27 pCt. aus Acetylisocyansäure und zu 13.73 pCt. aus Acetonitril.

Aus dieser Zusammensetzung berechnen sich

C	44.56 pCt.
H	4.04 »

Werthe, die in auffallend guter Uebereinstimmung stehen zu den bei der Verbrennung gefundenen Daten.

Nach Alledem kann man die Bildung von Acetylisocyansäure durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber für erwiesen erachten. Es drängt sich nunmehr die Frage auf, ein wie grosser Theil des Knallsäuremoleküles an dieser Bildung Antheil nehme. Sechs zu diesem Zwecke unter Veränderung der Mengenverhältnisse, der Temperaturen und der Zeitdauer der Einwirkung angestellte Versuche, von denen 5 die Acetylisocyansäure als Acetylurethan, einer als Urethan bestimmen liessen, lieferten, die Ausbeuten auf die aus dem ganzen Knallsäuremolekül theoretisch erhältlichen Mengen berechnet, in Procenten

Acetylurethan					Urethan
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
50.0	53.8	52.7	42.6	40.7	50.0 pCt.

Von diesen Versuchen sind die zuverlässigsten II. und III., da hier mit der doppelten von der Theorie verlangten Menge Acetylchlorids, unter Anwendung tiefsiedenden Ligroïns als Verdünnungsmittel, bei 0° gearbeitet und das Acetylurethan durch Eintropfen der nach 12stündigem Stehen erhaltenen Ligroïnlösung in absoluten Alkohol, Waschen mit Sodalösung zur Entfernung von Acetylchlorid, Chlorwasserstoff und Essigsäure, häufiges Ausäthern und Abdunsten des Lösungsmittels nahezu rein erhalten wurde.

Aus diesen 50 pCt. übersteigenden Ausbeuten lässt sich wohl auf eine einfache bezw. symmetrische Constitution des Knallsäuremoleküles schliessen. Die Frage nach dem Schicksal der übrigen nahezu 50 pCt. habe ich, da die Menge der bei der Reaction entweichenden Blausäure nicht gemessen und der in Ligroin unlösliche sublimathaltige Rückstand noch nicht quantitativ untersucht worden ist, bisher nicht endgültig beantwortet.

Wie die Bildung eines Isocyansäurederivates für die Frage nach der Constitution der Knallsäure verwerthet werden kann, ist in dem

theoretischen Theile angedeutet worden. Hier sei nur noch erwähnt, dass durch diese Reaction die sämmtlichen bisher bekannt gewordenen Umwandlungen der Knallsäure, bei denen sich Harnstoff- oder Guanidinderivate bilden, ihre einfachste Erklärung finden.

Die Entstehung von Säurederivaten der Isocyansäure durch Einwirkung von Säurechlorid auf knallsaures Salz muntert von neuem auf zum Studium der Wechselwirkung zwischen letzterem und Halogenalkylen, da auf diese Weise eventuell zu Alkylderivaten der Isocyansäure, zu Isocyansäureäthern gelangt werden könnte. Gegenwärtig bin ich mit Versuchen über das sogenannte Brom- und Jodnitroacetonitril beschäftigt.

Zürich. Chem. Laborat. d. Polytechnikums (Prof. A. Hantzsch).

---

582. J. Traube: Ueber die Dissociationshypothese von Arrhenius.

(Eingegangen am 27. November.)

Seit langer Zeit hat auf dem Gebiete der theoretischen Chemie keine Theorie so sehr das allgemeine Interesse beansprucht, als die neue Theorie der Lösungen von van't Hoff und Planck.

Der Kampf der Meinungen bewegt sich hier vornehmlich um die besonders von Arrhenius ausgebildete Dissociationshypothese, welche zur Stütze der Theorie nothwendig erschien, aber sehr viele unserer bisherigen fundamentalen Anschauungen — um einen Ausdruck Ostwald's zu gebrauchen — »geradezu auf den Kopf stellte.«

Ich will versuchen, gegen diese Hypothese einige Einwände geltend zu machen.

1. Die Hypothese widerspricht unseren Affinitätsbegriffen.

Es ist bis jetzt keine genügende Erklärung abgegeben worden, weshalb und durch welche Kräfte gerade die Moleküle der Stoffe, bei welchen die stärksten Affinitäten angenommen wurden, in ihren Lösungen in Atome und Atomgruppen zerlegt werden[1]).

---

[1]) Einen gelegentlichen Versuch Ostwald's (Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 270, 1888) kann ich kaum als genügend ansehen. Wenn Ostwald meint: »Je energischer ein Stoff zu reagiren im Stande ist, um so leichter spaltet

2. Vorgänge, für welche wir bisher sehr einfache Erklärungen hatten, wie die Status-nascendi-Erscheinungen in Lösungen, sind im Lichte der neuen Hypothese kaum verständlich.

3. Die Erscheinungen der Verdampfung, der Diffusion, der Endosmose führen zu einer neuen Hülfshypothese, welche das wieder aufhebt was die Arrhenius'sche Dissociationshypothese behauptet.

Um zu verstehen, warum in sehr verdünnten Lösungen von K, Cl oder H, H, H, PO_4 die Chlor- bezw. Wasserstoffatome nicht in gasförmigem Zustande entweichen, warum bei der freien Diffusion[1]), oder bei der Diffusion durch eine Membran[2]), nicht die schnell wandernden Atome auf weitere Strecken diffundiren, als diejenigen mit geringerer Geschwindigkeit, nimmt Arrhenius[3]) an, dass die verschiedenen Ionen in Folge ihrer elektropositiven und elektronegativen Ladungen derart von einander abhängig sind, dass dieselben »nicht ohne sehr grossen Aufwand von Energie in merkbarem Grade von einander getrennt werden können«.

Dies heisst doch eigentlich Nichts weiter als: Eine Dissociation annehmen, die in Wirklichkeit keine Dissociation ist.

4. Die Diffusionsbeobachtungen Rüdorff's nöthigen zu einer Auffassung über die Constitution vieler Doppelsalze, welche wenigstens zweifelhaft erscheint. So dürfte die Auffassung Ostwald's[4]), über beisp. das Doppelsalz $2KCN + Ni(CN)_2$ als Salz einer nicht existenzfähigen Säure $H_2Ni(CN)_4$ nicht allgemein angenommen werden.

5. Die Versuche Rüdorff's[5]), im Einklang mit früheren Versuchen von Raoult[6]), über die Gefrierpunktserniedrigung von Gemischen von Salzlösungen stehen nicht im Einklang mit der Dissociationshypothese.

Die Gefrierpunktserniedrigung der gemischten Lösung wird gleich oder kleiner als die Summe der Gefrierpunktserniedrigungen der Con-

---

er seine Atome ab u. s. w.«, so ist doch zu erwidern, dass eine Dissociation, bei welcher auf jede Spaltung der Atome eine Wiedervereinigung anderer kommt, sehr verschieden ist von einer Dissociation im Sinne von Arrhenius.

[1]) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 620, (1888).

[2]) Rüdorff, diese Berichte XXI, 4 u. 1885 (1888).

[3]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 632 und 638 (1887), 632 sagt Arrhenius, dass die Ionen »in ihren Bewegungsrichtungen von einander unabhängig sind», siehe den Widerspruch ibid. 638.

[4]) Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. 3, 901 u. f. (1889).

[5]) Rüdorff, diese Berichte XXIII, 1846 (1890).

[6]) Raoult, Ann. chim. phys. [6] 8, 302 (1886).

stituenten gefunden, je nachdem keine Einwirkung der Salze oder eine Doppelsalzbildung erfolgt.

6. Die Farbenerscheinungen in Lösungen sprechen gegen die Dissociationshypothese.

Wenn jedem Metallatom und jedem sonstigen Ion in Lösung eine bestimmte charakteristische Färbung zukommt [1]), ist es vom Standpunkt der Dissociationstheorie unverständlich, weshalb dasselbe Eisenatom in den allerverdünntesten Lösungen von Schwefelcyaneisen roth, von Berlinerblau blau, von Eisenvitriol grün und von Eisenchlorid gelb gefärbt ist. Auch gegen die Erklärung des Farbenwechsels bei Kupferchloridlösungen etc. vom Standpunkte der Dissociationstheorie lassen sich Einwände geltend machen.

7. Die additiven Eigenschaften der Lösungen sprechen nicht für, sondern gegen die Dissociationshypothese.

Diese Hypothese würde verlangen, dass sämmtliche Eigenschaften in verdünnten Lösungen additiver Natur sind. Der Umstand, dass manche Eigenschaften additiver Natur sind, verträgt sich auch mit anderen Annahmen.

8. Die Hydrattheorie steht im Widerspruch mit der Dissociationshypothese. Die Dissociationshypothese leugnet das Vorkommen von Krystallwasser in den meisen Lösungen, nicht nur in verdünnten, denn Raoult's kryoskopische Beobachtungen beziehen sich oft auf 10- und sogar 15procentige Lösungen; die nach Arrhenius [2]) aber meist so gute Uebereinstimmung zwischen i berechnet, und i beobachtet, würde zu der Annahme nöthigen, dass auch in diesen Concentrationen kein Krystallwasser vorhanden ist. Hervorragende Anhänger der Theorie scheinen denn auch selbst in vielen concentrirteren Lösungen Krystallwasser zu bezweifeln.

Es wäre aber zunächst sehr auffallend, wenn in den Tabellen von Arrhenius diejenigen Stoffe, welche in festem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur krystallwasserfrei krystallisiren oder nur schwierig Krystallwasser aufnehmen, fast immer die beste Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten i-Werthen zeigen, und vor allem diejenigen Stoffe, welche nach Bestimmungen Arrhenius', van 't Hoff's und de Vries' die grössten Abweichungen zeigen, solche sind, bei denen unter gewöhnlichen Umständen krystallwasserhaltige Moleküle vorkommen. Siehe auch die Versuche

---

[1]) So schliesst Ostwald (Zeitschr. für physik. Chem. 3, 601 [1889]) selbst aus dem Umstande, dass Lösungen von $2KCN + Ni(CN)_2$ gelb sind, dass Nickel in ihnen nicht als Ion vorhanden sein könne, »denn alle Salze, welche unzweifelhaft Nickelionen enthalten, sind grün gefärbt«.

[2]) Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 1, 640 (1887).

von Krannhals[1]), desgleichen die Curven aus Gefrierpunkt und Moleculardepression von Raoult[2]).

Auch sei an die vielen sonstigen Anomalien erinnert, die fast immer nur in Lösungen solcher Stoffe hervortreten, welche in festem Zustande mit Krystallwasser verbunden sind, desgleichen an den Umstand, dass das anormale Verhalten der Lösung in vielen Fällen auf solche Hydrate führt, welche in festem Zustande bereits isolirt sind, und dass es in einzelnen Fällen sogar gelungen ist, Hydrate zu isoliren, nachdem man ihre Existenz auf Grund des Verhaltens ihrer Lösung vorausgesagt hatte[3]).

Einwände wie die Verschiebung der Curvenmaxima und -minima mit der Temperatur, oder der Umstand, dass verschiedene Eigenschaften häufig zu verschiedenen Hydraten führen, sind nicht stichhaltig; das Gleichgewicht in der Anziehung zwischen gelöstem Stoff und Krystallwasser ist selbstverständlich ein sehr labiles, auch ist hinreichend bekannt, dass die verschiedenen Moleküle Krystallwasser durch verschieden starke Affinität festgehalten werden.

9. Die Aggregationshypothese spricht gegen die Dissociationstheorie.

Die Erscheinungen der Vergasung, unsere Vorstellungen über die Valenz und viele andere Umstände lassen kaum eine andere Deutung zu, als die Annahme von Molecularcomplexen in homogenen Flüssigkeiten und concentrirten Lösungen.

---

[1]) Krannhals, Zeitschr. für physik. Chem. 5, 254 (1890). Krannhals findet ein besonders unregelmässiges Verhalten in Bezug auf die Abnahme des Leitvermögens mit der Concentration nur bei den letzten vier von folgenden untersuchten Salzen: KCl, NaCl, KBr, $Ba(NO_3)_2$, $KClO_3$, KNO_3, $NaNO_3$, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $BaCl_2$ und $K_4Fe(CN)_6$.

[2]) Raoult, Ann. chim. phys. [6], 289 u. f. (1886). Die betreffenden Curven aus Gefrierpunkt und Moleculardepression entfernen sich mit zunehmender Concentration von der Abscissenachse bei Stoffen wie $C_2H_3O_2Na$, H_2SO_4, $MgSO_4$, $ZnSO_4$ etc., sie nähern sich derselben bei $NaNO_3$, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $AgNO_3$ etc. (Molekülcomplexbildung).

[3]) Es ist fast überflüssig, auf die so mannigfaltigen übereinstimmenden Beobachtungen bei Schwefelsäure bezw. Alkohol-Wassergemischen hinzuweisen, oder auch auf die Löslichkeitserscheinungen so vieler Salze, Isobutylalkohol, Wasser etc., oder auch noch auf die kryoscopischen Curven von Rüdorff bei krystallwasserhaltigen Salzen! vgl. beisp. Pickering, Chem. News 59, 248; 60, 253 und 278, (1889); Journ. Chem. Soc. 64), (1890) und Refer. Zeitsch. physik. Chem. 6, 95, (1890). — Mendelejeff, Zeitschr. physik. Chem. 1, 273, (1887). — Graham, Ann. Chem. Pharm. 123, 90. — Pfeiffer, Wied. Ann. 25, 240, (1885). — Raoult, Ann. Chim. Phys. [6], 8, 298 u. f., (1886) oder Ostwald, Lehrb. allgem. Chem. 1, 407 u. f., (1885).

Die nach Arrhenius' Tabellen aber meist gute Uebereinstimmung von i beobachtet, und i berechnet, zwingt[1]) selbst für die meisten oft 10- und 15-procentigen Lösungen (Concentrationen Raoult's) zu der Annahme eines so gut als völligen Zerfalls der Komplexe. Ja, selbst in 65-procentigen Lösungen von Silbernitrat muss bei Zugrundelegung der Dissociationshypothese ein völliger Zerfall der Komplexe angenommen werden. Die concentrirtesten Lösungen von Silbernitrat[2]) zeigen (wie voraussichtlich alle genügend löslichen Salze) eine Molecular-depression, welche sehr annähernd die Hälfte derjenigen für verdünnte Lösungen ist. Dies nicht genügend zu beobachtende einfache Zahlenverhältniss ist auf Grund der Dissociationshypothese, in Anbetracht der Uebereinstimmung von i ber. und beob. für verdünnte Lösungen, nur verständlich, wenn in den concentrirtesten Lösungen von Silbernitrat etc. kaum irgend welche Molekülcomplexe angenommen werden.[3])

10. Die Dissociationsgesetze für Gase sind nicht allgemein übertragbar auf Lösungen.

Die Dissociationsformel Ostwald's $\frac{\mu_\infty - \mu_v}{\mu_v^2}$ = constant oder $\frac{m^2}{(1-m)_v}$ = k hat in der Geschichte der Dissociationshypothese eine grosse Rolle gespielt. Sie sollte »für alle binären Elektrolyte gültig« sein und »wenn die Dissociationstheorie der Elektrolyte richtig ist, das gesammte Verhalten der elektrischen Leitfähigkeiten binärer Elektrolyte ausdrücken«[4]). Die Gültigkeit dieser Formel beschränkt sich aber nur auf die organischen Stoffe mit kleinem Leitvermögen.

Selbst hier kann ihre Gültigkeit nicht auffallen; wie es mir scheint, wird dieselbe auch in diesen Fällen besser durch die früher von Ostwald aufgestellte Formel $\mu_v^2 = v$ constant ersetzt[5]). Wenn auch für Hunderte von Säuren die Formel vortrefflich stimmt, so hätten

---

[1]) Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. 1, 638 u. f. (1887).

[2]) Raoult, Zeitschr. physik. Chem. 2, 489, (1888).

[3]) Nur da, wo (beispielsweise $MgSO_4$, $FeSO_4$, Cd-Salze) keine Uebereinstimmung zwischen i berechnet und beobachtet erzielt wird, wird die Hülfshypothese nöthig, nach welcher in diesen Fällen noch Molekülcomplexe vorhanden sind (Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 1, 639 u. f., 1887). Das exceptionelle Verhalten der Chloride von Calcium, Strontium, Baryum etc. (vergl. Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 491, 1888; van't Hoff und Reicher, ibidem 3, 202, 1889; de Vries, ibidem 3, 103, 1889) macht eine weitere Hülfshypothese erforderlich. Hülfshypothese folgt auf Hülfshypothese. Wie stimmt hiermit die Erwiderung Ostwald's auf gelegentliche Einwände von E. Wiedemann (Zeitschr. für physik. Chem. 2, 243, 1888): »Diesen gehäuften Hypothesen gegenüber begnügt Arrhenius sich mit einer einzigen«?

[4]) Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 277, 1888.

[5]) Ostwald, ibidem 2, 278.

ebenso viel Hunderte von Salzen und Säuren dem gegenüber gestellt werden können, für welche die Formel absolut keine Gültigkeit hat. Obwohl Ostwald anfangs diese theilweise Ungültigkeit der Formel[1]) glaubt durch einige nebensächliche Sätze erklären zu können, scheinen doch später erhebliche Bedenken hervorgetreten zu sein; wenigstens sprechen hierfür gelegentliche Bemerkungen von Arrhenius[2]), wie namentlich eine neuere Arbeit von Noyes[3]) (aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium Leipzig), in welcher auf Grund der Ungültigkeit obiger Formel für Elektrolyte »die genaue (!) Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Dissociation« in Zweifel gezogen wird.

Wie es mit den Folgerungen aus jener Formel steht, zeigt der folgende Punkt.

11. Die Erscheinungen der Thermochemie stehen in Widerspruch mit der Dissociationshypothese.

Arrhenius[4]) stellt mit Hülfe obiger und anderer aus der Gastheorie abgeleiteten Formeln die Dissosationswärmen fest, d. h. die Wärmewirkung, welche mit der Spaltung der Moleküle in Jonen verbunden ist. Früher[5]) meinte er wohl mit Recht, dass diese Spaltung »mit einem grossen Aufwand von Energie vereint« sein müsse. Die Berechnung ergiebt aber jetzt häufig keine Wärmeabsorption, sondern eine Wärmeerzeugung, ein Ergebniss, welches durch spätere Versuche von Krannhals[6]) mehr als bestätigt wurde. Arrhenius meint, es könne zwar »als eigenthümlich auffallen, dass die Dissociationswärme oft negativ« sei, aber bei den Gasen liege auch beim Uebergang von Ozon (O_3) in Sauerstoff (O_2) ein analoger Fall vor!

Auch bezüglich der Neutralisationswärmen finde ich grosse Widersprüche zwischen den Ausführungen Oswald's[7]) und Arrhenius[8]), mir scheint die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung nicht so befriedigend, wie Arrhenius.

12. Die Erscheinungen der elektrolytischen Leitung sprechen nicht für sondern gegen die Dissociationstheorie.

Ich will hier von den Widersprüchen der Theorie von Clausius und Arrhenius absehen.

---

[1]) Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 280.
[2]) Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 4, 104 u. 105, 1889.
[3]) Noyes, Zeitschr. für physik. Chem. 6, 249 u. 261, 1890.
[4]) Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 4, 103 u. 104, (1889).
[5]) Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 1, 639, (1887).
[6]) Krannhals, Zeitschr. für physik. Chem. 5, 258, (1890).
[7]) Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. 3, 592, (1889).
[8]) Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 4, 105, (1889).

Der Umstand, dass bei den organischen Säuren das moleculare Leitvermögen mit der Verdünnung erheblich wächst, wird auf zunehmende Dissociation zurückgeführt. In sehr verdünnten Lösungen der Essigsäure finden sich also die Radicale CH_3COO und H. Es ist daher nicht recht verständlich, weshalb Arrhenius sich gegen die Spaltung des Zuckers in Jonen sträubt[1]), dieselbe ist kaum wunderbarer als die der Essigsäure, ausserdem vergisst Arrhenius, dass *er dieselbe annehmen muss, denn es ist ein Irrthum, anzunehmen,* dass alle organischen indifferenten Stoffe kein eignes Leitvermögen haben. Jeder Stoff ist durch ein bestimmtes mit der Concentration abnehmendes, moleculares Leitvermögen charakterisirt, dessen Grösse von Stoff zu Stoff ausserordentlich variirt, und oft dem der Salze sehr nahe kommt. In verdünnten Lösungen von Aether würden also freie Sauerstoffatome und C_2H_5-radicale umherschwimmen, von Acetamid vielleicht CH_3CO und Amidradicale in den Ammoniumverbindungen haben wir den NH_4 komplex u. s. f.

13. Die Capillaritätserscheinungen führen zu denselben Ergebnissen. Sehr einfache Gesetzmässigkeiten, welche sich mir ergeben haben[2]), auch Beziehungen der Capillarität zum elektrolytischen Leitvermögen, sind die beste Bürgschaft, dass die so verschiedene Abnahme der Capillarität bei vielen organischen und nicht organischen Stoffen mit der Concentration der Lösung in einer mehr oder weniger schnell fortschreitenden Dissociation begründet ist Die Annahme einer Dissociation im Sinne von Arrhenius würde aber in diesem Falle dazu führen, in den Lösungen aller organischen Stoffe, theilweise in grösseren Concentrationen nur schwimmende CH_3, C_2H_5, NH_2, CO, CH_3CO, OH, SH u. s. w. radicale sowie H, O, S, Cl u. s. w. Atome anzunehmen.

14. Die Erscheinungen des osmotischen Drucks nach den Arbeiten Raoult's stehen im Widerspruch mit der Dissociationshypothese.

Diese Behauptung wird gewiss am meisten verwundern. Aber, man lese die Arbeit Raoult's: Ann. Chim. Phys. [6] 8, 289 u. f. 1886[3]) und urtheile, ob die wichtigen Ergebnisse dieser Arbeit durch die Versuche Arrhenius'[4]) hinreichend widerlegt sind. Nach den Resultaten Raoult's erscheint es mir höchst wahrscheinlich, dass der osmotische Coëfficient sämmtlicher organischen Stoffe in hinreichend verdünnten Lösungen gleich oder sehr nahe dem-

---

[1]) Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 500, (1888).

[2]) Wegen des Umfangs jener Abhandlung werde ich an anderer Stelle über die bezüglichen Resultate berichten.

[3]) Auch die Arbeit Raoult's, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 489, (1888).

[4]) Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 500, (1888).

jenigen der Salze ist. Leider steht selbst die kryoscopische Methode so sehr den capillarimetrischen und elektrolytischen Methoden an Empfindlichkeit nach, dass nach Arrhenius[1]) selbst 1/4 bis 1/6 normale Lösungen von Alkoholen, Fettsäuren, Estern u. s. w. nicht mehr kryoscopisch untersucht werden könnten. Hier beginnt aber erst die Dissociation für diese Stoffe, wie Capillarität und Leitvermögen genügend zeigen. Für diese capillaractiven und elektrolytisch nicht leitenden Stoffe kann daher der Werth der osmotischen Coëfficienten nicht als Endwerth, sondern als constanter Anfangswerth angesehen werden. Anders bei Stoffen wie Zucker, Oxalsäure[2]), Weinsäure u. s. w.

Hier zeigt Capillarität und Leitvermögen schon in höheren Concentrationen eine Dissociation[3]) an, dementsprechend beobachtet Raoult bei all diesen Stoffen in den verdünnten Lösungen eine mehr oder weniger plötzliche Vergrösserung der Moleculardepression[4]).

Noch anders bei den Salzen. Hier zeigt Capillarität und Leitvermögen, dass meist die Dissociation schon in 1 procentigen Lösungen grösstentheils vollendet ist. Dementsprechend verlaufen auch Raoult's Curven in ihrer Richtung nur abweichend, je nachdem das Salz in festem Zustande krystallwasserhaltig oder krystallwasserfrei ist.

Wie charakteristisch ist das Verhalten der Silbernitratlösungen[5]); der Werth für 60 procentige Lösungen ist die Hälfte von dem für 2 procentige Lösungen. Raoult meint mit Recht, dass ein ähnliches

---

[1]) vgl. Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 493, (1888).

[2]) Raoult, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 489, (1888).

[3]) Wenn ich hier von Dissociation rede, meine ich natürlich keine Dissociation im Sinne von Arrhenius, sondern eine Dissociation der Molekülkomplexe.

[4]) Raoult sagt: »Chaque courbe entre $C = 0$ et $C = -1^0$ (Gefrierpunkt) présente une forme particulière qu'aucun expérimentateur n'a observée jusq'ici. Cette forme est celle d'un arc, qui se rélève à l'approche de l'axe des ordonnées, plus ou moins rapidement suivant la nature de la substance dissoute«. Für Alkohol finden wir von $C = -1$ bis -0.2^0 $M\frac{C}{P}$ wachsend von 18.4 bis 19.8; für Weinsäure wächst $M\frac{C}{P}$ von $C = -1.3$ bis -0.3^0 von 19.8 bis 23.2; beim Rohrzucker steigt $M\frac{C}{P}$ von $C = -0.5$ bis -0.3^0, von 20.5 auf 25.5 und dabei handelt es sich um eine ca. 3 procentige Zuckerlösung! Für Oxalsäure steigt sogar von $C = -0.9$ bis -0.2^0 $M\frac{C}{P}$ von 25.6 bis 33.4! Und nun vergleiche hiermit die Curven von Capillarität und Leitvermögen!

[5]) Vergl. u. a. Raoult, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 489 (1888).

Verhalten alle anderen genügend löslichen Salze zeigen würden. Was nun für Silbernitrat bei 60 pCt. beginnt, und bei 2 pCt. beendigt ist, nämlich die Dissociation der Komplexe, das beginnt eben für organische Stoffe bei 2 pCt und darunter, d. h. in Concentrationen, wo die osmotischen Methoden unsicher wurden.

Ein Blick auf die Tabellen Raoult's zeigt, dass zwischen den Curven des osmotischen Druckes für unorganische und organische Stoffe ganz ähnliche Beziehungen bestehen, wie zwischen denen für Capillarität und Leitvermögen. Der osmotische Druck würde also nach den Beobachtungen Raoult's auch für eine Dissociation der organischen Stoffe sprechen. Die Beobachtungen Raoult's werden unterstützt durch die Arbeiten von Klobukow[1]), Magnanini[2]), Paternò[3]), Eykman u. a.[4]).

15. Die Tabellen von Arrhenius über die Beziehung von osmotischem Druck und Leitvermögen sind nicht einwandfrei. Ostwald's hypothetische Berechnung von μ_∞ für organische Stoffe mit all ihren wichtigen Folgerungen ist höchst bedenklich.

Sowohl die Theorie van't Hoff's, soweit dieselbe den Satz Avogadro's betrifft, wie die Dissociationshypothese stützte sich vornehmlich auf die von Arrhenius veröffentlichte Haupttabelle, Zeitschr. für physik. Chem. 1, 634 (1887).

Die vortreffliche Uebereinstimmung fällt aber bis auf weitere Versuche grossentheils in sich zusammen.

Betreffs der Salze und Mineralsäuren ist auf die Ausnahmen (Chloride, Sulfate, Cadmiumverbindungen u. s. w.) hinzuweisen, die trotz aller erneuten Versuche bestehen bleiben.

2) nimmt Arrhenius an, dass Raoult »1 g des untersuchten Körpers in 1 L« gelöst habe (ibid. S. 633). Demgemäss sind seine Berechnungen von $\frac{\mu v}{\mu_\infty}$ ausgeführt worden.

Raoult hat aber bereits früher ausdrücklich bemerkt, dass er meist 1 und ½ normale Lösungen untersucht habe; er bestätigt dann auch später[5]), dass er nicht 1 g, sondern 8 bis 162 g im Liter gelöst habe!

---

[1]) Klobukow, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 489 (1888). Auch bei diesen untersuchten neuen, wenn auch nicht ganz reinen Zuckerarten Fischer's ist das Ansteigen der Moleculardepression mit wachsender Verdünnung bemerkenswerth.

[2]) Magnanini, Zeitschr. für physikal. Chem. 3, 347 (1889), siehe das Verhalten des Aethylpyrrols, Phenetols u. s. w.

[3]) Paternò, Zeitschr. für physik. Chem. 5, 94 (1890).

[4]) Eykman, Zeitschr. für physik. Chem. 4, 510 (1889)

[5]) Raoult, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 489 (1888).

Dies führt wegen der Ungültigkeit des Blagden'schen Gesetzes in vielen Fällen in Bezug auf die Moleculardepression zu Fehlern von 20, 30 und noch mehr Procent! Auch die Werthe $\frac{\mu_0}{\mu_\infty}$ sind infolgedessen sämmtlich erheblich zu gross bestimmt.

Arrhenius[1]) scheint später sich gegen diese Einwände nicht verschliessen zu können, und Noyes[2]) sieht sich, wie bereits erwähnt, zur Erklärung veranlasst, dass für die Elektrolyte »die genaue Proportionalität zwischen Dissociation und Leitfähigkeit« zweifelhaft ist.

Wo bleibt aber dann die Uebereinstimmung zwischen Leitvermögen und osmotischem Druck?

Denn, wenn spätere Tabellen[3]) Arrhenius' die Möglichkeit offen lassen, dass für die Elektrolyte die Uebereinstimmung noch einigermaassen ist[4]), lässt sich vorläufig über die Nichtelektrolyte überhaupt Nichts aussagen.

Die Uebereinstimmung der beiden i-Werthe für Nichtelektrolyte kann nicht auffallen, denn Arrhenius setzt $\alpha = \frac{\mu_0}{\mu_\infty}$ stets gleich oder nahezu gleich 0.

Diese Berechnungsweise basirt auf der rein hypothetischen Aufstellung des Werthes μ_∞ für Nichtelektrolyte durch Ostwald.

Wie mir aber scheint, liegt kein Grund vor, die Gültigkeit des Gesetzes von Kohlrausch $\lambda = (u + v)$ auch auf Nichtelektrolyte zu übertragen.

Wenn der Unterschied von μ für HCl—NaCl und HBr—NaBr constant ist, so ist es ein sehr gewagter Schluss, zu folgern, dass auch der Unterschied von $C_2H_3O_2Na - C_2H_4O_2$ gleich dem von $C_3H_5O_2Na - C_3H_6O_2$ sein müsse.

Das nach Ostwald[5]) in »eminenter« Weise von der Constitution abhängige Leitvermögen der organischen Stoffe spricht gegen die Uebertragbarkeit des Gesetzes von Kohlrausch auf Nichtelektrolyte. Keineswegs kommt demselben Radical in verschiedenen Verbindungen dieselbe Leitfähigkeit zu, auch handelt es sich doch nicht nur um Säuren und deren Salze!

---

[1]) Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 4, 105 (1889).

[2]) Noyes, Zeitschr. für physik. Chem. 6, 250 und 261 (1890).

[3]) Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 494 u. f. (1888).

[4]) Schon die Zunahme der Temperaturcoëfficienten des Leitvermögens mit der Verdünnung, sowie die Zunahme der Geschwindigkeit der Ionen mit derselben sprechen dafür, dass selbst bei den Elektrolyten keine strenge Proportionalität zwischen Dissociation und Leitvermögen besteht.

[5]) Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. 3, 415 (1889).

Auch die ausserordentlich geringe Convergenz der Werthe $\frac{\mu_v}{\mu'_v}$ für 2 Nichtelektrolyte bis in die höchsten Verdünnungen hinauf, eine Convergenz, die weit ab liegt von dem meist der Einheit nahekommenden hypothetischen Werthe von $\frac{\mu_\infty}{\mu'_\infty}$ spricht gegen die Hypothese[1]). Ebenso ist es nicht sehr wahrscheinlich, dass beisp. in Lösungen von Essigsäure von 1 : 15000 die Dissociation nur bis etwa 40 pCt. vorgeschritten sein sollte. Wie gross werden da die Verdünnungen sein, wo der Endzustand erreicht würde?

Es erscheint kaum zweifelhaft, dass für die Nichtelektrolyte, wesentlich eine andere Leitung in Betracht kommt[2]), als für die stark dissociationsfähigen Körper. Hier handelt es sich namentlich um die Geschwindigkeit der gesammten Molekel, mehr oder weniger unabhängig von Dissociations- und Associationsprocessen.

Ich will mich auf diese Einwände beschränken.

Arbeiten, wie von Grätz[3]), Hoffmeister[4]), Hentschel[5]), Eykman[6]), Arrhenius[7]), Raoult und Recoura[8]), Ramsay[9]), Heycock und Neville[10]) scheinen mir doch Manches zu enthalten, was sich besser mit anderen Annahmen als mit der Dissociationshypothese von Arrhenius vertragen würde.

Desgleichen muss es mir genügen, in Bezug auf die Theorie von Planck[11]), welcher unabhängig von Arrhenius zu derselben Hypothese geführt wurde, hier zu erwähnen, dass auch Ostwald gelegentlich in Bezug auf Folgerungen dieser Theorie meinte, »als wenn

[1]) Vergl. Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. 3, 170; 241; 369; (1889), so ist beisp. für $\frac{\text{Ameisensäure}}{\text{Essigsäure}}$ $\frac{\mu_8}{\mu'_8} = 3.51$ $\frac{\mu_{1024}}{\mu'_{1024}} = 2.93$; $\frac{\mu_\infty}{\mu'_\infty}$ soll aber = 1.03 sein!

[2]) Vergl. hierüber Clausius, Poggendorf's Annalen 101, 354 (1851).

[3]) Grätz, Wiedemann's Annalen 40, (1890). Grätz hält auch die Ausdehnung der Dissociationstheorie auf geschmolzene Salze für nöthig.

[4]) Hoffmeister, vergl. Ref. Zeitschr. für physik. Chem. 2, 860 (1888). Die Colloïdfällungen durch Salze sind schwer verständlich vom Standpunkte der Dissociationstheorie.

[5]) Hentschel, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 311 (1888). Widerspruch der Dissociationshypothese mit dem Hauptgesetze Raoult's.

[6]) Eykman, Zeitschr. für physik. Chem. 4, (1889). Man lese S. 518 u. f.

[7]) Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chem. 2, (1888). Man lese S. 503.

[8]) Raoult und Recoura, Zeitschr. für physik. Chem. 5, 423 (1890).

[9]) Ramsay, Zeitschr. für physik. Chem. 3, 36, (1889). Man beachte die halben Atomgewichte $^1/_2$ K, $^1/_2$ N.

[10]) Heycock und Neville, Zeitschr. für physik. Chem. 6, 191 (1890).

[11]) Vergl. Planck, Wiedemann's Annalen 34, 139 (1888).

die Zeit für eine rein deductive Behandlung dieser Probleme noch nicht gekommen sei« [1]), — so bemerkenswerth sind einzelne Widersprüche zwischen Theorie und Erfahrung.

Ja, die Discussion zwischen Planck [2]) und E. Wiedemann veranlasst mich zu der Annahme, dass Planck's Theorie erst dann mit der Erfahrung übereinstimmt, wenn er die Dissociationshypothese fallen lässt. Seine Erwiderung an E. Wiedemann scheint mir eher hierfür, als für das Gegentheil zu sprechen.

Hannover, den 15. November 1890.

583. F. W. Semmler [3]): IV. Ueber das in der Asa foetida enthaltene ätherische Oel [4]).

(Eingegangen am 27. November.)

Von den in der Natur vorkommenden ätherischen Oelen enthält nur eine geringe Anzahl Schwefel ohne Stickstoff; ein schwefelhaltiges und stickstofffreies Oel liefert die Asa foetida. Hlasiwetz [5]) hat im Jahre 1849 dasselbe einer weitgehenden Untersuchung unterzogen und gefunden, dass Hexenylsulfid und Hexenyldisulfid in demselben enthalten seien. Ich habe die schwefelhaltigen und stickstofffreien Oele einer erweiterten neuen Untersuchung unterzogen, da ich fand, dass Vieles, was darüber bekannt ist, zum Theil ganz umgestossen, zum Theil berichtigt werden muss.

Ich bezog meine Rohöle aus der Fabrik von Schimmel & Co. in Leipzig und verfügte daher über ein durchaus reines Destillat. 2 Rohöle wurden untersucht, beide aus verschiedenem Rohmaterial.

Spec. Gewicht des Oels I. Sendung bei 22° C. = 0.9843; spec. Gewicht des Oels II. Sendung = 0.9789 bei 12° C. Optisch activ; 9° 15′ links ablenkend bei 100 mm Säulenlänge.

Rohöl I. Sendung:

0.126 g Substanz gaben	0.301 g	Kohlensäure	= 65.16 pCt.	Kohlenstoff.
0.126 » » »	0.115 »	Wasser	= 10.14 »	Wasserstoff.
0.401 » » »	0.625 »	Baryumsulfat	= 21.41 »	Schwefel.
			3.29 pCt.	Sauerstoff.

[1]) Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 511 (1888).

[2]) Planck, Zeitschr. für physik. Chem. 2, 343 1888; s. a. 1, 577 (1887).

[3]) Vergl. diese Berichte XXIII, 1098, 1803 und 2965.

[4]) Die ausführliche Arbeit wird demnächst im Archiv für Pharmacie erscheinen.

[5]) Ann. Chem. Pharm. 71, 23.

Rohöl II. Sendung:

0.1936 g Substanz gaben	0.4442 g Kohlensäure	= 62.58 pCt.	Kohlenstoff.
0.1936 » » »	0.1632 » Wasser	= 9.37 »	Wasserstoff.
0.324 » » »	0.5901 » Baryumsulfat	= 25.01 »	Schwefel.
		3.04 pCt.	Sauerstoff.

Dieser Sauerstoffgehalt ist von allen Forschern bisher übersehen worden, soweit ihre Analysen hier überhaupt in Betracht kommen.

Die Metalle der Alkalien rufen in dem Rohöl Gasentwickelung hervor, wie auch Hlasiwetz fand, aber es gelingt nicht durch Einwirkung derselben zu einem einheitlichen Körper zu gelangen. Ebenso konnte man bisher das Rohöl nicht zum Destilliren bringen, also auch nicht durch fractionirte Destillation in seine Bestandtheile zerlegen.

Nimmt man jedoch die Destillation im Vacuum vor, so gelingt es, das Rohöl vom ersten bis zum letzten Tropfen überzutreiben; nach einer wiederholten Rectification im Vacuum lassen sich vier Hauptfractionen erhalten, welche je einen Hauptbestandtheil des Rohöls enthalten:

I.	Fraction bis 65°	bei 9 mm	Druck.
II.	» 80—85°	» 9 »	»
III.	» 120—130°	» 9 »	»
IV.	» 133—145°	» 9 »	»

Fraction bis 65°. Spec. Gewicht der I. Fraction des Rohöls I. Sendung = 0.9188 bei 15° C.

Fraction bis 65°. Spec. Gewicht der I. Fraction des Rohöls II. Sendung = 0.8862 bei 15° C.

I. Fraction I. Sendung 0.1904 g gaben 0.4791 g Kohlensäure = 68.62 pCt. Kohlenstoff und 0.1692 g Wasser = 9.88 pCt. Wasserstoff und 0.3610 g gaben 0.568 g Baryumsulfat = 21.61 pCt. Schwefel.

I. Fraction II. Sendung 0.1452 g gaben 0.4182 g Kohlensäure = 78.55 pCt. Kohlenstoff und 0.1430 g Wasser = 10.94 pCt. Wasserstoff und 0.8010 g gaben 0.6023 g Baryumsulfat = 10.33 pCt. Schwefel.

Wesentlich verschiedene Zahlen in beiden Fractionen, dennoch sind in beiden qualitativ dieselben Körper vorhanden, wenn auch in verschiedenem quantitativen Verhältniss. Auf folgende Weise trennt man den Hauptbestandtheil heraus.

Abscheidung und Eigenschaften der Terpene.

Man lässt metallisches Kalium so lange im Vacuum einwirken, als noch Gasentwickelung stattfindet. Destillirt man ab, so geht ein farbloses Oel von äusserst angenehmem Geruch über.

Spec. Gewicht = 0.8602 g bei 10° C.: 0.1826 g Substanz gaben 0.5888 g Kohlensäure = 87.94 pCt. Kohlenstoff und 0.1928 g Wasser = 11.73 pCt. Wasserstoff.

Dampfdichtebestimmungen ergaben die Moleculargrössen 138 und 139, also muss $C_{10}H_{16}$ vorliegen. Dieser Körper ist schon aus fol-

gendem Grunde fertig gebildet im Rohöl enthalten. Man fällt die I. Fraction wiederholt durch Quecksilberchlorid bis kein Niederschlag mehr entsteht; destillirt man mit Wasserdämpfen ab, entfernt Alkohol und Wasser, so bleibt ein farbloses Oel übrig.

0.1646 g Substanz gaben 0.5306 g Kohlensäure = 87.92 pCt. Kohlenstoff und 0.1747 g Wasser = 11.79 pCt. Wasserstoff.

Durch die Abscheidung dieses Kohlenwasserstoffs aus der I. Fraction ist die grosse Schwierigkeit aufgehoben, welche in der Zusammensetzung der I. Fraction verschiedener Rohöle entgegentrat; das Rohöl I. Sendung enthält circa 6 pCt. Terpene, das Rohöl II. Sendung circa 8 pCt. Ferner sind die Procentzahlen des von Hlasiwetz abgedunsteten Oels erklärt; durch den hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt liess er sich bestimmen, Hexenylsulfid anzunehmen.

Es liegt jedoch in dem Kohlenwasserstoff kein einheitlicher Körper vor, sondern er besteht aus 2 verschiedenen Terpenen, von welcher das eine ein flüssiges Dibromid, dasandere ein festes Tetrabromid liefert; wegen Mangels an Material war es bisher nicht möglich, weitere Substitutionsproducte darzustellen; es ist mir jedoch nicht zweifelhaft, dass sie sich als identisch erweisen werden mit bestimmten von Wallach aufgestellten Typen der Terpenreihe.

Zusammensetzung der IV. Fraction.
Sdp. 133 — 145° Barom. 9 mm.

Dieselbe Fraction erhält man, allerdings in sehr geringer Menge, wenn man das Oel bei gewöhnlichem Luftdruck zu fractioniren versucht. Von 268° ca. ab gehen dunkelblau gefärbte Oele über, auch Flückiger giebt in seiner Pharmakognosie dieselbe Erscheinung an. —

Spec. Gewicht bei 22° C. = 0.9639; lenkt bei 100 mm Säulenlänge ca. 16° links ab. —

0.2482 g Substanz gaben 0.7142 g Kohlensäure = 78.47 pCt. Kohlenstoff. — 0.2422 g Wasser = 10.84 pCt. Wasserstoff, Spuren von Schwefel.

Lässt man Natrium im Vacuum solange auf diese Fraction einwirken, als noch Gasentwicklung stattfindet, so geht bei der Destillation bei ca. 123° Barom. 9 mm constant ein durchaus farbloses Oel über.

Sesquiterpen Sdp. 123° 9 mm.

Aeusserst angenehmer Geruch nach Lavendel. Spec. Gewicht = 0.9241 bei 15° C.

0.2072 g Substanz gaben 0.6682 g Kohlensäure = 87.95 pCt. Kohlenstoff. 0.2220 g Wasser = 11.90 pCt. Wasserstoff.

d = 6.8 und 6.9, $C_{15}H_{24}$ erfordert 6.75 g; Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck bei ca. 256°.

Auch in anderen ätherischen Oelen sind derartige hochsiedende, blau gefärbte Verbindungen enthalten, welche Kohlenwasserstoffe liefern.

Dass vorliegender Kohlenwasserstoff zu den Sesquiterpenen gehört, folgt aus seiner Salzsäureverbindung.

0.1791 g gaben 0.4312 g Kohlensäure = 65.66 pCt. Kohlenstoff und 0.1591 g Wasser = 9.87 pCt. Wasserstoff. Schmp. 116°.

$C_{15}H_{24}.2HCl$ erfordert 65.22 pCt. Kohlenstoff und 9.42 pCt. Wasserstoff.

Es ist dieses Sesquiterpen demnach aus einem Körper entstanden, welcher, wie wir oben sahen, die allgemeine Formel $(C_{10}H_{16}O)_4$ verlangt, und welcher procentisch zusammengesetzt ist:

78.95 pCt. Kohlenstoff, 10.525 pCt. Wasserstoff, 10.525 pCt. Sauerstoff.

Die I. und IV. Fraction enthalten in ihren Hauptbestandtheilen Substanzen, welche schwefelfrei sind; die schwefelhaltigen Substanzen, welche der *Asa foetida* den unerträglichen Geruch verleihen, befinden sich in der II. und III. Fraction; ihre Zusammensetzung wird in dem nächsten Bericht auseinander gesetzt werden.

Greifswald, im November 1890.

Berichtigungen:

Jahrg. XXIII, No. 16, S. 3273, Z. 5 v. u. lies: »218°« statt »298°«.
» » » 16, » 3278, » 18 v. o. lies:

	Gefunden I.	Gefunden II.	
Kohlenstoff	94.14	91.06	pCt.
Wasserstoff	6.85	6.86	»

statt:

	Gefunden	Berechnet	
Kohlenstoff	92.14	91.06	pCt.
Wasserstoff	6.85	6.86	»

Nächste Sitzung: Montag, 8. December 1890, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S. Stallschreiberstr. 45|46.

Sitzung vom 8. December 1890.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Michaëlis, Leopold, Krümmel, Hans, Lohmann, Julius, } Berlin;
Sieber, Frau Dr. med. N., Bern;
Konek, Fritz von, Mai, Carl, } München;
Smith, Albert W., Kraft, Friedrich, Häuptli, Arnold, } Zürich;
Freyss, Georg, Riegler, Charles, Zetter, Albert, } Mülhausen i. E.;
Moritz, René, St. Denis bei Paris;
Schulhoff, Dr., Neuville sur Saône;
Erlenbach, Dr. Arnold, Nürnberg;
Macadam, W. Ivison, Edinburgh;
Teitler, Dr. Sigmund, Brünn;
Kossak, M., Berlin;
Foerster, Dr. Hans, Barmen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Marchlewski, Leo, Stapferstr., Schmid, Ernst, Engl. Viertel 23, } Zürich (durch G. Lunge und K. Heumann);
Köbner, E., Landgasse 8, Heidelberg (durch V. Meyer und K. Auwers);
Blosfeld, Paul, chem. Univers.-Lab., Gildenstr. 3, Dorpat (durch S. Gabriel und G. Tammann);

Hirsch, Dr. A., Halberstadt (durch S. Gabriel und J. Biedermann);

Dändliker, C., Rapperswyl bei Zürich
Roeder, Ludwig, Oberstrass-Zürich
(durch A. Hantzsch und H. Goldschmidt);

Paschen, Ernst, Georgenstr. 35, Berlin NW. (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);

Hewitt, Edward R.,
Fleck, Hermann,
Mayer, Nelson B.,
chem. Lab. Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., U. S. A. (durch S. P. Sadtler und E. F. Smith);

Beck, Dr. Paul, The School, Mount Victoria (Australia) (durch S. Gabriel und Ferd. Tiemann);

Reckleben, H., Schiffbauerdamm 18a, II, Berlin (durch C. Friedheim und W. Schmitz-Dumont);

Flint, E. R., agricult.-chem. Laboratorium, Göttingen (durch B. Tollens und Th. Pfeiffer);

Seyewitz, A., Chef des trav. à l'École de Chimie industrielle, Lyon (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);

Vladesco, Dem., 23 rue Claude Bernard
Lespieau, Robert, 1 rue Vauquelin
Paris (durch L. Maquenne und Ph. Aug. Guye).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

428. Möhlau, Richard. Organische Farbstoffe, welche in der Textilindustrie Verwendung finden. Dresden 1890.

Der Vorsitzende begrüsst die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder Hrn. Dr. Meusel aus Liegnitz und Hrn. Dr. Tammann aus Dorpat.

Der Vorsitzende:
A. W. von Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

584. M. Greshoff: Mittheilungen aus dem chemisch-pharmakologischen Laboratorium des Botanischen Gartens zu Buitenzorg (Java).

(Eingegangen am 26. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das oben genannte Laboratorium ist im Jahre 1888 zum Behuf phytochemischer Studien und speciell zur systematischen Durchforschung der hiesigen Heil- und Giftpflanzen gegründet.

Wer sich für diese chemische Werkstatt in den Tropen interessirt, findet Näheres in den Jahresberichten des Pflanzengartens von 1888 und 1889, sowie in einer ausführlichen in Batavia erscheinenden Publication [1]).

In Folgendem werden die bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen kurz zusammengefasst [2]).

I. Carpaïn, das Alkaloïd der Papayablätter Carica Papaya L.

Papayablätter spielen in der Javanischen Volksmedicin eine wichtige Rolle und man kann die ihnen beigelegte Bedeutung (z. B. als inneres Heilmittel bei Beri-beri) nicht erklären aus der Anwesenheit eines eiweisslösenden Fermentes. Faktisch ist der am meisten hervortretende Bestandtheil der Pflanze, ein typisches Alkaloïd, bis jetzt gänzlich übersehen worden.

Ich habe diesem neuen Körper den Namen Carpaïn beigelegt, (da die Namen Caricin und Papaïn bereits von Peckolt und Wurtz anderen Bestandtheilen der Carica Papaya gegeben sind).

---

[1]) Eerste Verslag van het onderzoek naar de plantenstoffen van Nederlandsch-Indie (Mededeelingen uit's Lands Plantentuin No. 7) chemisch-Pharmacologisch Laboratorium — Batavia's Land's Drukkery 1890. Ein kurzer mehr die botanische Seite der Untersuchung in's Auge fassender Auszug wird in den »Annales du Jardin botanique de Buitenzorg« (Volume IX 2. partie) Aufnahme finden.

[2]) Selbstverständlich sind diese ersten Mittheilungen nur vorläufig; nicht aber in dem Sinne, dass damit für die Weiterführung eine gewisse Priorität reclamirt werden soll. Auf einem so grossen und so wenig bebauten Felde können Mitarbeiter nur willkommen sein.

Er lässt sich nach verschiedenen Methoden erhalten. Man findet die Darstellung in der oben genannten Publikation ausführlich beschrieben. Am alkaloïdreichsten sind die jungen Papaya-Blätter, welche eine Ausbeute von etwa 0.25 pCt. Alkaloïd liefern. Papaya-Milchsaft, sowie Rinde, Samen und Wurzel enthalten nur Spuren Alkaloïd.

Carpaïn ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aether. Vom letztgenannten Lösungsmittel wird die frisch präcipitirte Base leichter aufgenommen als die bereits krystallinisch abgeschiedene; ein Verhalten, das bei der Reindarstellung des Alkaloïdes nützliche Verwendung finden kann.

Carpaïn wird aus den Lösungen seiner Salze von kohlensaurem Natron vollständig ausgeschieden; es ist in Kalilauge unlöslich und lässt sich nicht aus saurer Flüssigkeit ausschütteln. Es giebt Niederschläge mit folgenden allgemeinen Alkaloïdreagentien: Mayer'sche Lösung und Jod-Lösung (1 ad 300 000) Phosphormolybdänsäure (1 ad 75 000), Pikrinsäure (1 ad 30 000), Goldchlorid (1 ad 25 000), Tannin, Rhodankalium u. s. w. Die eingeklammerten Zahlen zeigen die absolute Grenze der betreffenden Reaction. Es giebt keine Farbenreactionen mit starken Mineralsäuren. Der Schmelzpunkt der krystallisirten Base ist 115° C., theilweise ist sie unzersetzt zu verflüchtigen.

In allen ihren Eigenschaften charakterisirt sich Carpaïn als eine wahre und starke Pflanzenbase, welche mit verschiedenen Säuren gut gebildete Salze giebt. Salzsaures Carpaïn, 82 pCt. Alkaloid haltend, in prachtvollen, glänzenden Nadeln krystallisirend und in Wasser leicht löslich, wird sich zur näheren physiologischen Prüfung der neuen Base empfehlen. Diesbezüglich lässt sich hier nur mittheilen, dass Carpaïn noch in 100000 Theilen Wasser gelöst, bitter schmeckt und nur in grossen Gaben giftig ist. Für Bufo melanostictus schw. (das im hiesigen Laboratorium an Stelle des Frosches benutzte Versuchsthier; Körpergewicht ≐ 30 g) ist die lethale Dose etwa 0.012 g, für ein Huhn mittlerer Grösse 0.200 g. Carpaïn ist ein Herzgift.

II. Beiträge zur chemisch-pharmakologischen Kenntniss Indischer Leguminosen (Erste Sammlung).

1. Derris (Pongamia) elliptica Benth.

Diese Pflanze wird auf Java beim Fischfang benutzt und scheint auch ein Bestandtheil des Borneo'schen Pfeilgiftes (Siren) zu sein. Sie wirkt auf Fische sehr stark betäubend: eine Abkochung der Wurzelrinde ist noch in einer Verdünnung 1 ad 300000 tödtlich. (Versuchsthier: Haplochilus javanicus; Körpergewicht ≑ 0.4 g.) Ich isolirte, neben einigen weniger wichtigen (a. a. O. S. 19 beschriebenen) Körpern als einzig wirksamen Bestandtheil der Pflanze Derrid.

Es ist dies ein stickstofffreier nicht glycosidischer harziger Stoff, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Amylalkohol und in ähnlichen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in Wasser und Kalilauge. Bei 61° fängt es zu schmelzen an und zersetzt sich bei 160°. Die Kalischmelze des Derrids enthält Salicylsäure und Protocatechusäure. Bis jetzt gelang es nicht, Derrid in krystallinischen Zustand zu bringen, auch ist die völlige Reindarstellung mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Die Ausbeute an gereinigter Substanz ist 2.5—3 pCt. aus den Wurzeln; da es in der Wurzelrinde lokalisirt ist, bekommt man aus dieser entsprechend mehr. Die alkoholische Lösung des Derrids hat schwach saure Reaction, schmeckt scharf aromatisch und giebt auf der Zunge eine unvollständige, aber stundenlang dauernde Betäubung.

Die Giftwirkung auf Fische ist wie gesagt eine ausserordentlich starke. In einer Lösung in 5 Millionen Theilen Wassers verenden starke Fische fast momentan. (Versuchsthier: Cyprinus flavipinnis; Körpergewicht + 40 g.)

Ein mit Derrid übereinstimmender Körper findet sich auch in

2. Pachyrhizus angulatus Rich.

Bei dieser Pflanze ist das Gift in den (bei den Eingeborenen sehr in Verruf stehenden) Samen aufgespeichert; ein Decoct dieser war noch in einer Stärke 1 : 125000 rasch tödtend (Versuchsthier: Ophiocephalus javanicus; Körpergewicht ∓ 100 g). Nicht nur in physiologischer Hinsicht, sondern auch in Lösungsverhältnissen, Schmelzpunkt u. s. w. stimmt Pachyrhizid mit Derrid fast völlig überein. Die exacte Beweisführung, dass beide Stoffe wirklich identisch sind, bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten, auch wird es Aufgabe der chemischen Forschung sein, die Structur des Derrids klarzulegen und so die Darstellung leicht löslicher Verbindungen anzubahnen. Jetzt lässt sich, bei der geringen Löslichkeit des Derrids (resp. des Pachyrhizids) die Giftwirkung auf andere Thierklassen nur schwierig ermitteln.

Die Reindarstellung aus Pachyrhizus (ein aus fast allen tropischen Ländern leicht herbeizuschaffendes Material) ist eine verhältnissmässig einfache, da die schwer zu trennenden gerbstoffartigen Körper (Derris-Gerbsäure und Derris-Roth der Derris-Wurzel) hier fehlen. Unter den übrigen Bestandtheilen von Pachyrhizus-Samen erwähne ich eine ungiftige, fettartige (aber im Alkohol leicht lösliche) krystallinische Substanz, die hier (d. h. 30° C.) Butterconsistenz hat.

3. Sophora tomentosa L.

Diese Pflanze, einstmals als Heilpflanze (» Anticholerica Rumphii) hoch berühmt, enthält ein giftiges, in Aether lösliches

Alkaloïd, besonders in dem bitteren Samen anwesend. Die Blätter liefern kaum mehr als Spuren desselben (0.04 pCt.).

In einigen anderen Arten dieses Geschlechtes waren bereits früher Alkaloïde nachgewiesen, so von Wood in S. speciosa und von Petit in S. angustifolia; diese Körper sind noch wenig bekannt. Da genügende Quantität zur eingehenden Untersuchung der neuen (krystallinischen) Base nicht vorliegt und, selbst auf Java schwierig herbeizuschaffen ist, wird diese Sophora jetzt im Kulturgarten [1]) angebaut.

4. Erythrina (Stenotropis) Broteroï Hassk.

Die Rinde dieser Pflanze ist stark alkaloïdhaltig. Man stellt die Base nach dem Stas'schen Verfahren dar, sie löst sich in Aether leicht. Ihr schwefelsaures Salz krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung.

Mit Metallsalzen ($HgCl_2$; $AuCl_3$; $PtCl_4$; KCNS; $K_2Cr_2O_7$) und den sonst als Alkaloïdreagenz gebräuchlichen Stoffen (Pikrinsäure, Jodlösung, Tannin u. s. w.) bildet es Niederschläge. Es ist ein ziemlich starkes lähmendes Gift, dass für Hühner in einer Gabe von 25 mg tödtlich ist.

Diese vorläufige Mittheilung ist vielleicht geeignet, zur phytochemischen Untersuchung des grossen Pflanzengeschlechtes Erythrina anzuregen; was über einen bereits früher aufgefundenen Alkaloïdgehalt in E. Corallodendron L. in der Literatur verzeichnet ist, steht mit einander in schroffem Widerspruch.

Ich kann hier noch mittheilen, dass ich auch in dem Samen von Erythrina (Hypaphorus) subumbrans Hassk. ein giftiges, am Besten aus einer Metall-Doppelverbindung zu isolirendes Alkaloïd fand.

5. Cassia glauca Lam.

Die Blätter verschiedener Cassia-Arten werden auf Java als Anti-herpeticum benutzt; sie liefern als Spaltungsproduct eines in ihnen vorkommenden Glycosids Chrysophansäure. In diesem Falle ist ein derartiger Körper in dem Samen angehäuft.

6. Crotolaria retusa L.

Die Blätter dieser Pflanze sind durch ihren Indicangehalt bemerkenswerth; die Samen enthalten ein Alkaloïd, das aber reichlicher in

---

[1]) Der Kultur-Garten zu Tjikeumeuh bildet eine der fünf Abtheilungen des Botanischen Gartens ('s Lands Plantentuin). Hier werden die tropischen Nutzpflanzen im Grossen kultivirt und ist auch eine Sammlung heilkräftiger und giftiger Gewächse vorhanden, welche nach den Bedürfnissen der pharmakologischen Abtheilung ausgedehnt werden wird. Der Kulturgarten, sowie das hierzu gehörende neue agrikulturchemische Laboratorium steht unter Direction des Hrn. Dr. P. van Romburgh.

Samen und Blättern der C. Striata L. vertreten ist. Die völlige Reindarstellung dieser Base ist eine keineswegs leichte; es ist ein ziemlich heftiges Gift, wohl mit den schon bekannten Alkaloïden anderer Genistene (wie Cytisus, Ulex, Spartium und Lupinus) verwandt.

7. Millettia atropurpurea Benth.

Diese gehört zu den javanischen fischvergiftenden Pflanzen. Die Samen enthalten reichlich ein giftiges Glycosid, auf Grund seiner chemischen und toxicologischen Eigenschaften als Saponin-artig zu betrachten.

8. Acacia tenerrima Jungh.

Aus der Rinde dieser Pflanze lässt sich ein amorphes, in Aether und Chloroform leicht lösliches Alkaloïd von bitterem Geschmack darstellen. Es ist giftig: die lethale Gabe war für Bufo etwa 3 mg.

Bis jetzt war in keiner Acacia-Art ein Alkaloïd aufgefunden.

9. Albizzia Saponaria Bl.

Die Blätter liefern Cathartinsäure; Samen und Rinde sind stark Saponin-haltig.

10. Pithecolobium Endl.

Das Geschlecht zeigt sich in phytochemischer Hinsicht besonders interessant. Das Hauptresultat einer sich auf 8 Arten beziehenden vorläufigen Untersuchung lässt sich in folgender Weise zusammenfassen. Die Rinde des P. bigeminum Mart enthält 0.8 pCt. eines nichtflüchtigen, aber amorphen, krystallisirende Salze bildenden Alkaloïdes, in Chloroform und Aether leicht löslich, sich aus den Lösungen seiner Salze durch Zusatz von Alkalien als schweres gelbes Oel ausscheidend. Mit 100 Theilen Wassers vermischt bildet die freie Base eine trübe Flüssigkeit, die beim Erwärmen milchähnlich wird, sich aber bei dem Ansäuern in eine wasserhelle Lösung umwandelt. Diese Lösungen schmecken brennend, schäumen sehr stark und reagiren scharf auf die allgemeinen Alkaloïdreagentien. In einer Verdünnung 1 auf 200 000 giebt Mayer'sche Lösung noch deutliche Trübung, für Pikrinsäure ist die absolute Grenze etwa 1 auf 100000. Bei subcutaner Injection gehen Kröten (nach + 1 mg) und Hühner (nach + 15 mg) unter heftigen Krämpfen an Respirations-Lähmung rasch zu Grunde; auch ätzt es die Schleimhäute stark. Fische werden in einer Lösung von 1 auf 400000 Wasser rasch betäubt.

Auch in der Rinde von P. Saman Benth ist eine, und anscheinend genau dieselbe, Sapotoxin-ähnliche Base anwesend. In anderen Arten habe ich bis jetzt nur Spuren aufgefunden. Eykman hat schon 1886 die Aufmerksamkeit auf das alkaloïdführende Geschlecht Pithecolobium hingelenkt.

III. Uebersicht der alkaloïdhaltigen Apocyneeen-Geschlechter in Niederländisch-Indien [1]).

1. Melodinus Forst.

Blätter, Rinde und Samen des Melodinus laevigatus Bl. sind alkaloïdhaltend.

Die Samen, zur Alkaloïddarstellung am werthvollsten, liefern 0.8 bis 1.0 pCt.; die Rinde 0.6 pCt. Alkaloïd, das aber weniger leicht zu reinigen ist; die Blätter enthalten nur 0.05 pCt. Diese Zahlen beziehen sich auf lufttrockenes Material, nach der Methode Stas-Otto (mit kohlensaurem Natron als Alkali und Aether als Ausschüttelungsmittel) verarbeitet.

Melodinus-Alkaloïd wird von verdünnten Mineralsäuren bei Erwärmung leicht zersetzt, nicht aber glycosidisch gespalten. Selbst in sehr verdünnten Lösungen bilden die allgemeinen Alkaloïdreagentien starke Niederschläge; auch ist die Base ausgezeichnet durch eine schöne Farbenreaction mit schwach oxydirenden Substanzen in schwefelsaurer Lösung, so z. B. dem Erdmann'schen und Fröhde'schen Reagenz, mit $Cr_2O_2K_2$, ClO_3 u. s. w. Die Base löst sich in allen diesen Flüssigkeiten mit anfangs grüner, sodann tiefblauer und schliesslich orange Farbe.

Dieses Alkaloïd ist giftig; auch sind viele Melodinus-Arten in Tropenländern als Giftpflanzen bekannt.

2. Leuconotis Jacq.

Ich habe aus L. eugenifolia Dec. ein krystallinisches Alkaloïd isolirt, dieses ist in Aether leicht löslich, zeigt die allgemeinen, nicht aber speciellen (d. h. Farben-) Reactionen, und ist ein mässig starkes Herzgift, Bufo melanostictus geht durch Einspritzung von 4 mg rasch zu Grunde.

Die Stammrinde ist zur Darstellung dieses Alkaloïds geeignet und liefert 0.4 pCt.

3. Rauwolfia L.

Zu diesem Geschlechte sind mehrere wichtige tropische Heilpflanzen zu rechnen. Die von mir untersuchten Arten sind theilweise als Rauwolfia, theilweise als Ophioxylon und als Cyrtosiphonia beschrieben.

---

[1]) Es giebt wenig natürliche Pflanzenfamilien, in denen eine so scharfe phytochemische Trennung der verschiedenen Genera vorliegt, als die hier genannte. Vielfach lässt sich zwischen botanischen und chemischen Merkmalen eine unverkennbare Coïncidenz nachweisen. In diesem Aufsatze sind 22 javanische Arten verzeichnet, welche nach der von Bentham und Hooker in ihren »Genera Plantarum« aufgestellten Eintheilung der Apocyneae in 13 Geschlechtern unterzubringen sind. Eine Uebersicht der Glycosid- und Bitterstoff-liefernden Apocyneae kann bereits in Aussicht gestellt werden.

Rauwolfia canescens W.

Die Rinde dieser Pflanze liefert nach der Stas'schen Methode durch Ausschüttelung mit Aether 0.4 pCt. Alkaloïd und enthält ausserdem eine, für viele Apocyneae typische, blaufluorescirende Substanz (0.7 pCt.).

Rauwolfia-Alkaloid giebt mit Salpetersäure eine blutrothe Farbe, eine sehr schöne und empfindliche Reaction.

Wichtiger als R. Canescens ist für Java Rauwolfia (-ophioxylon) serpentina und trifoliata, deren bittere Wurzeln ein hochgepriesenes Heilmittel bilden (»primum et laudatissimum Remedium« nannte es bereits Garcias). Auch diese Pflanze enthält ein krystallinisches Alkaloïd, wohl mit dem aus R. Canescens identisch und wie dieses die schöne rothe Farbe mit Salpetersäure zeigend; zum mikrochemischen Nachweis der Localisation dieses Alkaloïds in der Wurzelrinde lässt sich diese Reaction recht gut verwenden. Eine in letzter Zeit als Ophioxylin beschriebene stickstofffreie Substanz hat sich bei näherer Betrachtung als mit dem Dulong'schen Plumbagin identisch gezeigt. Es bezieht sich auf eine Verwechselung von Ophioxylon Serpentinum L. mit Plumbago rosea L.

Beide, sonst sehr verschiedene Pflanzen, tragen auf Java den Namen »Poeleh Pandak«.

Uebrigens hat Eykman bereits im Jahre 1886 die Anwesenheit eines Alkaloïds in Ophioxylon bestimmt nachgewiesen.

Auch in Rauwolfia (-Cyrtosiphonia) spectabilis und madurensis findet man dasselbe Alkaloïd; ausserdem ist in allen oben genannten Rauwolfia-Arten ein krystallinischer, brauner, in Aetherlösung prachtvoll blau fluorescirender Stoff anwesend, der ebenso Alkaloïdnatur zu haben scheint und gemeinsamer Bestandtheil vieler Apocyneae ist.

4. Hunteria Roxb.

Die Rinde der H. Corymbosa Roxb. liefert 0.3 pCt. Akaloïd, krystallinisch und gut krystallisirte Salze bildend, sehr empfindlich für allgemeine Alkaloïdreagentien (die absolute Grenze ist für Mayer'sche Lösung etwa 1 auf 300000) und ausgezeichnet durch eine violette Farbe mit Erdmann's und Fröhde's Reagenz.

Es ist ein heftiges paralysirendes Gift und schmeckt noch in einer Lösung 1 auf 10000 auf die Zunge gebracht scharf brennend.

Im Milchsaft dieser Pflanze findet es sich nicht vor.

5. Pseudochrosia Bl.

Die hierzu gehörende vorläufig analysirte Pflanze ist die P. glomerata Bl. Auch hier findet man in der Rinde ein krystallinisches, in Aether lösliches, giftiges Alkaloïd, sowie einen blau fluorescirenden Körper, unter 6 näher angedeutet.

6. Ochrosia Juss.

Die Rinden der Javanischen Ochrosia-Arten, nämlich Ochrosia (-Lactaria) acuminata, Ackeringae und Coccinea sind reich an alkaloïdischen Bestandtheilen (etwa 1 pCt.). Die Trennung und Reindarstellung ist aber keine leichte Aufgabe, nach den hiesigen Erfahrungen sind wenigstens drei Basen (und ausserdem ein in Aether und Chloroform lösliches, indifferentes braunes Harz) zu unterscheiden: 1. ein in Aether lösliches, farbloses, krystallinisches Alkaloïd, das ein Herzgift mässiger Stärke ist, 2. ein in Aether unlösliches, in Amylalkohol lösliches auch aus dem Niederschlage mit Quecksilberchlorid zu isolirendes Alkaloïd, 3. der auch unter 3, 5, 7, 9 und 10 angedeutete, in braungelben Krystallblättchen auftretende, sich in verdünnter Säure mit intensiver brauner Farbe lösende Körper, leicht löslich in Chloroform, weniger löslich in Aether (prachtvolle blaue Fluorescenz) und sehr scharf auf Metallsalze und sonstige allgemeine Alkaloïdreagentien reagirend.

Nur in der Rinde, nicht aber in den Samen oder in dem reichlich ausfliessenden Milchsafte der Ochrosia sind diese Körper enthalten.

Auch bei Ochrosia (-Bleekeria) Kalocarpa ist in der Stammrinde 1.2 pCt. Alkaloïd anwesend.

7. Kopsia Bl.

Die Samen der Kopsia flavida Bl. enthalten nicht weniger als 1.85 pCt. eines einheitlichen sehr leicht rein und krystallinisch darzustellenden, in Aether löslichen Alkaloïdes, das auch in Kopsia arborea Bl. enthalten ist. In den Blättern dieser Pflanze findet sich ausserdem eine blau fluorescirende Substanz. In seiner physiologischen Wirkung ist dieses Alkaloïd aber völlig verschieden von der nach dem Stas'schen Verfahren, durch Aetherausschüttelung aus den Samen Kopsia (Calpicarpum) Roxburghii erhaltenen Base, welche eine rein tetanische Wirkung ausübt.

Letztgenannte Pflanze, deren Samen eine Ausbeute von 1.7 pCt. Alkaloïd lieferten, wird jetzt im Kulturgarten in genügender Menge angebaut.

Auch Samen und Blätter der Kopsia (Calpicarpum) albiflorum sind Alkaloïd führend.

8. Vinca L.

Ich will an dieser Stelle nur mittheilen, dass Vinca rosea L. alkaloïdhaltig ist, und damit hoffentlich eine erneute Untersuchung der europäischen Arten dieses Geschlechtes anregen.

9. Alstonia R. Br.

Zu den bereits bekannten Alkaloïd führenden Alstonia-Arten gesellt sich auch Alstonia (-Blaberopus) villosa, deren Rinde 1.1 pCt. und deren Blätter 0.4 pCt. Alkaloïd lieferten.

10. Voacanga Thou.

Bentham und Hooker haben in dieses Geschlecht die Voacanga (-Orchipeda) Foetida, eine javanische Heilpflanze, gebracht.

Ihre Rinde liefert 0.15 pCt., ihre Fruchtschaale 0.25 pCt. Alkaloïd, von scharf-bitterem Geschmack. Es ist in Aether leicht löslich. Im Milchsaft und in den Samen findet man diese Base nicht.

Auch bei dieser Pflanze wird die Reindarstellung erschwert durch die Mit-Anwesenheit eines braunen, blaufluorescirenden, alkaloïdischen Körpers, bereits unter 6 genannt.

11. Tabernämontana Plum.

Aus T. sphärocarpa Bl. habe ich ein bis jetzt nur vorläufig untersuchtes Alkaloïd dargestellt; die Ausbeute aus der Rinde ist 0.50 pCt., aus den Blättern 0.20 pCt., aus den Samen 0.11 pCt. Die Rinde enthält ausserdem noch Harze und eine bei 185° schmelzende wachsartige stickstofffreie Substanz.

12. Rhynchodia Benth.

13. Chonemorpha Don.

Der Alkaloïdgehalt zweier hierzu gehörenden javanischen Pflanzen Rhynchodia (-Cercocoma) macrantha und Chonemorpha macrophylla Don (in der Rinde resp. 0.12 pCt. und 0.15 pCt.) ist insofern vom phytochemischen Standpunkt aus interessant, als diese Geschlechter zu der sonst alkaloïdfreien Unterfamilie der Echitideae gerechnet werden.

IV. Cerbera Odollam Hamilt[1]).

Alle Theile der Cerbera: Milchsaft, Blätter und Rinde sind toxikologisch völlig unwirksam mit Ausnahme aber des Samenkernes.

Dieser enthält (neben einem ungiftigen fetten Oele) Cerberin, einen zu der Gruppe der Herzgifte: Thevetin, Thevetosin und Tanghinin gehörenden Körper, aber mit keinem dieser drei identisch. Am meisten zeigte es Uebereinstimmung mit Tanghinin, aus Tanghinia venenifera Poir, der Urtheilspflanze Madagascars, isolirt.

Cerberin ist stickstofffrei, schön krystallinisch, spaltbar, aber nicht glycosidisch, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, sowie in 80 pCt. Aether. Der Schmelzpunkt ist 165°. Es giebt mit Schwefelsäure eine allmählich schön

[1]) Am schon erwähnten Orte habe ich ein historisch-pharmakologisches Bild dieser höchst wichtigen, in Java als Heilmittel und wohl auch zu verbrecherischen Zwecken angewendeten Pflanze entworfen.

violette Farbe; es ist scharf brennend, aber nur wenig bitter von Geschmack und sehr giftig, nicht aber der einzig giftige Bestandtheil der Cerbera-Samen. Ich habe nämlich auch einen stark bitteren, in Wasser leicht löslichen, nicht in Chloroform, wohl aber in Alkohol und Amylalkohol löslichen Körper isolirt, dem ich den Namen Odollin beigelegt habe. Odollin lässt sich durch Bleiessig nicht niederschlagen, wird durch Kochen mit verdünnten Säuren harzig zersetzt, wird durch Thierkohle aus der wässerigen Lösung absorbirt, zeigt mit Schwefelsäure die nämliche Farbenreaction des Cerberins und ist wie dies, stark giftig.

V. Lauro-tetanin, wirksamer Bestandtheil einiger Lauraceae.

Die phytochemische Kenntniss der Lauraceae ist eine höchst dürftige, und was das Vorkommen alkaloïdischer Stoffe anbelangt, darauf beschränkt, dass man in Nectandra ein, meines Erachtens, aus nicht völlig zutreffenden Gründen[1]) mit Buxin identificirtes Alkaloïd (Bebeerin) gefunden hat und auch in einigen anderen Lauraceae beiläufig einen Alkaloïdgehalt angedeutet hat.

Sehr viele javanische Arten dieser Familie zeigten sich bei der systematischen vorläufigen Untersuchung alkaloïdhaltig. Unter diesen meist noch schärfer zu definirenden Basen ist eine, in mehreren Geschlechtern enthaltene, krystallinische und durch typische Reactionen kennbare; sie zeichnet sich durch eine stark tetanische Wirkung auf die verschiedensten Thiere aus.

Ich habe diesen Körper, den ich im Folgenden nach seinen Eigenschaften und Vorkommen kurz beschreibe, Lauro-tetanin genannt.

1. Litsaea Juss. Die hierzu gehörende von mir untersuchte Art ist Litsaea chrysocoma Bl.

Besonders in der Stammrinde dieser Pflanze ist genannter Körper enthalten.

Laurotetanin lässt sich nur schwierig durch Aether, leichter durch Chloroform ausschütteln; von Natriumcarbonat wird es aus den Lösungen seiner Salze ausgeschieden, von Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss aber leicht und vollständig gelöst.

Es wird durch Pikrinsäure, Mayer'sche Lösung, Jodlösung, Tannin, Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid, Rhodankalium, Phosphormolybdän-, sowie Phosphorwolframsäure, gefällt.

---

[1]) Ich betrachte eine erneute structurchemische Untersuchung dieser Nectandra-Base als eine der dringendsten Aufgaben der heutigen Alkaloïd-Forschung.

Das frisch dargestellte Alkaloïd fängt nach einigen Tagen an, in sternförmig gruppirten Nadeln auszukrystallisiren und die ganze Masse wird allmählig in krystallischen Zustand übergeführt. Eine prachtvolle Farbenreaction zeigt Laurotetanin mit Erdmann's Reagenz: Spuren der Base genügen, um eine dunkel indigblaue Lösung darzustellen. Mit reiner Schwefelsäure tritt eine schwach rosenrothe Farbe auf, mit Salpetersäure eine rothbraune.

Wie schon gesagt, ist Laurotetanin ein Starrkrampf hervorrufendes Gift. Die Vergiftung zeigt täuschende Aehnlichkeit mit Strychninwirkung, ist aber schwächer. Für Bufo ist die lethale Gabe etwa 1 mg; Hühner starben nach subcutaner Injection einer 15 mg Laurotetanin haltenden Lösung innerhalb 20 Minuten, Meerschweinchen durch 30 mg nach etwa einer halben Stunde; Alle im heftigsten Starrkrampf.

Eine mit Laurotetanin anscheinend identische Base findet sich auch in den Geschlechtern Tetranthera, (die Stammrinde der T. citrata Nees lieferte 0.4 pCt.) in Notaphoebe Bl., Aperula Bl. Actinodaphne Nees (in der Rinde der A. procera Nees etwa ½ pCt.) vor. In vielen Fällen tritt aber der Alkaloïdgehalt bis auf Spuren (0.1 pCt. und weniger) zurück, und erst allmählich wird sich die genauere Untersuchung fortsetzen lassen, welche natürlich ziemlich grosse Quantitäten gut determinirten Materials erfordert, was nicht immer leicht herbeizuschaffen ist. Eine Verwechselung des Laurotetanins mit Bebeerin ist chemisch unwahrscheinlich, toxikologisch aber wohl unmöglich.

Ob das bereits in 1886 von Eykmann in Haasia squarrosa Z. et M. aufgefundene Alkaloïd mit Laurotetanin identisch ist, ist noch zweifelhaft, ich fand es auch in H. firma Bl. enthalten.

Hoffentlich wird die so wichtige Familie der Lauraceae von Seiten der Chemiker grössere Beachtung finden, als ihr bis jetzt zu Theil ward. Um diese mit anzuregen, kann ich noch mittheilen, dass die Geschlechter Hernandia Plum, Illigera Bl., Gyrocarpus Jacq und Cassytha L. sich sämmtlich alkaloïdhaltend zeigen[1]).

Die Rinde der Hernandia sonora L. liefert 0.2 pCt., die aufgetriebene Fruchthülle der H. Ovigera L. 0.7 pCt. Alkaloïd, das mit dem aus Nectandra isolirten Bebeerin grosse Uebereinstimmung

[1]) Obwohl den Lauraceae ähnlich, sind die botanischen Merkmale dieser Geschlechter, wozu wichtige Nutz- und Heilpflanzen gehören, keineswegs so scharf ausgeprägt, dass man über ihre natürliche Verwandtschaft genügende Sicherheit hat. Vielleicht kann auf phytochemischem Wege die Lösung der sich noch an sie knüpfenden botanisch-systematischen Fragen näher gerückt werden. Ich muss auch hier auf meine ausführliche Publication verweisen.

zeigt. Aus Illigera pulchra Bl. lässt sich eine Base isoliren, welche sowohl in chemischer als in toxikologischer Beziehung mit Laurotetanin identisch scheint.

Ueber Gyrocarpus asiaticus Willd., von dem ich nur Zweigrinde (mit 0.4 pCt. Alkaloïd) in geringer Quantität zur Verfügung hatte, und Cassytha filiformis L., eine kleine parasitische Laurinee mit 0.1 pCt. Alkaloïdgehalt, muss ich mir noch ein Urtheil vorbehalten.

VI. Beiträge zur Kenntniss der Verbreitung des Cyanwasserstoffs im Pflanzenreiche.
(Erste Sammlung.)

Eine genauere Kenntniss der Blausäure liefernden Pflanzen Java's wird sowohl in chemischer wie in toxikologischer Hinsicht werthvoll sein. Die dem Phytochemiker hier gestellte Aufgabe ist eine verhältnissmässig leichte, und so liessen sich die in diesem Abschnitt mitgetheilten Untersuchungen über einige javanische Gewächse zu einem gewissen Abschluss bringen, was namentlich bei den alkaloïdhaltigen Pflanzen natürlich erst nach einem viele Jahre hindurch fortgesetzten Studium zu erreichen sein wird.

1. Die zuerst untersuchte hierzu gehörende Pflanze ist Gymnema latifolium Wall. eine indische Asclepiadea. Die Blätter dieser Pflanze enthalten eine grosse Quantität Amygdalin, nur in amorphem Zustande darstellbar. Reindarstellung und Identification dieses allbekannten Körpers brauche ich an diesem Orte wohl nicht näher zu beschreiben. Ich habe aus demselben die rhombisch-krystallisirende natürliche Mandelsäure vom Schmelzpunkte 133° dargestellt u. s. w.

Was aber dieses Vorkommen sehr interessant macht, ist (ausser dem Auftreten Amygdalins in einer nicht zu den Amygdaleae gehörenden Pflanze) dieses, dass die Gymnema-Blätter eines zur Spaltung des Amygdalins nothwendigen Enzyms (wie z. B. Emulsin) völlig entbehren. Man kann die Blätter mit Wasser, ja selbst mit verdünnter Schwefelsäure destilliren, ohne dass Cyanwasserstoff und Benzaldehyd im Destillat auftritt; sie trocknen, ohne dass der Amygdalingehalt abnimmt. Wenn man sie aber mit etwas Emulsinlösung versetzt, so wird das Glycosid rasch gespalten. Man findet sodann im Destillat Benzaldehyd und etwa 0.07 pCt. (vom Gewicht der Blätter) Blausäure.

2. Die frischen Rinden einiger javanischer Waldbäume verbreiten einen starken Geruch nach ätherischem bitterem Mandelöl. Ich analysirte die Rinden von Pygium parviflorum T. et B. und latifolium Miq. und fand in beiden Amygdalin, was übrigens mit der botanischen Verwandtschaft in Einklang steht, da Pygium in die Nähe des Geschlechtes Amygdalus gehört.

3. Wenn man die Fruchtkolben einiger javanischer Aroideen (der Geschlechter Lasia und Cyrtosperma) durchschneidet, bemerkt man einen im Schlunde kratzenden Geruch, der unverkennbar auf Blausäure hinweist. Bei der chemischen Untersuchung fand ich, dass hier wirklich freier Cyanwasserstoff vorliegt; aus einem Kolben der Lasia zollingeri Schott erhielt ich durch Destillation 0.080 g Blausäure, wohl nur einen Theil der im lebendigen Kolben wirklich enthaltenen. Amygdalin kommt in diesen Pflanzen nicht vor, die Blausäure ist frei anwesend und verflüchtigt sich beim Trocknen baldigst. Auch in den Blättern dieser Aroideae findet man Cyanwasserstoff, so z. B. in Cyrtosperma Merkurii Hassk (0.03 pCt.). Diese auch in physiologischer Hinsicht höchst merkwürdige Ausscheidung freier Blausäure in der Pflanzenzelle hat aber ihren Höhepunkt erreicht in einem javanischen Baume, dessen Name ist:

4. Pangium edule Reinw. Die Samenkerne dieser Pflanze bilden für den Malaien ein werthvolles Nahrungsmittel, sie müssen aber auf eine besondere Weise zubereitet werden (wie z. B. gekocht oder lange in fliessendem Wasser aufgeweicht). Ist diese Zubereitung eine ungenügende, so sind die Samen ein furchtbares Gift. Man lese hierüber, was Rumphius im Ambon'schen Kräuterbuch (II, 183) mittheilt. Noch heute benutzt man auf Java alle Theile des Pangium als Gift beim Fischfang, als Insecten tödtendes Mittel u. s. w.

Die chemische Untersuchung gab rasch Aufschluss über die doppelte Verwendbarkeit des Pangium edule. In allen Theilen dieser Pflanze ist eine grosse Menge Blausäure angehäuft, nicht aber in glycosidisch gebundenem Zustande, sondern frei. Aus den Blättern bekam ich durch Destillation 0.34 pCt. Blausäure, mehr als 1 pCt. des Trockengewichtes der Blätter; in anderen Theilen ist der Gehalt geringer, aber immerhin noch sehr ansehnlich; in den Samen z. B. fand sich 0.07 pCt., im Fruchtfleisch 0.06 pCt. u. s. w. Im Ganzen glaube ich die Quantität Cyanwasserstoff, die in einem Baum enthalten ist, auf mindestens 350 g schätzen zu können. Die Analyse liefert nicht die wirklich anwesende Quantität, auch ist die Blausäure keineswegs unwandelbar abgesetzt, sondern wohl eine je nach den Lebensverrichtungen der Pflanzenzelle sich steigernde oder verringernde Grösse; ich habe Pangium-Blätter (alte) angetroffen, die nur eine Ausbeute von 0.045 pCt. lieferten. Der pflanzenphysiologischen Bedeutung nachzuspüren, gehört aber nicht mehr zur pharmakologischen Forschung. Vielleicht findet eine fortdauernde Emanation der Blausäure statt.

Ueber die Weise, wie in der lebendigen Zelle die Blausäure zurückgehalten wird, lassen sich nur Vermuthungen aussprechen. Sobald der Chemiker eingreift und die Zelle gestorben ist, tritt es in freiem Zustande auf.

Man findet aber in den Blättern und Samen des Pangium einen sehr stark reducirenden Stoff, der Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte vollständig reducirt, dessen wässerige Lösung an der Luft dunkelt, und obwohl es nicht gelang, eine krystallinische Verbindung mit Phenylhydrazin darzustellen, nach seinem ganzen Verhalten wohl als ein zuckerartiger Körper zu betrachten ist. Wahrscheinlich geht die Blausäure mit diesem Körper eine sehr lose Verbindung ein. Mit dem Dunkelwerden der anfangs weissen Samenkerne verschwindet allmählich auch die Blausäure. Man achtet beim Genuss der Samen genau darauf, dass deren Farbe ganz dunkel geworden ist.

Im Anschluss an diese Untersuchung habe ich auch das Geschlecht Hydnocarpus auf Cyanwasserstoff untersucht. Es steht in der Nähe des Pangium (beide gehören zur Familie der Bixineae, Unterabtheilung Pangieae) und zählt unter seinen Arten manche bekannte Giftpflanze. Auch hier ist Blausäure der einzig giftige Bestandtheil. Ich fand sie in Hydnocarpus imbrianus Vahl (= venenatus-Gärtn.), dessen Name schon den üblen Ruf, worin er steht, bekundet, und auch in H. alpinus wight.

Die fetten Oele einiger Hydnocarpus-Arten werden bei Hautkrankheiten äusserlich benutzt, was vielleicht auf die stark antiseptische Wirkung des Cyanwasserstoffs zurückzuführen ist.

---

585. Karl Heumann und Rob. Paganini: Ueber die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Oxyazobenzol.

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1870 liessen Aug. Kekulé und C. Hidegh [1]) Phosphorpentachlorid auf Oxyazobenzol einwirken und erwarteten, dass die Hydroxylgruppe dieses Körpers durch Chlor ersetzt werde. Das erhaltene Product, ein bald erstarrendes rothbraunes Oel, lieferte beim Umkrystallisiren aus Alkohol lange orangegelbe Nadeln, erwies sich aber frei von Chlor. Die Analysen führten zu der Formel $C_{12}H_{10}N_2O_2$ und die genannten Chemiker glaubten den neuen Körper als ein Oxyazoxybenzol, $C_6H_5N\underset{O}{\diagdown\diagup}NC_6H_4.OH$ auffassen zu sollen. Da sich die Bildung einer derartigen Verbindung aus Oxyazobenzol und

[1]) Diese Berichte III, 235.

Phosphorpentachlorid nicht einfach erklären liess, so vermutheten sie die Existenz eines Zwischenproductes, welches weiterhin zur Entstehung jenes sauerstoffreicheren Körpers Veranlassung geben könnte.

Die nämliche Reaction führten 10 Jahre später Wallach und Belli[1]) aus und benutzten das Reactionsproduct zur Identificirung des nach verschiedenen Methoden gewonnenen Oxyazobenzols.

Im folgenden Jahr stellten Wallach und Kiepenheuer[2]) das sogen. Oxyazobenzol von Neuem dar und bestätigten durch die Analyse die von Kekulé und Hidegh aufgestellte Formel: $C_{12}H_{10}N_2O_2$. Sie betrachteten ihre Beobachtung, dass der Körper in alkoholischer Lösung durch Natrium in Oxyazobenzol zurückverwandelt wird, zwar als eine starke Stütze für die oben erwähnte Constitution des sogen. Oxyazobenzols, betonten aber zugleich, dass die Unlöslichkeit desselben in Alkalien und die Nichtbildung einer Acetverbindung beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in jenem Körper unwahrscheinlich machen. Die genannten Chemiker vermutheten bei der Reaction zwischen Oxyazobenzol und Phosphorpentachlorid die Bildung eines phosphorhaltigen Zwischenproductes, welches erst beim Behandeln mit Wasser die Verbindung $C_{12}H_{10}N_2O_2$ liefere und stellten weitere Versuche in Aussicht. Indess sind keine Mittheilungen erfolgt.

Die von Kekulé und Hidegh aufgestellte Constitutionsformel schien uns durch die von Wallach und Kiepenheuer geäusserten Gegengründe unhaltbar geworden und da wir hofften vielleicht zu einer neuen anhydridartigen Klasse von Azokörpern zu gelangen, so untersuchten wir das Verhalten des Oxyazobenzols zu Phosphorpentachlorid ebenfalls.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass bei Anwendung des rohen, durch Combination von Diazobenzolchlorid mit Phenol erhaltenen pulvrigen Oxyazobenzols die Reaction mit Phosphorchlorid sehr heftig erfolgt und schwarze harzige, schwer zu reinigende Producte liefert, wurde reines krystallinisches Oxyazobenzol zu den Versuchen verwendet, wie solches durch Behandeln der ammoniakalischen Lösung des Rohproductes mit Thierkohle und Umkrystallisiren des durch Säure ausgefällten Körpers aus Alkohol erhalten wird.

Gleiche Theile Oxyazobenzol und Phosphorpentachlorid wurden fein pulverisirt in einem Kolben auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Salzsäureentwickelung aufhörte und eine herausgenommene Probe des Productes mit verdünnter Natronlauge nicht mehr durch starke Gelbfärbung die Anwesenheit von unverändertem Oxy-

[1]) Diese Berichte XIII, 526.
[2]) Diese Berichte XIV, 2617.

azobenzol anzeigte. Hierauf wurde die schliesslich schön orangeroth gewordene Reactionsmasse nach dem Erkalten in Wasser eingerührt, wobei etwa vorhandenes Phosphoroxychlorid sich zersetzte und die Masse zu einem hellgelben Pulver zerfiel.

Die Behandlung des ausgewaschenen und getrockneten Productes mit heissem Alkohol zeigte sofort, dass zwei verschieden lösliche Körper entstanden waren. Der schwerlösliche Bestandtheil war das sogen. Oxyazoxybenzol vom Schmp. 148°; der leichtlösliche erwies sich chlorhaltig.

Die Eigenschaften des ersteren fanden wir ganz wie es von Kekulé und Hidegh, sowie von Wallach und seinen Mitarbeitern angegeben war. Als zur Krystallisation geeignetstes Lösungsmittel erwies sich Aceton, woraus der Körper in prachtvollen, goldgelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 148° erhalten wird. Auch die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes ergab Zahlen, welche von denjenigen der früheren Beobachter nicht wesentlich verschieden waren.

Zur Aufklärung der Natur des Körpers wurden nun einige Reactionen ausgeführt. Alkoholisches Schwefelammonium erzeugte einen weissen, aus keinem Lösungsmittel krystallisirbaren Hydrokörper, welcher beim Verdunsten seiner Acetonlösung an der Luft wieder in die ursprüngliche Verbindung überging. Zinkstaub und Alkohol wirkten allein nicht, selbst bei längerem Kochen; wurde aber Kali zugesetzt, so entstand sofort eine intensive Rothgelbfärbung, welche bald unter Bildung einer wasserklaren Lösung verschwand.

Die Ursache dieser Gelbfärbung zu ermitteln schien von Wichtigkeit und in der That ergab sich, dass die rothgelbe Flüssigkeit eine alkalische Lösung von Oxyazobenzol war, denn nach dem Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade und Zusetzen von Wasser und verdünnter Säure schied sich Oxyazobenzol aus, welches durch seine Reactionen und den Schmp. 152° identificirt wurde.

Ganz analog gab auch, wie Wallach und Kiepenheuer schon beobachtet haben, die alkoholische Lösung des sogen. Oxyazoxybenzols mit Natrium resp. Natriumamalgam ebenfalls Oxyazobenzol, während aber die letztgenannten Chemiker dies als einen Reductionsvorgang ansahen, müssen wir es einfach als eine durch das alkoholische Natron resp. Kali bewirkte Verseifung bezeichnen.

Wir fanden nämlich, dass der prächtig krystallisirte, dem Aeusseren nach den Azo- oder Azoxykohlenwasserstoffen sehr ähnlich sehende Körper Phosphor enthält und als ein

Phosphorsäureester des Oxyazobenzols
oder Benzol-azo-phenylphosphat,

$$O = P[O\dot{C}_6H_4N = NC_6H_5]_3$$

anzusehen ist.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_{36}H_{27}N_6O_4P$	Kekulé und Hidegh	Wallach und Kiepenheuer				
C	67.72	67.27	67.30	67.71	67.7	67.10	67.52	67.08	67.23	pCt.
H	4.13	4.59	4.46	4.23	4.61	4.94	4.96	4.76	4.92	»
N	13.65	—	—	13.14	13.63	13.29	12.90	—	—	»
P	4.85	—	—	4.86	—	—	—	—	—	»

Die Verseifung des Körpers durch alkoholische Kalilauge gelingt äusserst leicht; beim Erwärmen tritt alsbald vollständige Lösung ein und nach dem Abdampfen des Alkohols und Zusatz von verdünnter Säure scheidet sich sofort das Oxyazobenzol als gelber Niederschlag aus.

Das Benzol-azo-Phenylphosphat lässt sich auch durch die lebhaft stattfindende Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Kaliumsalz des Oxyazobenzols erhalten. Es entsteht eine rothgelbe Masse, aus welcher durch Behandeln mit Wasser und Umkrystallisiren der Ester rein zu erhalten ist.

Wie oben erwähnt wurde, fanden wir in dem aus Phosphorpentachlorid und Oxyazobenzol gewonnenen Rohproduct neben dem in Alkohol schwerlöslichen Körper, dem Phosphorsäureester, noch einen in Alkohol leicht löslichen, dessen Auftreten von den früher erwähnten Chemikern nicht erwähnt wurde.

Dieses leicht lösliche Product schied sich aus der alkoholischen Lösung in warzenförmigen Aggregaten aus und musste erst zur Reinigung mehrmals in alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt werden. Das so gewonnene Product bildete orangegelb gefärbte, breite Krystallnadeln vom Schmp. 88°. Durch Sublimation wird es äusserst leicht in goldglänzenden Blättern erhalten. Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem von Heumann und Mentha[1]) aus *p*-Amidoazobenzol dargestellten *p*-Monochlorazobenzol:

$$C_6H_5N = NC_6H_4Cl.$$

	Chlorbestimmung I.	II.	Berechnet
Cl	16.39	16.21	16.39 pCt.

Aus 100 g Oxyazobenzol erhielten wir etwa 15 g Monochlorazobenzol.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxyazobenzol finden also zwei wesentlich verschiedene Reactionen statt:

$$C_6H_5N:NC_6H_4.OH + PCl_5 = C_6H_5N:NC_6H_4Cl + POCl_3 + HCl$$

und

$$3[C_6H_5N:NC_6H_4.OH] + POCl_3 = PO(OC_6H_4N:NC_6H_5)_3 + 3HCl.$$

[1]) Diese Berichte XIX 1687.

Analog liefert auch Phenol bekanntlich mit Phosphorchlorid Monochlorbenzol und Triphenylphosphat.

Das beobachtete Verhalten des Oxyazobenzols findet seine Analogieen bei anderen Oxyazokörpern; die von uns beschriebene Reaction ist also eine allgemeine. In einer weiteren Mittheilung sollen hierfür Belege gebracht werden.

Zürich. Techn.-chem. Laboratorium des Polytechnikums.

---

586. Th. Poleck: Ueber deutsches und türkisches Rosenöl.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Folge einer vorläufigen Mittheilung des Hrn. W. Markownikoff »über das Rosenöl« in diesen Berichten, XXIII, 3191, sehe ich mich veranlasst, die bisher erhaltenen Resultate einer chemischen Untersuchung von deutschem und türkischem Rosenöl zu veröffentlichen, mit welcher Hr. Carl Eckart im pharmaceutischen Institut der Universität beschäftigt ist. Die Arbeiten sind seit drei Semestern im Gange, sie werden fortgesetzt und in kürzester Zeit ihren Abschluss finden. Gegenstand der Untersuchung sind deutsches Rosenöl und reinstes, von Stearopten befreites türkisches Rosenöl von Kazanlik, beide von der bewährten Firma Schimmel & Co. in Leipzig geliefert, ersteres in ihrer Fabrik aus deutschen Rosenculturen selbst dargestellt, mit vollster Garantie für dessen Reinheit.

Das erste Destillat des deutschen Rosenöls ging bei 79—81° über und siedete nach wiederholter Rectification bei 79°. Sein ganzes chemisches Verhalten charakterisirte es als Aethylalkohol, von dem ca. 5 pCt. vorhanden waren. Terpene konnten nicht nachgewiesen werden. Hierauf wurde das deutsche Oel von dem Stearopten befreit und bei vermindertem Druck fractionirt. Die Hauptmasse des Oels und, wie es scheint, der einzige höher siedende Bestandtheil geht bei 14 mm Druck und einer Temperatur von 110—120° über. Sein Siedepunkt liegt bei 215°, Gladston fand 216°. In gleicher Weise verhält sich das türkische Oel, beide Elaeoptene sind schwach links drehend, das spec. Gewicht des deutschen ist 0.8837 bei 11° und jenes des türkischen 0.8813 bei 12°.

Die Analysen des flüssigen Antheils beider Oele führten zu der Verbindung $C_{10}H_{18}O$, ein Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$

konnte nicht nachgewiesen werden. Die Verbindung $C_{10}H_{16}O$ charakterisirte sich als ein primärer Alkohol mit zwei Aethylenbindungen, wie dies aus seiner wiederholt bestimmten Molecularrefraction und seinem Verhalten gegen Brom hervorging. Dargestellt und analysirt wurden das Natriumderivat und der Benzoësäureester, ferner sein Chlor- und Jodderivat. Bei der Oxydation wurde sein Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ und die entsprechende Säure $C_{10}H_{16}O_2$ erhalten. Phosphorpentoxyd und Zinkchlorid spalten aus dem Alkohol Wasser ab und veranlassen die Bildung von zwei Terpenen $C_{10}H_{16}$, die sich wesentlich durch ihren Siedepunkt unterscheiden. Vollzieht sich dieser Process bei einer Temperatur über 0°, so zeigt das höher siedende Terpen starken Dichroismus. Tiefer greifende Oxydationen mit Kaliumpermanganat, Wasserstoffsuperoxyd, Ferricyankalium, sowie Spaltungsversuche im zugeschmolzenen Rohr gaben Essigsäure, Ameisensäure, Kohlensäure und Oxalsäure. Eine dabei auftretende Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt konnte ihrer geringen Menge wegen noch nicht identificirt werden.

Das ganze Verhalten des flüssigen Antheils des deutschen und auch des türkischen Rosenöls ist völlig analog dem Verhalten des von Semmler in diesen Berichten XXIII, 1089 und 2965 beschriebenen indischen Geraniumöls und dessen Hauptbestandtheils, des Geraniols. Beide Körper sind primäre Alkohole, ihre Aldehyde sind, wie die unmittelbare Vergleichung ergab, identisch, die Molecularrefraction ist dieselbe, so zwar, dass auch in dem Elaeopten des Rosenöls ein Körper mit kettenförmiger Bindung der Kohlenstoffatome vorliegt, die sich bei Abspaltung von Wasser zum Ring schliessen.

Die vorstehend in ihren Resultaten skizzirte Arbeit des Hrn. Eckart wird im Laufe des Winters ihren Abschluss finden, um dann als Dissertation der Facultät eingereicht zu werden.

Breslau, im November 1890.

---

587. A. Ladenburg: Ueber β-Picolin.

(Eingegangen am 24. November.)

Nachdem neuerdings Stöhr seine früheren Angaben über das β-Picolin aus Strychnin berichtigt hat, sehe ich mich zu folgender Erklärung veranlasst: Als ich jüngst das »vorläufige Ergebniss« meiner Beobachtungen über den Vergleich jener Base mit dem synthetischen β-Picolin mittheilte, habe ich ausdrücklich bemerkt, dass die Base

aus Strychnin keinen constanten Siedepunkt habe. Wenn ich mich trotzdem verleiten liess, aus ihrem Verhalten bestimmte Schlüsse zu ziehen, so war dies namentlich durch die früheren wiederholten persönlichen Versicherungen Stöhr's veranlasst, dass seine Base ein durchaus einheitlicher Körper sei, der vollständig homogene Salze liefere. Nachdem sich dies als unrichtig erwiesen, sind die daraus gezogenen Schlüsse thatsächlich unbegründet, d. h. ich halte sie nur mehr für logische Postulate, die noch der experimentellen Bestätigung bedürfen. Dahin zielende Versuche sind im Gange.

---

588. F. W. Semmler: V. Ueber indisches Geraniumöl (Forts.)[1]) Geraniumaldehyd und Geraniumsäure.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Greifswald.]

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

Oxydirt man nach der angegebenen Methode Geraniol, so gelangt man zu einem Körper $C_{10}H_{16}O$, dessen sämmtliche Reactionen Aldehydreactionen sind, und welchen ich Geraniumaldehyd nenne. Versetzt man den Chromrückstand, welcher von dem Abdestilliren mit Wasserdämpfen zur Entfernung der flüchtigen Oxydationsproducte zurückblieb, mit Phosphorsäure bis zur deutlichen sauren Reaction und destillirt nun abermals mit Wasserdämpfen ab, so geht ein Oel über, welches sauer reagirt. Jedoch erhält man auf diese Weise nur sehr wenig von diesem Körper; zu seiner Darstellung hat sich folgende Methode als überaus zweckmässig erwiesen.

6 g Geraniumaldehyd werden mit 500 ccm Wasser gut durchgeschüttelt, so dass eine Emulsion entsteht. 13.5 g Silbernitrat werden durch Barytwasser gefällt; das Silberoxyd wird, nachdem es gut ausgewaschen ist, mit Ammoniak versetzt, bis ein geringer Rückstand ungelöst verbleibt. Diese Lösung, welche ebenfalls 500 ccm beträgt, wird nun langsam zu der Oelemulsion hinzugesetzt, so dass die Oxydation in ungefähr 2 Stunden beendigt ist. Nachdem sich das Silber als dicker Silberspiegel abgesetzt hat, übersättigt man mit Phosphorsäure — man vermeide jedoch einen zu grossen Ueberschuss, — und destillirt mit Wasserdämpfen ab; es geht die neue Säure mit geringen Mengen anderweitiger Beimengungen über.

Das Filtrat wird mit überschüssiger Soda versetzt und bis zur völligen Trockne verdampft; den Rückstand zieht man mit siedendem

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2965.

absoluten Alkohol aus, filtrirt und vertreibt aus dem Filtrat den Alkohol. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit Silberlösung gefällt.

Analyse des Silbersalzes:

0.3501 g gaben 0.5626 g Kohlensäure = 43.25 pCt. Kohlenstoff und 0.1732 g Wasser = 5.50 pCt. Wasserstoff.

0.4489 g gaben 0.1756g Silber = 39.12 pCt. Silber.

$C_{10}H_{15}O_2Ag$ verlangt 43.64 pCt. Kohlenstoff, 5.46 pCt. Wasserstoff, 39.27 pCt. Silber.

Die freie Säure, welche ich Geraniumsäure nenne, ist ein dünnflüssiges Oel; die Darlegung ihrer weiteren Eigenschaften erfolgt in einem vollständigen Bericht.

Ausbeute nach dieser Methode eine sehr gute.

Wir haben jetzt Alkohol $C_{10}H_{18}O$, Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, Säure $C_{10}H_{16}O_2$.

Es ist diese Säure die erste derartige Säure aus dieser Gruppe von Körpern, die so überaus zahlreich in der Natur vorkommen. Ich kann meinen Bericht nicht schliessen, ohne mitzutheilen, dass es mir ferner gelungen ist, diese Körper — Alkohol und Aldehyd — in anderen Oelen nachzuweisen; ich unterlasse es, die sich schon jetzt ergebenden Consequenzen zu ziehen.

Greifswald, im November 1890.

---

589. Fr. Kehrmann und J. Messinger: Ueber das Dioxim des Thymochinons.

[Mittheilung aus dem Anorgan. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 3. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Eine von uns[1]) hat früher gelegentlich[1]) erwähnt, dass aus Nitrosothymol und salzsaurem Hydroxylamin das bisher nicht bekannte Dioxim des Thymochinons erhalten werden kann. Wir haben diesen Körper und einige Derivate desselben eingehend untersucht.

Goldschmidt und Schmidt[2]), welche vor längerer Zeit die Einwirkung des Hydroxylamins auf Thymochinon studirt haben, beobachteten damals die Bildung nur eines Monoxims, dessen Untersuchung ergab, dass es mit dem aus Thymol und Salpetrigsäure ent-

---

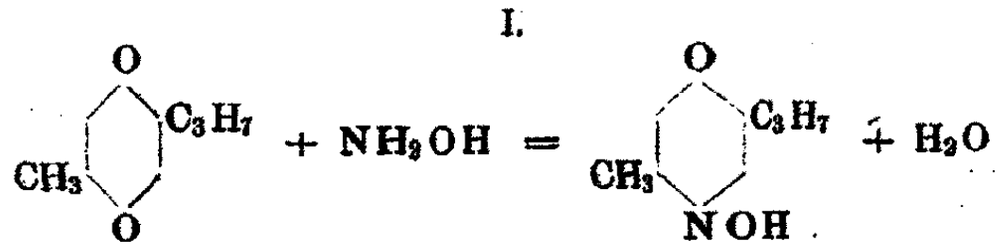
[1]) Diese Berichte XXIII, 135.

[2]) Diese Berichte XVII, 2061.

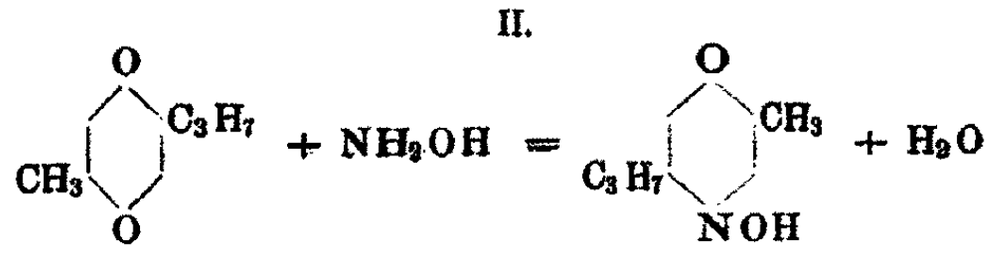
stehenden Nitrosothymol identisch war, während sie die Bildung eines Dioxims anscheinend nicht bemerkt haben.

A priori konnte man darüber im Zweifel sein, welches der beiden vermöge ihrer Stellung ungleichwerthigen Chinonsauerstoffatome bei der Monoximbildung aus Thymochinon und Hydroxylamin ersetzt worden war. Wurde die neben Methyl stehende Carbonylgruppe angegriffen, so musste Nitrosothymol, im andern Falle aber Nitrosocarvacrol entstehen. Nach Goldschmidt und Schmidt entsteht aber nur Nitrosothymol, so dass die Bildung des Thymochinon-monoxims nach Gleichung I. und nicht etwa nach Gleichung II. verläuft:

I.

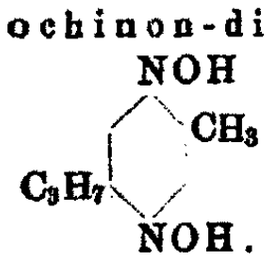


II.



Das Verhalten des Thymochinons bei der Oximirung liefert, wie schon früher[1]) hervorgehoben wurde, ein elegantes Beispiel für den Einfluss der Moleculargrösse der Substituenten auf einen Substitutionsvorgang, insofern die, in Folge ihrer geringeren Moleculargrösse wohl auch räumlich kleinere, Methylgruppe den Austausch des benachbarten Sauerstoffs weit weniger hindert, als die Propylgruppe. Dass Letztere indessen den Austausch des andern Chinon-Sauerstoffs keineswegs unmöglich zu machen, sondern nur zu erschweren im Stande ist, beweist der Umstand, dass es unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen gelingt, das Nitrosothymol weiter zu oximiren.

Thymochinon-dioxim,



Erhitzt man eine heiss gesättigte alkoholische Lösung von Nitrosothymol mit der doppelten der theoretischen Menge NH_3ClOH unter Rückfluss zum Sieden, so beginnt nach einer Viertelstunde die Abscheidung eines schweren, hellgelben, krystallinischen Niederschlags,

[1]) Diese Berichte XXIII, 135.

dessen Menge anfangs ziemlich rasch, später langsamer zunimmt. Man lässt nun erkalten, saugt ab, und wäscht das Krystallpulver kurze Zeit mit kaltem Alkohol, welcher das unangegriffene Nitrosothymol auflöst. Die Ausbeute ist indess bei diesem Verfahren nicht ganz vollständig, da die während der Reaction freiwerdende Salzsäure die entgegengesetzte Umsetzung zu bewirken strebt. Man vermeidet diesen Uebelstand zweckmässig dadurch, dass man zeitweise einen Theil, aber nicht alle freie Säure durch Zusatz von Sodalösung abstumpft, und erhält so eine annähernd quantitative Ausbeute. Aus dem so dargestellten Rohproduct erhält man ein zu den meisten Zwecken genügend reines Präparat durch Auflösen in nicht zu viel warmer verdünnter Natronlauge und Fällen des Filtrats mit überschüssiger Essigsäure. Zur Darstellung vollkommen reinen Materials krystallisirt man diesen sehr feinpulverigen gelblichweissen Niederschlag aus kochendem Alkohol um, woraus nach dem Erkalten gelblichweisse, körnige Krystalle anschiessen. Die Analyse bei 110° getrockneter Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0.1891 g gaben 0.4297 g Kohlensäure (nach Messinger's Methode).
II. 0.1062 g gaben 14 ccm Stickstoff bei 20° und 749 mm.
III. 0.1017 g gaben 13.5 ccm Stickstoff bei 19° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	61.85	61.97	—	—	pCt.
N	14.43	—	14.51	14.72	»

Das Thymochinondioxim ist unlöslich in Wasser und Ammoniak, wenig löslich in Benzol, Aether, Chloroform, kaltem Alkohol und Eisessig, leicht löslich unter Salzbildung in den Lösungen der Aetzalkalien und daraus schon durch Kohlensäure fällbar, leicht löslich in concentrirter Salzsäure und aus dieser Lösung auf Wasserzusatz ausfallend, leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, woraus es in fast farblosen, undeutlichen, körnigen Krystallen erhalten werden kann, die sich ohne zu schmelzen über 200° zu bräunen beginnen und bei 235° unter Aufblähen zersetzen. Die Lösung in verdünnter Natronlauge besitzt die Farbe einer alkalischen Ferricyankaliumlösung. Durch sehr concentrirte Lauge wird ein Natriumsalz in goldgelben, prismatischen Krystallen theilweise ausgeschieden. Dasselbe ist in Wasser sehr löslich. Versetzt man diese Lösung mit alkalischem Ferricyankalium, so entsteht sofort ein hellgelber, flockiger Niederschlag des unten beschriebenen Dinitrosocymols, welcher von Aether leicht aufgenommen wird. Diese Eigenschaften unseres Dioxims liessen es denkbar erscheinen, dass es mit dem von Liebermann und Ilinski[1]) vor einigen Jahren aus Polythymochinon und Hydroxyl-

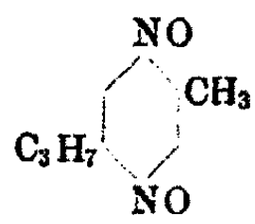
[1]) Diese Berichte XVIII, 3200.

amin erhaltenen Dioxim identisch sei. Wir haben daher sowohl das Monoxim, wie das Dioxim des Polythymochinons zum Zwecke directen Vergleichs dargestellt, und können die Resultate genannter Forscher bis auf einen, weiter unten zu besprechenden Punkt bestätigen. Das Polythymochinondioxim ist ohne jeden Zweifel von dem Thymochinondioxim verschieden; und dieser Nachweis liefert eine weitere Bestätigung dafür, dass Liebermann's Dioxim der polymeren Form des Thymochinons angehört. Letzteres ist fast unlöslich in siedendem Alkohol, gleicht der monomolecularen Form hingegen im Verhalten gegen Säuren und Alkalien; der aus dem Polyoxim durch Ferricyankalium gefällte Niederschlag ist in Aether unlöslich, wodurch er sich scharf von dem Dinitrosocymol unterscheidet.

p-Dinitrosocymol.

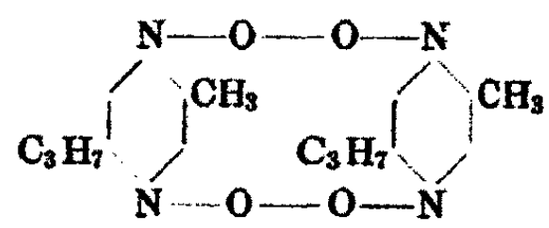
Zur Darstellung dieser Substanz, für welche gemäss den im Folgenden entwickelten Ansichten die nachstehenden drei Formeln hauptsächlich in Betracht kommen:

I.



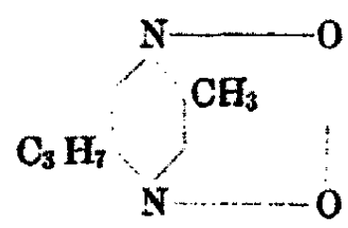
oder

II.



III.

oder



versetzt man eine alkalische Dioximlösung unter Umrühren und Kühlen mit einem geringen Ueberschuss einer Auflösung von rothem Blutlaugensalz in verdünnter Natronlauge, saugt den sofort vollständig ausgeschiedenen grüngelben, flockigen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser möglichst vollständig aus. Da sich der Körper durch Umkrystallisiren nicht reinigen lässt, wurde er ohne Weiteres nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt.

I. 0.2453 g lieferten 0.5600 g Kohlensäure } nach der Methode von
II. 0.2044 g lieferten 0.4660 g Kohlensäure } Messinger.
III. 0.1111 g lieferten 16.3 ccm Stickstoff bei 23° und 751 mm.
IV. 0.1215 g lieferten 18.1 ccm Stickstoff bei 25° und 751.5 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	62.50	62.26	62.17	—	—	pCt.
N	14.58	—	—	16.00	16.04	»

In Anbetracht der unvollkommenen Reinigung stimmen die Resultate befriedigend auf die angenommene Formel, an welcher auch die für die *p*-Dinitrosokörper charakteristischen Eigenschaften nicht zu zweifeln erlauben. Diese Eigenschaften der *p*-Dinitrosobenzolderivate scheinen übrigens anzudeuten, dass denselben möglicherweise ein höheres Moleculargewicht zukommt, als den oben gegebenen Formeln I und III entspricht. Wenn es möglich wäre, dies durch die Anwendung der Gefriermethode an einem geeigneten Repräsentanten dieser eigenthümlichen Körperklasse zu entscheiden, so wäre damit ein Schritt zur Aufklärung ihrer Constitution gethan. Besitzen nämlich diese Substanzen die doppelte Moleculargrösse, etwa der zweiten Formel entsprechend, so wäre man der Nothwendigkeit enthoben, zwischen der aus verschiedenen Gründen sehr unwahrscheinlichen Annahme von wahren Nitrosogruppen, wie sie Formel I zeigt, und der ebenso unwahrscheinlichen Annahme einer Superoxydbindung zweier Sauerstoffatome in Para-Stellung, wie es Formel III verdeutlicht, eine Entscheidung treffen zu müssen. Schon diese Erwägung veranlasst uns, einstweilen der Formel II vor den übrigen den Vorzug zu geben und wir behalten uns vor, dieselbe bei sich darbietender Gelegenheit mittelst der Gefriermethode zu prüfen.

p-Dinitrosocymol ist grünlichgelb gefärbt und besitzt einen sehr charakteristischen, zugleich an Jod und Thymochinon erinnernden Geruch, der besonders beim Kochen mit Wasser gut wahrgenommen werden kann, da es sich, wie auch die übrigen bisher dargestellten *p*-Dinitrosoderivate des Benzols mit Wasserdämpfen verflüchtigt, allerdings nicht ohne weitgehende Zersetzung. Es ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig mit intensiv grünlichgelber Farbe. Erhitzt man diese Lösungen zum Sieden, so werden sie hellgelb, indem eine noch nicht näher untersuchte Veränderung des Dinitrosokörpers stattfindet. Das Gleiche findet langsam schon bei einigem Stehen der Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur statt. Dies Verhalten macht eine Reinigung der Substanz durch Umkrystallisiren zur Unmöglichkeit. In trockenem Zustande ist der Körper dagegen ziemlich haltbar, verliert aber durch Verflüchtigung etwas an Gewicht. Rasch erhitzt, schmilzt er bei 72° zu einer grünlichgelben Flüssigkeit, welche gleich darauf wieder erstarrt und nun erst bei 130° unter Zersetzung zum zweiten Male schmilzt. Dieses Verhalten scheint von derselben Veränderung des Körpers herzurühren, welche auch beim Kochen der Lösungen beobachtet wurde.

p-Dinitrocymol,

Entsteht aus dem Dinitrosokörper und auch direct aus dem Dioxim durch Behandlung mit kräftigen Oxydationsmitteln in saurer Lösung. Da sich dabei die Entstehung von harzigen Nebenproducten nicht vermeiden lässt, bietet seine Reindarstellung Schwierigkeiten. Kalte rauchende Salpetersäure ist auf den Dinitrosokörper ohne Wirkung, erwärmt man, so wird er oxydirt, allein das Reactionsproduct ist sehr unrein. Bessere Resultate giebt die Anwendung heisser, etwas verdünnter Säure.

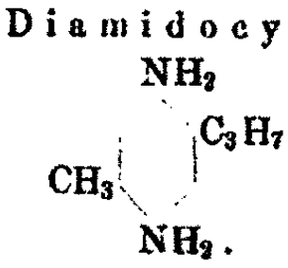
Man erhitzt den Dinitrosokörper mit einem grossen Ueberschuss einer Säure vom spec. Gewicht 1.35, bis er sich in ein braunes Oel verwandelt hat und die Entwickelung von Stickstoffoxyden aufhört, verdünnt mit Wasser, schüttelt das Oel mit Aether aus, wäscht diesen so lange mit verdünnter Natronlauge, als sich dieselbe noch braun färbt, und schliesslich mit Wasser, und krystallisirt den Aetherrückstand unter Zusatz von Thierkohle aus heissem verdünnten Alkohol um. Man erhält so grosse, meist etwas bräunlich oder grünlich gefärbte, prismatische Krystalle, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren schliesslich farblos erhalten werden. Zur Analyse wurde im Exsiccator getrocknete Substanz verwandt.

0.1160 g lieferten 13.4 ccm Stickstoff bei 19° und 757.5 mm.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_4$	Gefunden
N	12.50	12.94 pCt.

Grosse, farblose, dicke Prismen vom Schmp. 77—78°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol u. s. w. Durch Kochen mit Zinn und Salzsäure entsteht

p-Diamidocymol,



Zu dessen Darstellung geht man indess weit vortheilhafter vom Thymochinondioxim aus, welches man, in Alkohol suspendirt, mit einem kleinen Ueberschuss von Zinnchlorür und Salzsäure bis zur schnell erfolgenden, farblosen Auflösung erwärmt. Nach dem Verjagen des Alkohols verdünnt man mit Wasser, versetzt mit Natronlauge bis zur Lösung der Zinnsäure, schüttelt wiederholt mit Aether aus, versetzt die Aetherlösung der Base unter Umrühren mit concen-

trirter Salzsäure, so lange eine Ausscheidung des Salzsäuresalzes erfolgt, löst die Salzmasse nach dem Abdestilliren des Aethers in der gerade hinreichenden Menge kochenden Wassers, versetzt das Filtrat mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure und lässt erkalten. Das Salzsäuresalz des Diamins scheidet sich alsdann nahezu vollständig in gut ausgebildeten, farblosen, vierseitigen, krystallwasserfreien Tafeln aus. Dieselben wurden über Aetzkalk bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, wobei sie weder Wasser noch Salzsäure verlieren.

I. 0.2318 g lieferten 0.4288 g Kohlensäure } nach der Methode von
II. 0.3510 g lieferten 0.6490 g Kohlensäure } Messinger.
III. 0.6278 g lieferten 0.7472 g Chlorsilber.
IV. 0.2141 g gaben 23.5 ccm Stickstoff bei 20° und 736 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2Cl_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	50.67	50.45	50.42	—	—	pCt.
Cl	29.89	—	—	29.43	—	»
N	11.82	—	—	—	11.95	»

Die freie Base ist leicht oxydirbar; auf die Reindarstellung derselben wurde einstweilen verzichtet, dagegen ist das salzsaure Salz vollkommen luftbeständig und lässt sich ohne Veränderung beliebig oft aus verdünnter, heisser Salzsäure umkrystallisiren. Dies ist insofern bemerkenswerth, als Liebermann und Ilinski[1]) durch Reduction des Polythymochinondioxims ein Chlorhydrat des Diamidocymols erhalten haben, welches sie, abweichend von unsern Beobachtungen, als dem salzsauren Amidothymol ähnliche farblose Nadeln beschreiben, und welches sich beim Umkrystallisiren leicht ein wenig unter Salmiakabspaltung zersetzen soll. Wir vermutheten deshalb zunächst, dass die genannten Forscher das Diamidocymolchlorhydrat gar nicht in Händen gehabt hätten, reducirten demzufolge das Polythymodioxim zum Zwecke directen Vergleichs ebenfalls nach der oben beschriebenen Methode mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung und erhielten ein Chlorhydrat, welches sich in jeder Beziehung mit dem aus dem monomolecularen Dioxim erhaltenen Salz identisch erwies. Es krystallisirte in den gleichen, luftbeständigen, farblosen Tafeln und gab mit Essigsäureanhydrid das unten beschriebene, bei 260° schmelzende Acetylderivat. Hieraus ist wohl zu schliessen, dass die abweichenden Beobachtungen von Liebermann und Ilinski sich auf ein noch nicht vollkommen reines Präparat beziehen.

Das Diacetylderivat des Diamidocymols, welches leicht durch kurzes Aufkochen des Salzsäuresalzes mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Verdünnen mit viel Wasser und Umkrystallisiren des Niederschlags aus viel siedendem Alkohol erhalten wird, bildet schnee-

[1]) Diese Berichte XVIII, 3200.

weisse, seidenglänzende, feine Nädelchen vom Schmp. 260°, welche in Wasser unlöslich, in Eisessig und Alkohol ziemlich schwer löslich sind.

0.1536 g gaben 0.3810 g Kohlensäure (nach Messinger).

Ber. für $C_{14}H_{20}N_2O_2$		Gefunden
C	67.74	67.60 pCt.

Aachen, im November 1890.

Anorg. Laboratorium der technischen Hochschule.

---

590. Edmund O. von Lippmann: Gummiartige Ausschwitzung an Zuckerrüben.

(Eingegangen am 3. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als einige grössere, jedoch noch unreife Rüben, die als Probemuster gedient hatten, einige Wochen in Papier eingeschlagen im Geschäftszimmer der Zuckerfabrik R. gelegen und dabei beträchtlich eingetrocknet waren, zeigten dieselben eine auffällige Erscheinung. Ohne dass eine besondere Verletzung oder dergl. wahrnehmbar war, hatten sich in der Furche, welche die Rüben zu umziehen pflegt, harzartige Tropfen ausgeschieden und waren zu einer Masse zusammengeflossen, die völlig erhärtet schien und unschwer vom Körper der Rübe abgelöst werden konnte. Dieselbe war lichtgelblich, fast weiss, durchscheinend, hart und spröde, geruch- und geschmacklos, und glich ihrem Aeusseren nach in jeder Hinsicht dem bekannten Pflanzengummi; in kaltem Wasser und Alkohol war sie unlöslich, entwickelte beim Verbrennen den charakteristischen Geruch der Kohlenhydrate und hinterliess eine nur ganz geringe Spur Asche, anscheinend fast ausschliesslich aus Kalk bestehend; beim Kochen mit Alkalien ging sie langsam in Lösung und wurde aus der neutralisirten Flüssigkeit durch Alkohol wieder abgeschieden. Frisch gefällt löste sie sich nach kurzem Aufquellen in Wasser und ergab eine neutral reagirende Lösung von ziemlichem Rechtsdrehungs-Vermögen, dessen Betrag aber, da die Flüssigkeit nicht klar zu erhalten war und das Material zu weiteren Versuchen nicht ausreichte, nicht festgestellt werden konnte. Die Analyse der ursprünglichen Masse lieferte, auf aschenfreie Substanz berechnet, 42.4 pCt. Kohlenstoff, 6.55 pCt. Wasserstoff und 51.34 pCt. Sauerstoff; beim langsamen Destilliren mit Schwefelsäure nach Tollens bildete sich Furfurol, bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure, und zwar wurden 8.84 pCt. Furfuramid und 41.83 pCt. Schleimsäure erhalten. Da bei

Einwirkung verdünnter Säuren reducirende Zuckerarten entstanden, so wurde, um womöglich deren Natur festzustellen, der ganze Rest der Substanz durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade hydrolysirt und die mit Baryumcarbonat sorgfältig neutralisirte Lösung filtrirt und zum Syrup eingekocht; aus diesem schieden sich nach kurzem Stehen glänzende, zerbrechliche Krystalle aus, die sich nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol als reine Arabinose erwiesen, indem sie bei der Destillation mit Schwefelsäure 19.86 pCt. Furfuramid gaben und in 10procentiger Lösung, 8 Minuten nach deren Darstellung $\alpha_D = +150.5^0$ und 24 Stunden später $\alpha_D = +105^0$ Rechtsdrehung aufwiesen. Die Mutterlauge der Arabinose blieb zähflüssig, und auch die zweimalige Behandlung derselben mit Alkohol nach Scheibler und Abtrennung von dem hierbei ausfallenden schleimigen Niederschlage blieb ohne Wirkung; der geringe Rest von Substanz wurde versuchsweise noch der Dialyse unterworfen, und diese zeigte sich von besserem Erfolge, indem nunmehr Krystallisation eintrat. Das äussere Ansehen der Krystalle, die in 4procentiger Lösung zu $+80.6^0$ bei 16^0 C. gefundene Rechtsdrehung α_D, sowie die Entstehung von 75.82 pCt. Schleimsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure nach Tollens liess dieselben als Galactose erkennen. — Eine weitere Zuckerart war anscheinend nicht vorhanden, namentlich war Glykose in Form von Zuckersäure nicht nachweisbar.

Die ursprüngliche gummiartige Substanz dürfte also bei der Hydrolyse ziemlich glatt in Arabinose und Galaktose zerfallen sein, und zwar derartig, dass aus einem Moleküle der ersteren je ein Molekül der beiden Zuckerarten abgespalten wurde. Ein Körper, der unter Aufnahme von Wasser in $C_5H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6$ zerfällt, könnte als einfachste Formel $C_{11}H_{22}O_{11} - H_2O$ oder $C_{11}H_{20}O_{10}$ haben, welche 42.30 pCt. Kohlenstoff, 6.43 pCt. Wasserstoff und 51.27 pCt. Sauerstoff erfordert, und zu der daher die oben angeführten Zahlen ganz gut passen; auch die Bildung von 8.84 pCt. Furfuramid und 41.83 pCt. Schleimsäure würden mit dieser genügend im Einklange stehen, doch ist andrerseits im Auge zu behalten, dass die Substanz in einem Zustande analysirt wurde und werden musste, der keine Gewähr für ihre vollkommene Reinheit und Einheitlichkeit bot. Doch liegt die Erwartung nahe, dass ein einfaches Anhydrid von Arabinose und Galaktose Zucker- und nicht ausgesprochen Gummi-ähnliche Eigenschaften darbiete; da indess auf diesem Gebiete nur spärliche Erfahrungen vorhanden sind, auch über das (vermuthlich höhere) Molecalargewicht der Substanz nichts Näheres ausgesagt werden kann, so ist diese Ueberlegung nicht entscheidend, und die Formel $C_{11}H_{20}O_{10}$ kann wenigstens vorläufig als wahrscheinlich gelten. Sie weiter zu begründen fehlte es an Untersuchungsmaterial; dieses dürfte nur durch

Zufall wieder zu erlangen sein, und sein Vorkommen sei deshalb der aufmerksamen Beobachtung namentlich der in Zuckerfabriken praktisch thätigen Chemiker empfohlen; an Rüben, die Herr Direktor Krüger in Stöbnitz freundlichst im Herbste übersandte, konnte weder bei einfachem längeren Liegen, noch bei absichtlicher, mehr oder minder weitgehender Verletzung der Rindenschicht und des Zellgewebes irgendwelche gummiartige Ausscheidung wahrgenommen werden.

Dass die Zuckerrübe Substanzen mit Galaktose-bildenden Gruppen enthält, steht seit meiner Nachweisung des γ-Galaktans und seit den diesbezüglichen, höchst sorgsamen und eingehenden Untersuchungen Herzfeld's und seiner Mitarbeiter ausser Zweifel; übrigens hat, einer freundlichen Privat-Mittheilung Scheibler's zufolge, schon dieser die Gegenwart einer bei der Oxydation Schleimsäure liefernden Zuckerart in den Mutterlaugen seiner Arabinose erkannt, diese Beobachtung jedoch damals nicht weiter verfolgt. Dass Arabinose und Galaktose gleichzeitig aus einem im Rübenzellgewebe vorhandenen, markbildenden oder plasmatischen Bestandtheile hervorgehen, haben ebenfalls sowohl Herzfeld als ich schon vor Längerem hervorgehoben; inwieweit nun die jetzt beobachtete gummiartige Substanz mit jenem zusammenhängt, und ob ihr Auftreten in der beschriebenen Form ein physiologischer oder pathologischer Vorgang ist, — dies auszumitteln muss weiteren Forschungen vorbehalten bleiben. Dass es aber ein gummiartiges intermediäres Anhydrid von Arabinose und Galaktose, also einer Penta- und Hexa-Glykose, bestimmt giebt, und dass dasselbe mit Leichtigkeit in diese Zuckerarten zerlegt werden kann, ist jedenfalls eine beachtenswerthe Thatsache, die nebenbei auch zeigt, dass jene beiden Glykose-Klassen von Natur aus in naher Verwandtschaft und in genetischem Zusammenhange stehen.

---

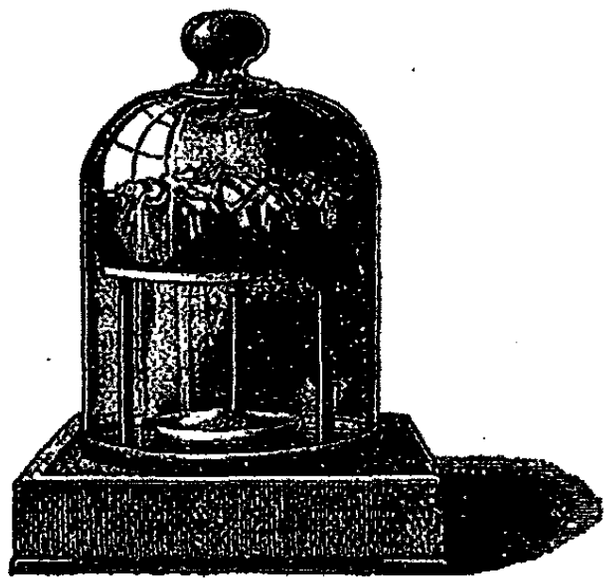
591. Walther Hempel: Ueber einen principiellen Fehler, welchen die gebräuchlichen Exsiccatoren haben.

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

Obgleich eine grosse Anzahl der allerverschiedensten Constructionen von Exsiccatoren existirt, so erfüllen dieselben trotzdem, soviel mir bekannt, ihren eigentlichen Zweck nur in mangelhafter Weise. Wendet man nämlich nicht gleichzeitig starke Luftverdünnung an, so ist die trocknende Wirkung der Apparate eine sehr geringe. Der Grund liegt darin, dass man die Trockenmittel (Schwefelsäure, Chlor-

calcium u. s. w.) an den Boden der Gefässe einzubringen pflegt, da aber feuchte Luft leichter als trockne Luft ist, so findet nur ein äusserst geringer Austausch zwischen den verschiedenen Gasschichten im Exsiccator durch Diffusion statt. Wenn nun auch zwischen zwei Gasen von sehr verschiedenem specifischem Gewicht die Diffusionserscheinungen sich mit grosser Geschwindigkeit vollziehen, so ist dies jedoch nicht mehr der Fall, wenn ein ganz allmäliger Uebergang von einem specifischen Gewicht zum andern erfolgt und nebenbei Strömungserscheinungen ausgeschlossen sind, wie es in den gebräuchlichen Apparaten nothwendiger Weise der Fall sein muss. Es ist erstaunlich, wie viel wirksamer ein Exsiccator wird, wenn man die Trockenmittel über den in Frage kommenden Substanzen anordnet. In zwei gewöhnlichen Exsiccatoren von ganz gleicher Grösse wurden Uhrgläser mit je 10 ccm Wasser aufgestellt, in dem einen Apparat befand sich in übrigens möglichst gleicher Entfernung concentrirte Schwefelsäure über, in dem andern unter dem Uhrglase. Das Resultat des Versuches war, dass das Wasser in dem Exsiccator mit der gebräuchlichen Anordnung 9 Tage brauchte, um zu verdunsten, während es in dem Apparat, wo das Trockenmittel oberhalb angebracht wurde, nach 3 Tagen verschwunden war.

Einen sehr wirksamen Exsiccator erhält man, s. Fig., wenn man



auf eine abgeschliffene Glasplatte eine starkwandige Glasglocke mit abgeschliffenem Rande stellt und unter dieselbe auf einen eisernen Dreifuss, so hoch wie möglich, eine Schale mit Stücken von Chlorcalcium bringt. Will man concentrirte Schwefelsäure anwenden, so giebt man in die Schale ausserdem so viel Stücke von Glas, Porzellan oder Bimstein (Bimstein muss wegen seines Gehaltes an Chloriden vorher mit Schwefelsäure erhitzt werden), dass dieselben an einer grossen Anzahl von Stellen über den Rand der Schale herausragen,

wodurch man einerseits mit Leichtigkeit bei etwa vorgenommenen heftigen Bewegungen des Exsiccators das Ueberfliessen der Säure vermeidet, andererseits durch Vergrösserung der Oberfläche eine bessere Wirksamkeit erzielt.

Der Grund, warum ein so zusammengestellter Apparat so ausserordentlich stark trocknet, liegt darin, dass eine starke Luftströmung in demselben dadurch zu Stande kommt, dass die in dem obern Theil gebildete trockne Luft, weil sie schwer ist, immerfort die leichte feuchte Luft über den Substanzen verdrängt. Man kann die Wirkung noch weit mehr steigern, wenn man den höchsten Punkt der Glocke durch Anbringung einer passenden Fassung mit Eis und Kochsalz kühlt. Trotz der vorhandenen Schwefelsäure scheidet sich das Wasser als Schnee an der kältesten Stelle ab. Wegen der grossen Temperaturdifferenzen im Innern der Glocke entstehen sehr heftige Gasströmungen; man sieht zu seiner Ueberraschung, dass Kälte ein besseres Trockenmittel ist als die Chemikalien. Selbstverständlich unterstützt gleichzeitige Luftverdünnung den Process der Trocknung sehr stark.

---

592. H. Schulz: Ein Apparat zur fractionirten Destillation im Vacuum.

(Eingegangen am 29. November.)

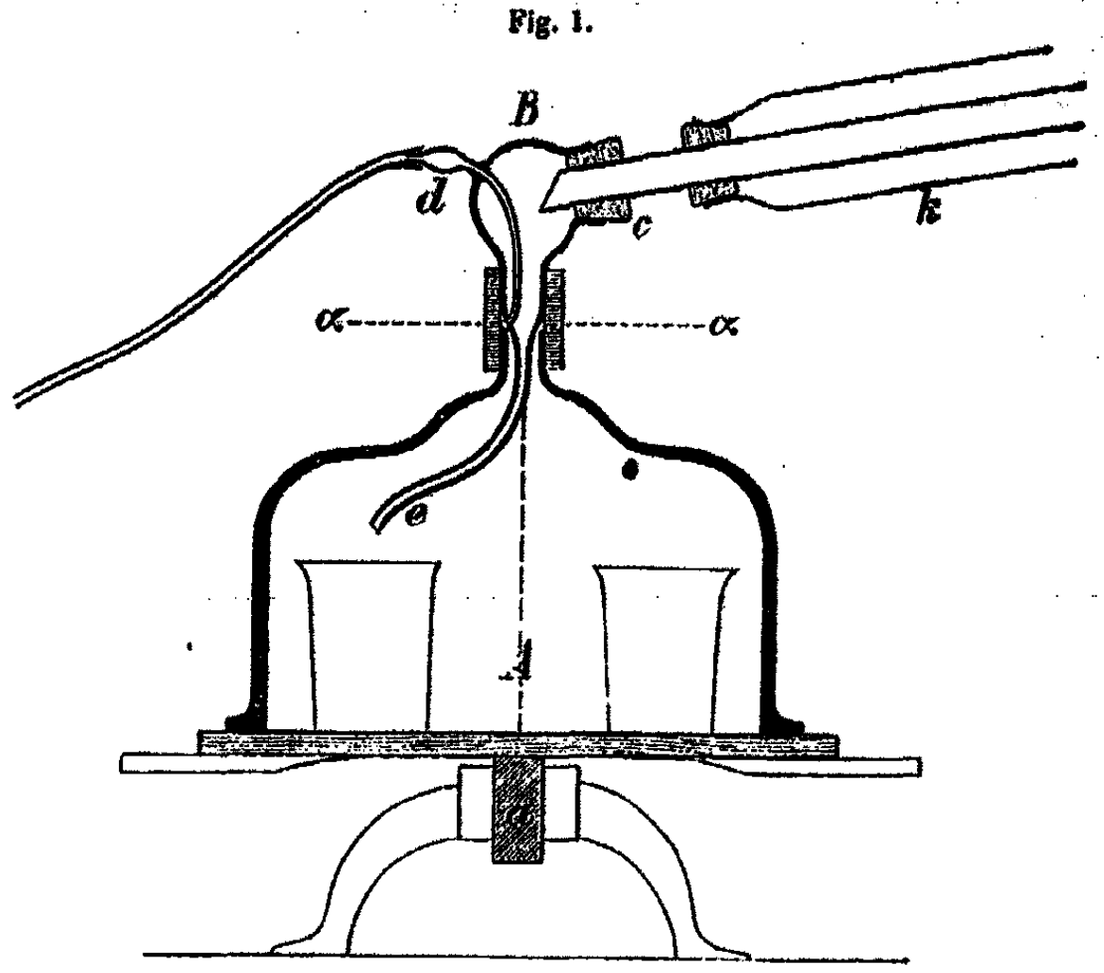
Die Zahl derjenigen Apparate, welche zur fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume dienen sollen, ist im Laufe der letzten Jahre eine sehr stattliche geworden; der lezte in der Reihe ist wohl der bekannte Brühl'sche Apparat, der bei grosser Einfachheit der Construction eine relativ geringe Beaufsichtigung beim Destilliren erfordert. Trotzdem eignen sich die bisher bekannt gewordenen Apparate nicht für technische Zwecke. Entweder sind sie zu complicirt in der Construction und beanspruchen demzufolge viel Aufmerksamkeit und Mühe während der Destillation, oder die Dimensionen derselben gestatten nicht die Bewältigung grösserer Flüssigkeitsmengen in einer Operation.

Der unten beschriebene Apparat, dessen ich mich seit einiger Zeit in der Fabrik von Dr. Carl Pape & Co. bediene, ermöglicht es nun, unbegrenzte Quantitäten von Flüssigkeit ohne Unterbrechung der Destillation zu fractionen, weshalb eine Veröffentlichung des Apparates manchem der Herren Fachgenossen willkommen sein dürfte.

Es ist im letzten Hefte »dieser Berichte« ein dem unten beschriebenen ganz ähnlicher Apparat von H. Wislicenus veröffentlicht

worden; bei demselben ist der drehbare Theil nicht die Exsiccatorglocke, sondern das Abtropfrohr *e* (Fig. 1),

Fig. 1.



in Folge dessen ist letzteres mit dem Drehmechanismus wesentlich complicirter gebaut als bei dem unten abgebildeten Apparat und dürfte sich wegen seiner leichten Zerbrechlichkeit für die Technik wohl kaum empfehlen. Vorstehender Apparat wurde am 21. November in der Sitzung der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg vom Verfasser demonstrirt (siehe Chemikerzeitung No. 97 vom 3. December).

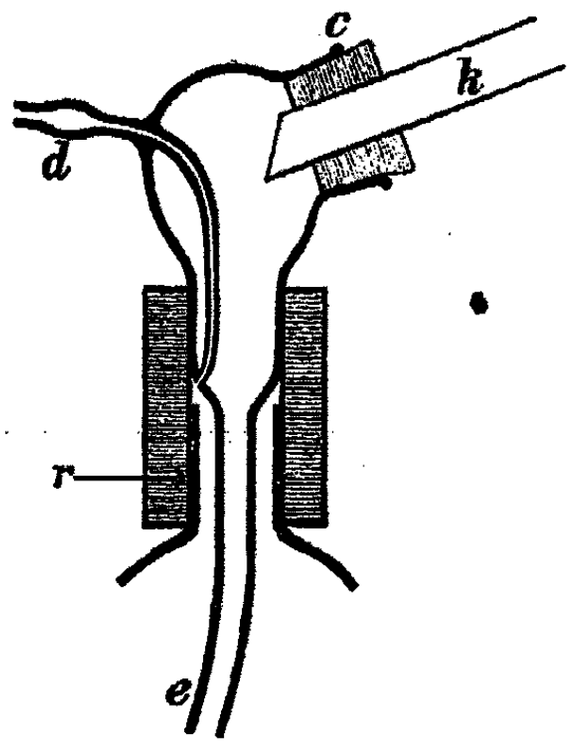
Der Apparat besteht aus einer tubulirten Exsiccatorglocke *A* von der abgebildeten Form. Die Glocke steht auf einer Platte, welche auf dem Zapfen *a* drehbar ist. Auf den Tubus der Glocke wird eine eigenthümlich geformte Birne *B* mit Hülfe eines Stückes starkwandigen Gummischlauches drehbar aufgesetzt.

Die Birne hat eine Oeffnung *c* zum Einfügen des Kühlerrohres und einen Ansatz *d* für den Schlauch der Vacuumpumpe. Der Hals der Birne verjüngt sich in die Glocke hinein und bildet das Abflussröhrchen *e*. Das Ansatzrohr *d* für die Saugpumpe ist durch die Birne durchgeführt und mündet da, wo der Birnenhals auf dem Stutzen der Exsiccatorglocke drehbar aufsitzt, wieder nach aussen (Fig. 2).

Wird nun durch Einfügen des Kühlerrohres *k* die Birne und somit auch die Ausflussröhre *e* in ihrer Lage im Raume fixirt, so lässt sich die Exsiccatorglocke, da sie bei *a a* nur durch ein Stück Gummischlauch mit der Birne in Verbindung steht, um die Verticale

drehen, und stellt man unter der Glocke eine Anzahl Bechergläser oder dergl. im Kreise auf, so lassen sich die sämmtlichen Gläser unter der Mündung der Ausflussröhre hinführen.

Fig. 2.



Da sich nun Exsiccatorglocken, wie die oben beschriebene, in sehr grossen Dimensionen herstellen lassen, so wird der Apparat überall da, wo es sich um Fractionirung grösserer Quantitäten von Flüssigkeit handelt, gute Dienste leisten können; selbstverständlich ist derselbe auch für Laboratoriumszwecke geeignet.

Ich bemerke noch, dass sich die Birne *B* auch auf kupfernen Vacuumblasen u. s. w. anbringen lässt; es ist dann nur nöthig, die Vacuumblase mit einem kurzen Rohrstutzen wie bei *r* (Fig. 2) zu versehen, und man sieht, dass sich auf diese Weise die Fractionirung unbegrenzter Mengen ohne irgend welche Unterbrechung der Destillation bewerkstelligen lässt.

Der oben beschriebene Apparat wird von der Firma C. Desaga in Heidelberg in jeder gewünschten Grösse ausgeführt.

Ziegelhausen bei Heidelberg.

Chemische Fabrik von Dr. Carl Pape & Co.

593. K. Farnsteiner: Ueber die Einwirkung einiger anorganischen Salze auf das optische Drehungsvermögen des Rohrzuckers [1]).

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

Die Veränderungen, welche das Drehungsvermögen des Rohrzuckers in wässeriger Lösung durch die Gegenwart anorganischer neutraler Salze erfährt, sind hauptsächlich wegen der Fehler, welche

[1]) Auszug aus des Verfassers Dissertation. Jena 1890.)

der Einfluss anorganischer Salze bei der Bestimmung des Zuckers auf optischem Wege verursachen kann, wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen[1]). Da diese Ermittelungen sich ihrem Zweck nach nur auf enge Grenzen beschränken, so unternahm ich auf Anregung des Hrn. Prof. Landolt im chemisch-physikalischen Laboratorium der Landwirthschaftlichen Hochschule zu Berlin die im Folgenden in ihren hauptsächlichsten Resultaten mitgetheilte Arbeit.

Untersuchungsmethoden.

Die specifische Drehung des Zuckers in einer Lösung von a Gewth. Zucker und b Gewth. Wasser sei $[\alpha]_t$. Durch den Zusatz von c Gewth. eines Salzes möge die specifische Drehung $= [\alpha]_n$ werden; dann ist unter den gegebenen Umständen $[\alpha]_t - [\alpha]_n$ die der Einwirkung von c Gewth. Salz entsprechende Grösse. Einem anderen Werthe von c würde eine andere Differenz entsprechen; man kann so durch Aenderung der Salzmenge bei constantem Verhältniss von Zucker und Wasser für die Einwirkung eines Salzes Werthe gewinnen, welche, da sie die Einwirkung verschiedener Mengen eines Salzes unter denselben Bedingungen darstellen, sehr wohl vergleichbar sind.

Die Einwirkung des Salzes wird ausser von seiner Menge in Bezug auf den Zucker auch von der in der Lösung vorhandenen Wassermenge abhängig sein. Eine solche Abhängigkeit muss aus der Untersuchung von Lösungen hervorgehen, welche ein constantes Gewichtsverhältniss von Zucker und Salz, dagegen steigende Mengen von Wasser enthalten.

Schliesslich kann man noch die Aenderung der specifischen Drehung verfolgen, welche sich aus Lösungen von constantem Gewichtsverhältniss von Salz zu Wasser und wechselnden Mengen von Zucker ergiebt.

Diesen Gesichtspunkten entsprechend wurden für jedes Salz drei Gruppen von Lösungen hergestellt und untersucht.

Die Herstellung der Lösungen richtete sich nach den Eigenschaften der Salze. Alle Substanzen wurden stets abgewogen; die hygroskopischen Salze wurden in genau analysirten Lösungen zugesetzt. Die Bestimmung des Drehungswinkels geschah bei einer Temperatur von 17.5° C. an einem Halbschattenapparat mit Quarzkeilcompensation und Ventzke'scher Zuckerscala. (1 Theilstrich, Glasflamme = 0.3465 Kreisgrade Natriumflamme — nach Landolt, Sitzungsber. der Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1887, XLVIII). Die Dichte der Lösungen wurde bei 17.5° C. bestimmt und auf Wasser von 4° C. bezogen.

[1]) Müntz, Sostmann und Pellet, — siehe Landolt, das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. — Bodenbender und Steffens, Zeitschr. des Vereins für Rübenzucker-Industrie, 31, 808.

I. Einwirkung steigender Mengen von Salzen bei constantem Verhältniss von Zucker zu Wasser.

Die folgende Tabelle enthält die wichtigsten Zahlen der ersten Versuchsreihe über den Einfluss von Chlormagnesium, Chlorcalcium, Chlorstrontium und Chlorbaryum. In allen Lösungen ist das Gewichtsverhältniss von Zucker zu Wasser = 1 : 8.643 und nur die Menge der Salze wechselt.

			I.	II.	III.	IV.
Reihe	Zugesetztes Salz	No.	Gewichtstheile Salz auf 1 Gewichtstheil Zucker, 8.643 Gewichtstheile Wasser	$\alpha'^{17.5}$ l = 2 dcm	$d_{4°}^{17.5°}$	$[\alpha]_D$
A	$MgCl_2$	I.	0.000	41.56	1.0404	66.74
		II.	1.670	38.31	1.1686	64.31
		III.	3.267	35.31	1.2693	62.24
		IV.	3.948	34.13	1.3075	61.47
B	$CaCl_2$	I.	0.955	39.91	1.1203	65.41
		II.	1.719	38.59	1.1778	64.50
		III.	2.753	36.91	1.2485	63.50
		IV.	2.998	36.00	1.2643	63.41
		V.	3.646	35.79	1.3036	63.23
		VI.	4.195	35.33	1.3350	63.45
		VII.	5.356	35.24	1.3950	65.66
		VIII.	5.676	35.21	1.4085	66.35
		IX.	5.987	35.68	1.4232	67.88
C	$BaCl_2$	I.	1.400	39.62	1.1675	65.40
		II.	2.250	38.60	1.2315	64.68
		III.	3.794	36.66	1.3567	63.74
D	$SrCl_2$	I.	0.954	40.71	1.1271	66.30
		II.	2.622	39.42	1.2677	66.08

Die Zusammenstellung zeigt, dass die Chloride des Strontiums, Baryums und Magnesiums die specifische Drehung des Zuckers herabdrücken. Die Einwirkung nimmt zu mit steigenden Mengen der Salze. Die durch steigende Mengen von Chlorcalcium erzeugte Einwirkung besteht zunächst auch in einer Verminderung des Drehungsvermögens, welche jedoch bei einer gewissen Menge von Salz ein Maximum erreicht, bei weiterem Zusatz null wird und schliesslich in eine Erhöhung des Drehungsvermögens übergeht. Die Dichte der entsprechenden Lösungen

zeigt ein stetiges Wachsthum, nur der direct beobachtete Drehungswinkel bekommt abnorme Werthe bei steigenden Mengen des Salzes.

II. Abhängigkeit der Einwirkung der Salze von der gegenwärtigen Wassermenge.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Untersuchung von 4 Reihen von Lösungen. Die Lösungen jeder dieser Reihen enthielten ein constantes Verhältniss von Zucker zu Salz, dagegen wechselnde Mengen von Wasser.

				I.	II.	III.	IV.
Reihe	Zugesetztes Salz	Verhältniss von Zucker zu Salz	No.	Verhältniss von Zucker zu Wasser	$\alpha'^{17.5}$ l = 2 dcm	$d_4^{17.5}$	$[\alpha]_D$
A_1	$MgCl_2$	1 : 1.230	I.	1 : 3.182	86.59	1.3030	62.31
			II.	4.019	73.19	1.2559	63.11
			III.	5.195	60.04	1.2103	63.81
			IV.	6.754	48.51	1.1700	64.54
			V.	13.505	26.31	1.0928	65.63
			VI.	29.434	12.60	1.0451	66.12
B_1	$CaCl_2$	1 : 0.995	I.	1 : 2.996	93.96	1.2791	63.51
			II.	6.088	53.83	1.1610	64.92
C_1	$SrCl_2$	1 : 1.096	I.	1 : 3.132	93.35	1.3178	64.16
			II.	3.949	78.70	1.2663	64.56
			III.	6.365	52.61	1.1795	65.38
			IV.	11.195	31.73	1.1084	65.90
			V.	17.456	21.04	1.0715	66.52
D_1	$BaCl_2$	1 : 1.030	I.	1 : 3.135	95.06	1.3130	65.93
			II.	5.044	65.54	1.2175	66.08
			III.	8.266	42.44	1.1414	66.31
			IV.	13.603	26.69	1.0891	66.37
			V.	27.045	13.80	1.0457	66.45

Ueberall tritt auf Zusatz von Wasser eine Erhöhung des Drehungsvermögens, also eine Verminderung der Einwirkung der Salze auf. In den verdünntesten Lösungen wird die Einwirkung der Salze fast ganz aufgehoben. Dieses Ergebniss zeigt, dass bei Untersuchungen, deren schliesslicher Zweck der Vergleich der Einwirkungen wechselnder Mengen eines Salzes oder gleicher Mengen verschiedener Salze ist, es durchaus geboten ist, das in den Lösungen vorhandene Wasser zu berücksichtigen.

III. Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Menge des Zuckers in Lösungen, in denen das Verhältniss von Salz zu Wasser constant ist.

Es ergab sich, dass in solchen Lösungen das spec. Drehungsvermögen des Zuckers von der Menge desselben innerhalb sehr weiter Grenzen fast unabhängig ist. Die für zwei Versuchsreihen erhaltenen Resultate seien hier angeführt.

	I.	II.	III.	IV.	V.
No.	100 Gewichtstheile der $MgCl_2$-Lösung enthalten Gewichtstheile $MgCl_2$	1 Gewichtstheil Zucker ist gelöst in Gewichtstheilen $MgCl_2$-Lösung	$\alpha'^{17.5}$ l = 1 dcm	$d_4^{17.5}$	$[\alpha]_D$
I.	31.79	0.935	130.89	1.4254	61.56
II.	»	1.516	86.59	1.3929	61.57
III.	»	1.841	86.38	1.3813	61.56
IV.	»	3.461	53.66	1.3486	61.55
V.	»	9.911	21.36	1.3149	61.49
VI.	»	29.418	7.57	1.3021	61.27
VII.	8.82	0.987	121.23	1.2832	64.89
VIII.	»	3.348	44.90	1.1518	65.49
IX.	»	8.817	21.37	1.1108	65.44
X.	»	18.677	10.46	1.0917	65.30

Die Chloride der Alkalien, Chlorlithium, Chlornatrium, Chlorkalium schliessen sich bezüglich ihrer Einwirkung auf das optische Drehungsvermögen des Rohrzuckers vollkommen den Chloriden der alkalischen Erden an.

Vergleich der Einwirkung verschiedener Salze.

Die Einwirkung der Chloride der alkalischen Erden und Alkalien besteht durchweg in einer Verminderung des Drehungsvermögens, deren Betrag für bestimmte Mengen der Salze immer in folgender Weise ermittelt wurde. Eine Lösung von 1 Gewth. Zucker, w Gewth. Wasser und s Gewth. Salz ergab die spec. Drehung $[\alpha]_s$; in der entsprechenden salzfreien Lösung von 1 Gewth. Zucker und w Gewth. Wasser sei die spec. Drehung $[\alpha]_u$. Dann wurde die Grösse $[\alpha]_u - [\alpha]_s$ als die s Gewth. des Salzes zukommende Verminderung oder Depression angesehen. Die Werthe von $[\alpha]_u$ wurden aus den folgenden Formeln, in denen p den Procentgehalt an Zucker bezeichnet, berechnet:

I. $[\alpha]_D = 66.878 - 0.01555\ p - 0.0000525\,p^2$ (für p = 4 — 18)

II. $[\alpha]_D = 66.464 + 0.015035\,p - 0.0003986\,p^2$ (für p = 18 — 69)

Diese Formeln sind aus den entsprechenden Formeln von Tollens (diese Berichte XIII, 2297) durch Erhöhung der Constante A um 0.078 — die mittlere Differenz zwischen den specifischen Drehungen bei 20° C. nach Tollens und einigen bei 17.5° C. beobachteten erhalten. Die Werthe von $[\alpha]_D$ wurden mittelst graphischer Interpolation bestimmt. Die erste Gruppe der Versuche umfasst nur Lösungen, welche ein constantes Gewichtsverhältniss von Zucker und Wasser und steigende Mengen verschiedener Salze enthalten. Trägt man auf Millimeterpapier die aus den Lösungen berechneten specifischen Drehungen als Ordinaten eines rechtwinkeligen Systems, die in den Lösungen auf 1 Gewth. Zucker, 8.643 Gewth. Wasser kommende Anzahl der Gewichtstheile der Salze als Abscissen auf, so erhält man durch Verbinden der den einzelnen Versuchsreihen entsprechenden Punkte Curven, deren Verlauf das Wachsthum der Einwirkung der Salze darstellt. Dieser Tafel können die den gleichen Salzmengen entsprechenden Depressionen mit genügender Genauigkeit entnommen werden. Die folgende Tabelle enthält die Depressionen für 1, 2, 3 und 4 Gewth. der Salze. (D_s). Spalte IV enthält die Producte aus den Depressionen und den Moleculargewichten der Salze ($M_s . D_s$).

I.		II.	III.	IV.
Gewichtstheile Salz auf 1 Gewichtstheil Zucker		$[\alpha]_D$	D_s	$M_s . D_s$
1 Gewichtstheil	$BaCl_2$	66.27	0.47	98
	$SrCl_2$	65.72	1.02	161
	$CaCl_2$	65.32	1.42	158
	$MgCl_2$	65.20	1.54	145
2 Gewichtstheile	$BaCl_2$	66.10	0.64	133
	$SrCl_2$	64.90	1.84	291
	$CaCl_2$	64.20	2.54	282
	$MgCl_2$	63.87	2.87	270
3 Gewichtstheile	$SrCl_2$	64.20	2.54	401
	$CaCl_2$	63.40	3.34	371
	$MgCl_2$	62.57	4.17	392
4 Gewichtstheile	$SrCl_2$	63.70	3.04	480
	$MgCl_2$	61.43	5.31	499

Die Depressionen für die gleichen Salzmengen sind um so grösser, je kleiner das Moleculargewicht der Salze ist. Die Producte $M_s . D_s$ sind mit Ausnahme von M_{BaCl_2} D_{BaCl_2} annähernd einander gleich.

Daher sind für diese Salze die Depressionen umgekehrt proportional den Moleculargewichten. Diese Regelmässigkeit gilt in derselben Weise für verschiedene Concentrationen des Zuckers. Construirt man nach den Zahlen der zweiten Gruppe der Versuche wie vorher eine Curventafel, indem man als Abscissen die Anzahl der Gewth. Wasser abträgt, welche in den Lösungen auf 1 Gewth. Zucker kommen, so erhält man daraus Depressionen, welche zwar gleichen Wassermengen, aber etwas verschiedenen Salzmengen entsprechen. Diese Werthe müssen daher vor dem Vergleich auf die gleichen Salzmengen reducirt werden; eine einfache Interpolation genügt.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Gewichtstheile Wasser auf 1 Gewichtstheil Zucker	Specifische Drehungen des Zuckers in den salzfreien Lösungen	Gewichtstheile Salz auf 1 Gewichtstheil Zucker	$[\alpha]_D$	D_s für die Salzmengen in Spalte III	D_s für 1 Gewichtstheil Salz	$D_s . M_s$
3 Gewichtstheile	66.60	1.030 $BaCl_2$	65.95	0.65	0.63	131
		1.096 $SrCl_2$	64.12	2.48	2.27	358
		0.996 $CaCl_2$	63.52	3.08	3.12	346
		1.260 $MgCl_2$	62.17	4.43	3.60	342
4 Gewichtstheile	66.65	1.030 $BaCl_2$	66.02	0.63	0.61	127
		1.096 $SrCl_2$	64.58	2.07	1.89	298
		0.996 $CaCl_2$	63.97	2.68	2.69	299
		1.230 $MgCl_2$	63.05	3.60	2.93	278
5 Gewichtstheile	66.67	1.030 $BaCl_2$	66.10	0.57	0.55	114
		1.096 $SrCl_2$	65.00	1.67	1.52	240
		0.996 $CaCl_2$	64.42	2.25	2.27	252
		1.230 $MgCl_2$	63.70	2.97	2.41	237
6 Gewichtstheile	66.70	1.030 $BaCl_2$	66.15	0.55	0.53	110
		1.096 $SrCl_2$	65.25	1.45	1.32	208
		0.996 $CaCl_2$	64.85	1.85	1.86	207
		1.230 $MgCl_2$	64.22	2.48	2.02	192
10 Gewichtstheile	66.75	1.030 $BaCl_2$	66.35	0.40	0.39	81
		1.096 $SrCl_2$	65.85	0.90	0.82	129
		1.230 $MgCl_2$	65.30	1.45	1.18	112

Auch hier kommt die Regelmässigkeit deutlich zum Ausdruck.

In analoger Weise wurden die Depressionen der Chloride des Kaliums, Natriums und Lithiums untersucht — mit denselben Resultaten.

I.		II.	III.	IV.	V.
Gewichtstheile Salz auf 1 Gewichtstheil Zucker		$[\alpha]_D$	D_s	M_s	$D_s \cdot M_s$
1 Gewichtstheil	KCl	65.50	1.24	74.4	92
	NaCl	65.08	1.66	58.4	97
2 Gewichtstheile	KCl	64.52	2.22	74.4	165
	NaCl	63.72	3.02	58.4	176
3 Gewichtstheile	KCl	63.60	3.14	74.4	234
	NaCl	62.40	4.34	58.4	253

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Gewichtstheile Wasser auf 1 Gewichtstheil Zucker	$[\alpha]_D$ des Zuckers in salzfreier Lösung	Gewichtstheile Salz auf 1 Gewichtstheil Zucker	$[\alpha]_D$ aus den salzhaltigen Lösungen	D_s für die in Spalte III angegebene Salzmenge	D_{s_1} für 1 Gewichtstheil Salz	$M_s \cdot D_{s_1}$
3 Gewichtstheile	66.60	1.083 KCl	63.55	3.05	2.82	210
		1.0036 NaCl	62.47	4.13	4.12	241
		1.008 LiCl	61.57	5.03	4.98	211
5 Gewichtstheile	66.65	1.083 KCl	64.55	2.10	1.94	144
		1.0036 NaCl	63.80	2.85	2.84	165
		1.008 LiCl	63.18	3.47	3.44	146

Diese Beziehungen bestehen jedoch nur innerhalb jeder Gruppe der Chloride. Für zwei Salze aus verschiedenen Gruppen haben sie keine Giltigkeit. Es ist z. B.

für 1 Gewth. Salz, 3 Gewth. Wasser, 1 Gewth. Zucker

$$M_{MgCl_2} \times D_{MgCl_2} = 342$$
$$M_{NaCl} \times D_{NaCl} = 241.$$

Die Grösse der Depression ist also nicht nur von der Grösse des Moleküls, sondern auch von seiner chemischen Natur abhängig.

Die hier beobachteten Regelmässigkeiten sind vielleicht einer Verallgemeinerung fähig sowohl für Salze der nach dem periodischen System homologen anorganischen Elemente als auch für homologe inactive organische Verbindungen. Ferner ist vielleicht zu erwarten, dass auch die Veränderung des Drehungsvermögens durch Lösungsmittel allein sich in irgend einer Weise abhängig von dem Molecargewicht und der chemischen Natur der Lösungsmittel zeigen wird.

594. Roland Scholl: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosoketone.

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

Isonitrosoketone lassen sich bekanntlich durch Einwirkung von freiem oder salzsaurem Hydroxylamin mit Leichtigkeit in die entsprechenden Glyoxime verwandeln. Wie ich gelegentlich meiner im letzten Hefte dieser Berichte erschienenen Arbeit »Ueber die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Glyoxime« gefunden habe, ist indess bei der Darstellung monoalkylirter Glyoxime aus Isonitrosoketonen mit endständiger Oximidogruppe die Anwendung salzsauren Hydroxylamins zu vermeiden, wenn nicht die Ausbeuten durch einen theilweise anderen, auf die freiwerdende Salzsäure zurückzuführenden, Reactionsverlauf bedeutend vermindert werden sollen. Im letzteren Falle werden nämlich, wie am Isonitrosoaceton $CH_3.CO.CH:NOH$ und am Isonitrosoacetophenon $C_6H_5.CO.CH:NOH$ nachgewiesen werden soll, neben den zu erwartenden Glyoximen höhermoleculare, stickstoffärmere Substanzen erhalten, deren Constitution noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Isonitrosoaceton und salzsaures Hydroxylamin.

Werden siedende concentrirte wässrige Lösungen von Isonitrosoaceton und salzsaurem Hydroxylamin zusammengebracht, so bleibt die Flüssigkeit durch die freiwerdende Reactionswärme noch einige Zeit in kräftigem Sieden, scheidet indess beim Erkalten und längeren Stehen kein Methylglyoxim aus. Erst beim Neutralisiren der stark sauren Lösung mit Natronlauge fällt in reichlicher Menge ein gelbliches Pulver, welches filtrirt und getrocknet bei seiner Schwerlöslichkeit in Aether von etwas beigemengtem Methylglyoxim durch Auswaschen mit Aether leicht getrennt werden kann. Auch dem Filtrat wird durch Aether noch eine ziemliche Menge Methylglyoxim

entzogen. Aus 32 g rohem öligem Isonitrosoaceton entstehen circa 8 g Methylglyoxim und circa 18 g des neuen Körpers, welchen man auch neben Methylglyoxim in etwa gleicher Menge wie dieses erhält, wenn concentrirte Lösungen von Isonitrosoaceton und salzsaurem Hydroxylamin kalt vermischt und dann zum Sieden erhitzt werden. Auch bei längerem Stehen des Gemisches in der Kälte bildet er sich in nicht unbeträchtlicher Menge.

Er ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, löst sich in geringer Menge in siedendem Alkohol, ebenso in etwa 500 Theilen siedenden Wassers und wird aus letzterem in Gestalt weisser verfilzter Nädelchen erhalten. Diese bräunen sich je nach der Art des Erhitzens zwischen 180 und 200° und verpuffen zwischen 238 und 247°, indem ein Theil der verkohlten Substanz aus dem Schmelzröhrchen herausgeschleudert wird. In verdünnten Mineralsäuren, in Natronlauge und Natriumcarbonat löst sich die Substanz mit grosser Leichtigkeit und kann durch Neutralisation wieder ausgefällt werden. Ebenso leicht wird sie von verdünntem Ammoniak aufgenommen, bleibt aber beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade oder beim Eindunsten derselben über concentrirter Schwefelsäure unverändert zurück.

Elementaranalysen des rohen (I und III) und des aus Wasser umkrystallisirten (II und IV) Körpers führen zu der einfachsten Formel C_3H_3NO, welche indess in Anbetracht seiner Darstellung aus Isonitrosoaceton und seiner Eigenschaften mindestens zu verdreifachen ist: $C_9H_9N_3O_3$.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_6H_9N_3O_3$
C	42.28	42.68	—	—	42.10 pCt.
H	5.67	5.58	—	—	5.26 »
N	—	—	24.05	24.68	24.55 »

Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult mit dem Beckmann'schen Apparate wurde wegen der Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in Phenollösung[1]) ausgeführt, nachdem ein Versuch mit Methylglyoxim erwiesen, dass auch Körper vom Charakter der Glyoxime Zahlenwerthe liefern, die mit der für Phenol berechneten Constanten 76 gut übereinstimmen.

Methylglyoxim, $C_3H_6N_2O_2 = 102$.

Phenol in Grammen	Gelöste Substanz in Grammen	Erniedrigung in Celsius-Graden	Molecular-Depression
14.80	0.1016	0.52	77.7

[1]) Vergl. Rykman, Zeitschr. für phys. Chem. II, 966; IV, 501.

Körper vom Verpuffungspunkt 238—247° aus Isonitrosoaceton und salzsaurem Hydroxylamin.

Phenol in Grammen	Gelöste Substanz in Grammen	Erniedrigung in Celsius-Graden	Molecular-gewicht Gefunden	Molecular-gewicht Berechnet für $C_6H_9N_3O_3$
19.68	0.1201	0.30	154	171
»	0.2105 [1])	0.53	152	—
15.65	0.0668	0.22	147	—
»	0.1413 [1])	0.46	148	—

Der Körper hat demnach das der Formel $C_6H_9N_3O_3$ entsprechende Molecular-gewicht 171 und entsteht im einfachsten Falle aus 2 Mol. Isonitrosoaceton und 1 Mol. Hydroxylamin nach der Gleichung:

$$2\,C_3H_5NO_2 + NH_2OH = 2\,H_2O + C_6H_9N_3O_3.$$

Sein

Salzsaures Salz $C_6H_9N_3O_3 . HCl$

wird bereitet, indem man die trockene Substanz in 50 Theilen absoluten Aethers suspendirt und Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet. Die Substanz sintert zu einer breiigen Masse zusammen, aus welcher nach einigen Stunden glänzende Nädelchen anschiessen. Nach 1—2 Tagen ist die Masse ganz in einen harten Krystallkuchen verwandelt, welcher das in absolutem Alkohol ziemlich leicht lösliche salzsaure Salz von der obigen Formel darstellt:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_6H_9N_3O_3 . HCl$
Cl	17.15	—	17.11 pCt.
N	—	20.03	20.28 »

Dasselbe schmilzt zwischen 112 und 113° und verpufft bei höherer Temperatur.

Isonitrosoacetophenon und salzsaures Hydroxylamin.

Den eben berührten ganz entsprechende Erfahrungen wurden bei der Bereitung von Phenylglyoxim [2]) aus Isonitrosoacetophenon gemacht. Werden 28 g Isonitrosoacetophenon und 19.5 g salzsaures Hydroxylamin, beide in heissem Wasser gelöst, mit einander vermischt und

[1]) Stärkere Concentrationen anzuwenden ging wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nicht an.

[2]) Betreffs der Darstellung des Phenylglyoxims verweise ich auf das im letzten Hefte dieser Berichte XXIII, 3503 von mir angegebene Verfahren.

3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, so scheidet sich beim Erkalten ein gelblicher Körper aus, welcher einen in Aether leicht löslichen Antheil — bestehend aus 15 g Phenylglyoxim und 4 g unverändertem Isonitrosoacetophenon — und einen in Aether unlöslichen Antheil (circa 7 g) enthält. Der letztere ist unlöslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, löst sich aber mit gelber Farbe in Natronlauge und wird daraus durch Salzsäure in weissen Flocken wieder gefällt. In heisser Salzsäure ist er ebenfalls löslich, scheidet sich indess beim Erkalten wieder aus. Er besitzt demnach nur sehr schwach basische Eigenschaften, was wohl auf die negativen Phenylgruppen zurückzuführen ist, und unterscheidet sich darin von dem aus Isonitrosoaceton erhaltenen Körper $C_6H_9N_3O_3$. An der Luft färbt er sich oberflächlich gelblich und schmilzt, durch wiederholtes Lösen in Natronlauge und Wiederausfällen durch Salzsäure gereinigt, unter plötzlicher totaler Zersetzung je nach der Art des Erhitzens zwischen 207 und 211°, bräunt sich auch schon unterhalb 200°.

Er hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}N_3O_3$:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O_3$
C	64.85	—	65.08 pCt.
H	4.79	—	4.41 »
N	—	14.06	14.23 »

entspricht hierin, sowie in seiner Bildungsweise dem aus Isonitrosoaceton erhaltenen Körper $C_6H_9N_3O_3$ und ist jedenfalls identisch mit der Substanz, welche Müller und Pechmann vor einiger Zeit durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenylglyoxal dargestellt haben [1]). Die Genannten geben allerdings den Schmp. 219° an, während ich denselben bei meiner Substanz um circa 10° tiefer gefunden habe; indessen kommt diese Differenz bei den Eigenschaften des Körpers kaum in Betracht.

Die beschriebenen Substanzen regen in mancherlei Hinsicht zu weiterem Studium an. Sichere Anhaltspunkte zur Beurtheilung ihrer Constitution sind bisher nicht vorhanden.

Zürich. Chem. Labor. des Polytechnikums (Prof. A. Hantzsch).

[1]) Diese Berichte XXII, 2560.

595. J. Traube. Ueber die Associationshypothese in ihrer Beziehung zu den Theorien von Clausius und van 't Hoff.

(Eingegangen am 11. December.)

Im letzten Heft dieser Berichte[1]) habe ich eine Anzahl Einwände gegen die Dissociationshypothese von Arrhenius geltend gemacht.

Ich will hier zu zeigen versuchen, dass sich diese Hypothese besser durch eine andere ersetzen lässt, welche nicht die Dissociationen der einfachen Moleküle, sondern die Dissociationen und Associationen der Molekülkomplexe annimmt.

Diese — Associationshypothese — wurde neuerdings u. a. von Armstrong[2]) vertheidigt. Armstrong befindet sich aber in Widerspruch mit gewissen Fundamentalanschauungen von Clausius, insofern er die Erscheinungen der elektrolytischen Leitung glaubt auch mit Hülfe der Komplexbildungen und -Zersetzungen erklären zu müssen[3]).

Während zunächst die Dissociationshypothese von Arrhenius vollständig unseren bisherigen Anschauungen über die chemischen Affinitätsgrössen widerspricht, steht eine solche Associationshypothese mit unserer Verwandschaftslehre in bestem Einklang. Niemand zweifelte bisher, dass in den meisten homogenen Flüssigkeiten und concentrirten Lösungen die Moleküle sich theilweise zu grösseren Komplexen vereinigt hätten, und dass diese Komplexe mit zunehmender Verdünnung mehr und mehr zerfielen. Dass dieser Zerfall der komplexen Moleküle, je nach der Natur des gelösten Stoffes mehr oder weniger schnell erfolgen würde, war eine so allgemeine Annahme, dass es bei unbefangener Betrachtung gewiss nicht aufgefallen wäre, wenn Capillarität, elektrolytisches Leitvermögen wie auch die kryoskopischen Beobachtungen Raoult's übereinstimmend darauf hinweisen, dass der Zerfall der Komplexe der Salzmoleküle in Concentrationen schon nahezu beendet ist, wo die Dissociation derselben für die meisten organischen Stoffe erst beginnt.

Wenn in einer 1procentigen Chlornatriumlösung die Doppelmoleküle nur in grosser Minderheit noch auftreten werden, dagegen

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3519. Die folgenden Betrachtungen sind nur verständlich im Anschluss an diese vorhergehende Mittheilung.

[2]) Armstrong, Journ. of the Chem. Soc. 53, 116, 1888.

[3]) Der Gedanke einer hydrolytischen Dissociation im Anschluss an die Theorie van 't Hoff's ist jedenfalls nicht allgemein durchführbar; vergl. Zeitschr. physik. Chem. 3, 10, 1889 und 3, 130, 1889; dagegen kommt dieselbe gewiss häufig in Betracht (Fe_2Cl_6, $ZnCl_2$, $MgCl_2$ u. s. w.), und wäre es möglich, dass die grossen isotonischen Coëfficienten der mehrbasischen Salze auf theilweise hydrolytische Dissociation zurückzuführen wären.

eine 1procentige wässrige Lösung von Amylalkohol noch kaum einen Zerfall der komplexeren Moleküle andeutet, wenn wiederum in den Reihen der organischen Stoffe sich grosse Verschiedenheiten zeigen, in Bezug auf die Concentrationen, bei denen der Zerfall der Komplexe seinen Anfang nimmt, so sind dies Annahmen, zu denen jeder leicht sich verstehen kann. Verfolgen wir einmal die Concentrationscurven der verschiedensten Lösungen in Bezug auf die verschiedensten physikalischen Eigenschaften, so werden wir finden, wie sehr dieser Verlauf unseren bisherigen Affinitätsideen entspricht, wenn wir die Associationshypothese zu Grunde legen, wie sehr es denselben widerspricht, vom Standpunkte der Dissociationshypothese aus.

Um die Hypothese in Einklang mit Clausius' Theorie der elektrischen Leitung zu bringen, genügt, wie mir scheint, der Satz:

Doppelmoleküle und grössere Molekülkomplexe kommen für die Stromleitung nicht in Betracht.

Nach Clausius[1]) befinden sich die Moleküle in einer Lösung in schwingender, sich drehender und fortwälzender Bewegung. Auf Grund dieser ständigen, wirr durcheinander verlaufenden Bewegungen der gelösten Theilchen wird nach Clausius zuweilen die negative Theilmolekel einer gelösten Molekel mit einer anderen positiven freien oder im Molekül gebundenen Theilmolekel vermöge der Schwingungsrichtungen in eine so nahe Lage zu einander kommen, dass ihre Vereinigung unter Abspaltung derjenigen Theilchen erfolgen würde, mit denen sie bisher zu Molekülen vereinigt waren. Die so frei gewordenen Theilchen treffen auf ihrer Wanderung andere Molekeln, und so finden fortwährende Trennungen und Neubildungen von Molekeln statt, derart dass in einer von einem Strome nicht durchflossenen Lösung die Zahl der Trennungen und Wiedervereinigungen in der Zeiteinheit gleich gross bleibt.

Den chemischen Ideen von der Affinität würde es vielleicht etwas mehr entsprechen, in einer Lösung unter gewöhnlichen Umständen die Zahl der Dissociationen plus Associationen noch ein wenig mehr zu beschränken. Die Annahme freier Atome ist nicht erforderlich, eine Reaction braucht nur dann angenommen zu werden, wenn in dem Momente, wo das negative Theilchen einer Molekel a mit dem positiven Theilchen einer Molekel b in eine besonders günstige Lage kommt, gleichzeitig auch das positive Theilchen von a mit dem negativen Theilchen von b in besonders grosse Schwingungsnähe gelangt. Oder aber, und dieser Fall wird häufiger eintreten, es müssten in dem Moment, wo die entgegengesetzt elektrischen Theilchen zweier Nachbarmolekeln eine besonders günstige Lage zu einander einnehmen,

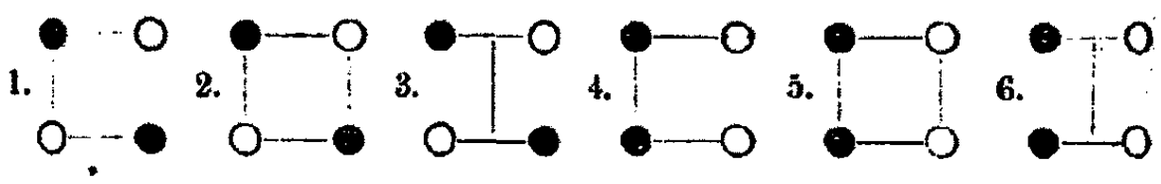
[1]) Clausius, Pogg. Ann. 101, 347, (1857).

gleichzeitig die beiden anderen Theilchen mit den entgegengesetzt elektrischen Theilchen weiterer Molekeln in so nahe Berührung kommen, dass durch das ständige Zusammenwirken einer grösseren Anzahl von Molekülen, ermöglicht durch die raschen Bewegungen in der Flüssigkeit, ein ständiger Austausch, eine Kette von Dissociationen und Associationen zu Stande käme.

Ist nun die Lösung in einen Stromkreis eingeschaltet, so muss auf Grund der an den Polen sich abspielenden Processe die regellose Bewegung von ehedem einer gewissen Richtung Platz machen. Mehr Theilchen der einen Gattung werden nach der einen, mehr Theilchen der anderen Gattung nach der anderen Richtung gerichtet sein müssen. Hierdurch sind für die Dissociationsprocesse weit günstigere Bedingungen geschaffen; die Zahl der durch ein Zusammenwirken vieler Moleküle in der Zeiteinheit erfolgenden Trennungen und Wiedervereinigungen, in Form einer ununterbrochenen Kette von Lösungen und Bindungen verlaufend, muss jetzt eine erheblich grössere werden. Die Drehbarkeit der Moleküle (siehe Clausius) wird dann bewirken, dass nach erfolgter Association die Mehrzahl der Moleküle wieder diejenige Richtung einnimmt, welche durch die in der Flüssigkeit wirksamen Kräfte geboten erscheint.

Nehmen wir nun in der Flüssigkeit das Vorhandensein von Molekülkomplexen an, und ziehen wir den einfachsten Fall eines binären Doppelmoleküls in Betracht.

Ein solches Doppelmolekül (beisp. $(KCl)_2$) könnte dann nur nach den folgenden 6 Schematis constituirt sein:



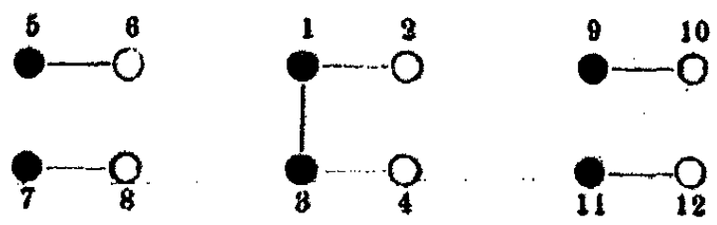
Ob Schema 1, 2 und 3 bezw. 4, 5 und 6 vorliegt, ist für die folgenden Betrachtungen gleichgültig, desgleichen ob durch Drehbarkeit der in den Doppelmolekülen enthaltenen Einzelmoleküle um eine gemeinsame Axe abwechselnd die Lagen 3 und 6 erfolgen können.

Angenommen, die Doppelmolekel habe die weit wahrscheinlichere Constitution 1, 2 oder 3, so kann im Sinne von Clausius wegen der symmetrischen Anordnung der Atome von einer Richtung des Moleküls nicht die Rede sein:

Wäre es selbst möglich, dass einzelne Atome aus dem Verbande der Doppelmolekel herausgerissen würden, was hier wegen der wirksamen grösseren Affinitäten noch unwahrscheinlicher ist als bei einfachen Molekeln, so müsste selbst in diesem Falle eine solche Loslösung nach den verschiedenen Richtungen gleich häufig erfolgen. »Da nun (nach Clausius) für jede Art von Theilmolekeln 2 in ent-

gegengesetzter Richtung stattfindende Durchgänge sich gegenseitig aufheben und nur der für die eine Richtung bleibende Ueberschuss von Durchgängen in Betracht kommt«, so würde selbst die Annahme einer derartigen höchst unwahrscheinlichen Dissociation einer Doppelmolekel die Grösse des Leitvermögens unbeeinflusst lassen.

Wäre nun aber die Doppelmolekel nach dem Schema 4, 5 oder 6 constituirt, so könnte die nach jeder Association erforderliche Richtung derselben allerdings erfolgen, aber dieselbe wäre zunächst sehr erschwert durch den grösseren Molecularkomplex. Ferner, nehmen wir an, der in beistehendem Schema



durch die Atome 1, 2, 3 und 4 dargestellten Doppelmolekel näherten sich einer Anzahl Einzelmolekeln, denen durch die Richtung des Stromes die erforderliche Richtung ertheilt sei.

Wäre zunächst 1—2 mit 3—4 nicht zu einem festen System verbunden, so würde nach den oben entwickelten Anschauungen eine Dissociation am ehesten dann erfolgen, wenn gleichzeitig 6—1 und 2—9 in besonders grosse Schwingungsnähe treten; die neu gebildeten Molekeln 6—1, 2—9 würden dann nach erfolgter Association in der Mehrzahl der Fälle wieder die nöthige Richtung annehmen.

In dem System 1, 2, 3, 4 gilt es aber auch, die Affinitäten zu überwinden, welche 1—2 mit 3—4 verbinden; hier würde daher eine besonders günstige Lage von 6, 1 und 2, 9 zur Zersetzung nicht genügen, sondern es wäre der gewiss weit seltenere Fall erforderlich, dass gleichzeitig auch 8, 3 und 4, 11 in eine für die Dissociation besonders geeignete Nähe gelangten. Aber gesetzt auch, die Umsetzung erfolgte, so käme noch die schwierigere Drehbarkeit des grösseren Systems in Betracht; und dass schliesslich 6 und 9 nicht allein an Stelle von 1 und 2 in die Doppelmolekel eintreten, ist schon deshalb nicht sehr wahrscheinlich, weil dann für denselben Körper sowohl die Gleichgewichtslage

möglich erschiene.

Auf Grund der in einer Doppelmolekel anzunehmenden grösseren Affinitätswirkungen, der erschwerten Drehbarkeit und Richtfähigkeit und demnach auch sehr erschwerten Dissociations-

fähigkeit kann daher die Anzahl der Doppelmoleküle für die Grösse der elektrischen Leitung, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Grade in Betracht kommen.

Diese, wenn auch hypothetische, so doch auf Grund der vorhergehenden Betrachtungen, wie mir scheint, sehr einleuchtende Annahme erklärt:

1. die Uebereinstimmung zwischen i berechnet und beobachtet in Arrhenius' Tabellen, soweit dieselbe aufrecht erhalten werden kann. Nach Clausius sind die einfachen Moleküle auch dissociationsfähig. Wenn Arrhenius dieselben bei der Berechnung von α als nicht dissociationsfähig ansieht, steht er im Widerspruch mit Clausius; dieser Widerspruch fällt weg durch die Annahme dissociationsfähiger einfacher und nicht dissociationsfähiger komplexerer Moleküle.

2. Der Widerspruch von Armstrong's und Clausius' Ansichten wird gehoben. Der Umstand, dass in den Curven des Leitvermögens häufig da Unregelmässigkeiten auftreten, wo auch andere Eigenschaften auf Krystallwasserabspaltungen oder Aggregationsvorgänge hinweisen, erklärt sich naturgemäss durch die in diesen Punkten erfolgende Vermehrung oder Verminderung der dissociationsfähigen einfachen Moleküle.

3. Die gute Leitfähigkeit geschmolzener Salze wird erklärt. Mit dem Process des Schmelzens dürfte zweifellos ein weitgehender Zerfall grösserer Komplexe verbunden sein; durch Annahme einer Kette ständiger Dissociationen und Associationen der einfachen Moleküle nach Williamson'scher Anschauung wird die gute Leitfähigkeit leicht verständlich.

4. Die Annahme, dass die homogenen Fluide, wie Wasser, Essigsäure etc., aus mehr oder weniger grossen Molekülkomplexen bestehen, erklärt die Thatsache, dass dieselben die Elektricität nur äusserst wenig oder gar nicht leiten, und dass das Lösungsmittel sich im Allgemeinen nicht an der Elektricitätsleitung betheiligt [1]).

---

[1]) Clausius sagt Pogg. Ann. 101, S. 351:
»Weshalb das elektrische Leitvermögen, welches von der Leichtigkeit, mit welcher die Zerlegungen der Moleküle innerhalb der Flüssigkeit geschehen, abhängt, bei verschiedenen Flüssigkeiten so verschieden, weshalb z. B. bei den Molekülen des Schwefelsäurehydrats die Zersetzungen so viel leichter stattfinden, als bei den Wassermolekülen, und woher der bedeutende Einfluss kommt, welchen die Verdünnung der Schwefelsäure auf die Güte der Leitung ausübt, ist freilich bisher nicht hinlänglich erklärt, indessen ich sehe darin auch nichts, was als Widerspruch gegen die vorstehende Theorie geltend gemacht werden könnte«.

Für die komplexe Natur der Wassermoleküle sprechen beisp. die verschiedensten Gründe.

Ich erinnere an die Ausdehnung des Wassers zwischen 0 und 4°, an die kryoskopischen Untersuchungen Raoult's [1]), die thermochemischen Beobachtungen J. Thomsen's [2]) und die capillarimetrischen Folgerungen de Heen's [3]).

Für die Polimerisationsfähigkeit der Wassermoleküle sprechen auch die Versuche Eykman's [4]) — Wasser in Paratoluidin zeigt die halbe, im Phenol die normale Moleculardepression; diejenigen Paternò's [5]), das Molecular gewicht des Wassers in Essigsäure ist gleich 18 oder 36 je nach der Erstarrungstemperatur der Mischung, und schliesslich Walker's [6]) Bestimmungen über die Schmelzwärmen des Eises in ätherischer Lösung, welche zu dem Molecular gewicht 36 führen [7]).

Man würde nun voraussichtlich fehlgehen, wollte man sich die Komplexe in einer homogenen Flüssigkeit, oder auch diejenigen des gelösten Stoffes in einer concentrirten Lösung alle von genau gleicher Grössenordnung denken; vielmehr finden wahrscheinlich ständige Dissociationen und Associationen der Moleküle wie Molekülkomplexe statt, derart dass bei diesen labilen Gleichgewichtszuständen wir mit einem einfachen Mittelwerthe der Molecularkomplexe in gleicher Weise rechnen können, wie, nach Maxwell, aus den verschiedenen Geschwindigkeiten der Gasmoleküle eine mittlere Geschwindigkeitsgrösse sich der Rechnung zu Grunde legen lässt [8]).

Treten wir hiernach der Frage näher, wie weit unsere Hypothese mit der Theorie van 't Hoff's und Planck's im Einklang steht, so beantwortet sich diese Frage auf Grund unserer vorhergehenden Mittheilungen von selbst.

Es handelt sich hier nur um die Frage der Gültigkeit des Avogadro'schen Satzes für verdünnte Lösungen:

Van 't Hoff folgert diesen Satz:

1) »aus thermodynamischen Betrachtungen,

---

[1]) Raoult, Ann. Chim. Phys. [6], 4, 401, Wasser fügt sich nur dann dem die verschiedensten Lösungsmittel verknüpfenden Gesetze, wenn sein Molekül verdoppelt wird.

[2]) J. Thomsen, diese Berichte XVIII, 1088 (1885).

[3]) de Heen, Essai de Phys. compar. Bruxelles 1883, 34.

[4]) Eykman, Zeitschr. für physik. Chem. 4, 510 (1889).

[5]) Paternò, diese Berichte XXI, 3180 (1888).

[6]) Walker, Zeitschr. für physik. Chem. 5, 194 (1890).

[7]) Viele Curven der Leitfähigkeit werden nur verständlich durch Annahme eines Zerfalls der Wasserkomplexe in höheren Concentrationen.

[8]) So deutet das Verhalten der Essigsäure auf den Mittelwerth des Komplexes = $1\frac{1}{2}\,C_2H_4O$; das des Wassers je nach der Temperatur voraussichtlich auf 2 bez. $3\,H_2O$.

2) aus Pfeffer's osmotischen Messungen, insbesondere an 1 procentigen Zuckerlösungen,

3) vor allem aus kryoskopischen Bestimmungen, in Hinsicht auf die Beziehungen von Molecularde pression und Leitvermögen.« [1])

Bezüglich des Punktes 1 genügt es, auf gelegentliche Worte Nernst's [2]) hinzuweisen:

»Es muss denn doch die Möglichkeit zugegeben werden, dass auch im Falle der Thatsächlichkeit der von Avogadro gegebenen Moleculargewichte der Gasmoleküle, ein Gas sich gemäss dem Henry'schen Absorptionsgesetze in irgend einem Lösungsmittel auflösen und dabei trotzdem in einen anderen Molecularzustand übergehen könnte. Es liegt eben in der Natur der Sache, dass man durch thermodynamische Betrachtung nicht zu einer Vorstellung über Moleculargewichte gelangen kann.«

Was Punkt 2 betrifft, so genügt es, auf die Widersprüche von Raoult und Arrhenius über das kryoskopische Verhalten einer 1 procentigen Rohrzuckerlösung, sowie auf die Einwände hinzuweisen, welche schon von anderer Seite (Nasini) [3]) gegen die Pfeffer'schen Untersuchungen erhoben sind.

Und endlich, bezüglich des 3. Punktes, wie bedenklich es ist, auf Grund des heute vorliegenden Materials die Uebereinstimmung zwischen Leitvermögen und osmotischen Druck als zu weitgehend zu betrachten, dürfte von mir in meiner vorhergehenden Mittheilung hinreichend begründet sein.

Die Frage nach der Gültigkeit des Avogadro für verdünnte Lösungen möchte ich demnach hier zur Zeit als eine durchaus offene betrachten; ich will keineswegs die Gültigkeit dieses Satzes leugnen. Die Associationshypothese scheint im Einklang mit demselben zu stehen, jedenfalls bei gleichem osmotischem Druck, wenn nicht das Molecularverhältniss 1 : 1, so doch, das rationale Verhältniss 1 : n nahe zu legen.

---

[1]) siehe van 't Hoff, Zeitschr. für physik. Chemie 1, 501 (1887):

»Demnach erscheint es gewagt, ein Avogadro'sches Gesetz für Lösungen derart in den Vordergrund zu stellen, wie es hier geschah, und ich würde mich dazu auch nicht entschlossen haben, hätte nicht Arrhenius mich brieflich auf die Wahrscheinlichkeit hingewiesen, dass es sich bei Salzen und dergleichen um eine Spaltung in Ionen handelt.«

[2]) Nernst, Zeitschr. für physik. Chemie 6, 17, (1890).

[3]) Nasini, Atti d. R. Acc. d. Lincei 1890 1, 175.

Sehr einfache Zahlenverhältnisse bei meinen Capillaritätsbeobachtungen[1]) mahnen aber zu um so grösserer Vorsicht, als sich an den Begriff des osmotischen Drucks noch höchst unklare Vorstellungen knüpfen; in verdünnten Lösungen spielen doch noch Einflüsse eine Rolle, welche für Gase nicht in Betracht kommen.

Die Uebereinstimmung der Kinetik der verdünnten Lösungen und der Gase wäre demnach doch höchst wunderbar.

Die Bedeutung der Arbeiten van 't Hoff's, Planck's, Ostwald's, Arrhenius', Nernst's und so vieler Anderer, insbesondere für die zahlenmässige Einführung des Dissociationsfactors in die Gleichungen von Flüssigkeiten, die Beziehung desselben zur Affinität, ihre Bedeutung für den Anfang einer Kinetik der Flüssigkeit überhaupt, bleibt durch meine vorstehenden Ausführungen ungeschmälert:

> »So erfreulich aber dieser rasche und vielversprechende Aufschwung ist, so macht uns gerade die Schnelligkeit dieser Entstehung doppelte Vorsicht zur Pflicht, damit nicht gleich in die Grundpfeiler des neuen Gebäudes lose Bausteine eingefügt werden.«[2])

Hannover, den 1. December 1890.

---

596. M. Dittrich: Ueber einige Aether der Benziloxime.

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Nachstehenden erlaube ich mir, über eine Arbeit zu berichten, welche schon vor mehr als einem halben Jahre beendet wurde, deren Veröffentlichung aber durch besondere Umstände hinausgeschoben worden ist.

Bei ihren Untersuchungen über die Isomerie der Benziloxime fanden Victor Meyer und Karl Auwers[3]), dass bei der Methylirung des α- und des β-Benzildioxims neben anderen Produkten je zwei isomere Dimethyläther entstehen. Das Verhalten dieser neuen Verbindungen machte es wahrscheinlich, dass ihre Isomerie auf anderen Ursachen beruhe, als wie sie von den genannten Forschern für die Benziloxime selbst angenommen wurden. Die Verschiedenheit

---

[1]) Leider werden die betreffenden Veröffentlichungen an anderer Stelle erst später erscheinen.

[2]) Lothar Meyer, Zeitschr. für physik. Chemie 5, 23, (1890).

[3]) Diese Berichte XXI, 3515.

der Spaltungsprodukte beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr, das abweichende Verhalten derselben gegen Salzsäure in ätherischer Lösung und andere Eigenschaften deuteten nicht auf stereochemische Isomerie, sondern liess eher Structurverschiedenheit vermuthen. Da eine Aufklärung dieser eigenthümlichen Isomerieverhältnisse wichtig erscheinen musste, habe ich eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung unternommen.

Es war ferner wünschenswerth, um eine vollständige Reihe der Methyläther aller Benzildioxime zu besitzen, die noch fehlenden Aether des γ-Benzildioxims herzustellen. Andererseits war es auch von Bedeutung zu ermitteln, ob die Monoxime des Benzils, in derselben Weise methylirt, ebenfalls je zwei Aether lieferten; denn wenn dies der Fall war, hatte man es mit einfacheren Verhältnissen bei der Constitutionsermittelung zu thun, da Verkettungen der Stickstoffatome miteinander, wie dies bei den Aethern der Dioxime denkbar war, dann nicht vorliegen konnten.

Die Methylirung geschah in allen Fällen nach der von Japp und Klingemann [1]) angegebenen Methode, welche auch V. Meyer und K. Auwers bei der Methylirung von α- und β-Benzildioxim befolgt hatten [2]), denn da nach dieser Methode die vollständigste Aetherificirung erzielt wird, so konnte auf diese Weise am besten untersucht werden, ob jedes der Oxime je zwei Methyläther liefert oder nicht.

Methylirung von γ-Benzildioxim.

Dieselbe geschah in genau derselben Weise, wie sie von V. Meyer und K. Auwers für die Methylirung von β-Benzildioxim angegeben wurde.

Aus dem salzsauren Auszug wurde ein bei 157° schmelzender Körper gewonnen, welcher sich als identisch erwies mit der auch bei der Methylirung von α- und von β-Benzildioxim entstehenden Base von der Formel $C_{16}H_{14}N_2$ [3]).

Aus dem ursprünglichen ätherischen Auszug wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas das Chlorhydrat eines Körpers erhalten, aus dem die freie Verbindung durch Zersetzen mit Ammoniak gewonnen wurde. Nach dem Umkrystallisiren, am besten aus heissem Ligroïn, schmolz die Substanz bei 89—90°. Eine nähere Untersuchung dieses Körpers ergab, dass derselbe identisch war mit dem bei der Methylirung von β-Benzildioxim enstandenen Aether, welcher sich mit Salz-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 47, 201.
[2]) Diese Berichte XXI, 3515.
[3]) Diese Berichte XXI, 3516.

säure verbindet (von K. Auwers und V. Meyer als β_2 bezeichnet).[1]) Zur Controle wurde eine Stickstoff- und eine Chlorbestimmung ausgeführt.

0.1686 g Substanz gaben 15.7 ccm feuchten Stickstoff bei 756 mm Druck und 20° C.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$		Gefunden
N	10.45	10.59 pCt.

Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz durch Auflösen in trockenem Aether und Einleiten von trockener gasförmiger Salzsäure wieder in die Chlorverbindung übergeführt. K. Auwers und V. Meyer geben an, dass dieselbe ungefähr bei 130° schmilzt. Nach meinen Beobachtungen, welche mit grösseren Mengen Substanz angestellt werden konnten, sintert die Masse bei ca. 130° zusammen, um dann erst gegen 140—143° vollständig zu schmelzen.

Die Bestimmung des Chlorgehalts geschah nach der Methode von Carius.

0.1993 g Substanz gaben 0.0922 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$		Gefunden
Cl	11.66	11.44 pCt.

Es hatte also bei dieser Art der Methylirung des γ-Dioxims eine Umwandlung der labilen γ-Form in die beständige β-Modification stattgefunden. Diese Thatsache ist gar nicht auffallend, wenn man bedenkt, dass γ-Dioxim schon bei längerer Aufbewahrung der alkalischen Lösung mit grosser Leichtigkeit sich in β-Dioxim umlagert; in diesem Falle war die alkalische Lösung des Oxims sogar längere Zeit erwärmt worden.

In den obigen Mutterlaugen konnte nur die Anwesenheit von Benzil constatirt werden, ohne dass es gelang, auch den zweiten unzweifelhaft nebenbei entstandenen Aether (β_2) zu erhalten.

Methylirung von α-Benzilmonoxim.

Beim Eingiessen des wie vorher erhaltenen Reactionsproductes schied sich ein krystallinischer Körper ab, welcher auf der Pumpe scharf abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Entfernung geringer Mengen anhaftenden Oeles zwischen Filtrirpapier abgepresst wurde.

Aus mässig verdünntem Alkohol krystallisirt der neue Körper in prachtvollen glänzenden Blättchen und schmilzt bei 62—63°. Er löst sich mässig in kaltem Alkohol, leicht in heissem, ebenso in Eisessig, in den übrigen Lösungsmitteln Aether, Chloroform, Ligroïn, Benzol und Schwefelkohlenstoff dagegen leicht; mit Salzsäure verbindet er sich nicht.

---

[1]) Diese Berichte, XXI, 3520.

Der Analyse zufolge ist er der erwartete

Methyläther von α-Benzilmonoxim.

I. 0.1896 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.5228 g Kohlensäure und 0.0981 g Wasser.

II. 0.1899 g Substanz gaben 10.3 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 746 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	75.32	75.18	—	pCt.
H	5.44	5.75	—	»
N	5.86	—	6.23	»

Das wässerige Filtrat von dem α-Aether, auf welchem beträchtliche Mengen von Oeltropfen schwammen, wurde ausgeäthert und der ätherische Auszug mit verdünnter Salzsäure geschüttelt. Dieselbe färbte sich, auch bei Anwendung stärkerer Säure, nicht. Alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert, hinterblieb kein Rückstand; ein basischer Körper war also bei der Reaction nicht entstanden.

Der mit verdünnter Salzsäure behandelte Aether wurde mit Chlorcalcium getrocknet und in eine Probe trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es entstand keine Trübung oder gar Fällung, wie dies bei der Verarbeitung der Methylirungsproducte der Dioxime der Fall gewesen war. Ein sich mit Salzsäure verbindender Aether konnte also auf diese Weise nicht abgeschieden werden. Deshalb wurde die vorige ätherische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es hinterblieb ein schwach gelbliches Oel, welches etwas nach Bittermandelöl roch. Zur Entfernung desselben wurde es in Wasser gegossen und kurze Zeit Wasserdampf hindurchgeleitet, bis der Geruch nach Bittermandelöl verschwunden war. Dem Destillationsrückstand wurde das Oel wieder mit Aether entzogen, dieser getrocknet und verdunstet. Aus dem auch hinterbleibenden Oel konnten noch weitere Mengen des vorher erhaltenen Methyläthers von α-Benzilmonoxim durch Verreiben mit Alkohol gewonnen werden. Irgend eine isomere Verbindung war dagegen in den geringen öligen Mutterlaugen nicht aufzufinden.

Methylirung von γ-Benzilmonoxim.

Die Methylirung geschah auch hier in genau derselben Weise. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser schied sich jedoch kein fester Körper, sondern ein Oel aus, welches in Aether aufgenommen wurde. Dies wurde ebenfalls mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, aus welcher jedoch auch nicht, ebenso wie bei α-Monoxim, ein basischer Körper erhalten werden konnte.

Der mit Salzsäure behandelte Aether wurde getrocknet und in eine Probe trockenes Salzsäuregas eingeleitet, ohne dass irgend welche Trübung entstand. Der Aether wurde deshalb verdunstet. Der Rückstand

bestand aus einem schwach gelb gefärbten, ein wenig nach Bittermandelöl riechenden Oel. Zur Entfernung desselben wurde es, wie bereits beim α-Monoxim beschrieben, mit Wasserdampf behandelt und, nachdem in der übergegangenen Flüssigkeit Benzaldehyd nicht mehr wahrzunehmen war, von Neuem ausgeäthert und eindunsten gelassen; es hinterblieb wieder ein Oel, welches auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war. Unter gewöhnlichem Atmosphärendruck liess sich die Substanz nicht unzersetzt destilliren; dagegen gelang ein Versuch im luftverdünntem Raume vollkommen. Bei circa 40 mm Druck ging das Oel zwischen 219—220° bis auf Spuren, welche verkohlten, fast farblos über. Liess man nun das Destillat längere Zeit stehen oder rieb es mit einem Glasstabe, so erstarrte das anfängliche Oel vollständig zu einer festen krystallinischen Masse, welche aus Alkohol in derben, schiefen Prismen krystallisirte und bei 64—65° schmolz.

Die Analyse stimmte auf den

Methyläther von γ-Benzilmonoxim.

I. 0.1923 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.5323 g Kohlensäure und 0.0945 g Wasser.

II. 0.1886 g Substanz gaben 10.3 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 763 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N$		Gefunden I.	II.	
C	75.32	75.53	—	pCt.
H	5.44	5.46	—	»
N	5.86	—	6.24	»

Dass auch die vorher erhaltenen Oele bereits dieselbe Zusammensetzung hatten, bewiesen die Analysen, welche zum Theil mit dem rohen nur über Schwefelsäure getrockneten, zum Theil mit dem im Vacuum destillirten Oel gemacht wurden.

I. 0.2145 g Substanz gaben 0.5940 g Kohlensäure und 0.1047 g Wasser.

II. 0.1939 g Substanz gaben 9.5 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 764.5 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_{17}NO_2$		Gefunden I.	II.	
C	75.32	75.51	—	pCt.
H	5.44	5.42	—	»
N	5.88	—	5.72	»

Die Lösungsverhältnisse dieses Aethers sind dieselben, wie die des Methyläthers von α-Benzilmonoxim; mit Salzsäure verbindet er sich ebenfalls nicht.

Ein zweiter isomerer Methyläther konnte auch hier nicht erhalten werden.

Spaltung der beiden Monomethyläther durch Salzsäure.

Da die gleiche Constitution der Isonitrosogruppe in den Benzilmonoximen durch die Arbeit von K. Auwers und M. Dittrich [1]) erwiesen war, erschien es an dieser Stelle nicht nöthig, nochmals eingehende Versuche über die Spaltung der Aether mit Salzsäure anzustellen. Denn da es schon nicht gelungen war, aus den Benzyläthern das gegen Salzsäure ziemlich beständige salzsaure α-Benzylhydroxylamin abzuspalten, so war es bei den Methyläthern noch weniger zu erwarten, dass man hier Methylhydroxylamin erhielt, ein Körper, der ziemlich leicht durch concentrirte Salzsäure zerstört wird.

Es wurden deshalb die Spaltungsversuche nur kurz wiederholt, hauptsächlich zu dem Zweck, das analoge Verhalten der verschiedenen Aether der Oxime festzustellen.

1. Methyläther von α-Benzilmonoxim.

Kocht man die α-Verbindung mit concentrirter wässriger Salzsäure im offenen Gefäss, so schmilzt dieselbe und erstarrt beim Abkühlen wieder zu einer festen Masse, welche aus Alkohol umkrystallisirt bei 62—63°, dem Schmelzpunkt des Methyläthers von α-Monoxim, schmelzen und auch im Aussehen unverändert sind. Eine Probe des Aethers wurde deshalb mehrere Stunden mit Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt. Die festen Krystalle hatten sich in ein Oel verwandelt, welches im Vacuum unzersetzt destillirte und später krystallinisch erstarrte. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Substanz zeigte den Schmelzpunkt des γ-Benzilmonoximmethyläthers 64—65° und erwies sich auch in ihren sonstigen Eigenschaften vollständig identisch mit diesem Körper.

Unter den erwähnten Bedingungen findet also eine vollständige Umlagerung des α-Aethers in die γ-Verbindung statt.

Dass dieselbe nicht durch die Destillation des Aethers herbeigeführt wird, beweist der Umstand, dass der α-Aether im Vacuum unzersetzt und unverändert destillirbar ist. Die Umlagerung war vielmehr durch das Erhitzen mit Salzsäure herbeigeführt worden.

Es war unter diesen Umständen nur nöthig, den Verlauf der Spaltung bei dem γ-Methyläther weiter zu verfolgen.

2. Methyläther von γ-Benzilmonoxim.

Wie sich aus dem eben Mitgetheilten ergiebt, wirkt Kochen mit concentrirter Salzsäure auf die γ-Verbindung ebenfalls nicht ein, ebensowenig mehrstündiges Erhitzen auf 100° mit Salzsäure im Rohr. Jedesmal erhielt man den unveränderten Aether zurück.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1996.

Wurde dagegen die Temperatur auf 120—130° gesteigert, so trat Spaltung ein. Beim Oeffnen des Rohres entwich ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas, Chlormethyl, und der Inhalt des Rohres bestand aus einer gelbbraunen Masse und Salzsäure, in welcher eine grosse Menge weisser Blättchen wahrgenommen werden konnten. Zur Trennung der einzelnen Spaltungsproducte wurde der Inhalt des Rohres mit Aether und dieser darauf mit Sodalösung ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten Benzil, welches durch den Schmelzpunkt 95° und die Reaction mit alkoholischem Kali erkannt wurde, die Sodalösung gab mit verdünnter Salzsäure übersättigt einen weissen Niederschlag, der sich bei der näheren Prüfung als Benzoësäure erwies. Die ursprüngliche salzsaure Flüssigkeit hinterliess beim Eindunsten meist Salmiak, dagegen keine Producte, welche Fehling'sche Lösung reducirten.

Die Spaltung der Methyläther hatte also, wie erwartet, noch weniger günstige Resultate ergeben wie diejenige der Benzyläther.

Bei der Methylirung von γ-Dioxim und von α- und γ-Monoxim hatte sich also herausgestellt, dass γ-Dioxim unter den eingehaltenen Bedingungen eigene Methyläther nicht giebt, dabei aber in die β-Form übergeht und dann die Aether dieses Körpers liefert, dass ferner α- und γ-Monoxim nur je einen Methyläther geben, von denen derjenige des α-Oxims in den Methyläther von γ-Oxim übergehen kann.

Versuche, die Isomerie der Aetherpaare der Benzildioxime aufzuklären.

Bestimmung des Moleculargewichtes.

Um zu beweisen, dass wirkliche isomere, nicht polymere Substanzen in den bei der Methylirung von α- und β-Benzildioxim entstehenden Aethern vorlagen, musste ihre Moleculargrösse bestimmt werden. Dies geschah nach der Raoult'schen Methode mittelst des von Beckmann[1]) beschriebenen Apparates. Die in folgender Tabelle zusammengestellten Bestimmungen, deren Ausführung ich zum Theil der Freundlichkeit des Hrn. Dr. S. Reformatzky verdanke, ergaben, dass die beiden Aether von α-Benzildioxim und ebenso diejenigen von β-Dioxim das gleiche Moleculargewicht besitzen.

Als Lösungsmittel wurde Benzol angewandt, dessen Erstarrungspunkt nach der willkürlichen Scala eines in $^1/_{100}$ Grade getheilten Beckmann'schen Thermometers bei 2.69° lag.

---

[1]) Zeitschr. für phys. Chemie II, 638.

Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Beobachtete Depression	Depressions-Coëfficient	Molecular-gewicht
Methyläther von α-Benzildioxim, welcher sich nicht mit Salzsäure verbindet (α_1). Schmelzpunkt 165—166°.				
0.1245 g	11.0 g	0.23	0.203	241
0.2295 »	11.0 »	0.42	0.201	244
			0.202	243
Methyläther von α-Benzildioxim, welcher sich mit Salzsäure verbindet (α_2). Schmelzpunkt 109—110°.				
0.2005 g	12.5 g	0.31	0.193	254
		0.30	0.187	262
			0.190	258
0.3225 »	12.5 »	0.48	0.186	263
		0.49	0.189	259
			0.188	261
Methyläther von β-Benzildioxim, welcher sich nicht mit Salzsäure verbindet (β_1). Schmelzpunkt 72—73°.				
0.0580 g	12.3 g	0.1	0.212	231
0.1740 »	12.3 »	0.3	0.212	231
			0.212	231
Methyläther von β-Benzildioxim, welcher sich mit Salzsäure verbindet (β_2). Schmelzpunkt 89—90°.				
0.0866 g	13.2 g	0.13	0.198	247
0.2045 »	13.2 »	0.31	0.200	245
			0.199	246

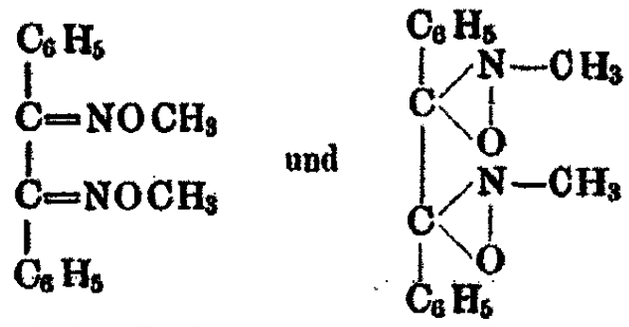
	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden im Mittel für α_1	α_2	β_1	β_2	
Depressionscoëfficient	0.184	0.202	0.189	0.212	0.199	pCt.
Moleculargewicht	268	243	260	231	246	»

Synthetische Versuche.

Durch die Arbeiten von V. Meyer und K. Auwers war der Nachweis geführt, dass die sämmtlichen isomeren Methyläther der Benzildioxime die Kette $C_6H_5—C—C—C_6H_5$ enthalten; die Verschiedenheit der Aether konnten also nur auf Ungleichheiten in den an den beiden mittleren Kohlenstoffatomen hängenden Atomcomplexen zu suchen sein. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass die Isomerie der paarweise entstehenden Aether auf einer Verschiedenheit der Oximido-

gruppen beruhe. Beckmann[1]) hatte nämlich gefunden, dass bei der Aetherificirung von Oximen nach der Methode von Japp und Klingemann neben Aethern mit der normalen Isonitrosogruppe $=NOR$ auch gewisse Mengen von Aethern entstehen, welche die Isonitrosogruppe in der Form $\begin{array}{c}-N-R\\ |\\ -O\end{array}$ enthalten.

Bei dieser Annahme hätten je zwei Methyläther eines Oxims folgende Structur besitzen können:



Eine hydrolytische Spaltung der Aether hatte neben Benzil zwei structurverschiedene substituirte Hydroxylamine ergeben müssen. Da aber nach den Erfahrungen, welche bei den Benzyläthern der Monoxime gemacht worden waren, nicht einmal die gegen Salzsäure ziemlich beständigen Benzylhydroxylamine erhalten worden waren, sondern da diese sofort weiter zerlegt wurden, so war bei den unbeständigen Methylhydroxylaminen ein günstigeres Resultat nicht zu erwarten. Deshalb wurde garnicht erst ein derartiger Versuch gemacht.

Der andere Weg, welcher eingeschlagen werden konnte, um die Structur der Aether in der bezeichneten Richtung aufzuklären, war der der Synthese. Liess man ein Methylhydroxylamin, welches die Constitution $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}>N-O-CH_3$ besass, auf Benzil einwirken, so musste man nach dieser Annahme den der ersten Formel entsprechenden Aether, bei Anwendung eines Methylhydroxylamins, welchem die Constitution $\begin{array}{c}H-N-CH_3\\ |\\ OH\end{array}$ zukam, dagegen den zweiten Aether erhalten.

Das erste Hydroxylamin war von Petraczek[2]) durch Spaltung des Methyläthers von gewöhnlichem Benzaldoxim gewonnen worden, das zweite musste indessen erst zu diesem Zwecke dargestellt werden.

Darstellung von salzsaurem β-Methylhydroxylamin.

Analog wie Beckmann[3]) durch Spaltung des Benzyläthers von β-Benzaldoxim mittelst concentrirter Salzsäure das Chlorhydrat von

[1]) Diese Berichte XXII, 419.
[2]) Diese Berichte XVI, 823.
[3]) Diese Berichte XXII, 438.

β-Benzylhydroxylamin erhalten hatte, war zu erwarten, dass man durch Spaltung des entsprechenden Methyläthers ein Methylhydroxylamin erhalten sollte, welches analog dem β-Benzylhydroxylamin die Constitution $\begin{array}{c} H-N-CH_3 \\ | \\ OH \end{array}$ besass.

Zur Darstellung desselben wurde β-Benzaldoxim in gewöhnlicher Weise methylirt, der erhaltene Methyläther durch Erwärmen mit Salzsäure gespalten und die salzsaure Flüssigkeit nach Entfernung des Benzaldehyds zur Trockne gebracht. Es schieden sich hierbei prachtvolle lange, prismatische, derbe Krystalle ab, die bei 85—90° schmolzen und das Chlorhydrat des gewünschten β-Methylhydroxylamins darstellten.

Salzsaures β-Methylhydroxylamin reducirt stark Fehling'sche Lösung, ebenso wie das entsprechende Benzylhydroxylamin, während die α-Derivate dies nicht thun; es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und zerfliesst an der Luft. Gegen Salzsäure ist es weit beständiger als das α-Derivat, es lässt sich damit kürzere Zeit im Rohr auf 100° erhitzen, ohne zerstört zu werden.

Eine Chlorbestimmung der über Kali und Schwefelsäure getrockneten Substanz musste nach der Methode von Carius ausgeführt werden, da durch Fällen der wässrigen Lösung mit Silbernitrat gleichzeitig auch metallisches Silber ausgeschieden wurde.

0.1584 g Substanz gaben 0.2710 g Chlorsilber.

	Ber. für H_2NOCH_3HCl	Gefunden
Cl	42.51	42.33 pCt.

Einwirkung von α-Methylhydroxylamin auf Benzil.

Bei der oben angegebenen Darstellung von β-Methylhydroxylamin waren einmal statt dieses Körpers offenbar geringe Mengen der α-Verbindung erhalten worden, wie sich aus dem Verhalten gegen Benzil erkennen liess. Die im Vacuum eingetrocknete salzsaure Flüssigkeit hatte nämlich eine geringe Menge Krystalle hinterlassen, welche, ohne sie auf Identität mit dem salzsauren β-Methylhydroxylamin zu prüfen, mit weniger als der zur Bildung von Dioximäthern berechneten Menge Benzil, das in etwa der dreissigfachen Menge Alkohol vorher gelöst war, in der Kälte stehen gelassen wurden. Am nächsten Tage war die anfangs tiefgelbe Lösung fast farblos geworden und schied beim Zusatz von Wasser allmählich Krystalle ab, welche nicht mehr die Benzilreaction gaben. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmolzen diese bei ca. 64°, verbanden sich nicht mit Salzsäure und glichen im Aussehen und sonstigen Verhalten dem Methyläther von γ-Benzilmonoxim. Die Analyse stimmte leider nicht allzu genau und

konnte auch aus Mangel an Material nicht noch einmal wiederholt werden.

0.1689 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.4629 g Kohlensäure und 0.0928 g Wasser.

	Ber. für $C_{15}H_{13}NO_2$	Gefunden
C	75.32	74.74 pCt.
H	5.44	6.07 »
N	5.86	— »

Dass der angewandte Körper wirklich das normale Methylhydroxylamin gewesen war, bewies das analoge Verhalten des α-Benzylhydroxylamins; denn letzteres liefert auch bereits in der Kälte in alkoholischer Lösung mit Benzil den Benzyläther von γ-Benzilmonoxim, β-Methylhydroxylamin dagegen wirkt, wie später gezeigt wird, ebenso wie das β-Benzylhydroxylamin unter gleichen Bedingungen nicht ein.

Da die Beschaffung grösserer Mengen von α-Methylhydroxylamin mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, wurden die Versuche mit diesem Körper aufgegeben, besonders da die gleichzeitig versuchte Einwirkung von überschüssigem α-Benzylhydroxylamin auf Benzil zu besseren Resultaten geführt hatte.

Einwirkung von β-Methylhydroxylamin auf Benzil.

1 Molekül Benzil wurde in Alkohol gelöst, zu der erkalteten Flüssigkeit mehr als 2 Moleküle salzsaures β-Methylhydroxylamin hinzugegeben und die Lösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Auch nach mehreren Tagen war keine Entfärbung der tiefgelben Lösung eingetreten. Beim Zusatz von Wasser schieden sich Krystalle ab, welche mit alkoholischem Kali die Benzilreaction gaben und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 95° schmolzen, sich also als unverändertes Benzil erwiesen. Es hatte mithin keine Einwirkung stattgefunden.

Ebenso wenig wirkte β-Methylhydroxylamin auf Benzil bei längerem Digeriren der alkoholischen Flüssigkeit auf dem Wasserbade oder bei kurzem Erhitzen im Rohr auf 100° ein. Bei längerem Erhitzen wurde das Methylhydroxylamin vollständig zerstört, denn die Flüssigkeit reducirte dann nicht mehr Fehling'sche Lösung, ohne dass dabei das Benzil angegriffen wurde.

Es wurde nun geprüft, ob bei Gegenwart von Alkali d. h. bei Anwendung der freien Base statt des salzsauren Salzes des β-Methylhydroxylamins die Reaction vielleicht in der gewünschten Weise verlief.

Ein Zusatz der äquivalenten Menge Soda in wenig Wasser gelöst, genügte nicht zur Einwirkung, Kochen der Flüssigkeit zerstörte dagegen das β-Methylhydroxylamin.

Bei Anwendung von ätzendem Alkali trat bereits in der Kälte deutlich ein aminartiger Geruch auf, welcher anzeigte, dass das Methylhydroxylamin angegriffen wurde.

Die Versuche hatten also ergeben, dass β-Methylhydroxylamin in saurer Lösung auf Benzil überhaupt nicht einwirkte, auch nicht nach Neutralisation der Salzsäure, sowie bei Anwendung der freien Base in der Kälte; in der Wärme und bei überschüssigem Alkali trat jedesmal vollständige Zerstörung des Methylhydroxylamins ein.

Es ist dies Verhalten nicht gerade auffallend, wenn man berücksichtigt, dass auch β-Benzylhydroxylamin auf Benzil nicht in saurer Lösung, sondern erst auf Zusatz von Alkali und auch dann nur schwierig und unter Bildung von vielen öligen Nebenproducten einwirkt [1]).

Versuche mit den entsprechenden Benzyläthern.

Auch bei der Benzylirung der Benzildioxime hatten K. Auwers und V. Meyer [2]) ähnliche Isomerieerscheinungen wie bei der Methylirung beobachtet. Die damals gemachten kurzen Angaben darüber sollen durch die nachfolgende ausführliche Beschreibung, welche mir Hr. Dr. Auwers bereitwilligst zur Verfügung stellte, ergänzt werden.

Benzylirt man α-Dioxim in der gewöhnlichen Weise, d. h. erwärmt man ein Molekül Oxim mit je zwei Molekülen Benzylchlorid und Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung so lange auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit neutral reagirt, so erhält man, wenn man nach dem Erkalten den entstandenen Krystallbrei abfiltrirt und zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser wäscht, als Hauptproduct der Reaction, grosse Mengen eines krystallinischen Körpers, welcher der Analyse zufolge ein Dibenzyläther des α-Benzildioxims ist.

I. 0.1435 g Substanz gaben 0.4207 g Kohlensäure und 0.0796 g Wasser.
II. 0.2324 g Substanz gaben 13.9 ccm feuchten Stickstoff bei 754 mm Druck und 20° C.

Ber. für $C_{28}H_{24}N_2O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	80.00	79.93	—	pCt.
H	5.72	6.09	—	»
N	6.67	—	6.79	»

Aus Alkohol krystallisirt der Körper in feinen prismatischen Nädelchen, welche bei 153—154° schmelzen; er löst sich in der Kälte wenig in Alkohol, beim Kochen nur schwer, ebenso verhält er sich gegen Ligroïn, in Aether und Eisessig ist er etwas leichter löslich, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2007.
[2]) Diese Berichte XXII, 565.

Mit Salzsäure verbindet er sich nicht, beim Erhitzen damit im Rohr auf 100° wird er in die entsprechende Dibenzylverbindung von β-Benzildioxim übergeführt, bei höherer Temperatur (120—130°) tritt weitergehende Zersetzung ein.

Aus den öligen Mutterlaugen wurden, nachdem die Benzylverbindungen (Benzylchlorid, Benzyläthyläther) durch Wasserdampf entfernt waren, beim Verreiben mit Aether und längerem Stehen weit geringere Mengen von weissen Krystallen erhalten, die sich als ein zweiter Dibenzyläther von α-Benzildioxim erwiesen. Jedoch verbindet sich derselbe im Gegensatz zu dem ersteren mit Salzsäure, und beim Erhitzen auf 100° im Rohr mit Salzsäure wird daraus Benzil abgespalten.

I. 0.1520 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.4454 g Kohlensäure und 0.0823 g Wasser.

II. 0.1598 g Substanz gaben 9.6 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 743 mm Druck.

Ber. für $C_{28}H_{24}N_2O_2$		Gefunden I.	II.	
C	80.00	79.91	—	pCt.
H	5.72	6.05	—	»
N	6.67	—	6.81	»

Dieser Aether krystallisirt in dünnen Blättchen, schmilzt bei 104—105°, und löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht auf.

Diese beiden Körper sind nach ihren Eigenschaften die völligen Analoga des Dimethyläthers von α-Benzildioxim und seines »nichtätherartigen« Isomeren.

Bei der in gleicher Weise ausgeführten Benzylirung von β-Dioxim wurde bisher nur ein Aether vom Schmelzpunkt 59—60° erhalten, welcher sich nicht mit Salzsäure verbindet.

I. 0.1467 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.4289 g Kohlensäure und 0.0807 g Wasser.

II. 0.1246 g Substanz gaben 7.3 ccm feuchten Stickstoff bei 17° C. und 748 mm Druck.

Ber. für $C_{28}H_{24}N_2O_2$		Gefunden I.	II.	
C	80.00	79.95	—	pCt.
H	5.72	6.11	—	»
N	6.67	—	6.69	»

Aus Aether scheidet sich dieser Körper in prismatischen Krystallen ab; er löst sich sehr leicht in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln bereits in der Kälte auf, am schwersten noch in Ligroïn.

Den bei der Benzylirung unzweifelhaft gleichzeitig entstehenden isomeren β-Dioximdibenzyläther gelang es nicht zu isoliren.

Erwärmt man diese drei Verbindungen mit Jodwasserstoffsäure, so spalten sie sämmtlich Benzyljodid ab. Dieser Versuch beweist, dass das α- und β-Dioxim gerade so wie die beiden Monoxime wenigstens eine normale Isonitrosogruppe $= N - OH$ enthalten, entscheidet jedoch nicht darüber, ob auch die andere dieselbe oder eine davon verschiedene Structur besitzt.

K. Auwers und M. Dittrich[1]) hatten später gefunden, dass bei Einwirkung von molecularen Mengen von α- und β-Benzylhydroxylamin auf Benzil zwei structurverschiedene Benzyläther der Benzilmonoxime gebildet werden, der eine mit der Atomgruppirung

$$\begin{array}{c}|\\ C = N - OC_7H_7\\ |\end{array}, \text{ der andere mit } \begin{array}{c}|\\ C\\ |\end{array}\!\!\begin{array}{l}\diagup N - C_7H_7\\ \\ \diagdown O\end{array}.$$

Liess man nun auf Benzil mehr als zwei Moleküle dieser substituirten Hydroxylamine einwirken, so lag die Möglichkeit nahe, zu Körpern zu gelangen, welche zweimal diese Gruppen enthielten und welche, falls die Isomerie der paarweise entstehenden Aether auf der Verschiedenheit ihrer Oximidogruppen beruht, mit den durch directe Benzylirung erhaltenen identisch sein mussten.

Wie früher erwähnt, bildet sich aus Benzil und α-Benzylhydroxylamin unter allen erprobten Bedingungen der Benzyläther von γ-Benzilmonoxim, welcher also auch die Gruppe $= NOC_7H_7$ enthielt. Man konnte auf diesen direct überschüssiges α-Benzylhydroxylamin einwirken lassen, um zu einem Körper zu gelangen, welcher zweimal die Gruppe $= NOC_7H_7$ enthielt.

Löst man 1 Molekül Benzyläther von γ-Benzilmonoxim in ca. der dreissigfachen Menge Alkohol und fügt zu der erkalteten Flüssigkeit eine wässrige Lösung von etwas mehr als zwei Moleküle salzsauren α-Benzylhydroxylamins hinzu, so findet weder in der Kälte noch beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine Einwirkung statt, sondern man erhält jedes Mal den unveränderten Monoximäther zurück. Ebenso wenig Erfolg hatte Erhitzen des Aethers mit salzsaurem α-Benzylhydroxylamin und wenig absolutem Alkohol im Rohr auf 100°.

Steigert man jedoch die Temperatur auf 130 bis 150°, so findet Einwirkung statt. Der Inhalt des Rohres besteht aus einer öligen Masse, auf welcher der Alkohol schwimmt. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt ein dickes mit feinen Krystallnädelchen durchsetztes Oel, aus welchem die Krystalle am besten durch Aufstreichen auf Thonplatten und längeres Liegenlassen derselben gewonnen werden können. Dieselben verbinden sich nicht mit Salzsäure, sie lösen sich selbst in heissem Alkohol nur schwer und krystallisiren daraus in

[1]) Diese Berichte VIII, 722.

feinen Nädelchen, welche bei 153—154° schmelzen. Auch in seinem Aussehen und sonstigem Verhalten stimmt dieser Körper mit dem bei der Benzylirung von α-Dioxim erhaltenen Aether, welcher sich nicht mit Salzsäure verbindet, vollkommen überein. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte dies ausserdem noch.

0.1324 g Substanz gaben 7.9 ccm bei 11° C. und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
N	6.67	6.72

Den gleichen Körper erhält man auch, wenn man statt des Benzyläthers von γ-Benzilmonoxim denjenigen von α-Monoxim anwendet.

Hiermit ist erwiesen, dass dieser Aether zwei Mal die normale Gruppe $= N.O.C_7H_7$ enthält. Durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 100° lagert sich die α-Verbindung in die entsprechende von β-Benzildioxim um. Nach den Erfahrungen, welche K. Auwers und M. Dittrich bei den Benzyläthern der Benzilmonoxime machten, behält bei derartigen durch Erhitzen mit Salzsäure herbeigeführten Umlagerungen die Isonitrosogruppe stets die normale Structur $= N.OH$. Es ist daher auch für den Benzyläther von β-Benzildioxim, welcher sich nicht mit Salzsäure verbindet, anzunehmen, dass auch er ebenso wie diese Verbindung zweimal die normale Gruppe $= N.OC_7H_7$ besitzt.

Durch diese Versuche ist streng genommen zuerst der Beweis erbracht, dass auch die Benzildioxime, wenigstens α- und β-Benzildioxim — auf die γ-Verbindung ist diese Untersuchung nicht ausgedehnt worden — ebenso wie dies schon im vorigen Jahre von Auwers und Dittrich für die beiden Monoxime bewiesen war, nur normale Isonitrosogruppen von der Constitution $= N.OH$ enthalten, und dass mithin die beiden untersuchten Dioxime völlig gleiche Structur besitzen.

Aus dieser Constitution der sich nicht mit Salzsäure verbindenden Benzyläther der Benzildioxime lässt sich auch für die ihnen durchaus entsprechenden Methyläther annehmen, dass auch sie zweimal die normale Gruppe $= N.OCH_3$ besitzen.

Versuche in analoger Weise mit β-Benzylhydroxylamin ausgeführt, ergaben leider kein Resultat. Es entstanden jedesmal ölige verharzte Producte, aus denen ein fester Körper nicht erhalten werden konnte. Dieser Umstand ist nicht gerade auffallend, wenn man bedenkt, dass die Einwirkung von β-Benzylhydroxylamin auf Benzil zur Darstellung eines structur-isomeren Monobenzyläthers nur schwer zu erreichen war. Für die Entscheidung der Frage, ob die Isomerie der bei der Aetherificirung der Benzildioxime entstehenden Aetherpaare auf einer Verschiedenheit ihrer beiden Oximidogruppen beruhe, wäre ein Gelingen dieser Versuche allerdings von grosser Wichtigkeit gewesen.

Einwirkung von Jodmethyl.

Durch die im Vorliegenden beschriebenen Versuche ist bewiesen, dass die sich nicht mit Salzsäure verbindenden Benzyläther zwei Mal die normale Isonitrosogruppe $= N . OC_7H_7$ enthalten, für die anderen sich mit Salzsäure verbindenden konnte dagegen aus der Abspaltung von Jodbenzyl entnommen werden, dass auch sie wenigstens eine normale Isonitrosogruppe enthalten. Bei den vollkommen analogen Methyläthern war daher das Gleiche anzunehmen. Man konnte nun geneigt sein zu vermuthen, dass die Verschiedenheit dieser zweiten Aether von den ersten auf einer andersartigen Bindung der Stickstoffatome beruhe. Jedoch war es nicht möglich, von vornherein bestimmte Formeln für diese Körper aufzustellen.

Wenn dies der Fall war, so erschien es möglich, dass die einen Additionsproducte lieferten, die anderen aber nicht. Als geeignet für solche Versuche erschien die Anwendung von Jodmethyl.

Da die beiden Methyläther von α-Benzildioxim verhältnissmässig leichter zu erhalten waren, als diejenigen von β-Dioxim, so wurden die im Folgenden beschriebenen Versuche mit den ersteren angestellt.

0.5 g des sich mit Salzsäure nicht verbindenden Aethers wurden mit der doppelten Menge Jodmethyl im Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten erschien der Inhalt des Rohres, abgesehen von einer schwachen Gelbfärbung, unverändert und beim Verdunsten des Jodmethyls blieb der unangegriffene Aether vom Schmelzpunkt 165—166° zurück.

Es entsprach also das Resultat der obigen Annahme, dass die einen der Aether keine Additionsprodukte liefern; anders dagegen verhielt sich jedoch der zweite sich mit Salzsäure verbindende Aether (α_2). 0.3 g desselben wurden in gleicher Weise wie oben mit Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzt. Schon bei Zusatz des Jodmethyls machte sich ein charakteristischer Unterschied zwischen den beiden Aethern bemerkbar. Denn während der erste (α_1) sich in Jodmethyl nur schwer auflöst, thut dies der andere mit grosser Leichtigkeit. Nach dem Erhitzen bestand der Inhalt des Rohres aus einer durch ausgeschiedenes Jod tief dunkel gefärbten Flüssigkeit. Dieselbe wurde mit Aether aufgenommen, das Jod durch Schütteln mit wenig Thiosulfatlösung entfernt und der Aether verdunstet. Es hinterblieb ein Oel, welches beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrte und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt werden konnte. Dieser Körper war jedoch kein Additionsproduct, sondern nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel, und später aus verdünntem Alkohol wurde er in dünnen farblosen Blättchen erhalten, welche bei 62—63° schmolzen und sich als identisch mit dem Methyläther von α-Benzilmonoxim erwiesen.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte dies ausserdem noch.

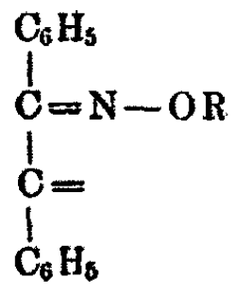
0.1815 g Substanz gaben 9.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° C. und 753 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}NO_2$	Gefunden
N	5.86	5.92 pCt.

Ein Unterschied in der Bindung der Stickstoffatome hatte somit nicht festgestellt werden können, denn eine Addition von Jodmethyl war nicht erfolgt. Vielmehr hatte Jodmethyl den einen Aether vollkommen unverändert gelassen, während es aus dem zweiten die eine $NOCH_3$-Gruppe entfernt und den entsprechenden Aether des Monoxims geliefert hatte.

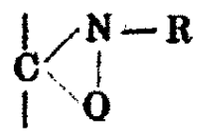
Dies Resultat ist von Interesse und giebt vielleicht einigen Aufschluss über die Constitution. Wären die beiden Isonitrosogruppen gleich, so ist nicht einzusehen, warum hier Jodmethyl nur die eine entfernen sollte, während die andere erhalten bleibt; bei dem sich nicht mit Salzsäure verbindenden Methyläther, welcher zwei normale Isonitrosogruppen enthält, bleiben beide unverändert, hier bei dem sich mit Salzsäure verbindenden Aether wird durch Jodmethyl die normale Gruppe nicht angegriffen, die andere dagegen entfernt.

Die Abspaltung von Benzyljodid beim Erhitzen des zweiten Aethers von α-Dioxim mit Jodwasserstoffsäure deutete ferner darauf hin, dass wenigstens eine normale Isonitrosogruppe vorhanden war, vielleicht auch zwei, welche, wie bereits oben angedeutet, mittelst der Stickstoffatome unter einander verbunden sein konnten. Gegen letztere Auffassung spricht die Einwirkung von Jodmethyl und die dadurch bewirkte leichte Rückbildung des Monoximmethyläthers von normaler Constitution, wodurch ebenfalls deutlich das Vorhandensein einer normalen Gruppe $=N-OR$ bewiesen ist, da man bei einer derartigen Constitution vielleicht Addition von Jodmethyl oder gleichmässige Einwirkung dieses Reagens auf beide $NOCH_3$-Gruppen, nicht aber erwarten sollte, dass die eine $NOCH_3$-Gruppe durch O ersetzt wird, während die andere unverändert bleibt. Mithin war bis jetzt für diesen zweiten Aether die Constitution



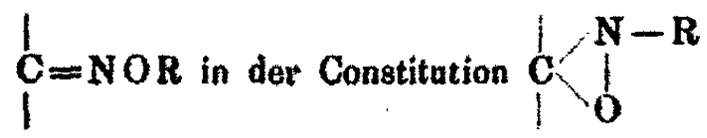
sicher bewiesen.

Dass die an dem anderen Kohlenstoffatom sitzende NOR-Gruppe die Structur:

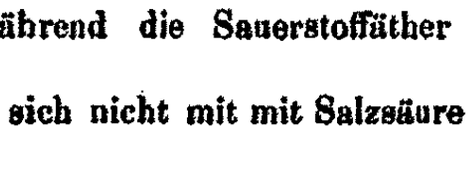


besitzt, dass also hier das Oxim bei der Aetherificirung im Sinne der

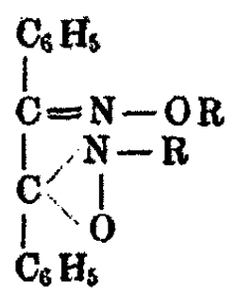
oben erwähnten zweiten Formel reagirt, dafür spricht die Fähigkeit des Aethers, aus ätherischer Lösung durch Salzsäuregas als Chlorhydrat ausgefällt zu werden. Goldschmidt[1]) nimmt dies als eine charakteristische Eigenschaft der sogenannten Stickstoffäther von Aldoximen an, d. h. solcher ätherificirter Oxime, welche die Gruppe



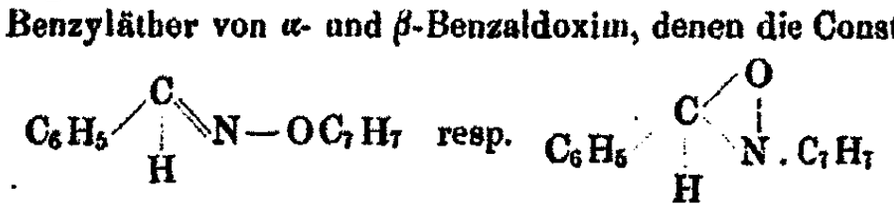
enthalten, während die Sauerstoffäther mit der normalen Gruppe



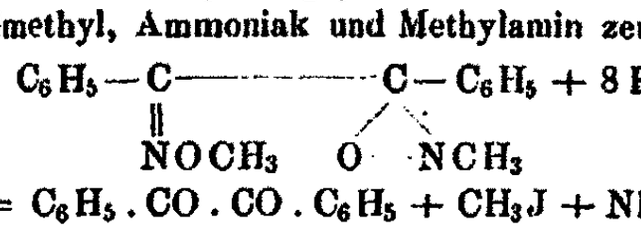
bei einer derartigen Constitution freilich, dass dadurch die Structurformel des sich mit Salzsäure verbindenden Aethers etwas unsymmetrisch wird, nämlich:



Um diese Formel zu beweisen, erschien es geeignet diesen Aether der Spaltung mit Jodwasserstoffsäure zu unterwerfen. Beckmann[2]) hatte den Benzyläther von α- und β-Benzaldoxim, denen die Constitution



zukommt, mit diesem Agens behandelt und als Spaltungsproducte aus dem α-Aether Benzyljodid, Ammoniak und Benzaldehyd, aus dem β-Aether hingegen Benzylamin und Benzaldehyd erhalten. Besass nun der hier in Frage kommende Methyläther die obige Constitution, so musste er die Spaltungsproducte beider Aether liefern, also in Benzil, Jodmethyl, Ammoniak und Methylamin zerfallen nach der Gleichung:



$$= C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5 + CH_3J + NH_4J + CH_3NH_2 . HJ + J_4.$$

Es wurden zu diesem Zwecke 2 g des betreffenden Methyläthers mit 12 g starker Jodwasserstoffsäure im Rohr 3 Stunden auf 200° erhitzt; das Reactionsproduct, welches stark nach Jodmethyl roch, wurde alkalisch gemacht und in vorgelegte verdünnte Salzsäure destillirt.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2164.

[2]) Diese Berichte XXII, 1534.

Beim Eindampfen des Destillates mit Platinchlorid wurden ausschliesslich Octaëder von Platinsalmiak erhalten, wie das Aussehen unter dem Mikroskop und auch die Analyse bewies.

0.2905 g Platinsalz gaben 0.1259 g Platin.

	Berechnet für $2(NH_4Cl)PtCl_4$	Gefunden
Pt	43.36	43.34 pCt.

Dies Resultat spricht zwar gegen die obige Anschauung über die Constitution des Aethers, jedoch muss hierbei bemerkt werden, dass die Spaltung der Benzaldoximäther viel leichter ohne weitergehenden Zerfall der einzelnen Spaltungsproducte stattfindet, während die Aether der Benziloxime bedeutend schwieriger und nur unter weiter gehender Spaltung zerlegt werden können.

Haben auch diese Versuche keine völlige Aufklärung dieser eigenthümlichen Isomerieverbindungen gebracht, so ist doch sicher festgestellt, — ohne dass indessen für die hier zuletzt vermuthungsweise aufgestellte Formel entscheidende Beweise geliefert werden können —, dass die Isomerie der betreffenden Aetherpaare nicht auf einer stereochemischen beruht, sondern, dass dieselben structurisomer sind.

An dieser Stelle möchte ich mir erlauben, auf die Bezeichnungsweise hinzuweisen, welche V. Meyer und K. Auwers für die isomeren Aether der Benzildioxime eingeführt haben. Sie nennen die sich mit Salzsäure verbindenden Aether die normalen, während sie die anderen sich nicht mit Salzsäure verbindenden als »Nicht ätherartige Isomere« resp. anormales Isomeres bezeichnen. Durch die vorstehenden Untersuchungen ist aber sicher festgestellt, dass vielmehr die letzteren als die normalen Aether anzusehen sind, da sie zwei normale Isonitrosogruppen enthalten, die anderen dagegen, die jedenfalls nur eine derartige Gruppe und vielleicht eine davon structurverschiedene enthalten, müssten demnach wohl eher als »anormale Aether« bezeichnet werden.

Zum Schluss dieser Arbeit sollen noch einige Versuche erwähnt werden, welche angestellt wurden in der Absicht, durch Abspaltung einer Isonitrosogruppe aus den Benzildioximen zu Monoximen und ferner aus Monoximen zu Benzil zu gelangen.

Um eventuelle Umlagerungen möglichst zu vermeiden, welche durch Erwärmung herbeigeführt werden konnten, war es nothwendig, in der Kälte zu arbeiten. Als besonders für diesen Zweck geeignet erschienen die Methoden, welche Manasse[1]) und später Claisen und Manasse[2]) hierfür angeben; diese Forscher gewinnen aus Nitrosoketonen durch Einwirkung von Amylnitrit bezw. einem Gemisch von Eisessig und Natriumnitrit die zugehörigen Ketone zurück.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2177.

[2]) Diese Berichte XXII, 531.

Ein Molekül α-Monoxim wurde mit einem Molekül Amylnitrit innig verrieben und einen Tag stehen gelassen. Das Oxim war währenddessen zum grössten Theil in Lösung gegangen. Die Flüssigkeit wurde mit verdünntem Alkali versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung enthielt nur geringe Mengen unveränderten Oxims, der ätherische Auszug hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers und des Amylnitrits einen öldurchtränkten Rückstand, welcher auf Thon getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Auf diese Weise wurden gelbe Krystalle erhalten, welche bei 95° schmolzen und mit alkoholischem Kali erhitzt eine tiefe Violettfärbung gaben, also sich als Benzil erwiesen.

Genau dasselbe Resultat nahm die Reaction, wenn man statt des α- das γ-Oxim anwandte. Auch hier erhielt man dasselbe Benzil vom Schmelzpunkt 95°.

In eigenthümlicher Weise verlief die Einwirkung von Amylnitrit auf die Dioxime des Benzils.

Gleiche Moleküle α-Dioxim und Amylnitrit wurden unter Kühlung verrieben und stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde verdünntes Alkali hinzugesetzt und das Amylnitrit durch Ausäthern entfernt. Aus der alkalischen Lösung wurde mit Salzsäure ein bald erstarrender Niederschlag erhalten, welcher mit Alkohol ausgekocht wurde. Der Rückstand war unverändertes α-Dioxim, aus dem Filtrat schieden sich beim Eindampfen Krystalle vom Schmelzpunkt 206° aus, demjenigen des β-Dioxims. Zur besseren Charakterisirung wurde das Oxim in das Acetylderivat übergeführt, welches, wie dasjenige des β-Oxims bei 124° schmolz. Bei dieser Reaction war also α-Dioxim durch Amylnitrit in β-Dioxim umlagert worden.

Behandelte man β-Dioxim in gleicher Weise mit überschüssigem Amylnitrit, so erhielt man neben unverändertem Oxim glänzende farblose Krystalle, welche bei 114° schmolzen; diese gaben bei der trocknen Destillation Phenylcyanat und erwiesen sich als das Oxydationsproduct der Benziloxime.

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath V. Meyer unternommen. Es möge mir gestattet sein, ihm sowie Hrn. Dr. K. Auwers, unter dessen specieller Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, für die in reichem Maasse erwiesene Unterstützung meinen besten Dank zu sagen.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

597. R. Demuth und M. Dittrich: Ueber Oxime halogenirter Benzophenone [1]).

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Oxime des *p*-Chlorbenzophenons.

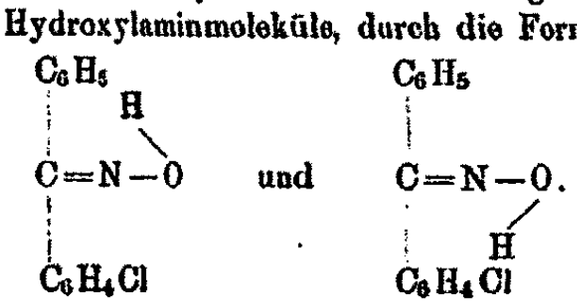
Das *p*-Chlorbenzophenon ist von Kollarits und Merz (diese Berichte VI, 547) aus Benzoësäure und Chlorbenzol, von Beckmann und Wegerhoff (Ann. Chem. Pharm. 252, 6) aus Chlorbenzol und Benzoylchlorid dargestellt worden. Leichter und mit guter Ausbeute erhält man es aus *p*-Chlorbenzoylchlorid und Benzol. *p*-Chlorbenzoësäure bereitet man in grösserer Menge am besten aus *p*-Toluidin, welches zunächst nach Sandmeyer in Chlor-

[1]) Im vergangenen Sommer machten Auwers und ich einige kurze Angaben über Isomerien bei Oximen unsymmetrischer halogenirter Ketone. Die sogleich darauf folgenden wichtigen Veröffentlichungen von Hantzsch über die Oxime einer Anzahl verschiedenartig constituirter, unsymmetrischer Ketone veranlassten uns zu der Mittheilung, dass wir auf eine weitere Ausdehnung der begonnenen Untersuchung verzichten und uns lediglich auf die Durchführung der im Gange befindlichen Untersuchungen halogenirter Benzophenone beschränken würden. In der hier veröffentlichten Abhandlung sind die damals ganz kurz angedeuteten Befunde näher beschrieben.

Die Untersuchung der Derivate des Chlorbenzophenons ist auf meinen Wunsch von den Herren Dr. Demuth und Dr. Dittrich, diejenige über das Dibrombenzophenon von dem letzteren ausgeführt worden. Die früher ebenfalls erwähnten Versuche des Hrn. Schäfer über die Oxime des *p*-Monobrombenzophenons, sowie solche über einige andere halogenirte Benzophenone sollen später veröffentlicht werden.

Das Resultat dieser Versuche ist, wie schon früher mitgetheilt, im Wesentlichen der Nachweis, dass das *p*-Monochlorbenzophenon zwei isomere Oxime liefert, während aus einem symmetrischen *m*-Dibrombenzophenon, nur ein Oxim erhalten werden konnte.

Die Constitution der beschriebenen isomeren Oxime drücke ich, gestützt auf die von Auwers und mir publicirten Anschauungen über die räumliche Configuration des Hydroxylaminmoleküls, durch die Formeln aus:



Diese Formulirung hat den Herren Hantzsch und Werner (diese Berichte XXIII, 2766) Anlass zu einigen interessanten Bemerkungen und Einwänden gegeben, deren Besprechung ich verschieben möchte, bis neues Versuchsmaterial zur Beurtheilung der berührten Fragen beigebracht sein wird. Zur Zeit, d. h. so lange als Isomerien, wie sie die Derivate des Hydroxyl-

toluol übergeführt wird. Dies oxydirt man durch Kochen mit einer wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat, wobei auf 35 g *p*-Chlortoluol 105 g Permanganat und 1995 g Wasser angewendet werden. Die so dargestellte Säure wird in das Chlorid übergeführt und dann nach Friedel und Crafts in das Keton umgewandelt. Aus je 21 g Chlorbenzoylchlorid wurden 22 g Keton vom Schmelzpunkte 75—77° erhalten.

Oximirung des *p*-Chlorbenzophenons.

Beckmann und Wegerhoff[1]) haben aus *p*-Chlorbenzophenon ein Oxim vom Schmelzpunkt 149° erhalten. Da es sich bei der vorliegenden Arbeit darum handelte, zu untersuchen, ob das *p*-Chlorbenzophenon im Stande sei, mehr als ein Oxim zu bilden, wurde die Oximirung in der Kälte mit überschüssigem Alkali ausgeführt.

Je 10 g *p*-Chlorbenzophenon wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und unter starker Kühlung eine Auflösung von 25.5 g Kalihydrat in 21 g Wasser, darauf eine solche von 10.5 g salzsaurem Hydroxylamin in 21 g Wasser hinzugefügt. Nach etwa 15stündigem Stehen wurde das Ganze ebenfalls unter Kühlung in verdünnte Salzsäure eingegossen.

Das abgeschiedene Oxim wurde darauf der fractionirten Krystallisation aus verdünntem Alkohol unterworfen. Neben dem bereits bekannten, bei 149° schmelzenden Oxim, dessen Schmelzpunkt wir durch oftmaliges Umkrystallisiren bis auf 155—156° erhöhen konnten, liess sich ein zunächst bei ca. 97° schmelzendes, leichter lösliches Oxim isoliren. Zur vollständigen Reinigung wurde das letztere in kleinen Portionen aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und hierbei in langen, vierseitigen Prismen erhalten, welche glatt bei 95° schmolzen und bei der Analyse folgende Werthe ergaben:

I. 0.2576 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0.6396 g Kohlensäure und 0.1100 g Wasser.

II. 0.2362 g Substanz gaben 12.9 ccm feuchten Stickstoff bei 24° C. und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{10}NOCl$	Gefunden
C	67.39	67.70 pCt.
H	4.32	4.73 »
N	6.05	6.05 »

---

amins zeigen, bei entsprechenden Anilen, Aminderivaten u. s. w. nicht beobachtet sind, scheint mir meine Formulirung, welche die Anwesenheit eines mehrwerthigen, an den Amidostickstoff gebundenen Elementes als wesentlich für das Zustandekommen der Isomerien ansieht, wahrscheinlicher als die Auffassung von Hantzsch und Werner, welche allerdings an Terrain gewinnen würde, wenn die Auffindung raum-isomerer, den Oximen entsprechender Körper gelänge, in denen nur einwerthige Gruppen an den Amidstickstoff gebunden wären. V. Meyer.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 252, 7.

Bei den häufigen Krystallisationen und Untersuchungen der mittleren Fractionen sind weitere Producte, wenigstens solche, die einen constant bleibenden Schmelzpunkt zeigten, nicht beobachtet worden. Zwar schieden sich bei langsamem Auskrystallisiren der mittleren Fractionen aus Alkohol öfters grosse, ganz einheitlich erscheinende Prismen aus, welche bei etwa 102° schmolzen, in ihnen konnte aber stets durch Wiederholung des Umkrystallisirens noch eine Beimengung des Oxims vom Schmelzpunkt 155° nachgewiesen werden. Es sind daher in dem Producte der Oximirung des *p*-Chlorbenzophenons zur Zeit mit Sicherheit zwei Oxime aufgefunden worden.

In der Folge soll das hoch schmelzende Oxim α, das niedrig schmelzende β genannt werden.

Ueberführung des niedrig schmelzenden Oxims in das höher schmelzende.

Erhitzt man eine Probe des β-Oxims im offenen Reagenzglas ca. 3 Stunden im Wasserbade, so bleibt das Oxim anfangs geschmolzen, wird aber langsam fest und zeigt dann einen oberhalb 140° liegenden Schmelzpunkt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol stieg derselbe auf 148—150°. Darnach lässt sich das niedrig schmelzende Oxim durch Erwärmen im Wasserbade in das höher schmelzende Isomere umwandeln. Diese Umwandlung tritt nicht ein, wenn das niedrig schmelzende Oxim einige Stunden mit Alkohol am Rückflusskühler erhitzt wird.

Spaltung der beiden Oxime durch Salzsäure.

Je 0.3 g der beiden Oxime vom Schmelzpunkt 155 resp. 95° wurden mit je 2 ccm concentrirter Salzsäure 8 Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand in beiden Fällen ausser aus einer stark salzsauren Flüssigkeit, welche, alkalisch gemacht, Fehling'sche Lösung reducirte, aus einer weissen Masse. Eine Probe von beiden schmolz bei 75—76°, unter vorherigem Erweichen bei 74°, nach einmaligem Umkrystallisiren bei 76°. Die Eigenschaften der Substanz waren die des angewandten Chlorbenzophenons.

Aus beiden Oximen war also dasselbe Keton gebildet worden.

Zur näheren Charakterisirung wurden aus den beiden Oximen die Acetyl- und Benzylester dargestellt.

Acetylderivate der beiden Oxime.

Zur Gewinnung derselben kocht man 1 Mol. des Oxims mit wenig mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid einmal auf, bis Lösung erfolgt ist; beim Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol lassen sich die gebildeten Körper leicht rein erhalten.

Das α-Acetyl-p-chlorbenzophenonoxim

bildet derbe, rhomboëdrisch erscheinende Krystalle, welche bei 147 bis 148° schmelzen und sich in Alkohol ziemlich schwer lösen.

Analyse:

I. 0.1912 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0.4613 g Kohlensäure und 0.0827 g Wasser.

II. 0.2140 g Substanz gaben 9.7 ccm feuchten Stickstoff bei 757 mm Druck und 21° C.

	Ber. für $C_{15}H_{12}NO_2Cl$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	65.82	65.83	—	pCt.
H	4.04	4.81	—	»
N	5.12	—	5.14	»

Das β-Acetyl-p-Chlorbenzophenonoxim

krystallisirt in langen dünnen Nadeln, schmilzt bei 105—106° und ist im Gegensatz zu der entsprechenden α-Verbindung in Alkohol leicht löslich. Die Zusammensetzung wurde durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt.

0.1908 g Substanz gaben 9.0 ccm feuchten Stickstoff bei 754 mm Druck und 25° C.

	Ber. für $C_{15}H_{12}NO_2Cl$	Gefunden
N	5.12	5.22 pCt.

Aus diesen Acetylderivaten lassen sich ohne Schwierigkeit die entsprechenden Oxime wieder regeneriren.

Uebergiesst man das feingepulverte α-Derivat mit starker Kalilauge, so findet zunächst ölige Abscheidung statt. Nach eintägigem Stehen wurde Wasser hinzugesetzt und angesäuert, wobei die öligen Producte erstarrten. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz das abgeschiedene Oxim bei 155°, es war also das α-Oxim zurückgebildet worden.

Als eine Probe des β-Acetats in gleicher Weise behandelt wurde, wirkte die Kalilauge in der Kälte nicht ein, sondern erst durch kurzes Kochen trat Verflüssigung der Masse ein. Das Oxim wurde, wie im vorigen Falle, abgeschieden und zum Erstarren gebracht. Der erhaltene Körper erwies sich als das β-Oxim vom Schmelzpunkt 95°.

Die verschiedene Löslichkeit der beiden Acetylderivate und die daraus mögliche Regenerirung der zugehörigen Oxime ist auch ein Weg, die Oxime selbst von einander zu trennen. Man kocht das bei der Oximirung des p-Chlorbenzophenons erhaltene Product mit wenig mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid auf und zieht die erkaltete und dabei krystallinisch erstarrte Masse mit wenig warmem Alkohol aus. Hierbei geht das Acetat des β-Oxims vollständig in Lösung neben nur sehr wenig α-Derivat. Trennt man aus dieser

Lösung das sich zuerst Ausscheidende von den Mutterlaugen, so erhält man aus diesen das reine Acetat des β-Oxims; der in Alkohol schwer lösliche Theil wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel rein erhalten. Die Krystalle schmelzen bei 147° und sind das Acetat des α-Oxims.

Aus beiden Acetaten können, wie oben gezeigt, die entsprechenden Oxime gewonnen werden.

Benzyläther der Oxime.

Zur Darstellung derselben löst man Natrium in etwa der 15- bis 20fachen Menge Alkohol auf, trägt die dem Natrium äquivalente Menge des reinen Oxims ein und fügt nach erfolgter Auflösung die berechnete Menge Benzylchlorid hinzu. Beim α-Oxim erfolgte sofort, beim β-Oxim erst nach schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade Abscheidung von Kochsalz. Am nächsten Tage wurde der Aether mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Der Benzyläther des α-p-Chlorbenzophenonoxims krystallisirt aus Alkohol in kurzen Prismen und schmilzt bei 74—75°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.2085 g Substanz gaben 8.85 ccm feuchten Stickstoff bei 24° C. und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{13}NOCl$	Gefunden
N	4.35	4.71 pCt.

Der Benzyläther vom β-Oxim krystallisirt aus Alkohol in langen flachen Nadeln, welche bei 98—99° schmelzen.

0.1512 g Substanz gaben 6.1 ccm feuchten Stickstoff bei 30° C. und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{13}NOCl$	Gefunden
N	4.35	4.34 pCt.

Beide Benzyläther schieden beim Aufkochen mit Jodwasserstoff reichlich Jodbenzyl ab.

Bezüglich der Eigenschaften der Chlorbenzophenonoxime ist zu bemerken, dass sie von Alkali erheblich schwerer aufgenommen werden als das chlorfreie Benzophenonoxim, dass sie aber dem Alkali gegenüber ein ähnliches Verhalten zeigen, wie das Oxim des p-Tolylphenylketons. Unter Umständen können sie sich aus alkalischer Lösung in freiem Zustande ausscheiden. Um die völlige Alkalilöslichkeit der gechlorten Oxime zu constatiren, besonders, um während der Untersuchung Proben derselben auf die Abwesenheit von unangegriffenem Keton zu prüfen, löst man eine kleine Probe der Substanz in Alkohol, fällt vorsichtig mit Wasser aus, sodass eine Emulsion, die keine Klumpen enthalten darf, entsteht, und setzt dann wässeriges Alkali tropfenweise hinzu. Es entsteht eine ganz klare Lösung, die sich beim Ansäuern wieder

trübt. — Ein ganz ähnliches Verfahren hat, wie aus seiner Abhandlung hervorgeht, auch Hantzsch[1]) für den gleichen Zweck bei ähnlich schwach basischen Oximen angewendet.

m-Dibrombenzophenon und sein Oxim.

Die mitgetheilten Versuche hatten gezeigt, dass das Chlorbenzophenon isomere Oxime zu bilden vermag, und das Gleiche hatten die zuvor erwähnten Versuche des Hrn. stud. Schäfer mit Brombenzophenon ergeben. Da dies bei Anstellung der Versuche der erste Fall einer derartigen Isomerie war (die Versuche von Hantzsch über die Isomerie unsymmetrischer halogenfreier Ketoxime waren damals noch nicht bekannt), so schien es nothwendig, zu prüfen, ob die Ursache allein in der Unsymmetrie des Moleküls, oder aber in der Anwesenheit von Halogen zu suchen sei. Es wurde daher sogleich versucht, ein symmetrisches Dihalogenbenzophenon darzustellen und in ähnlicher Weise zu prüfen. Leider bietet der Versuch einige unerwartete Schwierigkeiten. Symmetrisches *p*-Dibrombenzophenon ist in grösseren Mengen nicht leicht zu gewinnen. Hr. stud. E. Hoffmann gewann dasselbe aus *p*-Brombenzoësäure und Brombenzol, aber sowohl nach dem Verfahren von Friedel und Crafts als demjenigen von Merz sind die Ausbeuten sehr gering, in letzterem Falle entsteht auffallenderweise in grosser Menge das Anhydrid der *p*-Brombenzoësäure. Leichter wird das Keton vielleicht durch Einwirkung von Phosgen auf *p*-Brombenzol zu erhalten sein. Da uns zur Zeit der Anstellung dieser Versuche grössere Mengen von Phosgen nicht zur Verfügung standen, so suchten wir zunächst ein symmetrisches *m*-Dibrombenzophenon darzustellen. Da Benzoësäure bei der Bromirung das Metaproduct liefert, so war zu vermuthen, dass das Benzophenon sich ähnlich verhalten und bei seinem symmetrischen Bau durch Einführung von zwei Bromatomen ein symmetrisches Dibromderivat liefern werde, welches vermuthlich die beiden Bromatome in Metastellung enthielt.

Die Bromirung von Benzophenon ist bisher noch nicht näher verfolgt worden. Die Angaben von Linnemann[2]), nach welchen ein Körper $C_{26}H_{15}Br_5O_2$ entstehen soll, sind so ziemlich die einzigen über den Gegenstand vorliegenden Mittheilungen.

Dibrombenzophenon.

Zur Darstellung desselben wurden Portionen von je 10 g Benzophenon (1 Molekül) mit 18 g Brom (4 At.), einer Spur Jod und 4 ccm Wasser 4 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen war wenig Druck vorhanden. Der Inhalt des Rohres bestand aus zwei Schichten,

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2764.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 133, 5.

einer dunkelbraunroth gefärbten, dicken öligen Masse und einer darauf schwimmenden bromwasserstoffhaltigen wässrigen Flüssigkeit. Von der letzteren wurde das dicke Oel durch Waschen und Verreiben mit Wasser und dann mit verdünntem Alkali, welches auch das noch vorhandene Brom mit fortnahm, befreit und die hinterbleibende halbfeste Masse auf Thontellern getrocknet. Nach dem Trocknen wurde dieselbe mehrere Male aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt; die reinsten Fractionen schmolzen schliesslich constant bei 141°, während aus den Mutterlaugen ausserdem noch leichter lösliche Körper mit anderer Krystallform erhalten wurden, doch gelang es nicht, daraus ein einheitliches Product zu isoliren.

Deshalb wurde zunächst nur der bei 141° schmelzende Körper näher untersucht; dieser erwies sich als ein Dibrombenzophenon.

0.1983 g Substanz gaben 0.2190 g Bromsilber.

	Ber. für $C_{13}H_8OBr_2$	Gefunden
Br	47.07	46.98 pCt.

Die Substanz ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in breiten glänzenden Nadeln.

Aus 10 g Benzophenon wurden 4 g reines Dibromderivat erhalten; eine erhebliche Menge öliger Producte, die bei der Bromirung entstehen, sind durch das Absaugen auf Thon entfernt.

Dibrombenzophenonoxim.

Da hier untersucht werden sollte, ob das Dibrombenzophenon nur ein Oxim zu liefern im Stande sei, mussten die sämmtlichen Methoden, welche zur Darstellung von Oximen dienen, versucht werden.

Ein Molekül Dibrombenzophenon und 3 Moleküle salzsaures Hydroxylamin wurden mit wenig absolutem Alkohol übergossen und das breiartige Gemisch mehrere Tage stehen gelassen. Eine Einwirkung fand hierbei nicht statt.

Deshalb wurde der Versuch in der Weise abgeändert, dass man die Masse auf dem Wasserbade digerirte. Nach mehrstündigem Erwärmen wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag ausschied, welcher abfiltrirt und getrocknet wurde. Eine Probe davon sinterte bei 170° zusammen, schmolz bei 179—180° und zersetzte sich bei 182°. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz der Körper glatt bei 181—182° unter Zersetzung.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgendes:

0.2189 g Substanz gaben 8 ccm feuchten Stickstoff bei 757 mm Druck und 22° C.

	Ber. für $C_{13}H_9Br_2NO$	Gefunden
N	3.93	4.13 pCt.

Da der Körper bei der Spaltung das ursprüngliche Keton zurücklieferte, so genügte die Bildungsweise und die Stickstoffbestimmung, um ihn als das Oxim des angewandten Ketons zu charakterisiren.

Aus den Mutterlaugen konnten noch geringe Mengen desselben Körpers erhalten werden. Nebenproducte waren nicht gebildet worden; die Ausbeute war quantitativ.

Das Oxim ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in feinen Nädelchen. Von Alkali wird es nur schwierig aufgenommen. In starken Alkalien löst es sich auf, fällt aber gleich wieder als Alkalisalz aus, welches durch Wasserzusatz wieder in Lösung gebracht wird; Salzsäure fällt dann daraus das Oxim.

Falls noch ein zweites Oxim des Dibrombenzophenons existirte, so war zu erwarten, dass dasselbe sich nach den beim Benzil gemachten Erfahrungen bei Einwirkung von alkalischer Hydroxylaminlösung auf das Keton bilde. Es wurde zunächst der Versuch in der Kälte angestellt.

1 Molekül Dibrombenzophenon wurde mit 3 Molekülen salzsauren Hydroxylamins und wenig Alkohol zu einem Brei angerieben und hierzu unter guter Kühlung eine concentrirte wässerige Lösung von 9 Molekülen Aetznatron hinzugegeben. Die Oximirung erfolgte sehr langsam. Nach $1^1/_2$ Tagen wurde von dem Rückstande abfiltrirt. Dieser bestand aus Kochsalz und unverändertem Dibrombenzophenon (über ein Viertel des angewandten), welches durch seinen Schmelzpunkt 141° und die Abwesenheit von Stickstoff erkannt wurde. Das alkoholische Filtrat wurde mit Wasser verdünnt, wodurch ein krystallinischer Niederschlag ausfiel, welcher stickstoffhaltig war. Eine Probe davon schmolz bei circa 180° und nach einmaligem Umkrystallisiren bei 181—182° unter Zersetzung. Auch in seinen sonstigen Eigenschaften und im Aussehen glich dieser Körper dem bereits vorher beschriebenen Oxim des Dibrombenzophenons.

Das obige alkoholisch-wässerige Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert; es schied sich eine geringe Menge von Krystallen ab, die bei circa 175° schmolzen, nach dem Umkrystallisiren dagegen bei 181—182°; auch sie erwiesen sich als das bereits dargestellte Oxim.

Denselben Verlauf nahm die Reaction, wenn man sie bei Wasserbadtemperatur wiederholte; hier war aber die Ausbeute quantitativ, und kein unverändertes Keton mehr vorhanden.

Umlagerungsversuche.

Lieferte das Dibrombenzophenon noch ein Oxim, so war vielleicht anzunehmen, dass dasselbe aus dem auf die obigen Arten dargestellten durch Umlagerung zu erhalten war.

0.5 g Oxim wurden deshalb mit 4 g Benzol 3 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieben sternförmig gruppirte Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle bei 141° schmolzen und stickstoffrei waren; es war also auf diese Weise das ursprüngliche Keton wieder regenerirt worden.

Dasselbe Resultat wurde beim Erhitzen auf 150° erhalten. Leitete man trockenes Salzsäuregas in eine Lösung des Oxims in trockenem Aether bis zur Sättigung, so hinterblieb beim Verdunsten des Aethers an der Luft das Oxim vom Schmelzpunkt 181—182°. Eine Umlagerung hatte also auch hier nicht stattgefunden.

In dem untersuchten Dibrombenzophenonoxim war sonach die Anwesenheit von Isomeren nicht nachzuweisen. Es war nun vor Allem wünschenswerth gewesen, die Constitution des angewandten Dibrombenzophenons ganz sicher festzustellen. Hr. Ed. Hoffmann, welcher sich mit Spaltungsversuchen desselben beschäftigte, konnte nach dem Beckmann'schen Verfahren daraus *m*-Brombenzoësäure und *m*-Bromanilin abscheiden, sodass die Anwesenheit zweier Metastellungen und somit die Symmetrie des Ketons erwiesen ist. Der Umstand, dass das dibromirte Keton nur ein Oxim liefert, während das (in *p*-Stellung) monobromirte Keton deren zwei giebt, spricht dafür, dass die Unsymmetrie die Ursache der Isomerieerscheinungen ist, wie das von Hantzsch seither in zahlreichen Fällen erwiesen worden. Um in dieser Hinsicht noch grössere Sicherheit zu gewinnen, wird im hiesigen Laboratorium das Metamonobrombenzophenon auf die Fähigkeit der Bildung isomerer Oxime untersucht; auch hier wurden zwei sehr charakteristische Isomere erhalten.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

---

598. Albert Krause: Ueber die isomeren Formen des Hydrazons der Orthonitrophenylglyoxylsäure.

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit berichtete Hr. Fehrlin[1]) über eine Isomerieerscheinung beim Hydrazon der Orthonitrophenylglyoxylsäure. Er zeigte, dass dieser Körper beim Behandeln mit alkoholischem Kali in der Kälte in eine isomere Säure verwandelt wird, über deren Natur bisher noch nichts Bestimmtes ermittelt ist. Er zeigte ferner, dass das entsprechende Methylphenylhydrazon eine analoge Isomerisirung

[1]) Diese Berichte XXIII, 1574.

nicht giebt. Ich habe diese Arbeit, nachdem Hr. Fehrlin das hiesige Laboratorium verlassen hat, fortgesetzt und eine nähere Untersuchung der beiden Isomeren sowie des Reductionsproductes derselben vorgenommen.

Hier möchte ich bemerken, dass es bei der Darstellung des Chlorids der Orthonitrobenzoësäure (des Ausgangsmaterials zur Gewinnung der Orthonitrophenylglyoxylsäure) vortheilhaft ist, die Mischung der Säure mit Phosphorpentachlorid eine Stunde auf 110° zu erhitzen, da es öfters vorkam, dass die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur eine unvollständige war.

Verhalten des Hydrazons gegen Alkalien.

Wird das Hydrazon in einer wässerigen Lösung von Kali gelöst und sofort mit verdünnten Säuren gefällt, so erhält man das Hydrazon unverändert zurück, lässt man die Lösung aber stehen, so fällt schon nach ein Paar Minuten das schwer lösliche Kaliumsalz des Isomeren aus. Zur völligen Umwandlung bedarf es aber, wenn man in der Kälte operirt, noch einiger Stunden. Dann zersetzt man das Salz mit verdünnter Salzsäure. Man erhält das Isomere als ein gelbes Pulver, das schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt von 188—189° zeigt. Soda bewirkt selbst nach mehrtägigem Stehen keine Veränderung des Hydrazons. Die Beobachtung Fehrlin's, dass die Umwandlung nur durch alkoholisches Alkali bewirkt werde, ist also dahin zu ergänzen, dass auch wässrige ätzende, nicht aber kohlensaure Alkalien die Umwandlung, und zwar schon in der Kälte bewirken.

Obwohl Fehrlin bereits genügende Analysen des Hydrazons und seines Isomeren ausgeführt hat, so wurden doch, um über die Zusammensetzung keinen Zweifel zu lassen, noch weitere Analysen ausgeführt, welche ergaben:

A. Hydrazon.

I. 0.2262 g Substanz gaben 0.0885 g Wasser und 0.4927 g Kohlensäure.
II. 0.2012 g Substanz gaben 26.6 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 755 mm Druck.
III. 0.1821 g Substanz gaben 24.2 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 759 mm Druck.

B. Isomeres.

I. 0.2298 g Substanz gaben 0.0852 g Wasser und 0.4957 g Kohlensäure
II. 0.1953 g Substanz gaben 25.3 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 756 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_4$		Gefunden A. I.	A. II.	A. III.	B. I.	B. II.	
C	58.95	59.40	—	—	58.83	—	pCt.
H	3.86	4.39	—	—	4.12	—	»
N	14.73	—	15.16	14.95	—	14.95	»

Um nähere Aufschlüsse über die Ursachen der Isomerie beider Säuren zu gewinnen, wurde zunächst versucht, ob dieselben nur physikalisch isomer oder wirklich chemisch verschieden seien. Dies liess sich entscheiden, wenn man sie in Derivate überführte und aus diesen wieder abschied. Bei nur physikalischer Verschiedenheit mussten identische Derivate erhalten werden, bei chemischer aber verschiedene, aus welchen sich eventuell die ursprünglichen Säuren regeneriren liessen. Als einzig geeignete Objecte erschienen Salze, da Derivate wie Ester u. s. w. ohne Umwandlung des Isomeren sich nicht erhalten liessen, was nicht überraschen kann, da ja schon Alkali die eine Säure in die andere überführt. Beide Säuren wurden in Soda gelöst und die Lösungen mit Bleizucker versetzt. Die Bleisalze fielen in Form eines bräunlich-gelben mit Bleicarbonat gemischten Niederschlages aus. Derselbe wurde abfiltrirt, ausgewaschen und dann mit Schwefelsäure zersetzt; das entstehende Product, ein Gemisch von schwefelsaurem Blei und Hydrazon, wurde abfiltrirt und nach dem Auswaschen mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser gefällt. Aus jedem der Bleisalze erhielt man das ursprünglich angewandte Hydrazon zurück. Sonach bilden die Säuren selbstständige, von einander verschiedene Salze und müssen daher als chemisch verschieden aufgefasst werden.

Reduction der beiden Isomeren.

Löst man 1 g des Hydrazons in 10 ccm heissen Alkohols, fügt 6 ccm einer Lösung von Zinnchlorür (40 g Zinnsalz in 100 ccm concentrirter Salzsäure) hinzu und kocht am Steigrohr, so scheidet sich nach einiger Zeit ein gelber Körper aus; in einer halben Stunde ist die Reaction beendet. Nach dem Erkalten der Lösung wird der Körper abfiltrirt und durch Umkrystallisation aus Alkohol oder besser aus Eisessig gereinigt. Er krystallisirt in intensiv gelben Nadeln vom Schmelzpunkte 209—210°, die in Alkalien und Säuren unlöslich, dagegen in concentrirter heisser Kalilauge ein wenig löslich sind.

Die Reduction des Isomeren geschieht in ähnlicher Weise, nur muss man, da dasselbe schwer löslich ist, mehr Alkohol anwenden (1 g erfordern 25—30 ccm) und etwas länger kochen.

Das Reductionsproduct wird mit Wasser ausgefällt. Die Reduction wird erschwert, da einerseits die Reaction theilweise weitergeht und Anilin abgespalten wird, andererseits das Isomere nur theilweise Einwirkung zuliess. Das durch Umkrystallisation aus Alkohol oder Eisessig gereinigte Reductionsproduct wird in gelben Nadeln gewonnen, die denselben Schmelzpunkt und dieselben Eigenschaften zeigen wie das Product, welches aus dem niedriger schmelzenden Hydrazon erhalten wurde.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

I. 0.2104 g Substanz gaben 0.0926 g Wasser und 0.5480 g Kohlensäure.
II. 0.2097 g Substanz gaben 0.0943 g Wasser und 0.5430 g Kohlensäure.
III. 0.1536 g Substanz gaben 24.4 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 744 mm Druck.
IV. 0.1631 g Substanz gaben 26.1 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 751 mm Druck.
V. 0.1745 g Substanz gaben 27.1 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 756 mm Druck.
VI. 0.1632 g Substanz gaben 25.5 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 755 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	70.88	71.03	70.62	—	—	—	—	pCt.
H	4.64	4.89	4.99	—	—	—	—	»
N	17.72	—	—	17.52	17.82	17.50	17.49	»

Diese Zahlen wurden erst erhalten, als die Substanz mit Kupferoxyd innig gemischt, im Sauerstoffstrome langsam verbrannt und schliesslich noch sehr lange geglüht wurde. Sonst erhielt man stets etwas zu wenig Kohlenstoff.

Die Eigenschaften sowie die Zusammensetzung des schön gelben Körpers zeigen, dass derselbe das Hydrazon des Isatins ist:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\ C=N.NHC_6H_5\\ COOH\end{matrix} \quad \text{giebt} \quad C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\ C=N.NHC_6H_5;\\ COOH\end{matrix}$$

dies verliert Wasser, um in das Isatinderivat überzugehen, gerade wie die *o*-Nitrophenylglyoxylsäure selbst bei der Reduction Isatin liefert.

Das Reductionsproduct zeigt dieselben Eigenschaften wie das von Emil Fischer[1]) aus Isatin dargestellte Hydrazon. Um die Beiden vergleichen zu können, stellte ich das Hydrazon aus Isatin dar.

Die beiden Körper zeigen an demselben Thermometer geschmolzen denselben Schmelzpunkt von 209—210°, ferner haben sie dieselbe Krystallform und lösen sich beide in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, die beim Erhitzen verschwindet.

Die Reduction geht auch zum Theil weiter, indem Anilin abgespalten wird, unter Bildung von Wasser-löslichen Producten. Das Anilin lässt sich leicht in der Mutterlauge nachweisen, indem man dieselbe alkalisch macht und dann der Dampfdestillation unterwirft. Das Destillat nimmt durch Chlorkalk eine violette Farbe an und bildet mit Brom Tribromanilin, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 117—119° schmolz. Wendet man bei der Reduction einen Ueberschuss von Zinnchlorür an, so erhält man keine Spuren des gelben

[1]) Diese Berichte XVII, 577.

Körpers, sondern nur wasserlösliche Producte, indem Anilin abgespalten wird.

Aethylester.

Das Hydrazon wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit 2 Atomen Natrium — gelöst in absolutem Alkohol — und 2 Molekülen Jodäthyl versetzt und im Rohr 3 Stunden auf 130—140° erhitzt. Beim Versetzen der Lösung mit Wasser erhält man einen anfangs harzigen Niederschlag, der sich durch Umkrystallisation aus Alkohol reinigen lässt. Er krystallisirt in hübschen gelben Prismen, die bei 126—128° schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0.2091 g Substanz gaben 0.1026 g Wasser und 0.4736 g Kohlensäure.
II. 0.1548 g Substanz gaben 19 ccm feuchten Stickstoff bei 25° und 754 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{15}N_4O_3$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	61.34	67.77	—	pCt.
H	4.73	5.45	—	»
N	13.42	—	13.58	»

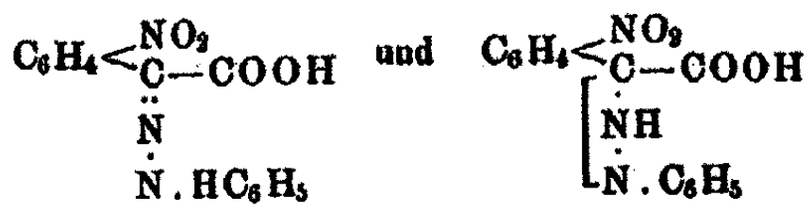
Dies zeigt, dass ein Monoäthyläther gebildet wurde. Versuche, in diesen Ester noch ein zweites Alkoholradical einzuführen, blieben erfolglos.

Das Hydrazon durch Säuren unter Abspaltung von Phenylhydrazin zu zerlegen, gelang nicht. Es wurden nur Ammoniak, Anilin und harzige Producte erhalten.

Hydrazon der Metanitrophenylglyoxylsäure.

Das Hydrazon wurde schon von Fehrlin dargestellt und auf sein Verhalten gegen Alkali geprüft. Es zeigte sich, dass dies Hydrazon sich auch veränderte, jedoch nicht unter Bildung eines Isomeren, sondern von Zersetzungsproducten. Das Hydrazon wurde in Alkohol suspendirt. Beim Zufügen von Aetzkali löste es sich sofort; gleich darauf schied sich ein schwerlösliches Kalisalz aus. Dies Salz blieb 24 Stunden stehen, wurde abfiltrirt und dann mit Salzsäure zerrieben. Dabei fand lebhafte Gasentwickelung statt (wahrscheinlich Kohlensäure) unter Bildung eines grünen Körpers. Derselbe erwies sich als indifferent und unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und schmolz nach dem Auskochen mit Alkohol bei 284—285°. Eine Reinigung liessen die Eigenschaften desselben nicht zu. —

Nach den Ergebnissen meiner Versuche kann die Vermuthung, welche nach den Resultaten der Fehrlin'schen Arbeiten nahe zu liegen schien, dass nämlich die beiden Isomeren die Formeln besitzen:



nicht wohl aufrecht erhalten werden. Denn, während der erst formulirte Körper, wie es in der That der Fall ist, bei der Reduction das Hydrazon des Isatins geben muss, sollte der zweite ein anderes Reductionsproduct geben. Es erscheint nicht unmöglich, dass die Isomerie eine stereo-chemische ist, ähnlich den Isomerien, welche die Oxime zeigen. Freilich ist bei Hydrazonen bisher eine solche Art der Isomerie niemals beobachtet worden, aber es ist von vornherein nicht unwahrscheinlich, dass die stereo-chemische Hypothese, welche Auwers und V. Meyer über das Hydroxylamin aufgestellt haben, auch auf das Phenylhydrazin Anwendung finden kann. Ebenso lässt sich die Theorie der isomeren Oxime von Hantzsch und Werner ohne Schwierigkeit auf die Hydrazone ausdehnen. Es hiesse indessen viel zu weit gehen, wollte man aus dem vereinzelten Falle der Isomerie eines Hydrazons, welchen Fehrlin und ich studirt haben, schon jetzt allgemeinere Schlüsse ziehen, welche erst Berechtigung finden würden, wenn ähnliche Erscheinungen auch bei anderen Hydrazonen beobachtet werden sollten.

Heidelberg. Universitätslaboratorim.

---

599. K. Auwers und John A. Gardner: Zur Kenntniss der Tetramethylbernsteinsäure.

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um die früher[1]) im hiesigen Laboratorium untersuchte Tetramethylbernsteinsäure näher zu charakterisiren, wurde das Verhalten derselben gegen eine Reihe von Reagentien, in erster Linie Ammoniak, Anilin, Phenylhydrazin und Phosphorpentachlorid, geprüft. Bei diesen Versuchen trat von Neuem die Neigung der Säure zur Anhydridbildung in ausgesprochener Weise zu Tage, denn mehrfach entstand dieser Körper an Stelle der erwarteten Substanzen, und ebenso wurden bei der Einwirkung der genannten Agentien ausschliesslich dem Anhydrid entsprechende Verbindungen wie Imid, Anil u. s. w. gebildet.

Tetramethylbernsteinsäure und Ammoniak.

Löst man Tetramethylbernsteinsäure in überschüssigem, wässerigem Ammoniak und verdampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockniss, so hinterbleiben glänzende, weisse Krystalle eines Ammoniumsalzes, dessen Zusammensetzung nicht näher untersucht wurde.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2011; XXIII, 293.

Bei der Destillation dieses Salzes entsteht nicht, wie erwartet wurde, das Imid der Säure, sondern alles Ammoniak wird abgespalten und es destillirt reines Säureanhydrid über, welches an seinem Schmelzpunkt 147° und seinen sonstigen Eigenschaften erkannt wurde.

Die gewünschte Umwandlung des Ammoniumsalzes kann jedoch erzielt werden, wenn man das Entweichen des Ammoniaks verhindert, d. h. wenn man das Salz im geschlossenen Rohr erhitzt. Als zwei Gramm Ammoniumsalz einige Stunden in dieser Weise auf 230° erhitzt worden waren, befand sich in dem Rohr eine harte Krystallmasse, welche nahezu völlig reines Tetramethylbernsteinsäureimid $C_6H_{12}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!NH$ darstellte. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn zeigte die Substanz den Schmelzpunkt 187°, welcher durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht mehr verändert wurde.

Den gleichen Körper erhält man, wenn man Tetramethylbernsteinsäureanhydrid mit wässerigem Ammoniak 1—2 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Der Inhalt des Rohres stellt in diesem Falle einen Brei sehr dünner, flacher Nadeln dar, welche gleichfalls bei 187° schmelzen. Durch vorsichtiges Eindampfen des ammoniakalischen Filtrates kann man eine weitere Menge desselben Körpers gewinnen, doch ist die oben beschriebene Darstellungsmethode vorzuziehen.

Analysen, zu denen Proben verschiedener Darstellung dienten, ergaben Zahlen, die für die Formel eines Imids stimmten.

I. 0.2159 g Substanz gaben 0.4898 g Kohlensäure und 0.1672 g Wasser.
II. 0.2581 g Substanz gaben 20.6 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 749 mm Druck.
III. 0.0811 g Substanz gaben 6.6 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{10}NO_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	61.93	61.87	—	—	pCt.
H	8.38	8.61	—	—	»
N	9.03	—	8.82	9.16	»

Der Körper krystallisirt in flachen Nadeln, die bereits auf dem Wasserbade zu sublimiren beginnen, bei höherer Temperatur glatt destilliren. Das Imid lässt sich aus heissem Wasser, von dem es reichlich aufgenommen wird, ohne Veränderung umkrystallisiren. In Ligroïn ist es schwer löslich, in allen übrigen Lösungsmitteln sehr leicht.

Tetramethylbernsteinsäure und Anilin.

Erhitzt man 1 Molekül Tetramethylbernsteinsäure mit 2 Molekülen Anilin wenige Augenblicke zum Sieden, so erstarrt das Reactions-

product beim Abkühlen zu einer dicken Masse concentrisch gruppirter Nadeln. Man befreit dieselben durch Waschen mit verdünnter Salzsäure von überschüssigem Anilin und krystallisirt sie aus heissem, verdünntem Alkohol oder aus Benzol-Ligroïn um. Man erhält auf diese Weise hübsche Nadeln, welche constant bei 88° schmelzen und die Zusammensetzung des Tetramethylbernsteinsäureanils besitzen.

I. 0.1237 g Substanz gaben 0.3295 g Kohlensäure und 0.0840 g Wasser.
II. 0.1335 g Substanz 7.0 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 759 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_{17}NO_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	72.72	72.64	—	pCt.
H	7.36	7.54	—	»
N	6.06	—	6.10	»

Lässt man überschüssiges Anilin bei Wasserbadtemperatur auf die Säure einwirken, so ist der Verlauf der Reaction der gleiche: auch in diesem Falle wird nicht das Anilid $C_6H_{12}<\begin{matrix}CO.NH.C_6H_5\\CO.NH.C_6H_5\end{matrix}$, sondern das Anil der Säure, $C_6H_{12}<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.C_6H_5$, gebildet, wie die Eigenschaften, sowie die Bestimmung des Stickstoffgehaltes des entstandenen Körpers zeigten.

Das Anil ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht dagegen in den übrigen Lösungsmitteln.

Tetramethylbernsteinsäure und Phenylhydrazin.

Die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Tetramethylbernsteinsäure, sowie die Behandlung des Reactionsproductes geschah in derselben Weise wie eben angegeben. Gleichgültig ob man 1 oder 2 Moleküle Phenylhydrazin auf 1 Molekül Säure anwendet, erhält man einen Körper, der in breiten, flachen, glänzenden Nadeln krystallisirt und bei 124° schmilzt. Seine Constitution entspricht der Formel

$$\begin{matrix}(CH_3)_2:C.CO.NH\\ \quad\;\;|\qquad\;\;|\\(CH_3)_2:C.CO.N.C_6H_5\end{matrix}\quad\text{oder}\quad\begin{matrix}(CH_3)_2:C.CO\\ \quad\;\;|\\(CH_3)_2:C.CO\end{matrix}\!\!>N.NH.C_6H_5.$$

I. 0.0537 g Substanz gaben 0.1357 g Kohlensäure und 0.0370 g Wasser.
II. 0.0511 g Substanz gaben 5.3 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 753 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_{18}N_2O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	68.29	68.90	—	pCt.
H	7.32	7.65	—	»
N	11.38	—	11.75	»

In ihren Löslichkeitsverhältnissen gleicht die Hydrazinverbindung dem Anil; auch lässt sie sich wie jenes unzersetzt verflüchtigen.

Tetramethylbernsteinsäure und Chlorphosphor.

Versuche, das Chlorid der Tetramethylbernsteinsäure darzustellen, blieben erfolglos. Als 1 Molekül Säure mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid erwärmt wurde bis sich keine Salzsäure mehr entwickelte, und man darauf das gebildete Phosphoroxychlorid im Vacuum abdestillirte, blieb die gesammte Menge der Säure in Form ihres Anhydrids zurück, welches nach einmaliger Krystallisation aus Ligroïn rein war. Ebensowenig führte mehrstündiges Erhitzen des Anhydrids mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 100° zum Ziel: das Anhydrid blieb hierbei unverändert. Auch die Einwirkung von überschüssigem Phosphoroxychlorid auf das trockene Natriumsalz der Säure lieferte als einziges Reactionsproduct das Säureanhydrid, und in gleicher Weise wurde dieser Körper noch bei einer Reihe ähnlicher Versuche erhalten.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die Tetramethylbernsteinsäure, wie die übrigen Bernsteinsäuren Fluoresceïnkörper zu liefern vermag. Die Substanz, welche aus der Säure und Resorcin in der üblichen Weise erhalten wurde, stellte ein amorphes Pulver dar, welches sich in alkalischen Flüssigkeiten mit rother Farbe und sehr schöner, grüner Fluorescenz auflöste. Wenn auch wegen der geringen Menge des Materials von einer vollständigen Reinigung und Analyse Abstand genommen werden musste, so zeigt doch das erwähnte Verhalten des Körpers, dass er in der That der Fluoresceïngruppe angehört.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

---

600. A. Zehra: Ueber einige Derivate der *m-p*-Diamidobenzoësäure.

(Eingegangen am 8. December.)

Ueber die Diamidobenzoësäuren ist seit ihrer Entdeckung nur wenig gearbeitet worden, und es bot daher ein gewisses Interesse, eine Anzahl von erst in neuerer Zeit bekannt gewordenen Reactionen auf die Diamidobenzoësäuren anzuwenden und speciell auf eine *o*-Diamidobenzoësäure. Es wurde nun die noch am leichtesten zugängliche *m-p*-Diamidobenzoësäure gewählt und zu deren Herstellung im Allgemeinen der von Kaiser[1]) angegebene Weg eingeschlagen, der

[1]) Diese Berichte XVIII, 2950.

ziemlich gute Resultate liefert. In erster Reihe interessirte die Hinsberg'sche Azinreaction, um zu bisher nicht bekannten Chinoxalincarbonsäuren zu gelangen.

Difuranylchinoxalin-*m*-carbonsäure,

$$CO\overset{4}{O}H.C_6H_2\begin{cases}\overset{2}{N}=C.C_4H_3O\\ \overset{1}{N}=C.C_4H_3O\end{cases}.$$

m-*p*-Diamidobenzoësäure wird in nicht zu viel heissem Eisessig gelöst und die gleichfalls in Eisessig gelöste berechnete Menge Furil, $\begin{matrix}C_4H_3OCO\\ |\\ C_4H_3OCO\end{matrix}$, zugesetzt. Man lässt erkalten, wobei das Chinoxalin auskrystallisirt, oder fällt durch Wasserzusatz. Für die Reinigung krystallisirt man aus Alkohol um. Die so erhaltene Chinoxalincarbonsäure besteht aus hellgelben Nadeln, welche in Wasser unlöslich, aber in heissem Alkohol mit prächtig grüner Fluorescenz leicht löslich sind. In kochendem Aether ist der Körper schwer löslich und unlöslich in Benzol. Der saure Charakter der Substanz kennzeichnet sich ausgesprochen darin, dass sie sich mit grosser Leichtigkeit in verdünntem Ammoniak und in kohlensauren Alkalien löst. Doch auch basische Eigenschaften zeigt der Körper, indem er sich in concentrirter Salzsäure schon in der Kälte sehr leicht mit prächtig gelbrother Farbe löst. Schon auf Zusatz von Wasser aber tritt wieder Zersetzung des wahrscheinlich entstandenen Salzes ein und das ursprüngliche Chinoxalin scheidet sich aus. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit kirschrother Farbe.

Beim Erhitzen beginnt die Carbonsäure bei 235° C. zu sintern, wird immer dunkler und schmilzt endlich bei 245° C., nachdem sie ganz schwarz geworden ist.

Die Analysen ergaben nachstehende Resultate:

I. 0.143 g Substanz gaben 0.3485 g Kohlensäure und 0.0495 g Wasser
II. 0.3425 g Substanz gaben 28.2 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 725 mm und einer Temperatur von 20° C.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{17}H_{10}N_2O_4$
C	66.4	—	66.66 pCt.
H	3.8	—	3.3 »
N	—	9.2	9.15 »

Difuranylchinoxalin-*m*-carbonsaures Baryum,
$(C_{17}H_9N_2O_4)_2Ba$.

Das Baryumsalz wurde durch Auflösen der Carbonsäure in verdünntem Ammoniak und Fällen mit Baryumchlorid hergestellt. Dasselbe krystallisirt in schwach gelben Nädelchen, welche in kaltem

und heissem Wasser schwer löslich sind. In Lösung zeigt es noch ein wenig die grüne Fluorescenz.

Die Baryumbestimmung der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0.331 g Substanz gaben 0.101 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_{17}H_9N_2O_4)_2Ba$
Ba	17.9	18.3 pCt.

Diphenylchinoxalin-*m*-carbonsäure,

$$\overset{4}{C}OOH.C_6H_3\begin{cases}\overset{2}{N}=C.C_6H_5\\ \overset{1}{N}=C.C_6H_5\end{cases}.$$

Man giesst die Lösungen der berechneten Mengen von Diamidobenzoësäure und Benzil, $\begin{matrix}C_6H_5CO\\ |\\ C_6H_5CO\end{matrix}$, in Eisessig heiss zusammen und fällt die entstandene Chinoxalincarbonsäure mit Wasser aus und krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol um, obgleich sie in beiden Lösungsmitteln schwer löslich ist. In Aether und Benzol ist der Körper unlöslich.

Das carboxylirte Chinoxalin krystallisirt in gelblichen Plättchen oder Nadeln, welche wahrscheinlich dem monoklinen System angehören.

Der Körper charakterisirt sich dadurch als Säure, dass er mit kohlensauren Alkalien schon in der Kälte sofort unter Aufbrausen Salze bildet, obgleich dieselben in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind und aus gelatinösen Massen bestehen. In concentrirter Salzsäure ist das Chinoxalin ziemlich leicht löslich und wird auf Zusatz von Wasser wieder gefällt.

Beim Erhitzen beginnt der Körper bei 280° C. zu sintern und schmilzt bei 288° C. mit gelblicher Farbe, erstarrt aber erst wieder bei viel niedrigerer Temperatur.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0.2925 g Substanz gaben 0.8305 g Kohlensäure und 0.125 g Wasser

II. 0.2605 g Substanz gaben 20.2 ccm Stickstoff bei 718 mm Barometerstand und einer Temperatur von 17° C.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{21}H_{14}N_2O_2$
C	77.4	—	77.3 pCt.
H	4.7	—	4.3 »
N	—	8.7	8.6 »

Diphenylchinoxalin-*m*-carbonsaures Baryum, $(C_{21}H_{13}N_2O_2)_2Ba + 3H_2O$.

Man fällt die verdünnte, ammoniakalische Lösung des carboxylirten Chinoxalins mit Chlorbaryum. Das in Form weisser Nädelchen krystallisirende Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich und sehr schwer löslich in heissem. Man krystallisirt am besten aus verdünntem Alkohol um.

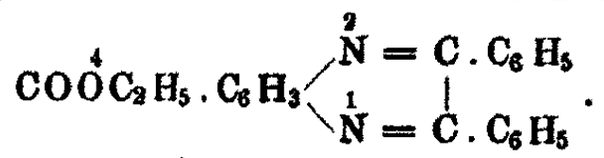
Für die erste Baryumbestimmung wurde das Salz im Exsiccator getrocknet.

I. 0.4165 g wasserhaltige Substanz gaben 0.112 g Baryumsulfat.
II. 0.7315 g wasserhaltige Substanz hatten beim längeren Erhitzen auf 130° einen Verlust von 0.0475 g Wasser.
III. 0.278 g bei 130° getrocknete Substanz gaben 0.0815 g Baryumsulfat.

		Gefunden			
I. Ba für wasserhaltige Substanz		15.8	—	—	pCt.
II. H_2O » » »		—	6.5	—	»
III. Ba » wasserfreie »		—	—	17.2	»

	Berechnet	
	für $(C_{21}H_{13}N_2O_2)_2Ba + 3H_2O$;	für $(C_{21}H_{13}N_2O_2)_2Ba$
I. Ba	16.3	17.4 pCt.
II. H_2O	6.4	— »

Diphenylchinoxalin-*m*-carbonsäureäthylester,



$$COO^{4}C_2H_5 . C_6H_3 \begin{cases} {}^{2}N = C . C_6H_5 \\ {}^{1}N = C . C_6H_5 \end{cases}$$

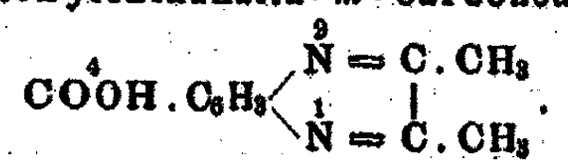
Man vertheilt die Diphenylchinoxalincarbonsäure in wenig absolutem Alkohol und leitet unter Erwärmen Salzsäuregas ein. Nachdem die ganze Carbonsäure mit gelber Farbe in Lösung gegangen ist, giesst man die Flüssigkeit in Wasser, wobei sich der Aether als gelblich weisse, amorphe Masse abscheidet. Derselbe ist in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in weissen, verästelten Nadeln, welche einen schwachgelben Stich zeigen. In Aether und Benzol ist der Ester ziemlich leicht löslich. In Ammoniak löst er sich selbst beim Kochen nicht auf. Beim Reiben wird er stark elektrisch. Er ist nicht sublimirbar und schmilzt bei 151° C.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0.1585 g Substanz gaben 0.451 g Kohlensäure und 0.0775 g Wasser.
II. 0.2415 g Substanz gaben 18.2 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 727 mm und einer Temperatur von 23° C.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{23}H_{18}N_2O_2$
C	77.6	—	78.0 pCt.
H	5.4	—	5.1 »
N	—	8.3	7.9 »

Dimethylchinoxalin-*m*-carbonsäure,



Man löst die freie *m*-*p*-Diamidobenzoësäure in nicht zu viel kochendem Wasser und setzt das von Pechmann entdeckte Diacetyl, $\begin{matrix} CH_3.CO \\ | \\ CH_3.CO \end{matrix}$, im geringen Ueberschusse hinzu. Dadurch scheidet sich sofort das carboxylirte Chinoxalin in Form weisser, gelbstichiger Nädelchen ab, welche aus Alkohol leicht umkrystallisirt werden können. In Benzol und Aether ist die Substanz nur sehr schwer löslich. In kohlensauren Alkalien und in concentrirter Salzsäure ist das Chinoxalin sehr leicht löslich.

Beim Erhitzen beginnt der Körper bei 250° C. zu sintern, wobei er immer brauner und brauner wird, und schmilzt endlich bei 257 bis 260° C., nachdem er ganz schwarz geworden ist.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0.197 g Substanz gaben 0.47 g Kohlensäure und 0.092 g Wasser.

II. 0.1475 g Substanz gaben 16.6 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 712 mm und einer Temperatur von 18° C.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_2$
C	65.1	—	65.3 pCt.
H	5.2	—	4.95 »
N	—	13.9	13.86 »

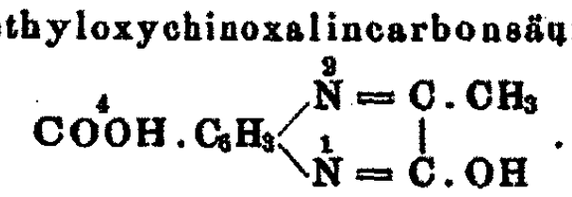
Dimethylchinoxalin-*m*-carbonsaures Silber, $C_{11}H_9N_2O_2Ag$.

Mit Baryumchlorid giebt die ammoniakalische Lösung der Carbonsäure auch in concentrirter Lösung keinen Niederschlag, wohl aber erhält man auf Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz in Form weisser Nädelchen. Es ist in kaltem Wasser unlöslich und sehr schwer löslich in heissem. Für die Silberbestimmung wurde das Salz bei 110° getrocknet.

0.255 g Substanz gaben 0.09 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_9N_2O_2Ag$
Ag	35.3	34.95 pCt.

Methyloxychinoxalincarbonsäure,



Man löst die freie Diamidobenzoësäure in Wasser und setzt Brenztraubensäure im geringen Ueberschusse zu. Das carboxylirte Chinoxalin scheidet sich dabei sofort in weissen, gelbstichigen Nädelchen

aus, welche in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich sind. In Aether und Benzol ist der Körper nur sehr wenig löslich. In kohlensauren Alkalien ist auch dieser Körper sehr leicht löslich, aber verhältnissmässig schwierig in concentrirter Salzsäure, was durch das ausser der Carboxylgruppe noch vorhandene phenolartige Hydroxyl erklärlich wird. Beim Erhitzen beginnt sich der Körper bei 300° C. zu bräunen und ist bei 330° vollständig schwarz geworden, ohne zu schmelzen.

Die Analyse ergab nachstehende Resultate:

I. 0.142 g Substanz gaben 0.3075 g Kohlensäure und 0.056 g Wasser.

II. 0.1515 g Substanz gaben 19.4 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 712 mm und einer Temperatur von 16° C.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_8N_2O_3$
C	59.1	—	58.8 pCt.
H	4.3	—	3.8 »
N	—	14.2	13.7 »

Methyloxychinoxalin-*m*-carbonsaures Baryum, $(C_{10}H_7N_2O_3)_2Ba + 3H_2O$.

Man fällt die ammoniakalische Lösung der Carbonsäure mit Chlorbaryum und erhält so das Salz in gelblichweissen Nädelchen. Dieselben sind fast unlöslich in kaltem Wasser und schwer löslich in heissem. Für die Analyse wurde die Substanz im Exsiccator getrocknet.

I. 0.256 g wasserhaltige Substanz gaben 0.0995 g Baryumsulfat.

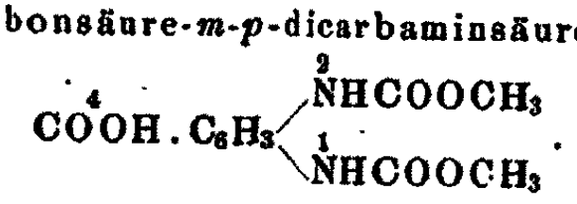
II. 0.7095 g wasserhaltige Substanz gaben bei 130° getrocknet 0.062 g Verlust.

III. 0.4105 g bei 130° getrocknete Substanz gaben 0.1725 g Baryumsulfat.

		Gefunden I.	II.	III.
Ba	für wasserhaltige Substanz	22.8	—	24.7 pCt.
H_2O	» » »	—	8.7	— »

	Berechnet für $(C_{10}H_7N_2O_3)_2Ba + 3H_2O$	für $(C_{10}H_7N_2O_3)_2Ba$
Ba	22.95	25.2 pCt.
H_2O	9.0	— »

Phenylencarbonsäure-*m*-*p*-dicarbaminsäuremethylester,



$$CO^4OH.C_6H_3\begin{cases}^2NHCOOCH_3\\ ^1NHCOOCH_3\end{cases}.$$

Das carboxylirte Urethan erhält man am besten in der Weise, dass man die freie *m*-*p*-Diamidobenzoësäure in warmem Eisessig löst und Chlorameisensäuremethylester im Ueberschuss zusetzt. Man giesst hierauf in Wasser und nach kurzer Zeit gesteht die Flüssigkeit

zu einem dicken Brei von seidenglänzenden Nadeln. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch.

In Wasser ist der Körper unlöslich, aber ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. In kohlensauren Alkalien löst sich die Substanz sehr leicht, giebt aber in ammoniakalischer Lösung mit Baryumchlorid keine Fällung; erstarrt dagegen mit Silbernitrat zu einer gelatinösen Masse.

Beim Erhitzen beginnt das Urethan bei 300° zu sintern, fängt bei 340° unter stetiger Gasentwicklung an zu schmelzen, ist aber erst bei 350° vollständig geschmolzen und zersetzt.

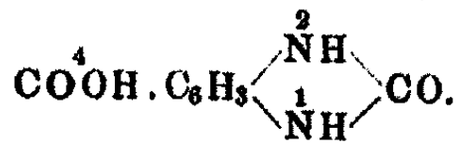
Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0.277 g Substanz gaben 0.497 g Kohlensäure und 0.1165 g Wasser.

II. 0.273 g Substanz gaben 26 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 721 mm und einer Temperatur von 19° C.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{11}H_{12}O_6N_2$
C	48.9	—	49.25 pCt.
H	4.7	—	4.5 »
N	—	10.7	10.4 »

m-Phenylencarbonsäurecarbamid,



Man setzt zu der heissen Lösung der Diamidobenzoësäure in Eisessig eine möglichst concentrirte Lösung von Phosgen in Benzol im Ueberschusse zu. Die Reaction erfolgt sofort unter Ausscheidung des carboxylirten Harnstoffs. Man giesst sodann in Wasser. Der so erhaltene pulverige Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Cumol, Aether und nur sehr schwer löslich in kochendem Eisessig (1 : 500), aus dem die Substanz umkrystallisirt wurde. Man erhält so den Harnstoff in mikroskopischen Nädelchen oder Täfelchen. In concentrirter Salzsäure ist der Körper auch in der Hitze unlöslich, löst sich aber sehr leicht in verdünnten kohlensauren Alkalien. Bei 360° C. war der Körper weder gesintert, noch geschmolzen und nur schwach gebräunt.

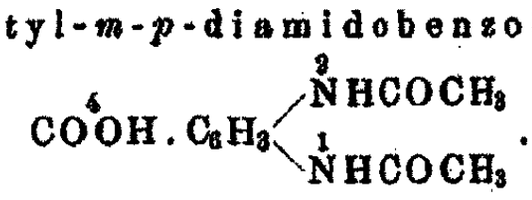
Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0.126 g Substanz gaben 0.2475 g Kohlensäure und 0.42 g Wasser.

II. 0.0862 g Substanz gaben 12.1 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 725 mm und einer Temperatur von 18° C.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_8H_6N_2O_3$
C	53.6	—	53.9 pCt.
H	3.7	—	3.4 »
N	—	15.8	15.7 »

Diacetyl-*m*-*p*-diamidobenzoësäure,



Kaiser[1]) hatte durch Reduction von Metanitroacetylparamidobenzoësäure ein Phenylencarbonsäureäthenylamidin erhalten von folgender Formel:

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich das Diamin bei der directen Acetylirung verhält.

Zu dem Zwecke wurde das freie Diamin längere Zeit mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid gekocht und die klare Flüssigkeit in Wasser gegossen. Nach einiger Zeit schied sich in fast theoretischer Menge das Acetylproduct aus. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in heissem Alkohol. Die Substanz krystallisirt in weissen Nädelchen, welche bei 218° C. unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen, während die Anhydrobase erst bei 300° C. schmilzt. In verdünnter Salzsäure ist der Körper schwer löslich und wahrscheinlich nur unter Zersetzung.

Die Analysenzahlen weisen ausdrücklich auf die empirische Formel $C_{11}H_{12}N_2O_4$ hin. Diese Formel entspricht in erster Linie der Diacetylverbindung, aber man kann auch nach dieser Formel eine acetylirte Anhydrobase plus Wasser annehmen, welche folgender Formel entspräche:

Man griff in neuerer Zeit öfter zu dieser Formel, um ihre leichte Löslichkeit in verdünnten Säuren zu erklären.

Es wurde daher versucht, ob es möglich ist, eine Acetylgruppe glatt abzuspalten und so zur Anhydrobase zu gelangen. Man müsste dann die letztere Zusammensetzung annehmen. Durch Kochen mit concentrirtem Ammoniak trat keine Zersetzung ein, wohl aber durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure. Der nach dem Abdampfen bleibende Rückstand war in Wasser leicht löslich und es lag also ein salzsaures Salz vor. Auf Zusatz von freier Krokonsäure zur Lösung des Salzes entstand sofort das für die *m*-*p*-Diamidobenzoësäure charakteristische schwarze Azin. Ein anderer Theil des Salzes wurde in concentrirter Lösung mit essigsaurem Natron versetzt, und nach einiger Zeit schieden sich braun gefärbte Nadeln aus, welche in

[1]) Diese Berichte XVIII, 2950.

Wasser und Alkohol sehr schwer löslich waren. Dieselben begannen nach der Reinigung sich beim Erhitzen auf 270° C. zu bräunen und zersetzten sich bei 300° vollständig, entsprechend den Angaben Kaiser's über die Acetanhydrobase. Es war also offenbar die Abspaltung der Acetylgruppen in zweifacher Weise verlaufen, und zwar entstand durch Abspaltung beider Acetylgruppen wieder die *m-p*-Diamidobenzoësäure, während durch Abspaltung nur einer Acetylgruppe die Kaiser'sche Acetanhydrobase entstand. Es kann also keine acetylirte Anhydrobase vorliegen, da sonst nur die Anhydrobase hätte erhalten werden können.

Es ist auch gar nicht einzusehen, warum eine acetylirte Anhydrobase stärker basische Eigenschaften zeigen soll, als ein diacetylirtes Orthodiamin, da doch der letzteren Verbindung eine stärkere Base zu Grunde liegt, als der ersteren. Es wurde nun noch versucht, ob durch Erhitzen eine Veränderung der Substanz eintritt, aber längeres Erhitzen auf 180° brachte keine Veränderung im Schmelzpunkt hervor, was weiter beweist, dass kein Wasser als solches im Molekül vorhanden ist.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0.189 g Substanz gaben 0.39 g Kohlensäure und 0.094 g Wasser.

II. 0.1895 g Substanz gaben 20.8 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 726 mm und einer Temperatur von 22° C.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_4$
C	56.3	—	55.9 pCt.
H	5.5	—	5.1 »
N	—	12.2	11.9 »

Es wurde nun noch untersucht, wie sich das Diamin gegen kochenden Eisessig verhält. Es zeigte sich sowohl an den allgemeinen Eigenschaften, als auch in dem Verhalten beim Erhitzen, dass hier nur die Kaiser'sche Acetanhydrobase entstanden war.

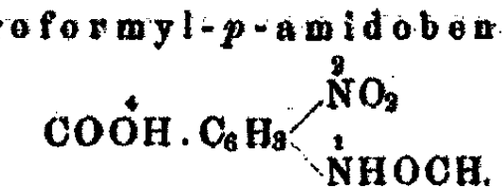
Formyl-*p*-amidobenzoësäure, $C\overset{4}{O}OHC_6H_4\overset{1}{N}HCOH$.

Schon in der Kälte löst sich *p*-Amidobenzoësäure sehr leicht in concentrirter Ameisensäure (1.2) und bei geringer Erwärmung erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Der so erhaltene Körper ist fast unlöslich in Wasser, löst sich aber ziemlich leicht in heissem Alkohol und wird daraus in weissen, kurzen Nadeln erhalten, welche bei 268° C. unter heftiger Gasentwickelung schmelzen. Für die Analyse wurde die Substanz im Exsiccator getrocknet.

0.385 g Substanz gaben 29.6 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 19° C. und einem Barometerstand von 724 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_7O_3N$
N	8.6	8.5 pCt.

m-Nitroformyl-*p*-amidobenzoësäure,



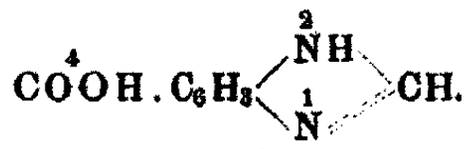
Man erhält diesen Körper in theoretischer Ausbeute, wenn man Formyl-*p*-amidobenzoësäure in die 4-fache Menge rauchender Salpetersäure (1.52) bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen Portionen unter Kühlung einträgt und sodann auf Eis giesst. Die so erhaltene Substanz ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in schwach gelben Nadeln, welche bei 221° C. unter Gasentwickelung schmelzen. Der Körper zeigt die eigenthümliche Eigenschaft, dass er schon beim Erhitzen im feuchten Zustand auf 100° die Formylgruppe abspaltet und sich in die viel intensiver gefärbte Metanitro-*p*-amidobenzoësäure verwandelt, was durch den Schmelzpunkt von 284° C. und die Stickstoffbestimmung nachgewiesen wurde. Zugleich ist dadurch die Metastellung der Nitrogruppe bewiesen.

Für die Analyse wurde der Körper im Exsiccator getrocknet.

0.4385 g Substanz gaben 54 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 723 mm und einer Temperatur von 21° C.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_6N_2O_5$
N	13.7	13.3 pCt.

Phenylen-*m*-carbonsäuremethenylamidin,



Durch Reduction von *m*-Nitroformyl-*p*-amidobenzoësäure in eisessigsaurer Lösung erhält man obiges Amidin. Nach beendigter Reaction giesst man in Wasser, setzt zu der entstandenen schleimigen Masse solange Salzsäure, bis klare Lösung eingetreten ist und dampft zur Trockene. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, Salzsäuregas eingeleitet, das in farblosen Krystallen ausfallende salzsaure Amidin in Wasser gelöst und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Aus dem Filtrat fällt man wieder mit Salzsäuregas und wiederholt zur Reinigung diese Procedur noch einmal.

Das so erhaltene salzsaure Salz krystallisirt in weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Aus seiner Lösung werden durch Schwefelsäure und Salpetersäure die entsprechenden schwerlöslichen Salze gefällt.

Versetzt man eine heisse concentrirte Lösung des salzsauren Salzes mit essigsaurem Natron, so scheidet sich schon in der Wärme das freie Amidin in Form weisser Nädelchen aus. Dieselben sind in

Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Eisessig. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten verdünnte Ameisensäure. Beim Erhitzen beginnt sich der Körper bei 300° C. zu bräunen und ist bei 325° C. ganz schwarz geworden, ohne geschmolzen zu sein.

Für die Analyse wurde das salzsaure Salz verwendet, welches bei 50—60° C. getrocknet worden war.

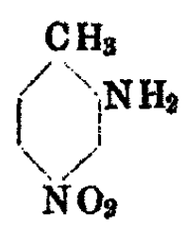
I. 0.2155 g Substanz gaben 0.379 g Kohlensäure und 0.074 g Wasser.
II. 0.1595 g Substanz gaben 20 ccm Stickstoff bei einem Barometerstand von 726 mm und einer Temperatur von 20° C.
III. 0.141 g Substanz gaben 0.0995 g Chlorsilber.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_8H_6N_2O_2 . HCl$
C	48	—	—	48.4 pCt.
H	3.8	—	—	3.5 »
N	—	14	—	14.1 »
Cl	—	—	17.45	17.9 »

601. Otto N. Witt, E. Nölting und E. Grandmougin: Ueber Abkömmlinge des Indazols.

(Vorgetragen in der Sitzung von Otto N. Witt.)

Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit Collin [1]) vor längerer Zeit gefunden, dass Orthotoluidin bei der Nitrirung in stark saurer Lösung ein neues bei 107° schmelzendes Nitroderivat liefert, welches die Constitution



besitzt. Es wurde damals auch angegeben, dass diese Base durch Diazotirung und durch Kochen der erhaltenen Diazoverbindung mit Wasser glatt in das zugehörige Nitrokresol vom Schmelzpunkt 106 bis 108° übergehe. Nachdem nun der andere von uns (O. N. W.) im Sommer 1888 beobachtet hatte, dass die letztere Angabe nur bedingt richtig sei, haben wir uns zu einem weiteren Studium dieser Reaction vereinigt.

[1]) E. Nölting und A. Collin, diese Berichte XVII, 2168.

In der That ist die Umwandlung des Nitroorthotoluidins in Nitroorthokresol nur ausnahmsweise eine glatte, nämlich, wenn die Diazoverbindung im Momente ihres Entstehens durch Wasser zersetzt wird. Es ist dies beispielsweise der Fall, wenn man zu einer heissen Lösung der Base in Salzsäure die berechnete Menge Natriumnitrit zufliessen lässt. Arbeitet man dagegen mit den üblichen Cautelen, indem man die mit Eis gekühlte Lösung allmählich diazotirt und alsdann durch langsames Anwärmen zersetzt, so wird regelmässig neben dem gebildeten Nitrokresol in gleicher oder sogar überwiegender Menge ein anderes Product erhalten, welches sich sowohl durch seine Eigenschaften als auch durch seine Zusammensetzung vom Nitrokresol sehr erheblich unterscheidet. Das neue Product enthält erheblich mehr Stickstoff, als dem Nitrokresol zukommt und erklärt damit die Erscheinung, dass beim Aufkochen der wässrigen Lösung des Diazonitrotoluols weit weniger Stickstoff gasförmig entweicht, also dies bei derartigen Reactionen sonst der Fall zu sein pflegt.

Es sei hier gleich erwähnt, dass selbst bei den verschiedensten Abänderungen des Verfahrens stets ein Gemisch zweier Körper in wechselnden Verhältnissen erhalten wird, von denen der eine das bereits bekannte Nitrokresol, der andere aber ein Product ist, welches sich durch die nachfolgende Untersuchung als Nitroderivat des von Emil Fischer entdeckten[1]) Indazols erwies, weshalb wir dasselbe auch von vornherein als Nitroindazol bezeichnen wollen.

Nitroindazol, $C_7H_5N_2 . NO_2$.

Zur Bereitung dieser Substanz verfährt man am besten so, dass man 30 g (1 Mol.) Nitroorthotoluidin in 60 g concentrirter Schwefelsäure, welche mit 1000 ccm Wasser verdünnt ist, löst, gut abkühlt und mit der Lösung von 14 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser in bekannter Weise diazotirt. Die Lösung wird nun auf dem Wasserbade langsam erwärmt, wobei nur langsam und wenig Stickstoff entweicht. Schliesslich wird zum Sieden erhitzt und die Lösung kochend durch ein nasses Faltenfilter gegossen, auf welchem einige Tröpfchen Theer zurückbleiben.

Die klare blassgelbe Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten, scheidet das Reactionsproduct zuerst flüssig aus, erstarrt aber nach einiger Zeit zum Brei schöner, gelber Nadeln, welche abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen noch mehr eines weniger schönen Productes gewonnen werden.

Sowohl diese erste Krystallisation, welche meist den Schmelzpunkt 125° besitzt, als auch die niedriger schmelzenden Producte der Mutter-

[1]) Emil Fischer und H. Kuzel, Ann. Chem. Pharm. 221, 280.

langen sind nicht rein, sondern bestehen aus Gemischen von Nitroindazol mit Nitroorthokresol, in welchen beide Substanzen in wechselnden Mengen, durchschnittlich aber zu etwa gleichen Theilen vorkommen. Dieses Verhältniss änderte sich nur unwesentlich, als durch verschiedene Arbeitsweise (Einlaufen der diazotirten Flüssigkeit in siedendes Wasser, Zusatz von Metallsalzen, wie Kupfersulfat und Zinksulfat u. dergl.) versucht wurde, die Ausbeute an einem oder dem anderen Producte zu steigern.

Die Trennung beider Substanzen ist recht mühsam; sie gelingt am besten durch methodische Krystallisation aus Wasser, in welchem das Nitrokresol in der Kälte beträchtlich löslicher ist, als das Nitroindazol. Geht man von den bei 125° schmelzenden, direct erhaltenen Krystallen aus, so genügt eine fünfmalige Krystallisation aus Wasser um das Nitroindazol im Zustande völliger Reinheit zu erhalten. Die Anwendung von etwas guter Thierkohle bei den letzten Krystallisationen ist empfehlenswerth, aber nicht nothwendig.

Das Nitroindazol bildet weisse, atlasglänzende, weiche Nadeln, welche scharf bei 181° schmelzen. Es ist in kleinen Mengen erhitzt, unzersetzt flüchtig, in grösseren verkohlt und verpufft es. Die Zusammensetzung $C_7H_5N_3O_2$ wird durch die nachfolgenden Analysen bewiesen.

	Berechnet für $C_7H_5N_3O_2$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
C	84	51.63	51.64	51.48	52.17	52.15	—	—	—	pCt.
H	5	3.04	3.28	3.25	4.08	3.89	—	—	—	»
N	42	25.77	—	—	—	—	25.65	25.57	25.65	»
O	32	19.63	—	—	—	—	—	—	—	»
	163	100.00								

Die Analysen I und II wurden im offenen, III und IV im geschlossenen Rohr ausgeführt, das Material der Analyse III war aus Xylol, alle anderen aus Wasser krystallisirt.

Das Nitroindazol krystallisirt auch aus Alkohol, Eisessig, Xylol, aus letzterem in besonders schönen flachen Nadeln. Es ist leicht löslich in Alkalien mit schöner gelbrother Farbe. Das Kaliumsalz ist ziemlich schwer löslich und bildet schöne orangerothe Nadeln, welche durch viel Wasser allmählich zersetzt werden. Das Natriumsalz bildet gelbe Nadeln. Das Silbersalz ist gelb; es wurden in demselben 22.97 bezw. 23.15 pCt. Silber gefunden.

Die Entstehung dieser Salze, in welchen das Metall an Stickstoff gebundenen Wasserstoff vertritt, hat uns lange Zeit verhindert, die wahre Natur des Nitroindazols zu erkennen. Wir haben geglaubt, eine Hydroxylgruppe im Molekül des Körpers annehmen zu müssen (womit aber die Ergebnisse der Analysen sich nicht vereinen lassen)

und sind in dieser Annahme noch bestärkt worden dadurch, dass das Nitroindazol genau wie ein nitrirtes Phenol, mit Leichtigkeit sich ätherificiren lässt.

Methyläther des Nitroindazols,
$C_7 H_4 N_2 (C H_3) N O_2$.

Die Methylirung gelingt leicht mit Jodmethyl und alkoholischer Kalilauge sowohl im geschlossenen Rohr bei 100° als auch im offnen Kolben am Rückflusskühler unter allmählicher Zugabe eines Ueberschusses an Kalilauge. Sie gelingt ebenfalls, wenn man das Nitroindazol bloss mit Jodmethyl im Rohr erhitzt. Dagegen fand völlige Vertheerung statt, als die Methylirung mit Natriummethylsulfat und Kalilauge bei 200° versucht wurde.

Methylirt man den reinen Körper, so wird sofort reiner Aether erhalten, geht man von dem bei 125° schmelzenden Rohproduct aus, so wird ein Gemisch zweier Aether erhalten, welches leicht getrennt werden kann, da der Aether des Indazols so gut wie unlöslich, der des Nitrokresols aber sehr leicht löslich in Ligroïn ist. Der Methyläther des Nitroindazols wird durch Krystallisation aus Benzol in schönen, abgeplatteten, hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 159° erhalten. Die Analyse derselben bestätigte die aus der Bildungsweise gefolgerte Zusammensetzung:

Berechnet für $C_8 H_7 N_3 O_2$			Gefunden I.	II.	III.	
C	96	54.23	54.58	—	—	pCt.
H	7	3.96	4.24	—	—	»
N	42	23.73	—	23.90	23.62	»
O	32	18.08	—	—	—	»
	205	100.00				

Der Aether — diese Bezeichnung wird durch die später erkannte Natur des Körpers kaum gerechtfertigt — ist auch in Alkohol, Aether und Eisessig löslich. Er ist unlöslich in Wasser. Alkoholische Kalilauge zersetzt ihn beim Kochen unter Bildung eines Azoxyderivates, es sind daher auch zu grosse Ueberschüsse an Kalilauge bei der Methylirung zu vermeiden. Es mag hier beiläufig bemerkt werden, dass der Methyläther des Nitroorthokresols, aus Ligroïn umkrystallisirt, weissliche Nadeln vom Schmelzpunkt 74° bildet, welche unzersetzt flüchtig sind.

Acetylderivat des Nitroindazols,
$C_7 H_4 N_2 (C O C H_3) . N O_2$.

Dasselbe entsteht leicht beim Erwärmen von Nitroindazol mit überschüssigem Acetanhydrid, Eingiessen in Wasser und Krystallisation des gewaschenen Productes aus Alkohol. Es bildet weisse

glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 139—140°, deren Analyse die obige Formel bestätigte.

	Berechnet für $C_9H_7N_3O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	108	52.68	52.68	—	pCt.
H	7	3.41	3.47	—	»
N	42	20.48	—	20.59	»
O	48	23.41	—	—	»
	205	100.00			

Das Acetylderivat ist unzersetzt flüchtig und sublimirt ebenso wie das Methylderivat, in schimmernden Blättchen. Es ist völlig unlöslich in Wasser, löst sich aber schon in wässrigen Alkalien unter Zersetzung und Rothfärbung; beim Erkalten krystallisirt alsdann das zugehörige Salz des Nitroindazols in rothen Nadeln.

Bromirung des Nitroindazols.

Die Lösung des Kaliumsalzes wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und zu dem entstandenen Brei des fein vertheilten Körpers Bromwasser im Ueberschuss hinzugefügt. Das entstandene Product wurde mit Wasser zur Entfernung des nicht Angegriffenen ausgekocht, dann in siedendem Benzol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich ein neuer Körper in gelatinösen Flocken aus, welche sich bei längerem Stehen in der Mutterlauge in kleine, gelbe Prismen verwandeln. Der Bromgehalt wurde nach der von E. Kopp herrührenden Methode durch Glühen mit Eisen bestimmt. Es zeigte sich, dass ein Monobromderivat entstanden war.

	Berechnet für $C_7H_4BrN_2 . NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
Br	33.06	33.71	33.81	pCt.

Das Bromderivat liefert mit Natronlauge ein in kaltem Wasser schwer lösliches Natriumsalz, welches prächtige rothe Nadeln bildet.

In diesem Körper ist das Brom wahrscheinlich nicht in den Benzol-, sondern in den Indazolring eingetreten. Dieses Bromderivat krystallisirt auch aus Alkohol, in welchem es sich in der Hitze leicht löst, in kleinen Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 229° gefunden wurde.

Oxydation des Nitroindazols.

Die erste Andeutung dafür, dass vermuthlich sich in dem neuen Körper keine intacte Methylgruppe befinde, wurde uns durch das Verhalten desselben bei der Oxydation zu Theil. Er wird selbst von kochender Salpetersäure nicht angegriffen; dagegen liefert Chromsäure in Eisessiglösung neben etwas Theer nur Kohlensäure und Stickstoff. Bei längerem Kochen mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure wird der grösste Theil der Substanz ebenfalls allmählich ver-

brannt. Nur geringe Mengen werden in ein gelbes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver verwandelt, welches noch schwach saure Eigenschaften besitzt und dessen Stickstoffgehalt zu 19.06 pCt. bestimmt wurde. Wäre in dem neuen Product die aus dem Toluidin stammende Methylgruppe noch intact, so hätte diese durch Oxydation doch wohl in die Carboxylgruppe verwandelt werden und eine neue Säure hätte entstehen müssen.

Reduction des Nitroindazols.

Durch das Studium der Reductionsproducte ist es uns gelungen, die Natur des neuen Körpers zweifellos festzustellen. Wir erhielten bei der Reduction eine neue Base, welche statt der im Ausgangsmaterial angenommenen zwei Sauerstoffatome eben so viele Wasserstoffatome enthält und daher eine primäre Base, das Amidoderivat einer Grundsubstanz, $C_7H_6N_2$, sein muss. Diese Substanz haben wir aus der neuen Base thatsächlich gewinnen können und haben sie als identisch mit E. Fischer's Indazol erkannt, wodurch sich die Constitution aller anderen Derivate zwanglos ergiebt. Im Nachfolgenden sind die Versuche beschrieben, welche zu diesem Resultat geführt haben.

Die Reduction wurde zunächst mit Zinnsalz ausgeführt, indem je 5 g Nitroindazol mit je 30 g Zinnsalz und überschüssiger Salzsäure zusammen gebracht wurden. Der Nitrokörper löst sich sofort unter starker Erwärmung, es scheiden sich weisse Nadeln eines neuen Zinndoppelsalzes aus. Entzinnt, liefern dieselben die Lösung eines ausserordentlich leicht löslichen, an der Luft Feuchtigkeit anziehenden Chlorhydrates. Es ist indessen schwierig, bei Anwendung dieser Methode ein reines und einheitliches Product zu erhalten; wir haben deshalb vorgezogen, die Reduction mittelst Schwefelammonium auszuführen.

Zu diesem Zweck wird der Nitrokörper in Alkohol gelöst, die Lösung mit Ammoniak versetzt und nun Schwefelwasserstoff durch die siedende Lösung geleitet, da in der Kälte keine Reduction stattfindet. Nach einigen Stunden entfärbt sich die Lösung vollständig, der Alkohol wird dann abdestillirt; der Rückstand wird in verdünnter Salzsäure aufgenommen, vom Schwefel abfiltrirt, die Lösung mit Ammoniak gefällt und die als gelber Niederschlag ausfallende Base aus Wasser umkrystallisirt. Da sie in diesem in der Siedehitze leicht, in der Kälte aber sehr wenig löslich ist, so genügen wenige Krystallisationen, um sie völlig rein zu erhalten.

Die Base ist in reinem Zustande weiss; sie scheidet sich aus Wasser bald in klaren Schuppen, bald in Nadeln ab. Wir haben bisher die Bedingungen nicht feststellen können, unter denen die eine oder andere Form entsteht.

Die Schuppen enthalten Krystallisationswasser, sie werden beim Erhitzen trübe und zerfallen zu weissem Staub. Die Nadeln sind

wasserfrei. Die neue Base ist in Alkohol leicht löslich, so lange sie unrein ist; bei zunehmender Reinheit büsst sie stark an Löslichkeit ein. Sie schmilzt bei 210° und sublimirt schon vor dem Schmelzen.

Die Analyse der bei 120—130° getrockneten Substanz lieferte Zahlen, welche zur Formel des Amidoindazols stimmen

Ber. für $C_7H_7N_3$			Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C_7	84	63.16	63.45	—	63.60	—	63.41	—	pCt.
H_7	7	5.27	5.53	—	5.56	—	5.43	—	»
N_3	42	31.57	—	30.92	—	31.96	—	32.07	»
	133	100.00							

In der lufttrocknen schuppenförmigen Base wurde der Wassergehalt bestimmt und zu 11.37 pCt. gefunden, während die Formel $C_7H_5N_2 . NH_2 + H_2O$ — 11.92 pCt. verlangt.

Die Summe der Zahlen aus I und II beträgt 99.9, die aus III und IV 101.1, aus V und VI 100.91; die Substanz ist also sauerstofffrei. Der Gesammtsauerstoff des Ausgangsmaterials ist in der Nitrogruppe enthalten, die Annahme einer Hydroxylgruppe ist, trotz der Fähigkeit Salze zu bilden, somit nicht mehr statthaft.

Das Amidoindazol ist eine starke zweisäurige Base. Suspendirt man sie feingerieben in Wasser und lässt Normalsalzsäure zufliessen, so findet völlige Lösung in dem Momente statt, wo die zugesetzte Säure im Verhältniss zur Base zwei Molekülen gleichkommt.

Die Salze des Amidoindazols sind sehr leicht löslich, aber gut krystallisirbar. Das Chlorhydrat scheidet sich ab, wenn man eine heisse alkoholische Lösung der Base mit Salzsäure fällt. Es bildet prachtvolle weisse Nadeln, welche ohne zu schmelzen sich bei 230° zersetzen.

Auf die gleiche Weise wie das Chlorhydrat kann mittelst Schwefelsäure das Sulfat erhalten werden.

Aus den Lösungen der Salze fällt Kaliumbichromat das Chromat der neuen Base als gelben Niederschlag.

Das Amidoindazol wird ebenso wie seine Salze in nicht ganz reinem Zustande an der Luft nach einiger Zeit roth.

Die Salze des Indazols werden bei Gegenwart eines Ueberschusses von Säure von Natriumnitrit sehr leicht und glatt diazotirt. Führt man den Versuch so aus, dass man eine Nitritlösung von bekanntem Gehalt zufliessen lässt, bis bleibende Jodstärkereaction auftritt, so geschieht dies in dem Moment, wo das Verhältniss zwischen Nitrit und angewandter Base ein genau moleculares ist, ein Beweis, dass das Amidoindazol trotz seiner Zweisäurigkeit nur eine diazotirbare Amidogruppe enthält. Die Lösung der Diazoverbindung wird stets tiefroth gefärbt.

Oxyindazol $C_7H_5N_2.OH$.

Dasselbe entsteht beim Kochen der Lösungen des Diazoindazols. Die Stickstoffentwicklung beginnt erst beim Kochen und setzt sich während desselben fort. Man filtrirt von Spuren einer ausgeschiedenen rothen Substanz und entzieht der erkalteten Lösung das Phenol durch vielmaliges Ausschütteln mit Aether. Beim Abdestilliren bleibt es in rothgefärbten schönen Nadeln zurück, welche durch Sublimation gereinigt, schneeweiss erhalten werden. Eine Stickstoffbestimmung ergab die erhoffte Zahl.

Ber. für $C_7H_5N_2 \cdot \dot{O}H$	Gefunden
N 20.89	20.73 pCt.

Das reine Product ist in kaltem Wasser nur wenig, in heissem leicht löslich. Es kann daher aus Wasser umkrystallisirt werden. Der Schmelzpunkt der ausgeschiedenen Krystalle liegt bei 215—266°. Das Produkt besitzt einen eigenthümlichen, an Chinon erinnernden Geruch.

Wichtiger als die Herstellung dieses Phenols erschien es uns, aus dem Amidoindazol die Amidogruppe zu eliminiren und so zum

Indazol $C_7H_6N_2$

selbst zu gelangen. Wir haben dies sowohl mit Hülfe von Aethylnitrit als auch nach der von Friedländer[1]) vorgeschlagenen Natriumstannitmethode erreicht.

Arbeitet man mit Aethylnitrit, so darf man die nöthige Schwefelsäure nicht von vornherein zufügen, da das Sulfat des Amidoindazols in absolutem Alkohol unlöslich ist und daher unangegriffen bleibt. Man löst vielmehr die Base in absolutem Alkohol (von welchem erhebliche Mengen erforderlich sind) setzt einen Ueberschuss an reinem Aethylnitrit zu und lässt nun allmählich unter stetem Schütteln concentrirte Schwefelsäure zufliessen. Das Gemisch wird längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann wird der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, alkalisch gemacht und schliesslich mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand aus Wasser, schliesslich unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt und so in schneeweissen hübschen Krystallen erhalten.

Genau dasselbe Product erhielten wir, als wir eine kalte wässrige Lösung der Diazoverbindung zu einer kalten wässrigen Natriumstannitlösung hinzufliessen liessen. Es entwich Stickstoff, geringe Mengen von Unreinigkeiten schieden sich aus. Die filtrirte Lösung wurde mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge hinterliessen das neue Product als Krystallmasse, welche durch Sublimation gereinigt wurde.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 587.

Das nach der ersten Methode bereitete Product schmolz bei 146—147°, das mit Stannit erhaltene bei 145—146°, während Fischer und Kuzel den Schmelzpunkt ihres Productes zu 146.5° angeben.

Die Zusammensetzung des von uns bereiteten Indazols wurde durch eine Stickstoffbestimmung controllirt.

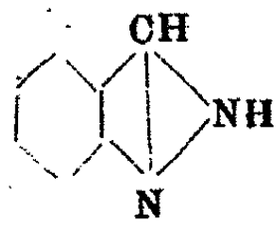
	Ber. für $C_7H_6N_2$	Gefunden
N	23.73	23.42 pCt.

Zur weiteren Controle haben wir aus unserem Product durch Versetzen der salzsauren Lösung mit Natriumnitrit die Nitrosoverbindung bereitet, welche aus Ligroïn in kleinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 72—73° krystallisirt. Fischer's und Kuzel's Nitrosoindazol schmolz bei 73—74°.

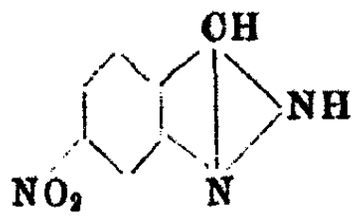
Wir haben ferner etwas Indazol nach der Vorschrift von Fischer und Kuzel hergestellt und mit unserem Product verglichen. Beide waren völlig identisch und zeigten auch namentlich genau denselben höchst charakteristischen, süsslichen Geruch.

Aus Vorstehendem ergiebt sich, dass die Diazoverbindung des Metanitroorthotoluidins vom Schmelzpunkt 107° beim Erwärmen in abnormer Weise zerfällt. Während ein Theil in gewohnter Weise Nitroorthokresol und freien Stickstoff liefert, tritt in einem anderen die Diazo- mit der Methylgruppe zu einem neuen fünfgliedrigen Ringe zusammen. Den Grund für diese von allen bekannten Thatsachen abweichende Ringschliessung sehen wir in der benachbarten Stellung der Methyl- und Diazogruppe.

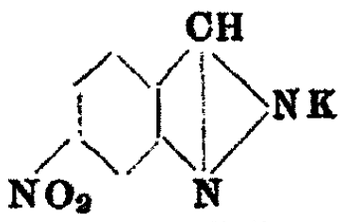
Nimmt man mit E. Fischer für das Indazol die Constitution



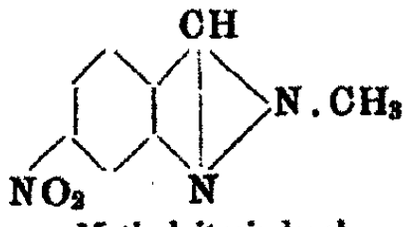
an, so besitzen die anderen, in vorstehender Abhandlung beschriebenen Substanzen die Constitutionsformeln:



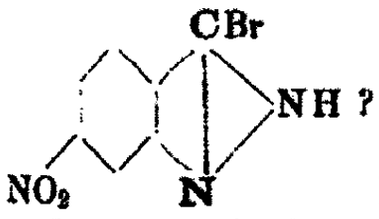
Nitroindazol



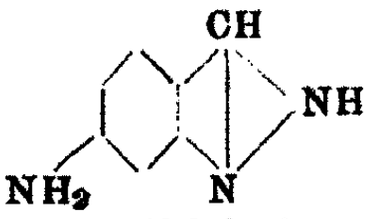
Nitroindazolkalium



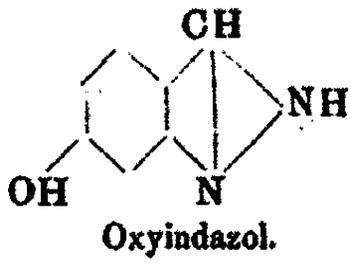
Methylnitroindazol



Bromnitroindazol



Amidoindazol



Oxyindazol.

Es sei hier auf die Analogie hingewiesen, welche zwischen Indazol und den Körpern der Acridinreihe besteht. Die vierwerthige Gruppe $>CH-N<$ ist bei den Acridinkörpern mit zwei zweiwerthigen Kohlenstoffringen, beim Indazol mit einem solchen und andererseits mit der Imidgruppe verbunden.

Es lag nahe zu untersuchen, ob nicht auch Orthotoluidin durch Kochen seiner Diazoverbindung neben dem wohlbekannten und oft auf diese Weise bereiteten Orthokresol auch Indazol, wenn auch in geringer Menge erzeuge. Wir haben die Darstellung von Orthokresol speciell unter Berücksichtigung dieser Frage wiederholt, ohne auch nur eine Spur Indazol auffinden zu können.

Andere naheliegende Versuche sind im Gange. Wir bitten darum, dass das neu erschlossene Arbeitsgebiet uns noch für einige Zeit überlassen bleibe.

Berlin und Mülhausen i. E., den 6. December 1890.

---

602. W. Wartanian: Condensation von *m*-Nitrobenzaldehyd mit Chinaldin.

[Aus dem Laboratorium der königl. Hochschule zu München].

(Eingegangen am 11. Dezember.)

Die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Chinaldin wurde zuerst von Jakobsen und Reimer[1]) versucht und dabei das Chinophtalon gewonnen. In der Folge wurden ähnliche Condensationsversuche des Chinaldins mit aromatischen Aldehyden angestellt[2]).

Wilhelm v. Miller und Spady haben zuerst einen Aldehyd der Fettreihe auf Chinaldin einwirken lassen; dann wurden auch noch die Condensationsproducte anderer Aldehyde[3]) mit Chinaldin dargestellt und untersucht. Es hat sich dabei gezeigt, dass mit einer Ausnahme immer zuerst das Milchsäureproduct entsteht, welches dann unter Wasserabspaltung die ungesättigte Verbindung liefert nach folgender Gleichung:

$$C_9H_6CH_3 + CHO.R = C_9H_6CH_2.CHOH.R$$
$$= C_9H_6CH:CH.R + H_2O.$$

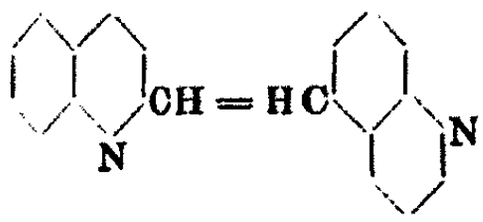
---

[1]) Diese Berichte XVI, 1082 und 2602.
[2]) Diese Berichte XVI, 2007 und XX, 2047.
[3]) Diese Berichte XX, 2041, 2043 und 2044.

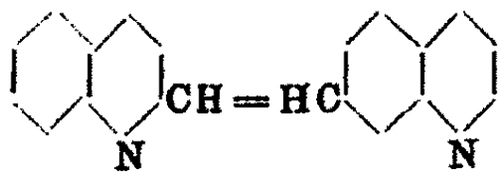
Ladenburg hat diese Reaction mit den Fettaldehyden in Uebereinstimmung mit W. v. Miller[1]) auf das α-Picolin weiter ausgedehnt und ist so zum Coniin gelangt. Dass bei der Einwirkung von Aldehyden auf α-Picolin ebenso wie beim Chinaldin zunächst die milchsäureartige Verbindung entsteht, hat nichts Befremdliches, und wenn Ladenburg in seiner letzten Mittheilung[2]) hierauf besonders hinweist, so bezieht er dies wohl darauf, dass er eine neue Methode zur Gewinnung gerade dieser aldolartigen Producte gefunden hat, eine Methode, die er aber bisher noch nicht beschrieben hat, und die, wie es scheint, auch auf Chinaldin ausgedehnt werden soll.

Die Arbeit, die hier beschrieben werden soll, bezweckte die Einwirkung des *m*-Nitrobenzaldehyds auf Chinaldin, die zwar schon von Wallach und Wüsten[3]) bewirkt, aber nicht weiter verfolgt worden ist. Meine Untersuchung lehnte sich an die von Bulach[4]) an, insbesondere interessirte es mich durch Anwendung der Skraup-schen Synthese auf das Amidobenzylidenchinaldin zu einem Aethylendichinolylin zu gelangen. Bei der Skraup'schen Reaction konnten zwei verschiedene Aethylendichinolyline auftreten, je nachdem die Ringschliessung nach der einen oder anderen Seite hin stattfand, wie es nachfolgende Gleichungen versinnbildlichen:

I.



II.



W. v. Miller und Kinkelin[5]) haben auch in der That aus dem *m*-Amidophenylchinolin die der Theorie nach möglichen zwei isomeren Dichinolyline bekommen, mir ist indess nur der Nachweis eines Körpers gelungen.

Condensation von *m*-Nitrobenzaldehyd mit Chinaldin.

250 g *m*-Nitrobenzaldehyd wurden mit 260 g Chinaldin in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt und allmählich in kleinen Portionen Chlorzink eingetragen. Nach 3—4stündigem Erhitzen erstarrte der Kolbeninhalt zu einer vollständig festen Masse. Dieselbe wurde behufs Entfernung des Chlorzinks einige Mal mit Wasser ausgekocht und der Rückstand zur Entfernung etwa noch unver-

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3402.
[2]) Diese Berichte XXII, 2583.
[3]) Diese Berichte XVI, 2007.
[4]) Diese Berichte XX, 2047.
[5]) Diese Berichte XVIII, 1900.

änderten Chinaldins mit kaltem Alkohol ausgezogen. Behufs weiterer Reinigung des Condensationsproductes wird dasselbe durch Lösen in heisser Salzsäure und Erkaltenlassen in das Chlorhydrat verwandelt und dieses dann wieder mit Ammoniak zersetzt. Die Base wird dann abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die lufttrockne Base zeigte den Schmelzpunkt 118—121°. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol stieg derselbe auf 124—126°. Sie nimmt über Schwefelsäure an Gewicht nicht ab. Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0.1865 g Substanz gaben 0.4930 g Kohlensäure und 0.0934 g Wasser, entsprechend 72.06 pCt. Kohlenstoff und 5.57 pCt. Wasserstoff.

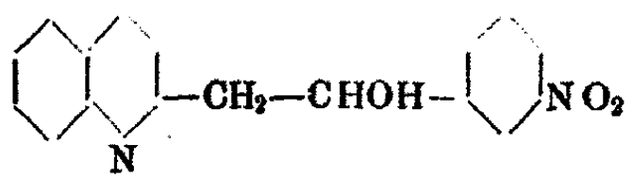
II. 0.1380 g Substanz gaben 0.3655 g Kohlensäure und 0.0710 g Wasser, entsprechend 72.17 pCt. Kohlenstoff und 5.65 pCt. Wasserstoff.

III. 0.1760 g Substanz gaben bei 21.5° C. und 720 mm Barometerstand 18.2 ccm Stickstoff, entsprechend 11.5 pCt. Stickstoff.

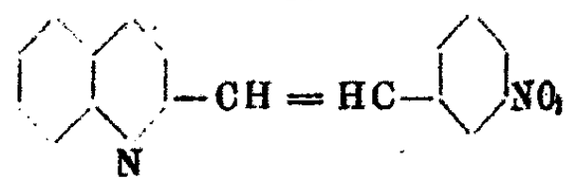
	Berechnet für aldolartige Verbindung $C_{17}H_{14}N_2O_3$	Berechnet für ungesättigte Verbindung $C_{17}H_{12}N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	69.38	73.91	72.06	72.17 pCt.
H	4.75	4.34	5.57	5.65 »
N	9.52	10.10	11.50	— »

Aus den erhaltenen Zahlen der Analyse geht hervor, dass das bei der Condensation erhaltene Product weder mit der adolartigen, noch mit der ungesättigten Verbindung von den Formeln:

I.



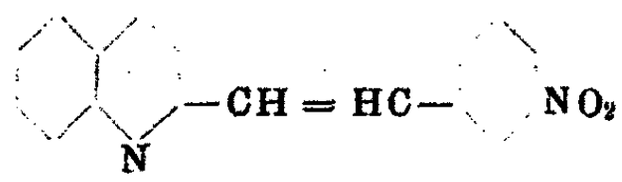
II.



übereinstimmt, sondern ein Gemisch von beiden Körpern vorzuliegen scheint.

Darstellung von *m*-Nitrobenzylidenchinaldin.

Man erhält durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Condensationsproduct die ungesättigte Verbindung: *m*-Nitrobenzylidenchinaldin von der Formel:



15 g Substanz wurden mit der doppelten Menge von Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler auf 135° erhitzt. Nach Verlauf von 2 Stunden giesst man die noch warme Masse in Wasser, wobei die

Base sich sofort ausscheidet. Dieselbe wurde abgesaugt, ausgewaschen und einmal aus heissem Alkohol umkrystallisirt; sie zeigte dann den Schmelzpunkt 138—139°. Aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt erhält man die Base beim Erkalten des Lösungsmittels in schönen gelben, warzenförmigen Krystallen vom Schmelzpunkte 139°. Sie ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Ligroïn, leicht in Benzol. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab folgende procentische Zusammensetzung:

I. 0.1422 g Substanz lieferten 0.3855 g Kohlensäure und 0.0645 g Wasser, entsprechend 73.83 pCt. Kohlenstoff und 4.99 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1345 g Substanz lieferten 0.3638 g Kohlensäure und 0.0580 g Wasser, entsprechend 73.75 pCt. Kohlenstoff und 4.75 pCt. Wasserstoff.

III. 0.1684 g Substanz lieferten bei 18.5° C. und 721 mm Barometerstand 15 ccm Stickstoff, entsprechend 9.79 pCt. Stickstoff.

Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	73.91	73.83	73.75	pCt.
H	4.34	4.99	4.75	»
N	10.10	9.79	—	»

Vorstehende Analysen zeigen unzweifelhaft, dass jetzt die *m*-Nitrobenzylidenverbindung vorliegt.

Mit Säuren bildet die Base Salze, von denen folgende dargestellt wurden:

Salzsaures Salz: $C_{17}H_{12}N_2O_2 . HCl$.

Löst man die Base in heisser verdünnter Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung das Chlorhydrat aus. Aus salzsäurehaltigem Alkohol krystallisirt das Salz in kurzen rechteckigen Säulen. Dasselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. Es ist wasserfrei. Die Analyse ergab:

0.1946 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten 0.0875 g Chlorsilber, entsprechend 11.09 pCt. Chlor.

Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_2 . HCl$		Gefunden
Cl	11.35	11.09 pCt.

Salpetersaures Salz: $C_{17}H_{12}N_2O_2 . HNO_3$.

Dasselbe wird erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte zusammenbringt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das salpetersaure Salz in schönen seidenglänzenden Nadeln von gelbweisser Farbe aus. Ueber Schwefelsäure nimmt es an Gewicht nicht ab und ist sonach wasserfrei. Bei der Analyse wurde folgendes Resultat erhalten:

0.1370 g Substanz gaben bei 22° C. und 728 mm Barometerstand 15.4 ccm Stickstoff, entsprechend 12.24 pCt. Stickstoff.

Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_2 . HNO_3$		Gefunden
N	12.38	12.24 pCt.

Pikrat: $C_{17}H_{12}N_2O_2 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$.

Versetzt man die heisse alkoholische Lösung der Base mit der berechneten Menge Pikrinsäure in Alkohol gelöst, so fällt sofort das Pikrat in citronengelben, wollig verfilzten Nädelchen aus. Das lufttrockene Salz schmilzt unter Zersetzung bei 240—245°. Es erweist sich wasserfrei. Die Stickstoffbestimmung des Salzes ergab:

0.1140 g Substanz: 14 ccm Stickstoff bei 22.5° C. und 728 mm Barometerstand, entsprechend 13.55 pCt. Stickstoff.

Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
N	13.86	13.55 pCt.

Platinat: $(C_{17}H_{12}N_2O_2 . HCl)_2 . PtCl_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$.

Dasselbe wird erhalten, indem man die heisse salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt. Das Doppelsalz fällt sofort als krystallinischer Niederschlag aus. Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.1200 g wasserfreie Substanz lieferten 0.0240 g Platin, entsprechend 20 pCt. Platin.

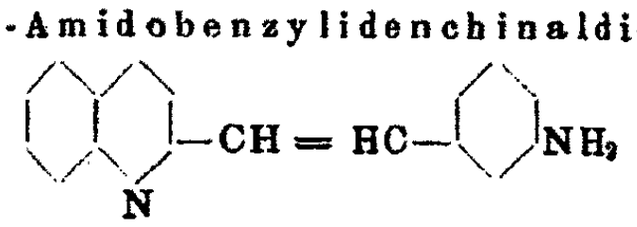
0.1841 g Substanz verloren über Schwefelsäure und bei 100° 0.0053 g Wasser, entsprechend 2.87 pCt.

Ber. für $(C_{17}H_{12}N_2O_2 . HCl)_2PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$		Gefunden
H_2O	2.73	2.87 pCt.

Ber. für $(C_{17}H_{12}N_2O_2 . HCl)_2 . PtCl_4$		Gefunden
Pt	20.21	20.00 pCt.

Reduction der Base mit Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure.

m-Amidobenzylidenchinaldin,



200 g des ursprünglichen rohen Condensationsproductes (Gemisch von m-Nitrobenzylidenchinaldin mit aldolartigem) werden mit der berechneten Menge concentrirter Salzsäure und überschüssiger alkoholischer Zinnchlorürlösung in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt, mit der Vorsicht, dass die Nitrobase nur portionsweise in das Reductionsmittel eingetragen wird. Das allmähliche Eintragen der Base ist zweckmässig, da die Reduction in diesem Falle nicht so stürmisch vor sich geht. Nachdem die ganze Substanz eingetragen

ist, wird noch zwei Stunden erhitzt. Der Kolbeninhalt wurde sodann in eine Schale entleert und mit Wasser so lange erhitzt, bis der Alkohol vollständig vertrieben war. Hierauf giesst man die dickflüssige Masse in heiss gesättigte Natronlauge. Es findet eine sehr lebhafte Reaction statt und wurde der Geruch von Chinaldin wahrnehmbar, was auf eine theilweise Spaltung des Reactionsproductes zurückzuführen ist. Die Masse färbt sich grünlich und die rohe Amidobase scheidet sich zunächst als ein dunkelbrauner harziger Körper aus, der sehr lange Zeit in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Nach vollständigem Absitzen und Entfernung der wässerigen Lösung kocht man den harzigen Körper 5—6mal mit Alkohol aus. Nach dem Abdestilliren desselben bleiben Krystalle der Amidobase, durchtränkt von Chinaldin. Das Chinaldin wurde nun mit Wasserdampf überdestillirt, die im Kolben zurückgebliebene rohe Amidobase vom Wasser getrennt und wiederholt mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und behufs weiterer Reinigung der Base das salzsaure Salz dargestellt. Aus diesem wurde die Base mittelst Ammoniak in Freiheit gesetzt, abgesaugt, gut ausgewaschen und getrocknet. Dieselbe ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in kochendem löst sie sich sehr schwer; leicht löslich ist sie in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform; ziemlich leicht löslich in Aether, schwer in Ligroïn. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in gelblich weissen Nadeln. Zweimal aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt, erhält man sie in glänzenden, orangeroth gefärbten Blättchen vom Schmp. 158—159°. Das m-Amidobenzylidenchinaldin nimmt über Schwefelsäure und bei 100° an Gewicht nicht ab. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

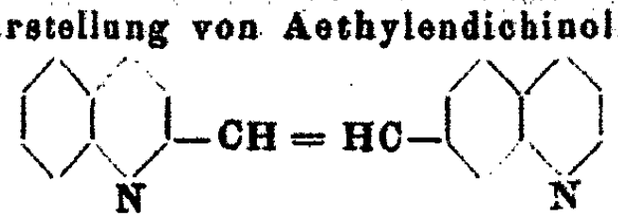
0.2523 g Substanz lieferten 0.7659 g Kohlensäure und 0.1378 g Wasser, entsprechend 82.75 pCt. Kohlenstoff und 6.06 pCt. Wasserstoff.

0.1600 g Substanz gaben bei 16° C. und 727 mm Barometerstand 15.8 ccm Stickstoff, entsprechend 11 pCt. Stickstoff.

	Berechnet für ungesättigte Amidobase $C_{17}H_{14}N$	Berechnet für gesättigte Amidobase $C_{17}H_{16}N_2O$	Gefunden
C	82.92	77.27	82.75 pCt.
H	5.70	6.06	6.06 »
N	11.38	10.61	11.00 »

Vorliegende Analyse beweist, dass der fraglichen Amidobase die Formel der ungesättigten Verbindung zuzuschreiben ist. Die Thatsache, dass von den zwei möglichen Amidobenzylidenchinaldinen (aldolartiges und ungesättigtes) nur das eine ungesättigte entstanden ist, berechtigt zu dem Schlusse, dass bei der Reduction der beiden Nitrobasen das Zinnchlorür auf die aldolartige nicht nur reducirend, sondern auch gleichzeitig wasserentziehend gewirkt hat.

Darstellung von Aethylendichinolin,



20 g der Amidobase wurden mit 70 g Glycerin, 30 g concentrirter Schwefelsäure und 15 g Orthonitrophenol am Rückflusskühler auf dem Sandbade erwärmt. Die Masse färbt sich bald dunkelbraun und fängt an zu sieden. Das Erhitzen setzte ich drei Stunden lang fort. Das Reactionsproduct wurde mit zwei Liter Wasser verdünnt und stehen gelassen, wobei sich eine ziemlich beträchtliche Menge von Harzmasse absetzt. Von demselben filtrirt man ab und übersättigt mit Natronlauge, wobei sich die Rohbase harzig ausscheidet. Die Lösung mit dem harzigen Niederschlage lässt man circa 20 Stunden stehen, wobei die anfangs weiche Masse fest wird und sich dann leicht zerkleinern und auswaschen lässt. Die gewaschene und getrocknete Rohbase wird alsdann 5—6 Mal mit Benzol ausgekocht. Nach dem Abdestilliren des Benzols hinterbleibt ein dunkelbrauner Syrup, anscheinend noch mit harzigen Bestandtheilen verunreinigt. Derselbe wurde mit Ligroïn und Thierkohle anhaltend ausgekocht, filtrirt und das Lösungsmittel abdestillirt. Die Base bleibt nun in honiggelben Oeltropfen zurück. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Ligroïn und Aether. Da die Base nicht in fester Form erhalten werden konnte, so versuchte ich die Salze derselben darzustellen:

Salzsaures, salpetersaures und schwefelsaures Salz sind leicht lösliche, gallertartige Niederschläge. Das Pikrat und Platinat sind gelbe bezw. ziegelroth gefärbte, äusserst schwer lösliche, amorphe Körper. Da es mir nun nicht gelang ein krystallinisches Salz zu erhalten, so blieb nur noch übrig zu versuchen, ob nicht das Jodmethylat sich krystallinisch darstellen lässt, da ja die Jodmethylate gewöhnlich gut krystallisirt erhalten werden. In der That bestätigte der Versuch diese Muthmaassung.

Darstellung des Jodmethylats des Aethylendichinolins.

Die Base wurde in Methylalkohol gelöst, mit der berechneten Menge Jodmethyl versetzt und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade $1^1/_2$—2 Stunden gelinde erhitzt. Es scheidet sich bereits während des Erhitzens das Jodmethylat in sehr feinen, goldgelben Nädelchen aus. Die Krystalle wurden abgesaugt und zweimal aus Methylalkohol umkrystallisirt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren schmelzen dieselben bei 225—226°. Das Jodmethylat ist leicht löslich in heissem Wasser, Aethyl- und Methylalkohol, in Chloroform; es ist unlöslich in Benzol, Ligroïn und schwer löslich in Aether. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

1.1735 g Substanz verloren über Schwefelsäure 0.0718 g Wasser, entsprechend 6.11 pCt. Wasser.

0.1270 g getrocknete Substanz gaben 0.2768 g Kohlensäure und 0.0520 g Wasser, entsprechend 59.37 pCt. Kohlenstoff und 4.48 pCt. Wasserstoff.

0.1120 g getrocknete Substanz gaben bei 25° C. und 746 mm Barometerstand 7.1 ccm Stickstoff, entsprechend 6.97 pCt. Stickstoff.

0.1575 g getrocknete Substanz gaben in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt 0.0862 g Jodsilber, entsprechend 29.52 pCt. Jod.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2 . CH_3J + 1^1/_2 H_2O$	Gefunden
H_2O	5.98	6.11 pCt.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2 . CH_3J$	Gefunden
C	59.63	59.37 pCt.
H	4.00	4.48 »
N	6.60	6.97 »
J	29.25	29.52 »

Die Analyse zeigt, dass sich ein Molekül Jodmethyl an die Base angelagert hat. Ein weiterer Versuch ein Dijodmethylat darzustellen blieb erfolglos. Von den Salzen der ursprünglich fraglichen, durch die Analyse des Jodmethylats aber als Aethylendichinolin erwiesenen Base wurde noch das Platinat dargestellt und analysirt. Auch die Analyse des Platindoppelsalzes zeigte, dass das Aethylendichinolin aus dem *m*-Amidobenzylidenchinaldin nach der Skraup'schen Synthese wirklich entstanden ist.

Darstellung des Bromadditionsproductes von Aethylendichinolinjodmethylat.

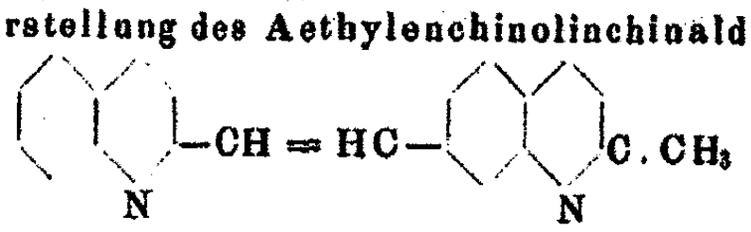
2 g Aethylendichinolinjodmethylat werden in Chloroform suspendirt und hierzu etwas mehr als die berechnete Menge Brom in Chloroform gelöst in kleinen Portionen unter ständigem Umschütteln gegeben. Nachdem alles Brom zugegeben ist, wird abgesaugt, getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Unter dem Mikroskope beobachtet man feine, spiessförmige Krystalle. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz fängt an, sich bei 180—190° zu zersetzen und schmilzt bei 210°.

Eine Stickstoffanalyse ergab folgendes Resultat:

0.1655 g getrocknete Substanz gaben bei 22.5° C. und 722.5 mm Barometerstand 7 ccm Stickstoff, entsprechend 4.57 pCt. Stickstoff.

	Ber. für $C_{20}H_{14}N_2Br_2 . JCH_3$	Gefunden
N	4.79	4.57 pCt.

Darstellung des Aethylenchinolinchinaldins,



30 g *m*-Amidobenzylidenchinaldin wurden mit 45 g concentrirter Salzsäure in einem Kolben am Rückflusskühler auf 150° erhitzt. Aus einer Kugelhahnbürette lässt man dann 45 g Paraldehyd tropfenweise zufliessen. Die Base färbt sich braunroth und fängt zu kochen an. Man kocht 4—5 Stunden lang und die Temperatur wird auf 150° erhalten. Nach Beendigung der Reaction lässt man den Kolbeninhalt erkalten, spült ihn in eine Schale und verdünnt mit Wasser. Nach Filtration der hierbei ausgefallenen Harzmasse wird das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht. Dabei scheidet sich die Base harzig aus. Nach 12stündigem Stehen wird abfiltrirt, ausgewaschen und gut getrocknet. Beim Auskochen der zerkleinerten Harzmasse mit Benzol ging ein Theil in Lösung. Die Lösungen hinterliessen nach dem Abdestilliren des Benzols eine dunkelbraun gefärbte, dickflüssige Masse, welche behufs weiterer Reinigung mit Ligroïn und Thierkohle ausgekocht wurde. Nach dem Abdestilliren des Ligroïns hinterblieb eine wachsgelbe, zähflüssige Masse. Da dieser immerhin noch unveränderte primäre Amidobase beigemengt sein konnte, so musste an eine Entfernung derselben gedacht werden. Wie gewöhnlich, so war auch hier zu erwarten, durch Diazotiren zum Ziele zu gelangen. Man löst die Base in Salzsäure und lässt hierzu die berechnete Menge Natriumnitrit, in Wasser gelöst, portionsweisse zufliessen. Nach einigem Stehen kocht man es so lange, bis die Stickstoffentwickelung aufhört. Schon während des Kochens scheidet sich eine ziemliche Menge Harz aus, von dem noch kochendheiss abfiltrirt wurde. Nach dem Erkalten des Filtrats setzte sich ein gelbgefärbter Niederschlag zu Boden. Derselbe wurde abgesaugt und so lange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaction mehr zeigte. Als der fragliche Körper auf Chlor geprüft wurde, erhielt man zwar mit Silbersalz einen Niederschlag, der aber in heissem Wasser löslich war. Es lag also kein salzsaures Salz vor, und die Vermuthung, dass etwa das salpetrigsaure Salz vorhanden sein könnte, fand durch eine vorgenommene Untersuchung ihre volle Bestätigung. Erwärmt man den Körper mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht reichlich Salpetrigsäure und ein mit Jodkaliumstärkekleister getränktes Papier wird sofort blau. Das Salz löst sich leicht in der Wärme in salzsäurehaltigem Wasser, in Alkohol, Chloroform; es ist schwer löslich in reinem Wasser und in Aether. Aus salzsäurehaltigem Wasser krystallisirt es in ausgezeichneten sternförmig gruppirten Nadeln und Büscheln. Das lufttrockne Salz fängt an, bei 125° sich zu zersetzen und schmilzt bei 135—136°. Die Krystalle

verwittern theilweise beim Liegen an der Luft und die röthlich-gelbe Farbe derselben geht in hyazinthroth über. Die Analyse ergab unzweifelhaft, dass das salpetrigsaure Salz der gesuchten Chinaldinbase vorlag. Es ergab sich folgendes Resultat:

I. 0.1347 g getrocknete Substanz gaben 0.3615 g Kohlensäure und 0.0700 g Wasser, entsprechend 73.12 pCt. Kohlenstoff und 5.71 pCt. Wasserstoff.

II. 0.2020 g getrocknete Substanz gaben 0.5414 g Kohlensäure und 0.0998 g Wasser, entsprechend 73.06 pCt. Kohlenstoff und 5.44 pCt. Wasserstoff.

III. 0.1108 g getrocknete Substanz gaben bei 23.5° C. und 721 mm Barometerstand 12.2 ccm Stickstoff, entsprechend 11.83 pCt. Stickstoff.

IV. 0.5340 g Substanz verloren über Schwefelsäure 0.0370 g Wasser, entsprechend 6.92 pCt. Wasser.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2HNO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
H_2O	7.29	6.92 pCt.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2HNO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	73.46	73.12	73.06 pCt.
H	4.95	5.71	5.44 »
N	12.24	11.83	— »

Die nach der Doebner und v. Miller'schen Synthese aus *m*-Amidobenzylidenchinaldin entstandene Base ist daher thatsächlich Aethylenchinolinchinaldin. Die freie Base stellt eine wachsgelbe, zähflüssige Masse dar. Sie löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Aether; sie ist schwer löslich in Ligroïn. Das salzsaure, salpetersaure und schwefelsaure Salz sind leicht lösliche, das Pikrat und Platinat schwer lösliche, unter dem Mikroskop sich nicht krystallinisch erweisende Niederschläge.

603. E. Noelting und E. Trautmann: Ueber einige Derivate der Toluchinoline und des Metaxylochinolins.

(Eingegangen am 10. December.)

Während die Derivate des Chinolins sehr ausführlich studirt sind, liegen über diejenigen der Tolu- und Xylochinoline nur sehr dürftige Angaben vor. Die folgenden Arbeiten bezwecken diese Lücke zum Theil auszufüllen; es werden in derselben eine Anzahl Abkömmlinge des Para- und Orthotoluchinolins und des Metaxylochinolins beschrieben werden.

Die Toluchinoline wurden nach Skraup's Methode dargestellt; wenn man lange genug erhitzt, wird alles Toluidin in Chinolin übergeführt und man kann die Reinigung mittelst Chromsäure oder salpetriger Säure umgehen. Um zu untersuchen, ob im Reactionsgemisch noch primäre Base vorhanden sind, behandelt man am besten eine Probe mit Nitrit, und lässt auf ein Phenol in alkalischer Lösung einwirken.

Wir erhielten an Toluchinolin im Allgemeinen das Gewicht der angewandten Toluidine.

Das α-Metaxylochinolin stellten wir direct aus der Acetylverbindung des α-Metaxylidins dar, in welche wir die Base, behufs Trennung von den Isomeren, zuerst übergeführt hatten. Die Verseifung und Umwandlung in Chinolin geht gleichzeitig vor sich, und die Reaction verläuft viel ruhiger als bei Anwendung der freien Base. Je 170 g Acetxylid, 340 g concentrirter Schwefelsäure, 360 g Glycerin und 68 g Nitrobenzol wurden etwa 36 Stunden auf dem Sandbade erhitzt und sodann das Chinolin in bekannter Weise isolirt. Dasselbe ist bereits von Berend[1]) dargestellt worden.

Nitroderivate der Chinoline.

Die Nitrirung des Chinolins ist zuerst von Königs[2]) ausgeführt worden; derselbe verwendet rauchende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure, beide in grossem Ueberschuss, und erhält dabei Ortho-(Bz_1) Nitrochinolin. Claus und Kramer[3]) haben diese Methode etwas modificirt, und erzielen, je nach den Bedingungen, zwei Mononitrochinoline Bz 1 und Bz 4, Ortho- und Ana- und ein Dinitrochinolin, oder die beiden Mononitro- neben zwei Dinitrochinolinen.

---

[1]) Diese Berichte XV, 2255.
[2]) Diese Berichte XII, 443.
[3]) Diese Berichte XVIII, 1243.

Ueber die Nitrirung des Chinolins mit der theoretischen Menge Salpetersäure liegen keine Angaben vor. Wir haben in dieser Richtung folgende Beobachtungen gemacht. Arbeitet man in der Kälte mit 10 Theilen Schwefelsäure und einem Molekül Salpetersäure von 65—80 pCt., so ist die Nitrirung nur eine unvollständige; wendet man jedoch statt der gewöhnlichen, schwach rauchende Schwefelsäure an, so erhält man unter nachstehenden Bedingungen nahezu die theoretische Ausbeute an den beiden Mononitrochinolinen und vermeidet die Bildung der Dinitrochinoline vollständig.

Ein Theil Chinolin wird in 10 Theilen 100 procentiger Schwefelsäure gelöst, und in der Kälte mit einem Molekül rauchender Salpetersäure, welche in 100 procentiger Schwefelsäure gelöst ist, versetzt.

Man fügt sodann so viel rauchende Schwefelsäure hinzu (20—25 pCt. Schwefelsäureanhydrid enthaltend), dass das Wasser der Salpetersäure und das bei der Nitration gebildete, durch das Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure übergeführt wird. Man lässt nun entweder einige Tage in der Kälte stehen oder erwärmt auf dem Wasserbade, bis alles Chinolin verschwunden ist. Wenn man bei niedriger Temperatur arbeitet, scheint sich mehr der Ana- (Bz. 4) Verbindung zu bilden.

Die Toluchinoline und das Xylochinolin nitriren sich leichter als das Chinolin.

Nitrirung des Paratoluchinolins. Ananitroparatoluchinolin.

Die Menge der angewandten Schwefelsäure und die Temperatur der Nitrirung, Zimmer- oder Wasserbadtemperatur, scheinen auf die Natur des Nitroderivates ohne Einfluss zu sein. Wir erhielten immer nur eine Verbindung, welche die Nitrogruppe in der Ana-Stellung enthält [1]).

Gute Resultate giebt folgendes Verfahren:

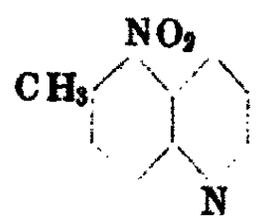
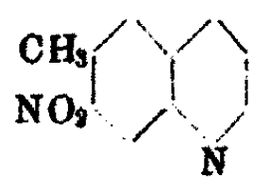
143 g Paratoluchinolin werden in 715 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit 72 ccm Salpetersäure von 1.39 g, vermischt mit 200 g Schwefelsäure, langsam versetzt. Die Temperatur erhöht sich bedeutend; man darf dieselbe aber höchstens 100° erreichen lassen. Man erhitzt hierauf etwa eine Stunde auf dem Wasserbade, bis eine Probe beim Neutralisiren keinen Chinolingeruch mehr zeigt. Man giesst alsdann in viel Wasser und neutralisirt mit Soda. Es scheidet

[1]) In den letzten Mutterlaugen ist jedoch in kleiner Menge noch ein anderes niedriger schmelzendes Product enthalten, welches in weissen Blättchen krystallisirt. Auch bei der Chinolirung des Nitroparatoluidins scheint sich neben der Ana- noch eine zweite Verbindung zu bilden, welche die Meta- sein müsste. Diese Verhältnisse sollen noch näher untersucht werden.

sich ein hellgelber Niederschlag aus, der abfiltrirt, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so schöne hellgelbe Nadeln, welche bei 116—117° schmelzen, in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem sehr schwer, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Das Nitroparatoluchinolin ist eine nur schwache Base; ihre Salze krystallisiren gut, werden aber durch Wasser leicht dissociirt. Mit Wasserdämpfen ist es nur schwer flüchtig.

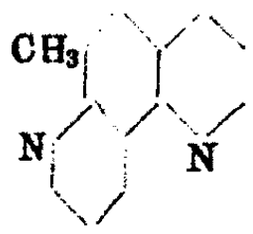
Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(NO_2)$		Gefunden
C	63.83	64.3 pCt.
H	4.25	4.32 »
N	14.89	15.0 »

Was die Stellung der Nitrogruppe anbetrifft, so kann dieselbe nur

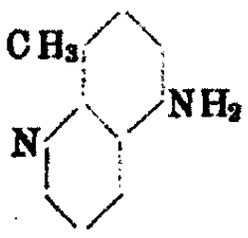
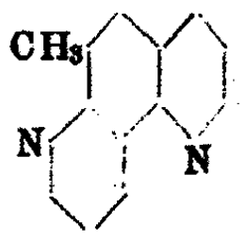
Ana-  oder Meta- 

sein:

denn das besagte Derivat ist verschieden von dem weiter unten zu beschreibenden Orthonitroproducte, welches wir synthetisch nach Skraup's Methode, aus Orthonitroparatoluidin, $C_6H_3(NH_2)(CH_3)(NO_2)$, 1.4.2, dargestellt haben. Für die erste Formel spricht hauptsächlich folgende Thatsache. Das dem Nitrotoluchinolin entsprechende Amidotoluchinolin liess sich unter keinen Bedingungen durch Behandeln mit Glycerin, Schwefelsäure und Pikrinsäure in Methylphenanthrolin:



überführen, welches sich jedenfalls hätte bilden müssen, wenn demselben die Formel II zukäme. Das Ana-amidoorthotoluchinolin, in welchem ein der Amidogruppe benachbartes Wasserstoffatom frei ist, giebt unter den gleichen Bedingungen das Phenanthrolin mit Leichtigkeit, wie wir weiter unten sehen werden.

 oder, was dasselbe ist,  giebt 

Einen directen Beweis für die Anastellung beizubringen, ist uns leider trotz vieler Versuche, auf welche hier näher einzugehen un-

nöthig ist, nicht gelungen. Zu bemerken ist übrigens noch, dass beim Nitriren des gewöhnlichen Chinolins sich die Metaverbindung auch nicht bildet.

Jodmethylat des Ana-nitroparatoluchinolins.

Jodmethyl vereinigt sich mit Nitroparatoluchinolin bei 110°. Das Reactionsproduct, eine gelbe, krystallinische Masse, wird in siedendem Alkohol gelöst; beim Erkalten scheiden sich gelbe, lange Nadeln aus, die in kaltem Alkohol sehr schwer löslich sind. Wenn dieselben einige Tage mit der Mutterlauge in Berührung bleiben, gehen sie in schön ausgebildete Krystalle, anscheinend Rhomboëder, über, welche ziemlich voluminös werden, wenn man sie absolut ruhig stehen lässt. In Wasser löst sich das Jodmethylat ziemlich leicht und scheidet sich daraus in fast weissen Rhomboëdern ab, die beim Erwärmen auf 100° gelb werden. Beide Modificationen schmelzen bei 189—190°. Es besitzt einen ausserordentlich bitteren Geschmack.

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(NO_2)CH_2J$		Gefunden
J	38.33	37.96 pCt.
N	8.51	9.00 »

Ana-amidoparatoluchinolin.

Wird aus dem Nitroderivate am besten durch Reduction mit Eisen und Essigsäure erhalten, da man hierbei, selbst bei Anwendung eines Ueberschusses, die Bildung von hydrirten Derivaten nicht zu befürchten hat.

Man erhitzt 38 g Nitrochinolin unter Rückfluss mit circa einem Liter Wasser, dem 40—50 ccm Eisessig zugesetzt sind, und trägt nach und nach 24 g Eisenpulver ein. Die Flüssigkeit färbt sich sehr bald dunkelroth, und nach drei bis vier Stunden ist die Reduction beendigt. Man neutralisirt sodann mit Ammoniak bis zum Verschwinden der rothen Färbung und extrahirt wiederholt mit viel kochendem Wasser. Die filtrirten und erkalteten Lösungen scheiden das Amidochinolin in Form von wenig gefärbten Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol völlig gereinigt werden. Die Mutterlaugen werden angesäuert, auf ein kleines Volumen eingedampft und die Base mit Alkali gefällt, wodurch noch eine gewisse Menge erhalten wird. Ausbeute im Ganzen etwa 90 pCt. der theoretischen.

Das reine Amidotoluchinolin bildet blassgelbe Nadeln, welche bei 145° schmelzen. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, ziemlich leicht in siedendem, sehr schwer in kaltem Wasser. Es sublimirt und destillirt unzersetzt. Es bildet zwei Reihen von Salzen; die einsäurigen sind roth, die zweisäurigen sehr wenig gefärbt oder farblos.

Die Lösungen der letzteren werden durch Wasserzusatz, wahrscheinlich unter Zersetzung in die letzteren, roth gefärbt.

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(NH_2)$		Gefunden
C	75.95	75.73 pCt.
H	6.35	6.51 »
N	17.72	17.51 »

Acet-ana-amidoparatoluchinolin

wird sehr leicht erhalten, indem man die Base in möglichst wenig Eisessig löst, Acetanhydrid hinzufügt und kurze Zeit erwärmt. Die rothe Farbe verschwindet alsbald; man giesst in Wasser, fällt mit Ammoniak und krystallisirt aus siedendem Wasser um. Man erhält schöne weisse, bei 160° schmelzende Nadeln, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in siedendem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer löslich sind. Die Acetylverbindung bildet mit Säuren farblose Salze; durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird sie leicht verseift.

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)[NH.(C_2H_3O)]$		Gefunden
C	72.0	71.96 pCt.
H	6.0	6.05 »
N	14.0	13.8 »

Ana-oxyparatoluchinolin.

Man löst 15 g Amidotoluchinolin in 3—400 ccm Wasser und 30 ccm Salzsäure, und fügt zu der auf 0° abgekühlten Flüssigkeit 6.9 g Natriumnitrit (100 ccm Normallösung). Die Lösung entfärbt sich vollständig unter Bildung der Diazoverbindung; dieselbe wird nach und nach bis zum Sieden erhitzt, wobei sie sich rothbraun färbt, indem sich das salzsaure Salz des Oxytoluchinolins bildet. Man fällt mit Natriumacetat und krystallisirt den zuerst braun sich ausscheidenden Niederschlag aus Alkohol unter Zusatz von Blutkohle um, und erhält flache, etwas röthlich gefärbte Nadeln, welche durch Sublimation völlig farblos werden. Das Oxytoluchinolin schmilzt bei 230°, es ist in kaltem Wasser so zu sagen unlöslich, in siedendem sehr schwer löslich, leicht in Alkohol u. s. w. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig [1]).

---

[1]) Erwähnt möge noch sein, dass man dasselbe Oxytoluchinolin noch auf folgende, einfachere Weise darstellen kann. Sulfonirt man Paratoluchinolin mit rauchender Schwefelsäure von 25 pCt. Schwefelsäureanhydrid bei circa 90°, so erhält man eine Sulfosäure, welche von der von Herzfeld (diese Berichte XVII, 905 und 1550) erhaltenen verschieden ist, und bei der Kalischmelze ein bei 230° schmelzendes, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oxytoluchinolin liefert, welches mit obigem identisch ist. Herzfeld, welcher

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(OH)$		Gefunden
C	75.47	75.48 pCt.
H	5.65	5.99 »
N	8.81	9.12 »

Mit Säuren sowohl als auch mit Alkalien bildet es gut krystallisirende Salze. Mit Diazobenzolchlorid verbindet es sich zu einer aus Alkohol in kleinen rothen Nadeln krystallisirenden Oxyazoverbindung, welche bei 176° schmilzt und sich in Alkalien löst.

Nitrosooxyparatoluchinolin (Paratoluchinolin-4,1-chinonoxim).

Man löst ein Molekül Oxychinolin in $2^1/_2$ bis 3 Molekülen mässig concentrirter Salzsäure und fügt unter Eiskühlung ein Molekül Natriumnitrit hinzu. Nach einiger Zeit scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag ab, das Chlorhydrat der Nitrosoverbindung (Toluchinolin-*chinonoxim*). Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure wird die Ausscheidung vermehrt. Wenn man von der reinen Oxyverbindung ausgeht, so ist das Oxim auch sofort rein; man kann aber auch das nicht umkrystallisirte Phenol benutzen, und braucht das Chlorhydrat des Oxims alsdann nur einmal aus mässig concentrirter Salzsäure umzukrystallisiren. Das freie Oxim wird aus der Lösung des salzsauren Salzes mittelst Natriumacetat abgeschieden. Dasselbe ist in siedendem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten in gelblichen Nadeln abscheidet, sehr wenig löslich, ebenso in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig, wenig in kaltem Alkohol. Aus Alkohol krystallisirt es in schönen gelblichen Blättchen. Es zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 200°.

Das Chlorhydrat ist, besonders bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure, schwer löslich und bildet prachtvolle gelbe Nadeln. Das Natriumsalz scheidet sich aus heisser Lösung in schönen gelben Blättchen ab; in überschüssigem Alkali ist es unlöslich.

Ber. für $C_9H_4N(CH_3)O(NOH)$		Gefunden
C	63.83	63.86 pCt.
H	4.25	4.26 »
N	14.89	14.96 »

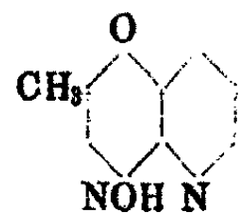
---

mit rauchender Schwefelsäure von 1.89, also von circa 13 pCt. Schwefelsäureanhydrid-Gehalt und bei höherer Temperatur (135—140°) sulfonirt hatte, erhielt die Orthosulfosäure,

und aus derselben das Orthooxytoluchinolin.

Das Nitrosooxyparatoluchinolin färbt gebeizten Stoff an; mit Eisenbeize liefert es ein schönes lebhaftes Grün, welches licht- und seifenbeständig ist.

Da das Oxy-Paratoluchinolin, wie weiter oben entwickelt, die Anaverbindung ist, so kann in dem Oxim die Isonitrosogruppe nur in Parastellung zum Sauerstoff stehen, und muss demselben die Constitution

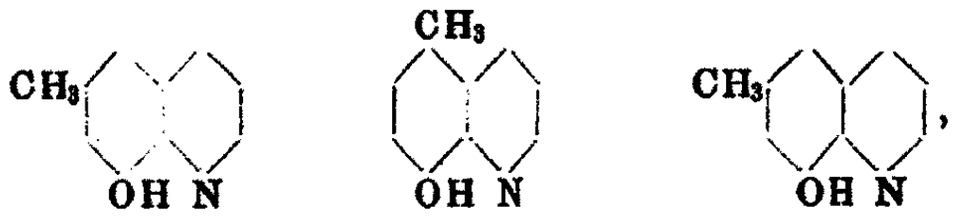


zukommen. Die Fähigkeit desselben, auf Beizen zu ziehen, scheint mit der von Kostanecki [1]) aufgestellten Regel, nach welcher nur Orthochinonoxime (Orthonitrosophenole) beizenziehend sind, in Widerspruch zu stehen. Aus diesem Grunde hatten wir sogar lange gezögert dem Oxytoluchinolin die Ana-Stellung zuzuschreiben. Der scheinbare Widerspruch findet aber durch folgende Betrachtungen vielleicht seine Erklärung.

Das Chinolin selbst ist schon ein Chromogen, wenn auch nur ein sehr schwaches, so sind z. B. die Salze der Amidochinoline roth gefärbt. Das Oxychinolin wird sogar ein wirklicher Beizfarbstoff, wenn das Hydroxyl zu dem Stickstoff in der Peri-Stellung steht.

Das Orthooxychinolin

hat nämlich, wie der Eine von uns (Trautmann) beobachtet hat, die Eigenschaft Thonerdebeize intensiv gelb, Eisenbeize grau anzufärben. Ebenso verhalten sich die drei Oxytoluchinoline [2]):



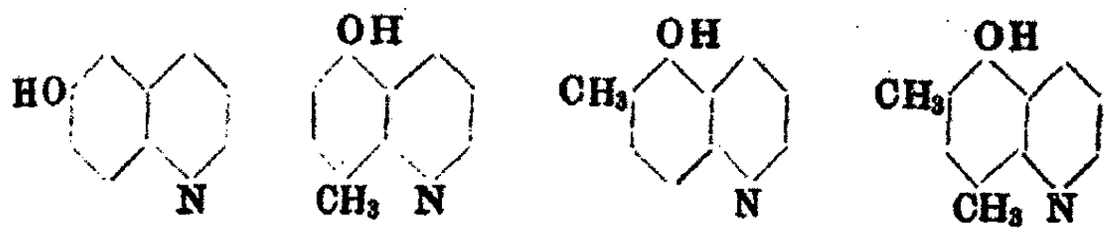
welche das Hydroxyl in Orthostellung zum Stickstoff haben, während diejenigen Oxychinoline, in denen das Hydroxyl sich in einer anderen Stellung befindet, auf Beizen nicht ziehen.

---

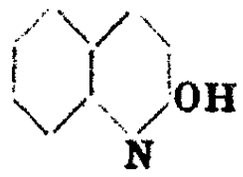
[1]) Diese Berichte XX, 3146 und XXII, 1347.

[2]) Dieselben sind weiter unten näher beschrieben.

Untersucht wurden:



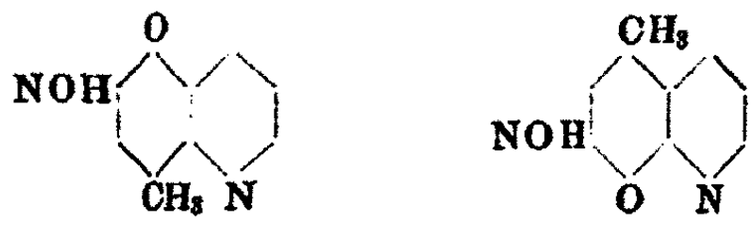
Das Carbostyril[1]), mit Orthostellung des Hydroxyls zum Stickstoff



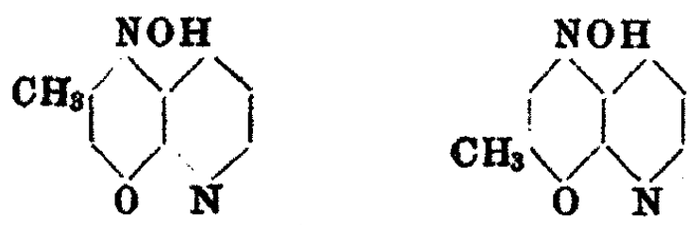
zieht ebenfalls nicht.

Was die Nitroso-Oxychinoline, die Oxime, anbetrifft, so sind dieselben beizenziehend, wenn sie sich von einem Orthochinon, nicht beizenziehend wenn sie sich von einem Parachinon ableiten, gerade wie in der Naphtalinreihe.

So sind z. B. beizenfärbend (grün auf Eisen):

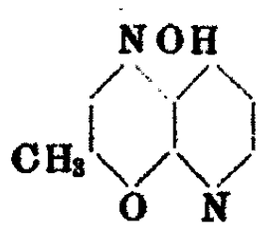


dagegen sind es nicht:



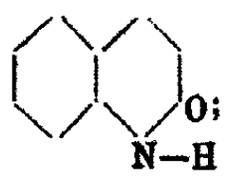
Steht nun aber in den Parachinonderivaten eine salzbildende Gruppe in der Peri-Stellung zum Stickstoff, so erlangt das Derivat wieder die Eigenschaft, Beizen anzufärben.

Behandelt man z. B.



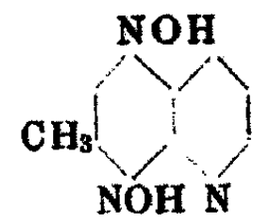
---

[1]) Carbostyril verhält sich überhaupt vielfach mehr wie Dihydro-ketochinolin:

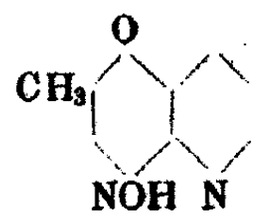


so verbindet es sich z. B. nicht mit Diazoverbindungen.

mit salzsaurem Hydroxylamin in salzsaurer Lösung, so bildet sich ein Dioxim:



welches, obgleich es die beiden Oximgruppen in Parastellung enthält, Eisenbeize grün anfärbt. Diese Eigenschaft hängt also wohl mit der Peri-Stellung der einen Oximgruppe zum Stickstoff zusammen. Ebenso erklärt sich denn die Eigenschaft des Orthonitroso-ana-oxyparatoluchinolins



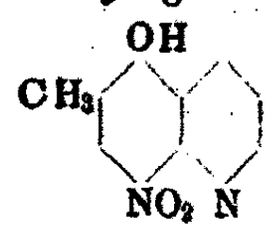
Beizen anzufärben.

Orthonitro-anaoxy-paratoluchinolin.

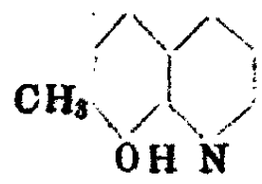
Diese Verbindung lässt sich unschwer durch Oxydation des weiter oben beschriebenen Oxims erhalten. Man löst dasselbe in verdünnter heisser Natronlauge (in concentrirter ist das Natriumsalz unlöslich), und fügt zu der rothbraunen kochenden Lösung Ferricyankalium. Die Flüssigkeit wird alsbald heller, und nach einigen Minuten scheidet sich ein orangegelber Niederschlag aus, welcher das Alkalisalz des gebildeten Nitrooxychinolins ist. Damit sich dieses Salz abscheide, muss man das Ferricyankalium in ziemlich grossem Ueberschuss zusetzen. Da nun aber andererseits das überschüssige Oxydationsmittel auf das Nitrooxychinolin zerstörend einwirkt, so ist es rathsam, den Ballon schnell abzukühlen, wenn die Menge des ausgeschiedenen Salzes sich nicht weiter vermehrt. Nach dem vollständigen Erkalten filtrirt man ab, wäscht die Mutterlauge mit Aetznatronlösung weg, löst dann in siedendem Wasser, filtrirt und fällt mit Essigsäure. Die Nitroverbindung scheidet sich als gelber, krystallinischer Niederschlag ab, welcher durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure oder Alkohol gereinigt wird. Gelbbraune, glänzende Blättchen, welche sich ohne zu schmelzen zersetzen. Bildet Salze sowohl mit Säuren als wie mit Alkalien; zieht nicht auf Beizen.

Ber. für $C_9H_4N(CH_3)(OH)(NO_2)$		Gefunden
N	13.72	13.31 pCt.

Die Constitutionsformel derjenigen des Oxims entsprechend, ist:



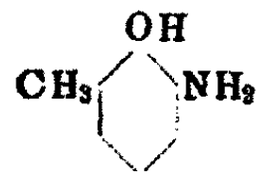
Im Vorhergehenden ist von zwei Oxytoluchinolinen



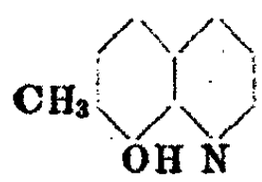
die Rede gewesen, welche bisher noch nicht bekannt waren, und welche gelegentlich der Untersuchungen über die Constitution des nitrirten Paratoluchinolins dargestellt wurden. Es möge hier Einiges über ihre Darstellung und ihre Derivate Platz finden.

Orthooxy-metatoluchinolin.

Dasselbe wurde aus dem benachbarten Amido-orthokresol



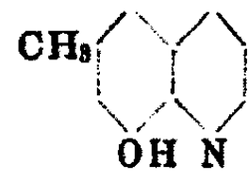
in bekannter Weise dargestellt, und zwar kamen zur Verwendung: 10 g salzsaures Amidokresol, 24 g Glycerin, 20 g concentrirte Schwefelsäure und 2 g Pikrinsäure. Das Reactionsproduct wird mit Wasser verdünnt, mit Aetznatron eben alkalisch gemacht, dann wieder mit Essigsäure angesäuert und mit Wasserdampf destillirt. Das gelbe, Essigsäure enthaltende Destillat wird so lange aufgefangen als es mit Ammoniak noch einen Niederschlag giebt. Aus der übergegangenen Flüssigkeit fällt Ammoniak das schon fast reine Oxytoluchinolin; Ausbeute 24 g aus 30 g Amidokresolchlorhydrat, also ungefähr 80 pCt. der Theorie. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose 1 bis 2 cm lange Nadeln, welche zwischen 72 bis 74° schmolzen. Einen absolut scharfen Schmelzpunkt zu erlangen ist uns nicht geglückt. Das Orthooxy-metatoluchinolin, dem nach seiner Bildungsweise die Formel



zukommt, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und wird auch aus seiner essigsauren Lösung übergetrieben. Es destillirt unzersetzt und sublimirt schon ziemlich leicht bei Wasserbadtemperatur. Sein Geruch gleicht demjenigen des Orthooxychinolins, welchem es überhaupt sehr ähnlich ist. Wie letzteres giebt es mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung.

	Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(OH)$	Gefunden
C	75.47	75.86 pCt.
H	5.66	5.33 »
N	8.80	8.46 »

Da das Oxytoluchinolin nicht auf einen ganz scharfen Schmelzpunkt zu bringen war, so vermutheten wir darin eine Spur Unreinigkeit und prüften unter Anderem auch auf Chlor. In der That gab es am Platindraht mit Kupferoxyd eine intensive Grünfärbung der Flamme. Da das Amidokresol aus dem Nitroderivate mit Zinn und Salzsäure dargestellt war, so wäre es ja möglich gewesen, dass sich etwas Chloramidokresol und aus diesem Chloroxychinolin gebildet hätte. Wir stellten demnach eine neue Partie Amidokresol, diesmal durch Reduction mit Schwefelammonium dar. Das daraus erhaltene Oxychinolin schmolz wieder zwischen 72 und 74° und zeigte dieselbe grüne Flammenfärbung. Die Gegenwart von Chlor war hier ausgeschlossen und in der That zeigte eine nach Carius im Rohr ausgeführte Bestimmung die völlige Abwesenheit jeglichen Halogens. Es ist also eine charakteristische Eigenschaft dieses Oxychinolins, mit Kupferoxyd in die Flamme gebracht, dieselbe grün zu färben. Die drei anderen Oxychinoline:



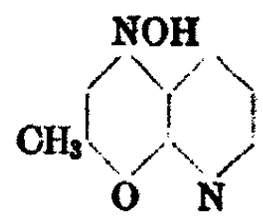
welche, wie das Obige, gebeizte Baumwolle anfärben, zeigen in der Flamme dasselbe Verhalten, während bei allen übrigen, in dieser Abhandlung erwähnten Oxychinolinen, diese Reaction nicht eintritt. Man kann also aus der Grünfärbung der Flamme mit Kupferoxyd nicht immer mit Sicherheit auf die Anwesenheit von Halogen schliessen.

Erhitzt man die Oxychinoline mit Natrium, behandelt mit verdünnter Salpetersäure und setzt Silbernitrat hinzu, so erhält man einen weissen Niederschlag von Cyansilber. Dies ist zu berücksichtigen, wenn man einen stickstoffhaltigen Körper mit Natrium auf Halogen prüft.

Ana-Nitroso-*o*-oxy-*m*-toluchinolin.

m-Toluchinolin 1.4-chinonoxim.

Man löst das soeben beschriebene Oxychinolin in etwas heissem Eisessig, verdünnt mit Wasser, kühlt gut ab und setzt die theoretische Menge Natriumnitrit hinzu. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Bildung eines gelben Niederschlages, welcher nach ein oder zwei Stunden abfiltrirt wird. Da derselbe noch etwas unzersetztes Oxychinolin enthalten kann, löst man ihn in Aetznatron und fällt wieder mit Essigsäure, wobei das Oxychinolin in Lösung zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder mit etwas Wasser verdünntem Eisessig erhält man das Oxim in Form von gelben Nadeln, welche ohne zu schmelzen sich gegen 200° zersetzen. Das Oxim ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich; es bildet lösliche Salze sowohl mit Säuren als wie mit Alkalien. Es zieht nicht auf gebeizter Baumwolle. Seine Constitution kann nur durch folgende Formel ausgedrückt werden:



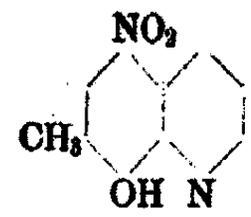
	Berechnet für $C_9H_4N(CH_3)O(NOH)$	Gefunden	
N	14.86	14.87	14.94 pCt.

Ananitro-orthooxymetatoluchinolin.

Durch Oxydation des Oxims in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium erhalten, unter denselben Bedingungen wie das Orthonitro-anaoxy-paratoluchinolin. Das Rohproduct wird in Aetznatron gelöst und mit Essigsäure wieder ausgefällt in Form gelber Nadeln, welche aus Alkohol umkrystallisirt roth werden. Krystallisirt man diese rothen Nadeln aus Benzol um, so werden sie wieder gelb, und diese letzteren gehen durch eine weitere Krystallisation aus Alkohol abermals in die rothe Modification über. Der Schmelzpunkt liegt bei 192—193°. In Wasser ist die Nitroverbindung wenig löslich; sie bildet Salze sowohl mit Säuren wie mit Alkalien. Im Gegensatz zu dem Oxim, von dem sie sich ableitet, zieht sie auf gebeizter Baumwolle; auf Thonerde schön gelb, auf Eisen bräunlich.

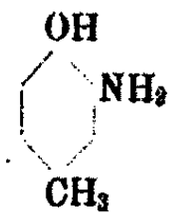
	Berechnet für $C_9H_4N(CH_3)(OH)(NO_2)$	Gefunden
N	13.72	13.38 pCt.

Die Constitution des Nitrooxyderivates ist derjenigen des Oxims entsprechend



Orthooxy-anamethyl-chinolin.

Als Ausgangsmaterial diente das Amidoparakresol



Je 10 g salzsaures Amidoparakresol, 24 g Glycerin, 20 g Schwefelsäure und 2 g Pikrinsäure werden etwa 3—4 Stunden erhitzt. Man verdünnt mit Wasser, macht schwach alkalisch, übersättigt sodann stark mit Essigsäure und leitet Wasserdampf ein. Aus dem essigsauren Destillat wird das Oxychinolin mit Ammoniak gefällt und bildet nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lange, farblose, bei 122—124° schmelzende Nadeln. Ausbeute circa 65 pCt. der Theorie. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas leichter in siedendem. Löslich in Säuren und Alkalien mit gelber Farbe. Destillirt unzersetzt und sublimirt schon auf dem Wasserbade. Ist in seinem ganzen Verhalten dem Orthooxymetatoluchinolin ausserordentlich ähnlich und hat auch den gleichen Geruch. Färbt Thonerdebeizen gelb an.

	Berechnet für $C_9H_5N(CH_3)(OH)$	Gefunden
C	75.47	76.05 pCt.
H	5.66	5.27 »
N	8.80	8.64 »

Seine Constitution wird durch seine Bildungsweise als

festgestellt[1]).

Nitroso-orthooxy-anamethylchinolin.

Anamethyl 1.2-chinolinchinonoxim.

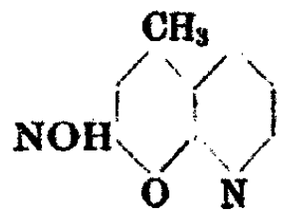
Die Darstellung und Reinigung dieser Verbindung wird in der gleichen Weise wie diejenige der Isomeren ausgeführt, welcher sie

[1]) Wir beabsichtigen aus dieser Verbindung das noch sehr wenig bekannte Anamethylchinolin darzustellen.

überhaupt sehr ähnlich ist, von der sie sich aber durch ihre Eigenschaft, Beizen anzufärben (Eisen grün) unterscheidet.

	Berechnet für $C_9H_4N(CH_3)O(NOH)$	Gefunden
N	14.86	15.44 pCt.

Die Constitution kann nur durch die Formel

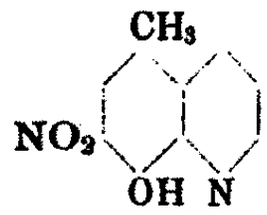


ausgedrückt werden.

Orthooxy-metanitro-ana-methylchinolin.

Bildet sich durch Oxydation des Oxims in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium (vergl. oben). Es bildet aus Alkohol krystallisirt lange, feine, gelbe Nadeln, die bei 205—206° schmelzen. In Wasser ist es wenig löslich.

Constitutionsformel

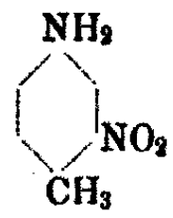


Ber. für $C_9H_4N(CH_3)(NO_2)(OH)$		Gefunden
N	13.72	13.85 pCt.

Es zieht mit gelber Farbe auf Thonerdebeize, braun auf Eisenbeize.

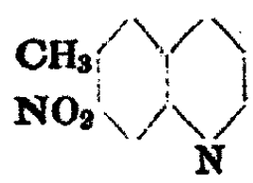
Ananitroparatoluchinolin aus Nitroparatoluidin, Schmp. 76°.

Das Nitroparatoluidin, Schmp. 76°,



konnte bei der Behandlung nach Skraup's Methode die Ana- oder die Metaverbindung liefern:

oder



Der Versuch zeigte, dass das erstere, wenigstens vorwiegend, der Fall ist. Man erhitzt während 8 Stunden auf 160° je

10 g Nitrotoluidin,
24 g Glycerin,
20 g concentrirte Schwefelsäure (66° Baumé),
2 g Pikrinsäure.

Nimmt man statt der 94procentigen 100procentige Schwefelsäure, so ist die Reaction viel energischer und schon nach 1—2 Stunden beendigt. (Man sieht das Ende der Reaction daran, dass kein diazotirbares Nitrotoluidin mehr vorhanden ist.) Da die Einwirkung im Anfang sehr heftig ist, ist es vortheilhaft, mit kleinen Mengen, 10 oder höchstens 20 g Nitrotoluidin zu arbeiten.

Man giesst die Masse in Wasser (1 Liter bei Anwendung von 10 g Nitrotoluidin), wobei ein brauner Niederschlag entsteht. Ohne zu filtriren, lässt man alsdann die saure Flüssigkeit in überschüssige kalte Natronlauge einfliessen, wobei man einen Niederschlag und eine braune Lösung erhält. Diese letztere enthält einen phenolartigen Körper, der nicht näher untersucht wurde. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit verdünnter heisser Salzsäure aufgenommen, wobei ein schwarzes Harz zurückbleibt, und die Lösung wieder in Alkali gegossen. Der so erhaltene Niederschlag ist grau und besteht schon aus ziemlich reinem Nitrotoluchinolin. (Es ist geboten, stets die sauren Lösungen in das kaustische Alkali zu giessen, und nicht umgekehrt; im letzteren Falle erhält man ein schmieriges sehr schwer zu reinigendes Product, indem sich die phenolartigen Substanzen ebenfalls ausscheiden). Zur weiteren Reinigung wird das Nitrochinolin aus Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Nach zweimaliger Krystallisation ist es rein. Man kann, statt aus Alkohol zu krystallisiren, auch eine Reinigung durch das Chromat vornehmen. Das Rohproduct wird in verdünnter heisser Schwefelsäure gelöst, siedend mit Kaliumbichromatlösung versetzt und einige Zeit gekocht. Die Unreinigkeiten werden hierbei oxydirt, während das Chinolin unangegriffen bleibt. Man lässt erkalten, filtrirt das schwerlösliche Chromat ab, löst es in viel siedendem Wasser, fällt die Base mit Ammoniak und krystallisirt sie einmal aus Alkohol um. Ausbeute 6.5 g aus 10 g Nitrotoluidin.

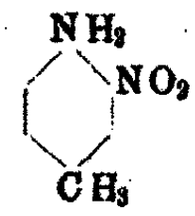
Die so erhaltene Base schmilzt bei 116—117° und stimmt in jeder Beziehung mit dem Ananitrotoluchinolin überein.

	Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(NO_2)$	Gefunden
N	14.83	15.08 pCt.

Aus derselben wurden das Amidotoluchinolin, das Acetylderivat des letzteren und das Oxytoluchinolin dargestellt, welche alle mit den entsprechenden aus dem Ananitrotoluchinolin erhaltenen Verbindungen völlig übereinstimmten.

Orthonitroparatoluchinolin

wird aus dem Nitroparatoluidin, Schmelzpunkt 114°.

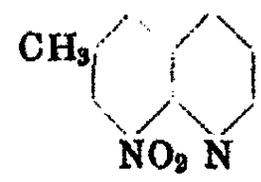


nach der Skraup'schen Reaction erhalten. Bei Anwendung von Nitrobenzol ist die Ausbeute sehr schlecht, mit Pikrinsäure erheblich besser. Man erhitzt auf dem Sandbade:

20 g Nitroparatoluidin,
46 g Glycerin,
40 g concentrirte Schwefelsäure,
4 g Pikrinsäure,

bis zur beginnenden heftigen Reaction, worauf man die Flamme entfernt. Nachdem dieselbe beendigt ist, erwärmt man weiter im Oelbade auf 150—160°, bis keine diazotirbare Base mehr vorhanden ist, was gewöhnlich nach etwa 6 Stunden zutrifft. Nimmt man 100 procentige Schwefelsäure, so verläuft die Chinolinbildung weit schneller. Die schwarzbraune Flüssigkeit wird in etwa 1 Liter Wasser gegossen, und diese Lösung dann in überschüssige Aetzlauge. Der dunkelbraune Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, in verdünnter heisser Säure gelöst, die Lösung von etwas Harz abfiltrirt und wieder in Aetzlauge fliessen gelassen. Der zweite schon reinere Niederschlag wird aus Alkohol unter Thierkohlezusatz umkrystallisirt, oder, wie beim isomeren Derivate beschrieben, durch das Chromat gereinigt. Ausbeute ca. 60 pCt. der Theorie.

Das Orthonitroparatoluchinolin,



ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich und krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösungen in prachtvollen hellgelben Nadeln, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Es schmilzt bei 122°. Seine Salze, welche gut krystallisiren, werden durch Wasser leicht dissociirt. Mit Jodmethyl verbindet es sich nicht.

Ber. für $C_9H_5N(NO_2)(CH_3)$		Gefunden
C	63.83	64.31 pCt.
H	4.25	4.36 »
N	14.89	14.87 »

Orthoamidoparatoluchinolin.

Verschiedene Reductionsmittel wurden ohne Erfolg versucht. Eisen, bei Gegenwart von Salzsäure oder Essigsäure, führt nicht zum Ziele, Zinn- und Salzsäure liefern neben dem Amin das Chlorderivat desselben; gute Resultate ergab nur Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung. Die Amidoverbindung ist ziemlich leicht mit Wasserdämpfen flüchtig und folglich leicht zu reinigen; es ist deshalb nicht nöthig zur Reduction ganz reine Nitrobase anzuwenden, sondern man kann von dem Rohproducte ausgehen. Dasselbe wird in Alkohol suspendirt, zum Sieden erhitzt, mit etwas Ammoniak versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die Nitroverbindung löst sich auf, und nach kurzer Zeit ist die Reduction beendigt. Man giesst in verdünnte Salzsäure, lässt eine Zeit lang kochen, um den Alkohol und den Schwefelwasserstoff zu verjagen, filtrirt vom Schwefel, übersättigt mit Soda und destillirt mit Wasserdampf. Durch Umkrystallisiren oder Sublimiren erhält man endlich sehr feine bei 62—64° schmelzende Nadeln. Trotz sehr vielfachen Krystallisirens konnte kein absolut scharfer Schmelzpunkt erhalten werden, sondern derselbe schwankte immer zwischen 2 Graden. Das Amidotoluchinolin ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich; die wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Haufwerk von äusserst feinen Nadeln. Die Base sublimirt schon auf dem Wasserbade.

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(NH_2)$		Gefunden
C	75.95	76.14 pCt.
H	6.33	6.39 »
N	17.72	17.99 »

Das Chlorhydrat ist ziemlich schwer löslich und bildet sehr schöne orange Nadeln.

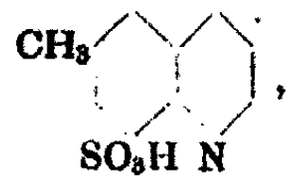
Acetorthoamidoparatoluchinolin.

Dasselbe wird sehr leicht erhalten, wenn man das Amidotoluchinolin in wenig Eisessig löst und tropfenweise Essigsäureanhydrid hinzufügt; die rothe Farbe des Acetates verschwindet schon in der Kälte. Man giesst in Wasser, fällt mit Ammoniak, löst in heissem Alkohol und fügt Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu. Nach dem Erkalten scheidet sich die Acetverbindung in grossen Blättern ab, welche bei 91—92° schmelzen. Auch aus siedendem Wasser kann man es krystallisiren. Die Acetverbindung bildet mit Säuren farblose gut krystallisirende Salze.

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)[NH(C_2H_3O)]$		Gefunden
C	72.0	72.27 pCt.
H	6.0	6.16 »
N	14.0	14.44 »

Orthooxyparatoluchinolin.

Durch Diazotiren des Orthoamidoparatoluchinolins und Kochen der so erhaltenen Diazoverbindung mit Wasser wird das Orthooxyparatoluchinolin erhalten und durch Destillation mit Wasserdampf leicht im Zustande völliger Reinheit erhalten. Dasselbe ist von O. Fischer und Wittmack [1]) und Herzfeld [2]) aus der Toluchinolinsulfosäure,

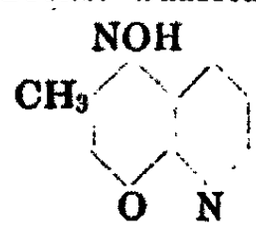


bereits dargestellt worden, und stimmen unsere Beobachtungen mit denjenigen der genannten Forscher in jeder Beziehung überein. Das nachstehend beschriebene Oxim wurde aus Producten beiderlei Ursprungs dargestellt.

Nitrosoorthooxyparatoluchinolin. Paratoluchinolinchinon-1-4-oxim.

Die Darstellung ist absolut die gleiche wie bei den weiter oben beschriebenen Isomeren. Das Oxim bildet braune Blättchen, welche sich bei 200° unter Schwärzung zersetzen. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Es zieht nicht auf gebeiztem Stoffe. Es gelang nicht, dasselbe in die entsprechende Nitroverbindung überzuführen.

Seine Constitution ist höchst wahrscheinlich



denn, wenn es ein 1-2(Ortho-)Chinonoxim wäre, müsste es Beizen anfärben.

Ber. für $C_9H_4N(CH_3)O.(NOH)$		Gefunden
N	14.86	14.7 pCt.

Orthoamidochlorparatoluchinolin.

Wie oben erwähnt, bildet sich dasselbe neben Amidotoluchinolin, wenn man die Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure reducirt. Die Darstellung und Reinigung geschieht in folgender Weise:

Man löst 18 g Orthonitroparatoluchinolin in 56 cm concentrirter Salzsäure und 300 cm Wasser und setzt langsam die Lösung von 36 g

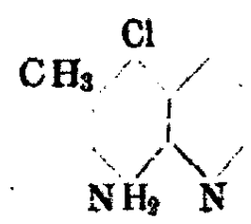
[1]) Diese Berichte XVII, 441.
[2]) Diese Berichte XVII, 1552.

Zinn in Salzsäure hinzu. Schon in der Kälte bildet sich ein gelblicher Niederschlag, wahrscheinlich das Zinndoppelsalz des Nitrochinolins. Man erhitzt einige Zeit, wobei die Farbe des Niederschlages in ziegelroth übergeht. Man macht jetzt alkalisch und destillirt mit Wasserdampf. Das übergehende Product dokumentirt sich als ein Gemisch von Amidochinolin mit Amidochlorchinolin. Das ersteren haben wir nicht in absolut reinem Zustande erhalten, konnten es jedoch durch Ueberführung in das entsprechende Oxychinolin identificiren. Die Reindarstellung des gechlorten Chinolins gelingt leicht durch das schwer lösliche Chlorhydrat, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren rein ist. Die aus demselben in Freiheit gesetzte und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Base bildet schöne seidenartige Nadeln, welche leicht eine Länge von 10 cm erreichen. Das Chloramidochinolin schmilzt bei 129—130°; es ist in siedendem Wasser sehr schwer, in den übrigen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Seine einsäurigen Salze sind orangegelb gefärbt und krystallisiren sehr schön; durch Wasser werden sie sehr leicht dissociirt.

Ber. für $C_9H_4N.Cl(CH_3)(NH_2)$		Gefunden
C	62.37	63.01 pCt.
H	4.68	4.74 »
N	14.55	15.04 »
Cl	18.38	18.65 »

Gleichzeitige Chlorirung des Amins bei der Reduction der Nitroverbindungen mit Zinnchlorür ist schon häufig beobachtet worden, und zwar stellt sich das Chlor im Allgemeinen in Para zur Amidogruppe. Dass dieses auch hier der Fall ist, ist wahrscheinlich. In der That vereinigt sich das Chloramidotoluchinolin nicht mit Diazoverbindungen, während das Amidotoluchinon, in welchem die Parastelle frei ist, mit denselben Amidoazoverbindungen bildet.

Die Constitution wäre demnach wohl



Acetorthoamidochlorparatoluchinolin.

Wird durch Auflösen der Base in Eisessig und Versetzen mit Acetanhydrid erhalten. Die gelbe Farbe verschwindet alsbald. Man giesst in Wasser, fällt mit Ammoniak und krystallisirt aus siedendem Wasser oder verdünntem Alkohol, wodurch man schöne, seidenglänzende, bei 136—137° schmelzende Nadeln erhält.

Ber. für $C_9H_4N.Cl(CH_3)(NH.C_2H_3O)$		Gefunden
C	61.44	61.36 pCt.
H	4.69	4.74 »
N	11.95	12.34 »
Cl	15.09	15.18 »

Nitrirung des Orthotoluchinolins.

Ananitroorthotoluchinolin.

Die Nitrirung des Orthotoluchinolins geht sehr glatt von Statten.

Man löst 143 g Orthotoluchinolin in 572 g concentrirter Schwefelsäure und versetzt mit 72 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.39, welche mit 200 g Schwefelsäure vermischt ist.

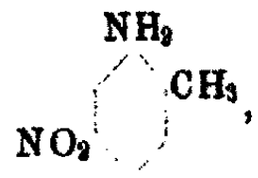
Man braucht nicht zu kühlen und beendigt die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Man giesst hierauf in viel Wasser, übersättigt mit Soda, filtrirt und krystallisirt aus Alkohol um. Ausbeute nahezu theoretisch. Das Nitrotoluchinolin bildet hellgelbe bei 93° schmelzende Nadeln; es ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in siedendem löst es sich wenig, aber immerhin etwas mehr als das Ananitroparatoluchinolin. Mit Wasserdämpfen ist es auch etwas leichter flüchtig als das letztere. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln löst es sich leicht. Seine Salze krystallisiren gut und sind durch Wasser dissociirbar. Es verbindet sich nicht mit Jodmethyl.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali verhält es sich ähnlich wie Paranitrotoluol, indem sich die zuerst violette Flüssigkeit bald sehr stark fuchsinroth färbt. An der Luft geht die rothe Farbe in ein schmutziges Braun über. Es bildet sich wahrscheinlich ein dem Klinger'schen Azoxystilben analoges Produkt. Die Reaction ist ausserordentlich empfindlich. Eine alkoholische Lösung, welche im Cubikcentimeter 0.00001 g Substanz enthält, färbt sich beim Erwärmen mit Kali gelb, dann grünlich und endlich fuchsinroth.

Dass die Nitrogruppe in der Ana-Stelle steht, geht aus der Synthese des Nitrotoluchinolins aus dem bei 107° schmelzenden Nitroorthotoluidin hervor. Seine Formel ist also

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(NO_2)$		Gefunden
C	63.83	63.9 pCt.
H	4.25	4.3 »
N	14.89	14.92 »

Zur Darstellung des Chinolins aus dem Nitrotoluidin, Schmp. 107°,



werden 20 g dieser Base, 48 g Glycerin, 40 g concentrirte Schwefelsäure und 4 g Pikrinsäure in ähnlicher Weise erhitzt und weiter verarbeitet, wie es oben bei den Nitroparatoluidinen angegeben ist. Das erhaltene Chinolin schmilzt bei 93° und stimmt in jeder Beziehung mit dem durch Nitriren erhaltenen überein. (Berechnet N 14.89, gefunden 15.14 pCt.)

Ana-amidoorthotoluchinolin.

Wird aus dem Nitroderivate durch Reduction mit Eisen und Essigsäure in vorzüglicher Ausbeute erhalten; wendet man statt der Essigsäure Salzsäure an, so erhält man ebenfalls die Amidoverbindung, aber neben einer Azo- und einer Azoxyverbindung, welche weiter unten beschrieben werden sollen.

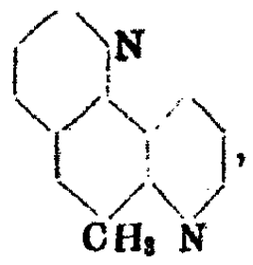
Zur Verwendung kamen 36 g Nitrochinolin 40—50 g Eisessig, 1 L Wasser und 24 g Eisenfeile. Man erhitzt 3 bis 4 Stunden am Rückflusskühler, übersättigt die dunkelrothe Lösung mit Ammoniak, extrahirt mit siedendem Wasser und krystallisirt schliesslich aus Wasser oder verdünntem Alkohol um. Lange gelbliche Nadeln, die bei 143° schmelzen. Das Monochlorhydrat wird in rothen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten, das Dichlorhydrat ist gelb. Die Verbindung ist der Isomeren aus Paratoluchinolin zum Verwechseln ähnlich.

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(NH_2)$		Gefunden
C	75.95	76.3 pCt.
H	6.33	76.3 »
O	17.72	18.0

Das Amidoorthotoluchinolin liefert, der Skraup'schen Reaction unterworfen, ein Methylphenanthrolin, während, wie oben erwähnt, aus dem isomeren Amidoparatoluchinolin keine derartige Verbindung erhalten werden konnte.

Zur Darstellung des Phenanthrolins erhitzt man 10 g Amin, 24 g Glycerin, 20 g Schwefelsäure und 2 g Pikrinsäure während ungefähr drei Stunden, bis alle primäre Base verschwunden ist. Man giesst alsdann in Wasser und versetzt mit Natronlauge. Der ausgeschiedene schwarze, theerige Niederschlag wird mit Benzol extrahirt und die Benzollösung sodann mehrmals mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, bis alles basische Product in Lösung gegangen ist. Die schwefelsaure Lösung wird nun mit Kaliumbichromat versetzt und der ausgeschiedene Niederschlag, das Chromat des Phenanthrolins, aus

siedendem Wasser umkrystallisirt. Die aus dem Chromat mit Ammoniak abgeschiedene, und zweimal aus Ligroïn umkrystallisirte Base bildet kleine, bei 95—96° schmelzende Krystalle. Das Pikrat schmolz bei 252—253°. Nach diesen Eigenschaften zu urtheilen, lag das Methylphenanthrolin,



vor. Ein directer Vergleich mit dem aus Metatoluylendiamin dargestellten Derivate bestätigte die Identität.

Acet-ana-amidoorthotoluchinolin.

Das Amidotoluchinolin wird leicht durch ein Gemisch von Acetanhydrid und Eisessig acetylirt. Wenn die zuerst rothe Flüssigkeit farblos geworden ist, giesst man in Wasser, fällt mit Ammoniak und krystallisirt den Niederschlag zuerst aus Alkohol, sodann aus siedendem Wasser um. Kleine seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 187°. Bildet farblose Salze. Wird durch Kochen mit Säuren ziemlich leicht verseift.

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(NH.COCH_3)$		Gefunden
C	72.0	71.6 pCt.
H	6.0	6.24 »
N	14.0	14.06 »

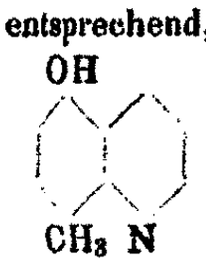
Ana-oxyorthotoluchinolin.

Lässt sich aus der Amidoverbindung nicht sehr leicht erhalten. Man löst 15 g Amin in 3—400 ccm Wasser und 30 ccm Salzsäure von 1.19 und versetzt die gut gekühlte Lösung mit 100 ccm Normalnatriumnitrit, wobei die rothe Farbe verschwindet, und erhitzt sodann bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Die braune Flüssigkeit wird mit Natriumacetat versetzt und der rothbraune Niederschlag mit kalter verdünnter Natronlauge aufgenommen, wobei ein dunkles Harz zurückbleibt. Man fällt mit Essigsäure und wiederholt mit dem jetzt erhaltenen fleischfarbenen Niederschlag dieselbe Reinigung noch einmal. Zur Darstellung des Nitrosoderivates ist das Product jetzt rein genug, allein man bringt es nicht zum Krystallisiren. Zur völligen Reinigung führt man in das Chlorhydrat über, krystallisirt dasselbe ein- oder zweimal aus Salzsäure um; das Phenol fällt jetzt durch Natriumacetat weiss und krystallinisch aus und wird aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln erhalten. Schnell erhitzt, schmilzt es

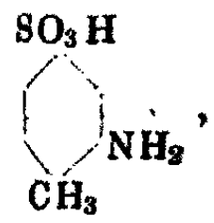
bei 262—263°. Erhitzt man dagegen langsam, so schwärzt es sich schon gegen 240° und schmilzt unregelmässig.

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)(OH)$		Gefunden
N	8.81	8.96 pCt.

Der Amidoverbindung entsprechend, hat es die Formel:



Es muss demnach mit dem von Herzfeld [1]) und den Farbwerken Höchst [2]) aus Orthotoluidinsulfosäure,



durch Ueberführen in Chinolin und Schmelzen mit Alkali, erhaltenen Oxytoluchinolin identisch sein. Herzfeld findet als Schmelzpunkt 245—248°, Höchst 238°. Dieser Unterschied beruht aber nur auf der Art und Weise des Erhitzens bei der Schmelzpunktbestimmung. Wir stellten zum Vergleich das Herzfeld'sche Product dar und fanden bei raschem Erhitzen den Schmelzpunkt ebenfalls bei 262—263°.

Mit Diazobenzolchlorid bildet das Oxychinolin eine Oxyazoverbindung, welche aus Alkohol in rothen, bei 138—139° schmelzenden Nadeln erhalten wird. In Wasser ist sie unlöslich, jedoch löst sie sich im Gegensatz zu den Orthooxyazoverbindungen der Benzol- und Naphtalinreihe in wässerigen Alkalien.

Nitroso-anaoxy-orthotoluchinolin, Orthotoluchinolin-4.3-chinonoxim.

Ein Molekül Oxytoluchinolin wird in Eisessig gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und nach Abkühlung mit Eis mit einem Molekül Natriumnitrit versetzt. Nach etwa einer Stunde filtrirt man den gelben Niederschlag ab, löst ihn in verdünnter Natronlauge und fällt wieder mit Essigsäure. Eine oder zwei Krystallisationen aus Alkohol oder mässig verdünnter Essigsäure genügen, um ein völlig reines Product zu erhalten. Das Oxim bildet gelbbraune Blätter, welche sich über 200°, ohne zu schmelzen, zersetzen. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich, auch etwas in Wasser, welches es gelb färbt.

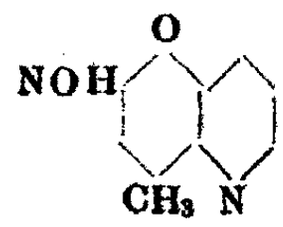
---

[1]) Herzfeld, diese Berichte XVII, 905 und 1550.

[2]) Farbwerke Höchst. D. R.-P. No. 29123 vom 9. Juni 1883. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication, S. 184.

Als Orthooxim bildet es mit den Schwermetallen unlösliche Lacke und zieht auf gebeiztem Stoffe. (Eisen grün.)

Constitutionsformel:



Ber. für $C_9H_4N(CH_3)(NOH)O$		Gefunden
C	63.83	63.41 pCt.
H	4.25	4.26 »
N	14.79	14.76 »

Paranitro-ana-oxyorthotoluchinolin.

Bildet sich leicht durch Oxydation des Oxims in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium und wird aus Alkohol in Form orangener bei 181—182° schmelzender Nadeln erhalten. Im Gegensatz zum Oxim, von dem es sich ableitet, zieht es nicht auf Beizen.

Ber. für $C_9H_4N(CH_3)(NO_2)(OH)$		Gefunden
N	13.72	13.59 pCt.

Ana-azoorthotoluchinolin.

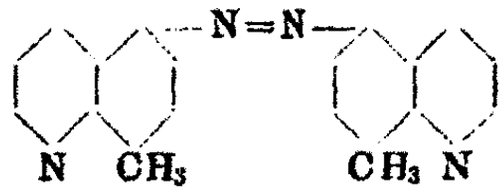
Als wir einmal das Ananitroorthotoluchinolin mit Eisen und Salzsäure zu reduciren versuchten, färbte sich die Flüssigkeit, wie bei der Reduction mit Essigsäure, roth, und alsbald schieden sich rothe Nadeln ab, das Chlorhydrat einer neuen vom Amidotoluchinolin verschiedenen Base, während salzsaures Amidotoluchinolin in den Mutterlaugen enthalten war. Die Ausbeute an der neuen Substanz war eine sehr geringe. Da dieselbe in Salzsäure fast unlöslich ist und in Folge dessen aus stark saurer Lösung ausfallen und sich der weiteren Einwirkung des Reductionsmittels entziehen muss, so war zu hoffen, dass unter diesen Umständen eine bessere Ausbeute zu erzielen wäre. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung, und unter folgenden Bedingungen wurde ein ziemlich zufriedenstellendes Resultat erhalten. 12 g Nitroorthotoluchinolin werden in 100 ccm Wasser und 40 ccm concentrirter Salzsäure gelöst und unter häufigem Umschütteln mit 10 g Eisenfeile allmählich versetzt. Die Abscheidung des rothen Chlorhydrates beginnt sehr bald. Nach einigen Stunden filtrirt man ab und erhält etwa 4 g Rohproduct. Man löst nun dasselbe siedend in Salzsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, und filtrirt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat in reinerer Form ab, während in den Mutterlaugen ein anderer, weiter unten zu beschreibender Körper zurückbleibt. Zur vollständigen Abscheidung dieses letzteren muss das Umkrystallisiren aus Salzsäure mehrmals

wiederholt werden, was übrigens wegen der Schwerlöslichkeit des rothen Salzes in der Kälte keine grossen Verluste mit sich bringt. Um die Base aus dem salzsauren Salze abzuscheiden, löst man es in viel heissem Wasser, wobei es schon theilweise dissociirt wird, und versetzt mit Ammoniak in der Siedehitze. (In der Kälte scheidet sich die Base gelatinös aus und lässt sich schlecht filtriren.) Der Niederschlag wird aus heissem Eisessig krystallisirt und scheidet sich in Form orangener, bei 260° schmelzender Nadeln ab. Die neue Base ist in siedendem Wasser ganz unlöslich, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in siedendem Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in siedendem, schwer in kaltem Eisessig. Das rothe Chlorhydrat zeichnet sich durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit aus. In mässig concentrirter Salzsäure ist es in der Kälte fast unlöslich, löst sich darin jedoch bei Siedehitze.

Die Analyse des neuen Körpers stimmt auf die Formel eines Azotoluchinolins.

	Berechnet für $C_9H_5N(CH_3)N=N-C_9H_5N(CH_3)$	Gefunden		
C	76.92	76.91	77.13	pCt.
H	5.13	5.26	5.28	»
N	17.95	18.34	—	»

Die Constitutionsformel desselben wäre:



Wenn man das Azotoluchinolin in salzsaurer Lösung mit Zinnchlorür reducirt, sodann mit Ammoniak alkalisch macht und mit siedendem Wasser extrahirt, so geht Amidotoluchinolin in Lösung, welches leicht durch seinen Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften identificirt werden konnte. Bei dem Zinnoxyd bleibt noch ein zweiter in Wasser unlöslicher Körper zurück, welcher rothe Salze bildet und noch nicht näher studirt worden ist. Möglicherweise ist es die Hydrazoverbindung. Das gleiche Product scheint sich zu bilden, wenn man die Azoverbindung mit alkoholischem Schwefelammonium behandelt.

Azoxyorthotoluchinolin.

Das Azotoluchinolin ist nicht das einzige Product, welches sich neben dem Amin bei der Reduction des Nitrochinolins mit Eisen und Salzsäure bildet. In dem rohen Azotoluchinolin ist noch ein anderer Körper enthalten, welcher bei dem Umkrystallisiren aus Salzsäure in den Mutterlaugen bleibt und daraus neben wenig Azotoluchinolin, durch Ammoniak gefällt wird. Von letzterem wird er durch kochenden Alkohol getrennt, in welchem er ziemlich leicht löslich ist. In

Wasser ist er unlöslich, in nicht zu verdünnter Salzsäure ziemlich löslich. Aus Alkohol krystallisirt er in Form einer gelben Gallerte, welche aus einem Haufwerk feiner Nadeln besteht; Schmelzpunkt 201°. Die Menge des so erhaltenen Körpers war eine sehr geringe.

Wie erwähnt, erhält man aus 12 g Nitrotoluchinolin nur etwa 4 g salzsaures Azotoluchinolin; die Mutterlauge wurde mit Ammoniak gefällt und das Amidotoluchinolin mit siedendem Wasser ausgezogen. Es wurde so etwas mehr des neuen gelben Körpers erhalten. Da derselbe in Wasser unlöslich, in Salzsäure jedoch etwas löslich ist, so war zu erwarten, dass eine gewisse Menge desselben, nach dem Alkalischmachen bei dem Eisenrückstand geblieben war; und in der That liess er sich aus demselben, nachdem er vorher getrocknet worden war, mit Alkohol ausziehen, jedoch in ziemlich verunreinigter Form. Da Eigenschaften und Analyse dieses Körpers es wahrscheinlich machten, dass er ein weniger reducirtes Product sei als der Azokörper, nämlich ein Azoxy, versuchten wir durch Anwendung von weniger Reductionsmittel ihn mit besserer Ausbeute zu gewinnen und erhielten unter folgenden Bedingungen ein ganz gutes Resultat.

12 g Nitroorthotoluchinolin werden in 400 ccm Wasser und 40 ccm concentrirter Salzsäure gelöst und unter fortwährendem Schütteln mit Eisenpulver versetzt. Die Ausscheidung eines rothen krystallinischen Niederschlages beginnt alsbald. Von Zeit zu Zeit nimmt man einige Tropfen der Flüssigkeit heraus und erhitzt sie mit alkoholischem Kali oder Natron. So lange noch die fuchsinrothe von der Einwirkung des Alkalis auf die Nitroverbindung herrührende Farbe erscheint, schüttelt man weiter. So wie dieselbe verschwindet, giesst man die rothe Flüssigkeit von dem überschüssigen, unangegriffenen Eisen ab und verdünnt sie mit Wasser bis auf einen Liter. Man hat alsdann etwa 6 g Eisen verbraucht, während zur Bildung der Amidoverbindung 8 g nöthig gewesen wären. Aus der mit Wasser versetzten Lösung scheidet sich ein orangegelber gelatinöser Niederschlag ab, durch partielle Dissociation des Chlorhydrates gebildet. Man filtrirt denselben ab und versetzt die Lösung mit Ammoniak, bis der zuerst ausgeschiedene gelbe Niederschlag durch ausfallendes Eisenoxydul grün gefärbt wird. Man setzt jetzt wenig Säure hinzu, um das Eisen wieder aufzulösen, filtrirt, zieht den Niederschlag mit siedendem Wasser aus, um das Amidotoluchinolin zu lösen, und vereinigt den in Wasser unlöslichen Antheil mit dem beim Verdünnen der salzsauren Lösung ausgefallenen. Die vereinigten Niederschläge werden nun heiss in einem Gemisch von gleichen Theilen concentrirter Salzsäure und Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet sich nicht ganz reines Azoorthotoluchinolinchlorhydrat aus.

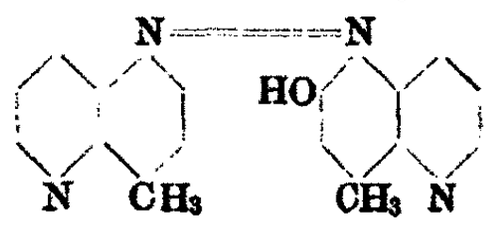
Man filtrirt und fällt siedend mit Alkali. Der Niederschlag ist durch etwas Eisen braun gefärbt; man filtrirt, wäscht und extrahirt ihn mit siedendem Alkohol. Das beim Erkalten ausgeschiedene Product wird nun noch ein- oder zweimal aus Alkohol umkrystallisirt und zeigt alsdann den Schmelzpunkt 201°. Die Analyse giebt auf Azoxytoluchinolin gut stimmende Zahlen.

Ber. für $C_9H_5N(CH_3)N{-}\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{}N{-}C_9H_5N(CH_3)$		Gefunden
C	73.17	73.08 pCt.
H	4.84	5.01 »
N	17.07	17.24 »

Die Eigenschaften des Azoxytoluchinolins sind grösstentheils schon weiter oben erwähnt. In Eisessig, Alkohol und den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es ziemlich gut löslich, weit leichter als das Azoderivat. Seine Salze werden durch Wasser leicht dissociirt. Das Chlorhydrat ist in concentrirter Salzsäure ziemlich schwer, in mässig verdünnter dagegen verhältnissmässig leicht löslich, und scheidet sich beim Erkalten einer heissen Lösung in Form eines citronengelben Magma ab, welches aus einem Gewirr von feinen Nadeln besteht. Lässt man dieselben mit der Mutterlauge in Berührung, so verwandeln sie sich in Zeit von einigen Wochen in dicke Nadeln von dunklerer Farbe.

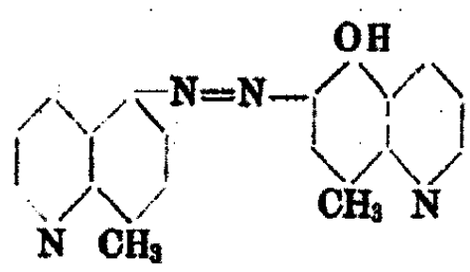
Die Auffassung des Körpers als Azoxyverbindung wird durch die bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf denselben erhaltenen Resultate bestätigt. Wallach & Belli[1]) erhielten beim Erwärmen von Azoxybenzol mit Schwefelsäure Oxyazobenzol; in ähnlicher Weise scheint sich hier eine Oxyazoverbindung des Toluchinolins zu bilden. Löst man den Azoxykörper in 10 Theilen Schwefelsäure und erhitzt auf 110—115° während einiger Stunden, so geht die Farbe der Lösung von rothgelb in violettroth über. Man giesst in Wasser und neutralisirt mit Natron. Es fällt ein brauner Niederschlag aus, welcher in wässerigen Alkalien unlöslich, in alkoholischen leicht mit rother Farbe löslich ist, und wohl zweifellos die entsprechende Oxyazoverbindung vorstellt.

Dass dieselbe in wässerigen Alkalien nicht löslich ist, ist erklärlich, denn es ist wahrscheinlich eine Orthooxyazoverbindung,



[1]) Diese Berichte XIII, 525.

und die Verbindung:



welche wir zum Vergleich aus diazotirtem Amidotoluchinolin und Oxytoluchinolin darstellten, löst sich ebenfalls nicht in wässerigen Alkalien. Andererseits ist freilich die weiter oben beschriebene Ortho-oxy-azoverbindung aus Diazobenzolchlorid und demselben Oxytoluchinolin in Alkalien löslich; die Unlöslichkeit dürfte von der stärkeren Basicität des diazotirten Amidotoluchinolins herrühren.

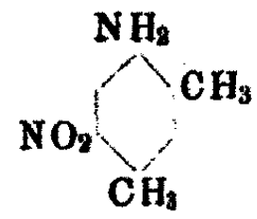
Ananitrometaxylochinolin.

Die Nitrirung des Metaxylochinolins geht unter den folgenden Bedingungen gut vor sich. Man löst 50 g Xylochinolin in 200 g concentrirter Schwefelsäure und setzt nach und nach 23 ccm Salpetersäure, d = 1.39, die mit 50 ccm Schwefelsäure vermischt ist, hinzu. Zu starke Erhitzung wird durch zeitweiliges Kühlen mit Wasser vermieden; zur Beendigung der Reaction erwärmt man schliesslich noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade. Hierauf wird in viel Wasser gegossen und das Nitroxylochinolin durch Soda in Form eines gelblichen krystallinischen Niederschlages ausgefällt. Das Rohproduct, welches in theoretischer Ausbeute erhalten wird, ist schon fast absolut rein. Durch Umkrystallisiren wird der Schmelzpunkt kaum verändert. Aus Alkohol erhält man sehr lange gelbliche Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 107—108° liegt. Das Nitroxylochinolin löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in siedendem, fast gar nicht in kaltem Wasser. Mit Wasserdampf ist es sehr schwer flüchtig. Seine Salze krystallisiren gut, werden aber leicht durch Wasser dissociirt. Es verbindet sich nicht mit Jodmethyl.

Ber. für $C_9H_4N(CH_3)_2(NO_2)$		Gefunden
C	65.34	65.49 pCt.
H	4.95	5.24 »
C	13.86	14.06 »

Die Nitrogruppe nimmt die Anastellung ein,

was durch die Thatsache bewiesen wird, dass das gleiche Nitroxylochinolin aus dem Nitroxylidin Schmelzpunkt 125°



nach der Skraup'schen Reaction erhalten wird.

Zu diesem Zwecke erhitzt man 20 g Nitrometaxylidin, 40 g Glycerin, 40 g concentrirte Schwefelsäure und 4 g Pikrinsäure auf dem Sandbade, bis alle primäre Base verschwunden ist. Das Reactionsproduct wird sodann in derselben Weise aufgearbeitet wie es bei den drei Nitrotoluidinen beschrieben ist. Die so erhaltene Base schmolz bei 107—108°, und zeigte mit der durch Nitrirung erhaltenen völlige Uebereinstimmung.

Ber. für $C_9H_4N(CH_3)_2(NO_2)$		Gefunden
N	13.86	13.92 pCt.

Zum Vergleich wurden aus derselben das Amido- und das Amidoacetderivat dargestellt, welche beide ebenfalls mit den, aus der durch Nitrirung erhaltenen Base bereiteten Verbindungen identisch waren.

Obgleich in dem Nitroxylochinolin, wie in dem Ananitroorthotoluchinolin, die Nitrogruppe und eine Methylgruppe sich in der Parastellung zu einander befinden, giebt dasselbe nicht die dem letzteren eigenthümliche charakteristische Reaction mit alkoholischem Kali.

Anaamidometaxylochinolin.

Die Reduction des Nitroxylochinolins lässt sich sowohl mit Eisen und Essigsäure als wie auch mit Zinnsalz und Salzsäure bewerkstelligen. Im ersteren Falle macht man direct alkalisch und zieht die Amidoverbindung mit siedendem Wasser aus, in letzterem ist es besser das Zinn erst mit Schwefelwasserstoff zu fällen.

Obgleich die Nitroverbindung vollkommen rein war, schmolz das Amin doch nicht ganz regelmässig gegen 90°; erst durch Ueberführen in die Acetverbindung, Verseifen derselben mit verdünnter Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus etwas verdünntem Alkohol konnte es auf den constanten Schmelzpunkt 91° gebracht werden. Lange gelbliche Nadeln, schwer in siedendem, sehr schwer in kaltem Wasser löslich, ziemlich leicht in den anderen Lösungsmitteln. Die einsäurigen Salze sind roth; die zweisäurigen farblos.

Ber. für $C_9H_4N(CH_3)_2(NH_2)$		Gefunden
C	76.74	76.23 pCt.
H	6.98	7.0 »
N	16.28	16.36 »

Acetanaamidometaxylochinolin.

Man löst die Amidoverbindung in wenig Eisessig, fügt Acetanhydrid bis zum Verschwinden der rothen Färbung hinzu, giesst in Wasser, neutralisirt mit Ammoniak und krystallisirt den Niederschlag aus siedendem Wasser um. Weisse, bei 201° schmelzende Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht in Alkohol. Bildet mit Säuren farblose Salze.

Ber. für $C_9H_4N(CH_3)_2(NH.C_2H_3O)$		Gefunden
C	72.89	72.65 pCt.
H	6.54	6.9 »
N	13.08	13.36 »

Anaoxymetaxylochinolin.

Die Amidoverbindung wird in Salzsäure gelöst, mit der theoretischen Menge Natriumnitrit diazotirt und die braune Lösung bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erhitzt, wobei die Farbe in hellgelb übergeht. Man dampft nun stark ein und versetzt mit concentrirter Salzsäure, worauf sich das Chlorhydrat des Phenols in Form von gelben Krystallen abscheidet. Man löst das Salz wieder in möglichst wenig Wasser, fällt wiederum mit Salzsäure, löst in heissem Wasser und neutralisirt mit Ammoniak, wodurch das freie Phenol in Form von kleinen weissen Krystallen ausgeschieden wird. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform, in dem es schwer löslich ist, wird es in weissen, bei 197—198° schmelzenden Tafeln erhalten. In kaltem Wasser ist es schwer, in siedendem nicht leicht löslich, leicht in Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform. Es sublimirt unzersetzt in kleinen, weissen Nadeln. Es bildet Salze mit Alkalien und Säuren. Das Chlorhydrat krystallisirt in gelben Nadeln, welche in concentrirter Salzsäure sehr schwer löslich sind.

Ber. für $C_9H_4N(CH_3)_2(OH)$		Gefunden
C	76.3	76.61 pCt.
H	6.36	6.03 »
N	8.09	8.36 »

Mülhausen i./E. Chemie-Schule.

604. Emil Fischer: Reduction des Fruchtzuckers.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 11. December.)

Bei der Reduction des Fruchtzuckers zum sechswerthigen Alkohol wird der Kohlenstoff des Carbonyls asymmetrisch, wie folgende Formeln zeigen:

$$CH_2OH.(CH.OH)_3.CO.CH_2OH$$
$$CH_2OH.(CH.OH)_3.\underset{as}{C}H(OH).CH_2OH.$$

Nach der Theorie kann man also bei diesem Vorgange die Entstehung von zwei stereoisomeren Producten erwarten. Die letzteren könnten sich ferner zu einem dritten Producte vereinigen, welches in Bezug auf jenes eine Kohlenstoffatom als die Combination der rechten und linken Form zu betrachten wäre. Dieser Fall tritt bekanntlich bei einfacheren Ketonen ein; als Beispiel sei die Verwandlung der Brenztraubensäure in inactive Milchsäure angeführt.

Da nun bei der Reduction des Fruchtzuckers früher nur Mannit erhalten worden war, so lag es nahe, den letzteren in Bezug auf das eine Kohlenstoffatom als ein Analogon der spaltbaren inactiven Verbindungen zu betrachten. Dasselbe müsste dann auch für die Mannose, Mannonsäure und deren optische Isomere gelten. Dieser Schluss wurde aber hinfällig durch die Beobachtung, dass bei der Anlagerung von Blausäure an die Arabinose neben l. Mannonsäure zugleich die stereoisomere l. Gluconsäure entsteht [1]). Ich kam dadurch zu der Annahme, dass Mannon- und Gluconsäure, sowie ferner die zugehörigen Zucker und Alkohole in Bezug auf jenes eine asymmetrische Kohlenstoffatom als rechte und linke Form zu betrachten sind [2]).

Wenn dem wirklich so ist, so darf man erwarten, dass bei der Reduction des Fruchtzuckers neben Mannit noch ein zweiter stereoisomerer Alkohol entsteht und das müsste der Sorbit sein, welcher nach den neueren Beobachtungen von Meunier [3]) sowie von Vincent und Delachanal [4]) dem Traubenzucker entspricht.

Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt.

Für denselben wurde Fruchtzucker verwandt, welcher nach der neuesten ausgezeichneten Vorschrift von Wohl [5]) aus Inulin dargestellt und grossentheils krystallisirt war. Eine 10 procentige und durch Eis

[1]) Diese Berichte XXIII, 2611.
[2]) Diese Berichte XXIII, 2623.
[3]) Compt. rend. 111, 49.
[4]) Compt. rend. 111, 51.
[5]) Diese Berichte XXIII, 2084.

gekühlte wässrige Lösung des Zuckers wurde unter fortwährendem Schütteln mit Natriumamalgam (von $2^1/_2$pCt.) versetzt und durch häufigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure während der ersten Hälfte der Operation schwach sauer und später ganz schwach alkalisch gehalten. Als auf 20 g des Zuckers 400 g Amalgam im Laufe von zwei Stunden verbraucht waren, hatte die Flüssigkeit ihr Reductionsvermögen grösstentheils verloren; dann geht die Reaction sehr langsam von Statten und selbst nach weiterem vierstündigen Schütteln und nochmaligem Zusatz von 300 g Amalgam reducirte die Lösung noch ganz schwach die Fehling'sche Flüssigkeit. Die Operation wurde jetzt unterbrochen und die mit Schwefelsäure neutralisirte Lösung auf dem Wasserbade concentrirt, bis eine reichliche Krystallisation von Natriumsulfat erfolgte und dann in die achtfache Menge heissen absoluten Alkohols eingegossen, beim Verdampfen der von den Natronsalzen getrennten alkoholischen Mutterlauge schied sich der Mannit krystallinisch ab. Die Masse wurde mit Alkohol von 90 pCt. aufgenommen, vom ungelösten Mannit filtrirt und die Mutterlauge verdampft; dabei blieb ein farbloser Syrup, welcher nach mehreren Tagen theilweise krystallisirte. Da aber das Product noch etwas Mannit enthielt und dessen Entfernung durch Krystallisation recht schwierig ist, so wurde der Sorbit nach dem Verfahren von Meunier[1]) in die Benzaldehydverbindung verwandelt. Zu dem Zwecke wurde der Syrup mit der gleichen Menge 50 procentiger Schwefelsäure und Benzaldehyd geschüttelt; nach einiger Zeit begann die Abscheidung einer weissen Masse, welche nach 24 Stunden filtrirt und zur Entfernung des überschüssigen Bittermandelöls sorgfältig mit Wasser und später mit Aether gewaschen wurde. Das Product zeigte die grösste Aehnlichkeit mit einem Präparate, welcher aus reinem Sorbit nach demselben Verfahren hergestellt war. Aber es besass ebensowenig wie die Controlprobe einen constanten Schmelzpunkt. Da es auch sehr schwierig ist, den Dibenzalylsorbit, welcher nach Meunier in einer krystallisirten und amorphen Form von verschiedenen Schmelzpunkten existirt, durch Krystallisation zu reinigen, so wurde das Product ebenfalls nach Meunier's Vorschrift durch Kochen mit 5 procentiger Schwefelsäure zerlegt. Entfernt man das abgeschiedene Bittermandelöl mit Aether, fällt die Schwefelsäure genau durch Barytwasser und verdampft dann die wässrige Lösung, so bleibt ein farbloser Syrup, welcher nach dem Uebergiessen mit wenig Alkohol von 90 pCt. in der Kälte nach kurzer Zeit vollständig erstarrt. Die filtrirte und abgepresste Masse wurde in heissem, 90 procentigem Alkohol gelöst.

In der Kälte schied sich der Sorbit aus der concentrirten Lösung im Laufe von 12 Stunden in feinen, farblosen, zu Büscheln oder Warzen verwachsenen Nadeln ab. Diese Krystalle schmolzen zu gleicher

[1]) Compt. rend. 110, 579; vergl. auch 111, 52.

Zeit mit natürlichem Sorbit aus Sorbus aucuparis, welchen ich der Güte des Herrn Tollens verdanke, gegen 55°.

J. Boussingault[1]), der Entdecker des Sorbits, giebt an, dass die Krystalle beim Trocknen gegen 60° schmelzen; dieselben sind bekanntlich wasserhaltig und Boussingault ermittelte für ein an der Luft getrocknetes Präparat die Formel $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2} H_2O$; es scheint aber schwierig zu sein, die Krystalle von dieser Zusammensetzung zu erhalten; denn ein Präparat, welches fein gerieben 12 Stunden an der Luft gelegen hatte, enthielt beträchtlich mehr Wasser. Die Analyse desselben ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2} H_2O$
C	34.8	37.7 pCt.
H	8	7.9 »

Dasselbe Präparat wurde dann 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und gab nun Zahlen, welche auf die Formel $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2} H_2O$ ziemlich genau stimmen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2} H_2O$
C	37.99	37.7 pCt.
H	8	7.9 »

Dasselbe schmolz gegen 75°, während Boussingault für das entsprechende Product den Schmelzpunkt gegen 100° fand. Man kann aber dieser Differenz keine grosse Bedeutung beilegen, da der Schmelzpunkt in keinem Falle scharf ist und mit dem Wassergehalt sehr variirt.

An Mannit wurden bei verschiedenen Versuchen 30—40 pCt. vom angewandten Zucker gewonnen und etwa 50 pCt. betrug die Menge des rohen, syrupförmigen Sorbits. Leider ist die Reinigung desselben durch die Bittermandelölverbindung mit erheblichem Verluste verbunden und es lässt sich deshalb die Ausbeute nicht genau bestimmen. Immerhin kann man auf diesem Wege etwa 15 pCt. vom angewandten Zucker an reinem, krystallisirtem Sorbit erhalten. Es scheint darnach, dass Mannit und Sorbit in annähernd gleicher Quantität entstehen. Da der Mannit durch Oxydation leicht in Fructose zurückverwandelt wird, so darf man das Gleiche beim Sorbit erwarten. In der That erhielten Vincent und Delachanal aus Sorbit mit Bromwasser einen Zucker, welcher mit Phenylhydrazin das gewöhnliche Glucosazon liefert. Ich habe den Versuch mit Brom und Soda ähnlich wie beim Mannit ausgeführt und kann die Bildung des Glucosazons bestätigen. In letzterem Falle entsteht eine erhebliche Menge von Fructose.

Die Reduction der Fructose ist die zweite Reaction, welche in der Zuckergruppe durch die Entstehung eines asymmetrischen Kohlen-

[1]) Ann. chim. phys., IV. sér., 26. vol., pag. 376.

stoffatoms zwei stereoisomere, nicht mit einander combinirbare Producte liefert. Die gleiche Erscheinung wird man unzweifelhaft hier noch öfter beobachten und höchstwahrscheinlich auch allgemein bei solchen Körpern wiederfinden, deren Molekül bereits asymmetrisch ist. Dahin gehört eine interessante Beobachtung von Wallach[1]. Derselbe erhielt aus dem Links-Limonennitrosochlorid durch Piperidin zwei isomere Nitrolamine, welche höchstwahrscheinlich dieselbe Structur, aber ein verschiedenes Drehungsvermögen besitzen. Ebenso gewann er aus dem Rechts-Limonennitrosochlorid wiederum zwei isomere Nitrolamine, welche mit je einem der beiden vorigen Producte zu zwei inactiven Dipentenderivaten zusammentreten.

Offenbar kann man diese vier Nitrolamine in Parallele stellen mit den beiden Mannonsäuren und den beiden Gluconsäuren.

Noch mehr Beachtung verdient ein Versuch von Piutti[2]; derselbe erhielt synthetisch bei derselben Reaction zwei optisch entgegengesetzte Asparagine, welche sich nicht mit einander verbinden.

Alle diese Beobachtungen beweisen, dass bei der Entstehung von asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch Synthese stereoisomere Producte resultiren können, welche nicht combinirbar sind, sondern durch blosse Krystallisation getrennt werden. Und nach den Erfahrungen in der Zuckergruppe scheint es mir ferner, dass solche Isomere auch keineswegs immer in gleicher Quantität entstehen, dass vielmehr eine Lage die bevorzugte sein kann. Derartige Beispiele sollen später mitgetheilt werden.

Bei dieser Arbeit bin ich von Herrn Dr. Oscar Piloty unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

---

605. Emil Fischer: Synthese einer neuen Gluco-biose.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 11. December.)

Der erste erfolgreiche Versuch, aus der Glucose complicirtere Kohlenhydrate zu bereiten, rührt von Musculus[3] her. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure erhielt er ein dextrinartiges Product von der Formel $C_{16}H_{10}O_5$, welches die Fehling'sche Lösung

[1] Ann. Chem. Pharm. 252, 106.

[2] Gazetta chimica XX, 402.

[3] Bull. soc. chim. 18, 66; ferner Musculus und A. Meyer, Compt. rend. 92, 528; vergl. auch Hönig und Schubert, Monatsh. für Chem. 7, 455.

nur sehr schwach reducirt, mit Bierhefe nicht gährt, aber durch verdünnte Schwefelsäure in Glucose zurückverwandelt wird.

Zu einem ähnlichen Resultate gelangten Grimaux und Lefèvre[1], als sie die Lösung des Zuckers in stark verdünnter Salzsäure im Vacuum abdampften. Ein anderes, weniger gut charakterisirtes Product erhielt Gautier[2]) durch Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Glucose. Dasselbe soll die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ haben. Es reducirt ebenfalls die Kupferlösung nur schwach, gährt nicht mit Bierhefe und wurde bisher nicht in Traubenzucker zurückverwandelt. Ferner haben Schützenberger und Naudin[3]) aus der Glucose durch Essigsäureanhydrid die sogenannte Octacetylsaccharose dargestellt, welche später von Franchimont[4]) krystallisirt erhalten wurde. Aber der der Acetylverbindung zu Grunde liegende Zucker ist bisher ebenfalls zu wenig untersucht, um ein sicheres Urtheil über seine Constitution zu gestatten.

Endlich versuchten Grimaux und Lefèvre in dem Producte, welches aus Glucose und verdünnter Salzsäure entsteht, Maltose nachzuweisen und sie glauben auch, durch Phenylhydrazin neben Glucosazon das Maltosazon erhalten zu haben. Eine weitere Mittheilung über diese nur beiläufig erwähnte Beobachtung ist aber nicht erschienen. Bei einer Wiederholung des Versuches habe ich keine Maltose finden können.

Die Synthese complicirterer Kohlenhydrate aus der Glucose ist nach alledem ein noch wenig bebautes Arbeitsfeld und ich habe nicht gezögert, dasselbe in Angriff zu nehmen, weil die verbesserten Methoden andere und schärfere Resultate in Aussicht stellen.

Durch Einwirkung von starker wässriger Salzsäure ist es mir zunächst gelungen, eine neue Glucobiose zu gewinnen und in Form ihres Osazons zu isoliren. Die Eigenschaften des letzteren lassen keinen Zweifel darüber, dass der neue Zucker ebenso wie die Maltose constituirt ist. Aus diesem Grunde gebe ich ihm vorläufig den Namen Isomaltose.

Isomaltose.

100 g reine Glucose werden in 400 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 bei Zimmertemperatur gelöst und 15 Stunden lang zwischen 15 und 10° gehalten. Wird die jetzt nur schwach braun gefärbte Flüssigkeit mit 4 kg absolutem Alkohol versetzt, so fällt ein flockiger Niederschlag, welcher neben wenig Isomaltose hauptsächlich complicirtere

---

[1]) Compt. rend. 103, 146.
[2]) Bull. soc. chim. 22, 145.
[3]) Bull. soc. chim. 12, 204.
[4]) Diese Berichte XII, 1940; vergl. auch Demole, diese Berichte XII, 1935.

dextrinartige Producte enthält und deshalb durch Filtration entfernt wird. War die salzsaure Lösung unter 10° gehalten, so tritt diese Fällung nicht ein. Die Mutterlauge giebt auf Zusatz von viel Aether einen reichlichen, farblosen, amorphen Niederschlag, welcher auf einem Faltenfilter gesammelt, mit einem Gemisch von Alkohol und Aether ausgewaschen und schliesslich schnell abgepresst wird. Das Product zieht an der Luft rasch Wasser an, wird klebrig und zerfliesst schliesslich zu einem Syrup. Derselbe ist ein Gemenge von Traubenzucker, Isomaltose und anderen noch nicht näher untersuchten Substanzen. Löst man ihn in Wasser, neutralisirt die geringe Menge anhaftender Salzsäure mit Soda, vertreibt nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure den Alkohol und Aether durch Erwärmen und versetzt nun die abgekühlte Flüssigkeit mit frischer Bierhefe, so beginnt bei 30° sehr rasch eine lebhafte Gährung. Als dieselbe nach 18 Stunden beendet war, war der Traubenzucker verschwunden. Die Lösung reducirte aber noch stark Fehling'sche Flüssigkeit und enthielt nun neben Isomaltose complicirtere Kohlenhydrate, deren Untersuchung noch nicht geschlossen ist.

Zur Isolirung der Isomaltose wurde deshalb das Phenylhydrazin benutzt. Das aus 100 g Traubenzucker erhaltene Rohproduct, dessen Menge nach Entfernung der anhaftenden Mutterlauge 30—35 g betrug, wurde in ungefähr 150 g Wasser gelöst, dann die anhaftende Salzsäure durch wenig Soda neutralisirt, die Flüssigkeit mit 30 g Phenylhydrazin und 20 g 50procentiger Essigsäure versetzt und $1^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei scheidet sich zunächst Glucosazon ab (2—3 g) und aus der heiss filtrirten Lösung fällt beim Erkalten ein reichlicher gelber Niederschlag. Derselbe ist ein Gemenge das Isomaltosazons mit Glucosazon, welches durch das essigsaure Phenylhydrazin in der Wärme in Lösung gehalten war. Der flockige Niederschlag wird auf der Pumpe abgesogen und dann durch Aufstreichen auf poröse Thonplatten möglichst von der anhaftenden Lauge befreit. Die Mutterlauge giebt beim weiteren $1^1/_2$stündigen Erhitzen auf dem Wasserbade eine neue Menge von Glucosazon und beim Abkühlen eine zweite Krystallisation des oben erwähnten Gemenges. Das rohe, auf Thon von der Mutterlauge befreite Osazon wird nun mit etwa 100 ccm Wasser ausgekocht, wobei das Glucosazon zurückbleibt. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit fällt beim Erkalten das Isomaltosazon als gelber, flockiger Niederschlag, welcher aus äusserst feinen, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigten, biegsamen Nadeln besteht. Derselbe wird auf der Pumpe filtrirt, mit Wasser und später mit Aether gewaschen. 100 g Traubenzucker gaben allerdings nur 2.5 g von diesem Producte. Aber die Menge der gebildeten Isomaltose ist jedenfalls sehr viel grösser, denn ein erheblicher Theil derselben bleibt beim Fällen der salzsauren Flüssigkeit mit Alkohol und Aether

in Lösung und ferner ist die Osazonbildung ein keineswegs glatter Process. So wurden bei früheren Versuchen aus reiner Maltose nur 30 pCt. ihres Osazons gewonnen.

Für die Analyse wurde das Isomaltosazon noch zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt und das rein gelbe Product zunächst im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Dabei backt es zusammen und färbt sich rothbraun, genau so wie das fein krystallisirte Maltosazon. Beim Verreiben wird die Masse wieder rein gelb und behält auch diese Farbe beim einstündigen Trocknen bei 105°. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{24}H_{32}N_4O_9$	Gefunden I.	Gefunden II.	
N	10.73	10.28	—	pCt.
C	55.33	54.65	54.55	»
H	6.16	6.37	6.33	»

Diese Zahlen sind zwar nicht ganz genau, aber sie lassen doch über die Zusammensetzung der Verbindung kaum einen Zweifel und die Formel des Osazons wird auserdem bestätigt durch die später beschriebene Spaltung desselben. Das Isomaltosazon beginnt gegen 140° zu sintern und schmilzt zwischen 150 und 153°. Es zeigt auch in dieser Beziehung Aehnlichkeit mit den isomeren Derivaten der Maltose und des Milchzuckers, welche zwar viel höher, aber ebenfalls nicht scharf schmelzen, Das Isomaltosazon ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich; von dem Osazon der Maltose unterscheidet es sich nicht allein durch den Schmelzpunkt und die Art des Krystallisirens, sondern auch durch die viel grössere Löslichkeit in heissem absolutem Alkohol.

Spaltung des Isomaltosazons.

Die Verbindung wird durch starke Salzsäure geradeso wie die Osazone der übrigen Zuckerarten in Phenylhydrazin und das entsprechende Oson zerlegt. Verreibt man dieselbe mit der fünffachen Menge Salzsäure (spec. Gew. 1.19) bei Zimmertemperatur, so löst sie sich mit rother Farbe und nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin. Lässt man dann das Gemisch bei Zimmertemperatur stehen, so ist nach 1—1½ Stunden die Reaction beendet und die Farbe der Lösung von roth in dunkelbraun umgeschlagen. Die stark abgekühlte Mischung wird nun auf Glaswolle mit der Pumpe filtrirt, mit wenig starker Salzsäure nachgewaschen, das Filtrat mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt und durch Bleiweiss neutralisirt. Das hellgelbe Filtrat enthält nun das Isomaltoson, denn es scheidet auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin schon in der Kälte nach kurzer Zeit das Osazon ab. Auf die Isolirung des Osons

habe ich verzichtet, dagegen dasselbe durch Hydrolyse in Glucoson und Glucose gespalten.

Zu dem Zwecke wurde die Lösung mit soviel starker Salzsäure versetzt, bis sie 4 pCt. der Säure enthielt, dann ¾ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, schliesslich abgekühlt, mit Thierkohle behandelt und vorsichtig mit Alkali neutralisirt. Sie gab nun in der Kälte mit essigsaurem Phenylhydrazin einen starken Niederschlag von Glucosazon und als nach der vollständigen Entfernung desselben die Flüssigkeit eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wurde, fiel eine neue reichliche Menge von Glucosazon aus, welches seine Entstehung dem durch die Hydrolyse entstandenen Traubenzucker verdankt.

Mit dem vorliegenden Versuche ist der Anfang für die Synthese der Hexobiosen gemacht; denn man darf hoffen, auf demselben Wege aus den Isomeren des Traubenzuckers die entsprechenden Verbindungen $C_{12}H_{22}O_{11}$ zu gewinnen.

Das Verfahren ist ferner verschiedener Modification fähig. So habe ich beobachtet, dass die Polymerisation des Traubenzuckers auch durch eine concentrirte Lösung von Phosphorsäure bewerkstelligt werden kann.

Vor Kurzem haben Scheibler und Mittelmeier[1]) eine neue Hexobiose angekündigt, welche in dem käuflichen Dextrin enthalten ist und welche ebenfalls in Form des Osazons isolirt wurde. Da dieselbe nicht näher beschrieben ist, so lässt sich nicht sagen, ob sie verschieden von der Isomaltose ist. Sollte sich bei genauerem Studium das Gegentheil ergeben, so wird man die Möglichkeit ins Auge fassen müssen, dass sie bei der Bereitung des käuflichen Dextrins ebenfalls synthetisch aus dem Traubenzucker durch die Wirkung der Säure entsteht.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Gustav Heller, welcher mich bei diesen Versuchen unterstützte, besten Dank.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 3075.

606. Wolter Aschan: Ueber einige Derivate der Homopiperidinsäure.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Labor. No. DCCCIII.]

(Eingegangen am 17. Dezember.)

Anknüpfend an die von Hrn. Prof. S. Gabriel [1]) ausgeführte Synthese der Homopiperidinsäure habe ich mich mit der Darstellung einiger ihrer Substitutionsproducte beschäftigt und theile im Folgenden die bis jetzt gemachten Beobachtungen mit.

Bringt man γ-Brompropylphtalimid, $C_8H_4O_2 : NCH_2CH_2CH_2Br$, mit einem alkylirten Natriummalonester zusammen, so erfolgt unter geeigneten Bedingungen eine Umsetzung nach der Gleichung:

$$(C_8H_4O_2)^{II}NCH_2CH_2CH_2Br + NaCR(CO_2C_2H_5)_2$$
$$= NaBr + (C_8H_4O_2)^{II}NCH_2CH_2CH_2CR(CO_2C_2H_5)_2.$$

Der neue Ester zerfällt bei der Einwirkung von Säuren in folgender Weise:

$$(C_8H_4O_2)^{II}NCH_2CH_2CH_2CR(CO_2C_2H_5)_2 + 2HCl + 2H_2O$$
$$= \underset{\text{Phtalsäure}}{C_6H_4(CO_2H)_2} + CO_2 + 2C_2H_5Cl + \underset{\alpha\text{-Alkylhomopiperidinsäure}}{NH_2CH_2CH_2CH_2CHRCO_2H}.$$

Durch Abspaltung von Wasser gehen die α-Alkylhomopiperidinsäuren in Imidoverbindungen über, welche als α-alkylirte Oxypiperidine [2]) oder Piperidone [3]) anzusprechen sind.

I. γ-Brompropylphtalimid und Natriumäthylmalonester.

1.2 g (gegen 0.95 g theor. Menge) Natrium wird in 12 ccm absolutem Alkohol in einem Kölbchen gelöst. Zu dem entstandenen Brei fügt man 11 g (gegen 7.72 g theor. Menge) Aethylmalonester [4]), wobei unter erheblicher Erwärmung eine völlig klare Lösung entsteht. Zu dieser werden 11 g (1 Mol.) gepulvertes γ-Brompropylphtalimid [5]) gegeben. Die anfangs klare Flüssigkeit beginnt während des Erhitzens sich zu trüben unter Abscheidung von Bromnatrium. Nach siebenstündigem Kochen am Rückflusskühler erweist sich das mit Wasser fällbare Product als halogenfrei. Der Alkohol und der unveränderte Aethylmalonester werden nun mit Wasserdampf abgeblasen, wobei ein dickflüssiges schweres Oel zurückbleibt; letzteres wird mit Aether aufgenommen, welcher beigemengtes Trimethylendiphtalimid [6]) zurücklässt.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1767.
[2]) C. Schotten, diese Berichte XXI, 2235.
[3]) S. Gabriel, diese Berichte XXIII, 1770.
[4]) M. Conrad, Ann. Chem. Pharm. 204, 134.
[5]) S. Gabriel und J. Weiner, diese Berichte XXI, 2671.
[6]) S. Gabriel und J. Weiner, diese Berichte XXI, 2669, 2671.

Der nach dem Verjagen des Aethers verbleibende Rückstand erstarrt nach mehrstündigem Stehen zu einer harten krystallinischen Masse. Zur Reinigung wird sie mit ca. 20 Theilen Ligroïn gelöst und die heisse Lösung durch eine Faltenfilter gegossen, worauf sich beim Stehen in der Kälte reichlich Krystalle abscheiden. Sie zeigen nach wiederholtem Umkrystallisiren einen constanten Schmelzpunkt und erwiesen sich bei der Analyse als

γ-Phtalimidopropyl-äthylmalonester,

$(C_8H_4O_2)^{II}NCH_2 . CH_2 . CH_2 . C(C_2H_5) . (CO_2C_2H_5)_2$.

	Ber. für $C_{20}H_{25}NO_6$	Gefunden I.	II.	III.	
C	64.00	64.21	64.13	—	pCt.
H	6.67	6.79	6.88	—	»
N	3.73	—	—	3.53	»

Er tritt in derben, farblosen, glänzenden Prismen auf, welche bei 62° (uncorr.) schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, schwer in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich.

Spaltung von γ-Phtalimidopropyl-äthylmalonester mit concentrirter Salzsäure. 8 g γ-Phtalimidopropyl-äthylmalonester werden mit 40 g Salzsäure vom spec. Gewicht 1.13 im Rohre auf 160° 4 Stunden erhitzt. Beim Oeffnen des Digestionsrohres entweicht Kohlensäure und Aethylchlorid. Der Rohrinhalt, ein Krystallbrei, wird abfiltrirt und die Phtalsäure mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Filtrate geben beim Eindampfen ein ziemlich hygroskopisches, krystallinisches Chlorhydrat. Es wird in Wasser aufgelöst, mit Silberoxyd in geringem Ueberschuss von Chlor befreit, und die vom Chlorsilber befreite Lösung mit Schwefelwasserstoff entsilbert. Dampft man nunmehr die filtrirte Flüssigkeit ein, so bleibt eine derbe krystallinische Kruste zurück.

Zur Reinigung wird sie aus der doppelten Menge kochenden Wassers umkrystallisirt und die farblosen Krystalle mehrmals mit 90 pCt. Alkohol ausgewaschen. Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen:

	Ber. für $C_7H_{15}NO_2$	Gefunden I.	II.	
C	57.93	57.63	—	pCt.
H	10.34	10.73	—	»
N	9.66	—	9.69	»

demnach liegt

α-Aethylhomopiperidinsäure

$CO_2H . CH(C_2H_5) . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2$

vor. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol

und Aether. Im Capillarrohr schmilzt sie bei 200—200.5° (uncorr.) unter Aufschäumen zusammen.

Die Lösung des Chlorhydrates giebt 1) mit Goldchlorid ein sehr hygroskopisches Chloroaurat in Form von hellgelben Oeltröpfchen, die im Vacuum über Schwefelsäure krystallinisch werden, aber an der Luft bald wieder zerfliessen; 2) mit Platinchlorid ein ziemlich leicht lösliches Chloroplatinat $(C_7H_{15}O_2N.HCl)_2PtCl_4$.

	Ber. für $(C_7H_{16}O_2N)_2PtCl_6$	Gefunden
Pt	27.75	27.62 pCt.

Wird die Säure in einem Kölbchen so lange auf 220° erhalten, als noch Wasser sich abspaltet, und dann stärker erhitzt, so geht bei 258° ein hellgelbes Oel über, welchem sich jedoch sehr bald gefärbte Zersetzungsproducte beimischen. Zweckmässiger ist es, die Destillation unter vermindertem Druck vorzunehmen, weil dadurch die Ausbeute an farblosem Destillat vermehrt und die Bildung von Nebenproducten vermindert wird. So erhält man bei 42 mm Druck und 140—142° eine farblose Flüssigkeit, welche bald zu einer faserigen, halb durchscheinenden Krystallmasse erstarrt. Die Analysen gaben folgende Zahlen:

	Ber. für $C_7H_{13}NO$	Gefunden I.	II.	III.	
C	65.13	65.47	65.35	—	pCt.
H	11.63	11.50	11.69	—	»
N	10.85	—	—	10.98	»

Der neue Körper besteht also aus

β-Aethylpiperidon

$$CH_2<\begin{matrix}CH(C_2H_5).CO\\CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}>NH.$$

Die Substanz schmilzt bei 68° (uncorr.) und besitzt einen eigenthümlichen, an Coniin erinnernden Geruch, welcher besonders beim Erwärmen hervortritt. Sehr leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln, kaltes Ligroïn ausgenommen, kann der Körper aus warmem Ligroïn in dünnen, glänzenden, wasserhellen Blättchen erhalten werden. Eine concentrirte, mit Salzsäure versetzte wässerige Lösung giebt mit Goldchlorid ein sehr hygroskopisches Doppelsalz, welches sofort in ölige Tropfen zerfliesst, danach im Vacuum wieder krystallinisch wird und sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löst. Das Chloroplatinat zeigte ähnliche Eigenschaften wie das Goldsalz.

II. γ-Brompropylphtalimid und Natriumbenzylmalonester.

2.80 g (gegen 2.58 g) Natrium werden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 30 g (gegen 28 g) Benzylmalonester [1]) vermischt, auf dem

[1]) M. Conrad, Ann. Chem. Pharm. 204, 174.

Wasserbade bis zur vollkommenen Lösung erhitzt und mit 30 g (1 Mol.) gepulvertem γ-Brompropylphtalimid versetzt. Nach 4 stündigem Kochen am Rückflusskühler fügt man Wasser hinzu, wobei das ausgefallene Bromnatrium wieder in Lösung geht, während das in Wasser unlösliche Reactionsproduct beim Erkalten zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Letztere wird gewaschen und auf Thonplatten an der Luft getrocknet. In der alkoholischen Mutterlauge ist neben unverändertem Benzylmalonester nur noch eine unbedeutende Menge derselben Substanz enthalten. Die Krystallmasse liefert, mit kaltem Aether ausgewaschen, ein schneeweisses Krystallpulver, welches nicht von Wasser, schwer von Aether und kaltem Alkohol, leicht von kochendem gelöst wird. Nach mehrfacher Krystallisation aus 90 procentigem Alkohol gewinnt man den Körper in platten Prismen. Sie schmelzen bei 108 bis 110° zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Aus den Analysen

	Ber. für $C_{25}H_{27}NO_6$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	68.65	68.68	—	pCt.
H	6.18	6.36	—	»
N	3.20	—	3.47	»

folgt, dass

γ-Phtalimidopropyl-benzylmalonester,

$$(C_8H_4O_2)^{II}NCH_2 . CH_2 . CH_2 . C(C_7H_7) . (CO_2C_2H_5)_2$$

vorliegt.

Spaltung des γ-Phtalimidopropyl-benzylmalonesters. 6 g des Esters werden mit 30 g Salzsäure vom spec. Gewichte 1.13 im Rohr 190—195° während 4—5 Stunden erhitzt. Auf der Oberfläche des entstandenen Krystallbreis im Rohre schwimmt Chloräthyl als leicht bewegliche Schicht. Die Behandlung des Productes geschieht ebenso wie oben bei der Aethylverbindung angegeben. Die von der Phtalsäure abgelaufenen Filtrate werden auf dem Wasserbade eingedampft, wobei ein syrupdicker, braungefärbter Rückstand verbleibt, der mit einigen Tropfen Wasser angerührt, plötzlich zu einem Krystallkuchen erstarrt. Dieses Chlorhydrat wird in der oben angegebenen Weise in die freie Base verwandelt. Die resultirende Masse ist unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol, schwer in kaltem, sehr leicht löslich in kochendem Wasser. Die heiss filtrirte wässerige Lösung trübt sich sehr bald und setzt nach vollständigem Abkühlen ein fein krystallisirtes Pulver ab, welches bei 195—196° unter Aufschäumen schmilzt. Die Analysen deuten auf

α-Benzylhomopiperidinsäure,

$$NH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH(C_7H_7) . CO_2H.$$

Ber. für $C_{12}H_{17}NO_2$		Gefunden I.	II.	
C	69.56	69.51	—	pCt.
H	8.21	8.50	—	»
N	6.76	—	7.09	»

Das Chlorhydrat der α-Benzylhomopiperidinsäure giebt mit Goldchlorid ein Chloroaurat, $C_{12}H_{17}O_2N.HAuCl_4$, das in kleinen citronengelben, länglichen Prismen mit pyramidenförmigen Endflächen krystallisirt und bei 102—103° ohne Zersetzung schmilzt; es ist wenig in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich:

Ber. für $C_{12}H_{18}NO_2AuCl_4$		Gefunden
Au	36.03	35.86 pCt.

2) Das Chloroplatinat, $(C_{12}H_{17}O_2N.HCl)_2PtCl_4$, ist ein mikroskopisch feines Krystallpulver, zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, und löst sich schwer in Wasser; unlöslich ist es dagegen in Alkohol und Aether.

Ber. für. $(C_{12}H_{18}O_2N)_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	23.57	23.56 pCt.

Erhitzt man α-Benzylhomopiperidinsäure in einem Kölbchen, so schmilzt sie, wie bereits angegeben, unter Wasserabgabe zusammen; erhöht man die Temperatur um circa 20°, bis kein Wasser mehr entweicht, so geht bei stärkerem Erhitzen oberhalb der Thermometergrenze eine durch Zersetzungsproducte braungefärbte, empyreumatisch riechende Flüssigkeit über. Nach dem Erkalten nimmt sie eine strahlig krystallinische Structur an. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet sie schöne, perlmutterglänzende, ausserordentlich dünne Blättchen, die bei 117—118° schmelzen.

Dieselben lösen sich nicht in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, wobei sie zuvor schmelzen, leichter in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn.

Die Analysen ergaben:

Ber. für $C_{12}H_{15}NO$		Gefunden I.	II.	
C	76.19	76.19	—	pCt.
H	7.94	8.39	—	»
N	7.41	—	7.71	»

Der erhaltene Körper ist somit als

β-Benzylpiperidon

$$CH_2<\begin{matrix}CH(C_7H_7.CO)\\CH_2\text{———}CH_2\end{matrix}>NH$$

anzusprechen. Er giebt in salzsaurer Lösung 1) mit Goldchlorid ein Chloroaurat in Form von Oeltröpfchen, die bald zähe werden; 2) mit Platinchlorid eine Chloroplatinat, das sich ähnlich wie das Goldsalz

verhält; beide sind in Alkohol und Aether leicht löslich; 3) mit pikrinsaurem Natron ($^1/_{10}$ normal) ein aus kleinen, glänzenden, derben Krystallen bestehendes Pikrat, $C_{12}H_{15}NO . C_6H_3N_3O_7$;

	Ber. für $C_{18}H_{18}N_4O_8$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	51.70	51.53	—	pCt.
H	4.31	4.32	—	»
N	13.40	—	13.49	»

Das Pikrat ist schwer löslich in Wasser, schmilzt bei 97° und zersetzt sich bei circa 150°.

Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, das β-Benzylpiperidon zu reduciren.

Die Nitrosoverbindung desselben Körpers entsteht in folgender Weise. Giebt man zu einer Auflösung von β-Benzylpiperidon in verdünnter Schwefelsäure Kaliumnitritlösung in kleinen Portionen, so sammelt sich an der Oberfläche eine gelbgefärbte Oelschicht, die nach dem Erkalten erstarrt. Nach Ausschütteln mit Benzol und Umkrystallisiren aus warmem Alkohol erhält man schöne, längliche Prismen, die bei 61.5—62.5° schmelzen und gegen 100° eine Zersetzung erleiden; sie sind unlöslich in Wasser, ziemlich schwerlöslich in kaltem Alkohol und Aether und zeigen die Liebermann'sche Reaction. Der Analyse zufolge ist der Körper das Nitrosamin, $C_{12}H_{13}O N . NO$.

	Ber. für $C_{12}H_{13}N_2O_2$	Gefunden
N	12.84	13.01 pCt.

Verhalten des Nitrosamins gegen Natronlauge.

Versetzt man die Nitrosoverbindung des β-Benzylpiperidons mit kalter Natronlauge im Ueberschuss, so entweicht unter lebhaftem Aufbrausen der gesammte Stickstoff. Unter Benutzung des Schiff'schen Apparates wurde nämlich

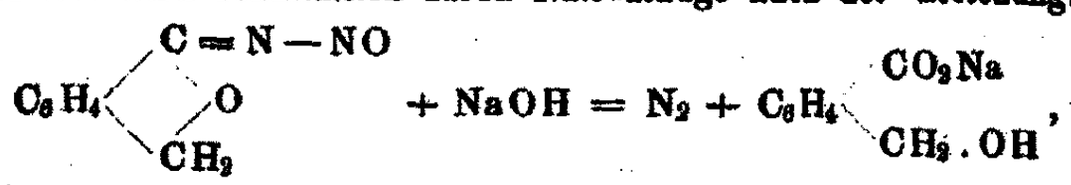
gefunden	berechnet für N_2
13.96	12.84 pCt.

Die nach dem Entweichen des Stickstoffs verbliebene alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; es schieden sich hellgelbe Oeltröpfchen aus, welche durch Ausschütteln mit Aether gesammelt, eine dicke, etwas braungefärbte, stark saure Flüssigkeit bildeten. Sie ist schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, giebt durch Kochen mit Barytwasser u. s. w. ein gummiähnliches Baryumsalz, welches schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Wasser ist.

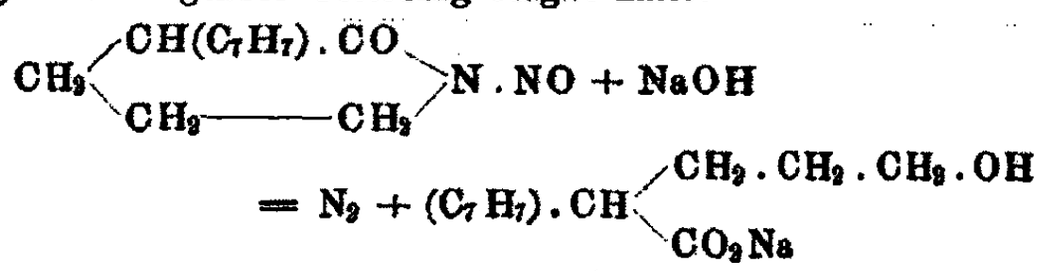
Wird das Oel im Kölbchen erhitzt, so entweicht zunächst Wasser. Bei stärkerem Erhitzen destillirt oberhalb 360° ein farbloses Oel (A), dessen Dämpfe einen ausgeprägten Geruch nach Kampher und Pfeffermünz besitzen. Das flüssige Destillat selbst riecht schwächer und

reagirt neutral. In dem Kölbchen bleibt ein schwarzbraunes Harz zurück.

Durch sein Verhalten gegen Natronlauge erinnert das Nitroso-β-benzylpiperidon an das von C. Graebe[1]) untersuchte Nitrosophtalimidin. Letzteres wird bekanntlich durch Natronlauge nach der Gleichung:

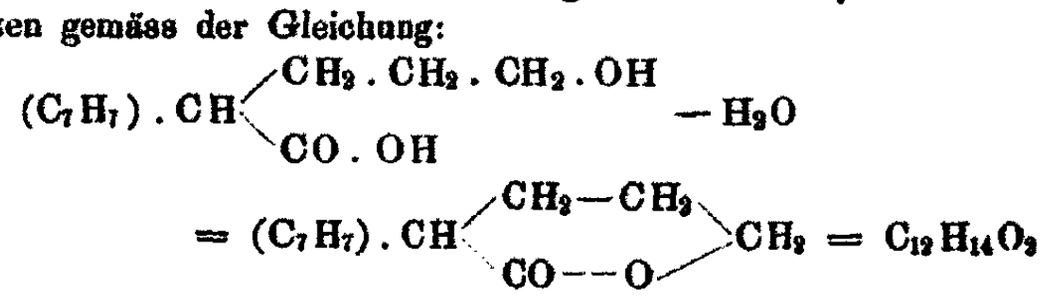


in Stickstoff und *o*-oxymethylbenzoësaures Natrium zerlegt; aus diesem Natriumsalz entsteht durch verdünnte Salzsäure je nach der Temperatur entweder die freie Säure oder ihr Anhydrid (Phtalid). Man dürfte hiernach erwarten, dass Nitroso-β-benzylpiperidon mit Natronlauge nach folgender Gleichung reagirt hatte:



α-benzyl-δ-oxyvaleriansaures Natrium,

und dass die aus dem Natriumsalz gewonnene δ-Oxysäure durch Erhitzen gemäss der Gleichung:



in α-Benzyl-δ-valerolacton, $C_{12}H_{14}O_2$, übergegangen sein würde. In der That wurden bei der Analyse des Oels (A) die für die Formel $C_{12}H_{14}O_2$ berechneten Werthe gefunden:

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	75.79	75.66	75.48 pCt.
H	7.37	7.61	7.56 »

Dieser Körper soll weiter untersucht werden.

3. γ-Brompropylphtalimid und Natriumpropylmalonester.

2.5 g (gegen 2.28 g; theoretische Menge) Natrium werden in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 22 g (gegen 20 g; theoretische Menge) Propylmalonester[2]) versetzt. Zu der heissen klaren

[1]) Diese Berichte XVII, 2599.

[2]) E. v. Rudzinsky (Inaug.-Diss., Würzburg 1879). Neues Handwörterbuch der Chemie 4, 238.

Flüssigkeit werden 26.53 g (1 Mol.) gepulvertes γ-Brompropylphtalimid gegeben. Schon bevor sich Alles beim Kochen auf dem Wasserbade gelöst hat, beginnt die Flüssigkeit durch Bromnatrium sich zu trüben. Nach 4 stündigem Kochen wird der Alkohol und unveränderter Propylmalonester mit Wasserdämpfen übergetrieben. Beim Erkalten sammelt sich ein schweres Oel am Boden des Destillirkolbens an, welches mit Aether aufgenommen wird; nach Verdampfen des Aethers bleibt ein dickflüssiges Oel zurück, welches über Nacht zu einem festen, gelblichen Krystallkuchen gesteht. Aus Methylalkohol wiederholt umkrystallisirt stellt er längliche Prismen dar, die bei 57° (uncorr.) schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Analyse nach erwies sich der Körper als:

γ-Phtalimidopropyl-propylmalonester,

$$(C_8H_4O_2)^{II}NCH_2 . CH_2 . CH_2 . C(C_3H_7) . (CO_2C_2H_5)_2.$$

Berechnet für $C_{21}H_{27}O_6N$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	64.78	65.03	—	pCt.
H	6.91	7.20	—	»
N	3.60	—	3.91	»

Zur Spaltung von γ-Phtalimidopropyl-propylmalonester werden 5 g des Esters mit 25 g Salzsäure vom spec. Gewichte 1.13 4 Stunden auf 190° erhitzt. Der Rohrinhalt wird in derselben Weise verarbeitet, wie unter 1. angegeben worden ist. Die gesammelten Filtrate hinterlassen auf dem Wasserbade eingedampft ein krystallinisches, sehr hygroskopisches Chlorhydrat. Die daraus in üblicher Weise (s. o.) gewonnene, freie Amidosäure bleibt beim Einengen ihrer Lösung auf dem Wasserbade in gelbgefärbten Krystallkrusten zurück, die sich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol und leicht in Wasser lösen. Eine concentrirte wässrige Lösung derselben Substanz wird mit Alkohol-Aether bis zur beginnenden Trübung gemischt: nach einigen Wochen hatten sich sehr schöne circa 2 mm grosse, wasserhelle Krystalle abgesetzt, die bei 186° (uncorr.) unter Aufschäumen und theilweiser Zersetzung schmolzen. Der Analyse zufolge ist der Körper:

α-Propylhomopiperidinsäure,

$$CO_2H . CH(C_3H_7) . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2.$$

Berechnet für $C_8H_{17}NO_2$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	60.38	60.34	—	pCt.
H	10.69	10.81	—	»
N	8.80	—	8.80	»

Ihr Chlorhydrat giebt mit Goldchlorid einen schmierigen Niederschlag, der nicht krystallinisch erstarrt; mit Platinchlorid das Chloro-

platinat $(C_8H_{17}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$ in gelblichen, dünnen Blättchen, die nicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löslich sind und bei 206—209° unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen.

Ber. für $(C_8H_{18}O_2N)_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	26.71	26.58 pCt.

Der Liebenswürdigkeit des Hrn. Privatdocenten Dr. A. Tenne, Custos an der hiesigen mineralogisch-petrographischen Sammlung, verdanke ich die folgende krystallographische Untersuchung der α-Propylhomopiperidinsäure.

»Krystallsystem: Monoklin.

Krystallographische Constanten:

$\beta = 99^0\ 41'\ 50''$.

$a : b : c = 1.04145 : 1 : ?$.

Auftretende Formen:

$m = \infty P\,(010)\,(a : b : \infty c)$.

$c = oP\,(001)\,(\infty a : \infty b : c)$.

Flächenbeschaffenheit, Spaltbarkeit: Die Flächen des Prisma, welches allein neben der Basis an den mir übersandten Krystallen auftritt, sind verhältnissmässig ebenflächig gegenüber der sehr stark gekrümmten Basis. Auf dem Reflexionsgoniometer sind aber doch neben dem Hauptreflex stets mehrere Nebenreflexe zu beobachten, welche die sichere Messung des Prismenwinkels erschweren. Von der natürlichen Fläche der Basis ist kein Reflex zu erhalten, doch geht derselben eine ausgezeichnete Spaltbarkeit parallel, mit welcher die Winkel von den Prismenflächen zur Basis gemessen werden konnten. Als Werthe ergaben die Winkel:

$m : m = 110 : \bar{1}10 = 88^0\ 30'$ (Mittel aus den Messungen an verschiedenen Krystallen.)

$m : c = 110 : 001 = 96^0\ 45'$.

Optisches Verhalten: die Ebene der optischen Axen ist das Klinopinakoïd, eine Axe tritt am Rande des Gesichtsfeldes auf, wenn der Krystall senkrecht zur Basis im convergenten Lichte beobachtet wird. Ein Präparat senkrecht zu einer der Mittellinien anzufertigen misslang wegen der ausgezeichneten, oben erwähnten Spaltbarkeit.«

Erhitzt man α-Propylhomopiperidinsäure im Kölbchen, so beginnt bei ihrem Schmelzpunkte (186°) die Abspaltung von Wasser. Um die Wasserabgabe zu vervollständigen, wird die Temperatur bis auf 200° erhöht. Wenn die Masse ruhig fliesst, steigert man die Temperatur, worauf bei 274° eine durch Zersetzungsproducte schwach braungefärbte Flüssigkeit übergeht, die nachher zu einer blättrig-krystallinischen Masse erstarrt. Wird die Destillation bei 40 mm Druck aus-

geführt, so geht schon bei 156° ein gelbgefärbtes Product über, das bald zu verfilzten, weichen, glänzenden Nadeln erstarrt. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus 30 Theilen kochenden Ligroïns; die noch warm filtrirte Lösung trübt sich beim Erkalten und scheidet allmählich flache, schneeähnliche Nadeln ab. Sie sind leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln und schmelzen bei 59° (uncorr.). Der Analyse nach ist der Körper:

β-Propylpiperidon, $CH_2 < \begin{matrix} CH(C_3H_7) . CO \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{matrix} > NH$.

Berechnet für $C_8H_{15}NO$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	68.09	67.83	—	pCt.
H	10.64	10.79	—	»
N	9.93	—	10.32	»

β-Propylpiperidon giebt in salzsaurer Lösung mit Goldchlorid ein äusserst hygroskopisches Doppelsalz in gelblichen Oeltröpfchen, die im Vacuum oder nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure eine blättrige Structur annehmen, in freier Luft jedoch sofort zerfliessen; mit Platinchlorid erhält man eine Trübung, wonach das entstandene Doppelsalz sich als eine ölige Substanz ausscheidet, die erst nach längerem Stehen im Vacuum etwas erstarrt, in freier Luft jedoch ziemlich schnell zerfliesst. Die beiden Salze sind ausserdem leicht löslich in Alkohol und Aether.

---

607. Arnold Reissert und W. Kayser: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Oxysäuren und deren Ester II.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium No. DCCCIV.]

(Eingegangen am 20. December.)

In einer kurzen Mittheilung über den gleichen Gegenstand[1]) haben wir die Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Oxyisobuttersäure und auf Mandelsäure beschrieben und gezeigt, dass hierbei zwei Körper erhalten werden, welche die Zusammensetzung des α-Oxyisobuttersäure- resp. Mandelsäurephenylhydrazids besitzen, sich aber insofern nicht wie wahre Phenylhydrazide verhalten, als sie weder von Alkalien

[1]) Diese Berichte XXII, 2924.

noch von concentrirter Salzsäure bei hoher Temperatur in Säure und Phenylhydrazin gespalten werden. Diese Körper wurden daher als Pseudophenylhydrazide bezeichnet.

Wir haben nun im Anschluss an die beschriebenen Versuche die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Mandelsäure und deren Aethylester weiter studirt und wollen die Ergebnisse unserer Versuche, welche allerdings nicht den gewünschten Erfolg gehabt haben, hier in aller Kürze mittheilen.

Was zunächst die Reaction zwischen freier Mandelsäure und Phenylhydrazin betrifft, so führt dieselbe nur dann zur glatten Bildung von Mandelsäurepseudophenylhydrazid, wenn man die Einwirkung rasch (d. h. in etwa einer Stunde) zu Ende führt. Erhitzt man dagegen die Componenten einen Tag lang auf eine Temperatur von 150°, wobei fortwährend Gasentwicklung stattfindet, so erhält man beim Umkrystallisiren aus Wasser ein Product, welches zwischen 140 und 166° schmilzt und durch Umkrystallisiren in keiner Weise von constantem Schmelzpunkt erhalten werden konnte. Nach vielfachen vergeblichen Versuchen zur Trennung des offenbar hier vorliegenden Gemisches wurde dasselbe mit Essigsäureanhydrid gekocht. Hierbei blieb ein Theil ungelöst. Derselbe erwies sich nach dem Umkrystallisiren als das bereits beschriebene Mandelsäurepseudophenylhydrazid vom Schmelzpunkt 182°[1]). Die Essigsäureanhydridlösung lieferte beim Eingiessen in Wasser einen zweiten Körper, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser bei 146° schmolz. Der Körper charakterisirte sich durch die Analyse, sowie durch die glatte Spaltung in Mandelsäure und Anilin, welche er beim Erhitzen mit Salzsäure erleidet, und endlich durch die glatte Bildung beim Erhitzen von Mandelsäure und Anilin als das bisher nicht beschriebene

Mandelsäureanilid, $C_6H_5 . CHOH . CO . NHC_6H_5$.

Analyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.	
C_{14}	168	74.01	73.22	73.74	—	—	pCt.
H_{13}	13	5.73	6.10	6.33	—	—	»
N	14	6.17	—	—	6.50	6.65	»
O_2	32	14.09	—	—	—	—	»
	227	100.00.					

Eine Moleculargewichtsbestimmung, nach der Raoult'schen Methode in Eisessiglösung ausgeführt, ergab:

Theorie	Versuch
227	229

[1]) l. c. 2928.

Das Mandelsäureanilid krystallisirt aus Wasser in schönen, irisirenden Blättchen, welche, wie erwähnt, bei 146° schmelzen. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist es leicht löslich, schwer in Ligroïn, welches die Substanz aus der Benzol- und Chloroformlösung ausfällt. In Eisessig löst sich der Körper schon in der Kälte spielend leicht auf.

Was die Entstehung des Mandelsäureanilids bei der beschriebenen Reaction betrifft, so beruht dieselbe offenbar auf einer Spaltung des Phenylhydrazinmoleküls unter Bildung von Anilin, welches dann weiter mit der Mandelsäure resp. dem zuvor entstandenen Pseudophenylhydrazid reagirt. Die Bildung von Anilin aus dem Phenylhydrazin ist bereits mehrfach beobachtet worden, sie tritt ein, wenn dem Phenylhydrazin bei höheren Temperaturen Gelegenheit zur Wasserstoffaufnahme gegeben wird. Das Phenylhydrazin wirkt in einem solchen Falle als Oxydationsmittel, indem es unter Wasserstoffaufnahme in Anilin und Ammoniak zerfällt:

$$C_6H_5 . NH . NH_2 + H_2 = C_6H_5 . NH_2 + NH_3.$$

Als die Wasserstoff abgebende Substanz muss in diesem Falle gleichfalls Phenylhydrazin bezw. der im Pseudophenylhydrazid enthaltene Phenylhydrazinrest angesehen werden, d. h. 2 Moleküle Phenylhydrazin reagiren in folgender Weise aufeinander:

$$C_6H_5 . NH . NH_2 + C_6H_5 . NH . NH_2 = C_6H_5 . NH_2 + NH_3 + C_6H_6 + N_2.$$

Es muss also bei der Reaction Benzol gebildet werden, und es gelang uns in der That, dadurch, dass wir Mandelsäure und Phenylhydrazin im Oelbade längere Zeit am absteigenden Kühler auf 150° erhitzten, in dem übergehenden Destillate, welches heftig nach Ammoniak roch, Benzol nachzuweisen, welches an seinem Geruch und dem Siedepunkt als solches erkannt wurde.

Ein Versuch, die beschriebene Spaltung der Molekel des Phenylhydrazins durch Erhitzen dieser Base für sich auf 150° zu erzielen, ergab insofern das erwartete Resultat, als in der That das Auftreten von Anilin, Ammoniak und Benzol hierbei mit Sicherheit constatirt werden konnte, doch waren diese Substanzen nach 1tägigem Erhitzen nur erst in sehr geringer Menge gebildet worden, während sich nach Zusatz von Mandelsäure schon nach wenigen Stunden reichlich Ammoniak und Benzol entwickeln und eine beträchtliche Menge von Mandelsäureanilid entsteht.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Mandelsäureäthylester.

Die Componenten wurden bei den verschiedensten Temperaturen mit und ohne Verdünnungsmittel zur Reaction gebracht, doch konnte in keinem Falle der nach Analogie der Einwirkung von Phenylhy-

drazin auf Milchsäureäther[1]) zu erwartende Phenylhydrazidophenylessigsäureäther erhalten werden. Das Reactionsproduct zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den unscharfen Schmelzpunkt 165—166° und ergab Zahlen, welche auf das innere Anhydrid der Phenylhydrazidophenylessigsäure,

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \,.\, CH \,.\, CO \\ \diagdown\!\!\diagup \\ N_2H \,.\, C_6H_5 \end{array}$$

stimmen, doch konnte eine völlige Reinigung dieser Verbindung in keiner Weise erzielt werden.

Analyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{14}	168	75.00	75.05	—	pCt.
H_{12}	12	5.36	5.11	—	»
N_2	28	12.50	—	12.49	»
O	16	7.14	—	—	»
	224	100.00			

Daneben entstanden stets wechselnde Mengen von Mandelsäurepseudophenylhydrazid und von Benzylidenphenylhydrazin (Schmp. 153°).

Alle Versuche, von dem Mandelsäurepseudophenylhydrazid aus zu Derivaten zu gelangen, welche die Constitution desselben hätten klarlegen können, schlugen fehl. Nur Benzoylchlorid lieferte ein gut fassbares, schön krystallisirtes Dibenzoylderivat, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, in weissen Nädelchen vom Schmp. 208° erhalten wurde. Die Analyse gab auf die Formel $C_{28}H_{22}N_2O_4$ stimmende Zahlen:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{28}	336	74.67	74.73	—	pCt.
H_{22}	22	4.89	5.12	—	»
N_2	28	6.22	—	6.19	»
O_4	64	14.22	—	—	»
	450	100.00			

Wendet man gleiche Moleküle des Pseudophenylhydrazids und Benzoylchlorid an, so entsteht immer nur das Dibenzoylderivat, während ein Theil des Phenylhydrazids unverändert bleibt.

Das Dibenzoylmandelsäurepseudophenylhydrazid lässt sich im Gegensatz zu seiner Muttersubstanz leicht spalten in Benzoësäure, Mandelsäure und Phenylhydrazin. Diese Spaltung findet schon beim Kochen der Substanz mit Barytwasser statt.

---

[1]) l. c. 2925.

Endlich sei noch erwähnt, dass auch das Mandelsäurepseudophenylhydrazid gleich dem entsprechenden Derivat der α-Oxyisobuttersäure[1]) mit salpetriger Säure behandelt ein Nitrosoproduct liefert, welches jedoch wenig beständig ist; es zersetzt sich bei circa 70° und ist eine Säure, deren Schwermetallsalze äusserst unbeständig sind. Die Analyse gab Zahlen, welche auf die erwartete Formel $C_{14}H_{13}N_3O_3$ stimmen:

	Theorie		Versuch
C_{14}	168	61.99	62.01 pCt.
H_{13}	13	4.80	4.93 »
N_3	42	15.50	— »
O_3	48	17.71	— »
	271	100.00.	

608. R. Hirsch: Ueber eine neue Synthese mittelst Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 13. Dezember.)

Seit Jahresfrist etwa wird von mehreren Fabriken synthetisches Phenol in Verkehr gebracht, welches zumal in der Medicin Anwendung findet. Dasselbe wird angeblich durch die Kalischmelze aus Benzolsulfosäure dargestellt. Neben diesem Verfahren schien die Zersetzung von Diazobenzolsalzen durch Kochen Aussicht auf technische Durchführbarkeit zu bieten.

Ich habe eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung unternommen, indessen niemals auch nur annähernd eine der Theorie entsprechende Ausbeute erhalten. Das Aufsuchen der Nebenproducte führte mich zu der Auffindung des im folgenden beschriebenen, unter Patentschutz (P. A. H. 10104) stehenden Verfahrens.

---

10 g Anilin wurden in 30 g Salzsäure von 30 pCt. und 200 ccm Wasser gelöst, und durch Zusatz einer Lösung von 7.5 Natriumnitrit in 50 ccm Wasser, ohne weitere Kühlung, diazotirt. Die erhaltene Lösung wurde auf 50° erwärmt, bis sämmtliche Diazoverbindung zerstört war, was 2 Stunden dauerte und in der Weise nachgewiesen wurde, dass beim Vermischen mit einer alkalischen β-Naphtholsulfo-

[1]) l. c. 2927.

säurelösung keine Färbung auftrat. Die Lösung wurde abdestillirt, bis im Destillat nur noch Spuren von Phenol nachzuweisen waren, und der Rückstand — ca. 100 ccm bräunliche Flüssigkeit und wenig Harz — sich selbst überlassen.

Nach 15 Stunden fand ich in der Flüssigkeit eine kleine Menge von Krystallen ausgeschieden, die indessen selbst zur Schmelzpunktsbestimmung nicht ausreichte. Der Versuch wurde infolgedessen mit 100 g Anilin wiederholt, und die Mutterlauge siedend heiss von dem ausgeschiedenen Harz abfiltrirt. Auch jetzt hatten sich über Nacht Krystalle gebildet, welche abfiltrirt, aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle krystallisirt, und so in glänzenden weissen Nadeln erhalten wurden. Sie lösten sich mit Leichtigkeit in Natronlauge, wurden durch Säure wieder gefällt, waren aber in einer Lösung von kohlensaurem Natron unlöslich.

Nachdem hierdurch zunächst die Phenolnatur des Körpers wahrscheinlich gemacht war, lieferte der dritte, mit einem Kilo Anilin angestellte Versuch eine zur weiteren Untersuchung und zur Analyse ausreichende Menge (3—4 g).

Die letztere ergab: C 84.6, H 6.2 pCt.

Daraus berechnet sich die Formel $C_{12}H_{10}O$, welche verlangt: C 84.7, H 5.9 pCt.

Der Körper war mithin als ein Oxydiphenyl anzusprechen, und der bei 164° gefundene Schmelzpunkt, der bei 304° liegende Siedepunkt und das Ausbleiben einer Färbung mit Eisenchlorid bewiesen die Identität mit dem von Latschinoff aus diphenylmonosulfosaurem Kali dargestellten Oxydiphenyl (vgl. Beilstein II, 572). Es blieb dahingestellt, ob die Angaben von Lüddens und Hübner (Ann. Chem. Pharm. 209, 348) über ein zweites, aus *p*-Amidodiphenyl dargestelltes *p*-Oxydiphenyl sich bewahrheiten würden, oder ob reines *p*-Oxydiphenyl die von Latschinoff angegebenen Eigenschaften zeigen würde.

Meine Untersuchung zeigte, dass reines *p*-Amidodiphenyl, welches bei 51° schmolz, (nicht bei 48—49°, wie von Lüddens angegeben) durch Diazotiren und Kochen ein Oxydiphenyl lieferte, welches die Eigenschaften des von mir aus Anilin erhaltenen Products aufwies. Die von Lüddens beobachtete Leichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen und der von ihm bei 151° gefundene Schmelzpunct beruhen jedenfalls wohl auf einer Verunreinigung durch *o*-Oxydiphenyl.

Der Identitätsnachweis der beiden Oxydiphenyle aus der Amido- und der Sulfoverbindung des Diphenyls ist inzwischen auch von Kaiser geführt worden (Ann. Chem. Pharm. 257, 101), dessen Resultate sich mit den meinigen decken. Nur habe ich die Bildung von Nitrooxydiphenyl nicht wahrnehmen können; dasselbe bildet sich wohl nur, wenn ein Ueberschuss von Nitrit beim Diazotiren zur Anwendung

gekommen, oder wenn dem Nitrit nicht genügend Zeit zur Diazotirung gelassen ist.

Die Erkenntniss der Natur des Productes gab einen willkommenen Fingerzeig auf die Weise seiner Entstehung und ein Mittel zur Erhöhung der Ausbeute. Es erschien wahrscheinlich, dass das Oxydiphenyl aus Phenol und Diazobenzol nach folgender Gleichung gebildet werde:

$$C_6H_5OH + C_6H_5N_2Cl = C_{12}H_8OH + N_2 + HCl.$$

Die Bildung von Oxydiphenyl sollte zunehmen, wenn der Diazoverbindung von vornherein ein Ueberschuss von Phenol zugeführt wurde. Dem entsprechend wurde Anilin in 10procentiger Lösung diazotirt, die Lösung mit dem halben Volum verflüssigten Phenols durchgeschüttelt, wobei dasselbe sich orange färbte, und unter stetem Schütteln durch eingeleiteten Wasserdampf versetzt. Die vom Wasser getrennte Oelschicht lieferte beim Fractioniren circa 10 pCt. über 200° siedender Verbindungen, welche zum grössten Theil beim Erkalten erstarrten.

Ich glaubte anfangs, die oben erwähnte Orangefärbung der Bildung von Oxyazobenzol zuschreiben zu sollen. Da indess in saurer Lösung zwischen Phenolen und Diazoverbindungen keine Farbstoffbildung einzutreten pflegt, da ferner Oxyazobenzol bei 100° weder für sich, noch mit Phenol erhitzt Oxydiphenyl liefert, und da schliesslich nach der Zersetzung kein Farbstoff mehr nachweisbar war, untersuchte ich zunächst die

Einwirkung von Diazobenzollösung auf Phenol.

500 ccm der angewandten Diazobenzollösung entsprachen 50 g Anilin. Zum Ausschütteln diente ein durch Zusatz von 10 pCt. Wasser verflüssigtes Phenol: 100 g desselben wurden 5 Minuten lang mit der Diazolösung geschüttelt. Ein Theil wird vom Wasser gelöst, nichtsdestoweniger wog das davon getrennte Phenol 110 g. Ein zweiter Auszug mit 100 g Phenol wog 145 g, ein dritter 130 g, ein vierter 120 g, ein fünfter etwas über 110 g. Die wässrige Lösung war farblos, enthielt nur noch Salzsäure, Kochsalz und Phenol gelöst, und schied auf Zusatz von 100 g Kochsalz nach einigen Stunden noch ca. 10 g Phenol ab. Insgesammt waren so ca. 620 g Phenollösung erhalten worden, aus welcher sich durch Schütteln mit trocknem Kochsalz noch eine beträchtliche Menge Wassers entfernen liess. Sie besass eine dunkelbraune Farbe, entwickelte bei längerem Stehen in der Kälte Gasbläschen und zersetzte sich beim Erwärmen stürmisch unter Bildung der unten zu erwähnenden Producte.

Versuche, mit anderen Agentien Diazobenzollösungen zu erhalten, gaben ein negatives Resultat. Benzol, Nitrobenzol, Benzoësäureäthyl-

äther, Anisol, Chloroform, Aether entzogen Diazobenzol einer wässrigen Lösung auch nicht spurenweise. Die Thatsache, dass Diazobenzol in Phenol löslich, in anderen Lösungsmitteln unlöslich ist, wäre an und für sich nicht auffallend; dass aber die Lösung mit intensiver Färbung vor sich geht, deutet auf eine Reaction zwischen den beiden Agentien hin, und ich glaube, dass die Annahme der Entstehung eines dem Diazoamidobenzol analogen

Diazooxybenzol, $C_6H_5N=N-O-C_6H_5$

nichts unwahrscheinliches hat.

Derartige Verbindungen sind thatsächlich bereits erhalten und isolirt worden. Peter Griess hat (diese Berichte XVII, 34) die aus diazotirter Anthranilsäure und *p*-Nitrophenol entstehende Diazooxyverbindung analysirt und beschrieben. Die Voraussetzung, dass die Kresole sich dem Phenol gleich verhalten würden, fand durch den Versuch Bestätigung.

Ein scheinbarer Einwand gegen meine Auffassung liegt darin, dass die Phenollösung auch Salzsäure enthält. Ich überzeugte mich indess durch den Versuch, dass Phenol, mit wässiger Salzsäure geschüttelt, dieselbe löst.

Zersetzung des Diazooxybenzols durch Erwärmen.

Wird die aus Diazobenzol und Phenol erhaltene Lösung sich selbst überlassen, so steigt unter steter Gasentwicklung die Temperatur allmählich, bis bei circa 50—60° stürmische Zersetzung eintritt. Man hat es durch Kühlung in der Hand, dieselbe bei jeder beliebigen Temperatur stattfinden zu lassen, und kann sie — durch Abkühlen unter 0° — tagelang hinausschieben. Unter diesen Umständen ändert sich sowohl die Gesammtausbeute der von Phenol verschiedenen Zersetzungsproducte, als auch deren gegenseitiges Verhältniss. Das im folgenden beschriebene Verfahren empfiehlt sich durch Leichtigkeit der Ausführung, Sicherheit und gute Ausbeute, welche oft die Menge des angewandten Anilins überschreitet:

In einen 1500 ccm haltenden Kolben mit Rückflusskühler werden ca. 100 g der Phenollösung gebracht, und auf dem Wasserbad bis zur eintretenden Reaction erwärmt. Sobald dieselbe nachlässt, wird durch den Kühler die übrige Lösung aus einem Scheidetrichter in der Weise zugegeben, dass eine ruhige, nicht zu stürmische Reaction erhalten wird. Ist alles eingetragen, so wird die Zersetzung durch Erwärmen auf ca. 90° beendet, das bei der Reaction gebildete Wasser, welches die Hauptmenge der Salzsäure aufgenommen hat, abgezogen, die Phenollösung einige Male mit concentrirter Kochsalzlösung gewaschen, und aus Glasretorten fractionirt.

Bis 175° ging Wasser, von 175—200° Phenol mit ca. 2½ pCt. höhersiedender Körper über, Fraction 200—230° enthielt etwa 75 pCt. Phenol, Fraction 230—290° ca. 8 pCt. Die über 290° siedenden Antheile wurden beim Erkalten fest; die Gewichte der Fraction betrugen bei Anwendung von 1 kg Anilin und 6 Kilo 90 pCt. Phenol:

Fraction	110—180°	470 g
»	180—200°	4187 g
»	200—230°	510 g
»	230—290°	330 g
»	290—325°	492 g

Rückstand circa 250 g.

Durch nochmalige Destillation wird aus den niederen Fractionen eine kleine Menge des höher siedenden entfernt, und aus Fractionen 200—290° das Phenol abgeschieden. Alles jetzt über 200° siedende wird vereinigt, in dem doppelten Gewicht heissen Toluols gelöst und zu wiederholten Malen mit warmer 10procentiger Natronlauge ausgeschüttelt, bis dieselbe nichts durch Säure Fällbares mehr aufnimmt. Die Natronlauge färbt sich hierbei intensiv blau, und es ist leicht zu constatiren, dass bedeutende Mengen Sauerstoff absorbirt werden.

Der in Natronlauge unlösliche Theil.

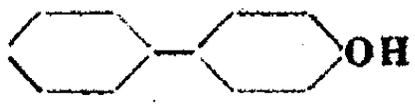
Wird die Toluollösung fractionirt, so zerfällt sie glatt in drei Haupttheile: Von 100—120° destillirt Toluol; von 260—290° siedet Diphenyläther $C_6H_5OC_6H_5$, und von 320—350° ein neutrales Oel, welches ich noch nicht analysirt habe, indess glaube für den Aether $C_6H_5—O—C_{12}H_9$ halten zu dürfen. Die Menge desselben ist gering, etwa 5 pCt. von dem gewonnenen Diphenyläther; dieser lässt sich sehr leicht durch nochmalige Fractionirung und durch Krystallisirenlassen reinigen; unter Umständen werden 50 pCt. vom Gewicht des angewandten Anilins gewonnen.

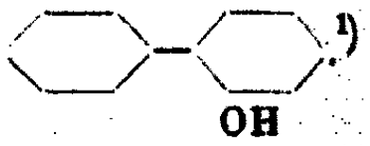
Bereits vor 20 Jahren wurde Diphenyläther von Hoffmeister in ähnlicher Weise dargestellt; die von ihm erhaltene »immer äusserst geringe« Ausbeute ist eine Folge einer anscheinend unwesentlichen Aenderung des Verfahrens. Es geht von schwefelsaurem Diazobenzol aus; dieses aber zersetzt sich hauptsächlich zu Phenolsulfosäure.

Der in Natronlauge lösliche Theil.

Die blaugefärbte alkalische Lösung wurde auf 80° erwärmt, mit dem halben Volum warmen Toluols überschichtet, und unter beständigem Schütteln angesäuert, wobei sie sich roth färbt. Die abgehobene

Toluollösung liefert beim Fractioniren zunächst Toluol, dann wenig Phenol, und, von 260—300° siedend, ein Gemisch der beiden Isomeren:

Paraoxydiphenyl 

und Orthooxydiphenyl  [1]

Der die Blaufärbung verursachende Körper entsteht nur in kleiner Menge und konnte nicht isolirt werden. Derselbe ist im Rohproduct offenbar in der Form einer — in alkalischer Lösung leicht oxydirbaren — Leukoverbindung enthalten. Die Farbstofflösung verhält sich ganz wie die Lösung des aus Phenol und Nitrosophenol erhaltenen Condensationsproductes, für dessen Leukoverbindung die Formel des *p*-Dioxydiphenylamins anzunehmen ist. Die Bildung desselben durch Zersetzung von Diazobenzol bei Gegenwart von Phenol wäre zwar auffallend, aber immerhin möglich.

Die Ausbeute an Oxydiphenyl kann mehr als die Hälfte des angewandten Gewichtes von Anilin betragen.

Ich habe in gleicher Weise und mit gleicher Leichtigkeit die Homologen des Anilins, ferner Benzidin und Naphtylamin mit Phenol in Reaction gebracht und mich überzeugt, dass die Reaction sich gleich gut mit Ortho-, Meta- und Parakresol anstellen lässt. Die erhaltenen Phenole wurden mit vorzüglicher Ausbeute durch Glühen mit Zinkstaub in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe übergeführt; durch Nitriren in Eisessig entstanden glatt gut krystallisirende Nitroverbindungen u. s. w. Die Analyse der entstandenen Körper hält mit deren Synthese nicht Schritt und ich verschiebe die Beschreibung der entstandenen neuen Verbindungen auf Weiteres. Die fernere Bearbeitung des Gebietes bitte ich mir zu überlassen.

Kirkheaton color works, Huddersfield.

---

[1]) Bei den Homologen der Oxydiphenyle ist die Siedepunktsdifferenz grösser als bei den Oxydiphenylen selbst. Da zudem beide fest erhalten wurden, hatte ich anfangs die Bildung des *o*-Oxydiphenyls übersehen. Ich bin Hrn. Prof. Friedländer, welcher mich darauf aufmerksam machte, zu grossem Danke verpflichtet.

609. A. W. von Hofmann: Zur Geschichte der Aethylenbasen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCV.]

Triäthylentetramin.

Vor einigen Wochen hab' [1]) ich der Gesellschaft einige Versuche mitgetheilt, welche das bei einer Darstellung der Aethylenbasen in etwas grösserem Maasstabe in reinem Zustande erhaltene Diäthylendiamin genauer kennen gelehrt haben. Bei dieser Gelegenheit war auch eine erhebliche Menge der höher gegliederten Aethylenbasen gewonnen worden, und da diese Körper, wie sich bei der Durchsicht der Literatur ergab, in der langen Periode, welche seit meiner Beschäftigung mit dieser Gruppe von Basen verflossen ist, kaum mehr Gegenstand der Forschung gewesen sind, so schien es angezeigt, mit dem reichlich gebotenen Materiale einige neue Versuche über die Polyäthylenamine anzustellen. Bekanntlich zeigen die basischen Oele, welche aus dem bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bromäthylen entstehenden Reactionsproduct durch Alkali in Freiheit gesetzt werden, einen continuirlich steigenden Siedepunkt, der sich bis über die Grenze des Quecksilberthermometers erhebt. Die Reindarstellung des bei 117—121° siedenden Aethylendiamins bietet keine besondere Schwierigkeit; es bedarf schon einer mehrfach wiederholten fractionirten Destillation, um das, wie man jetzt weiss, bei 146° siedende Diäthylendiamin im krystallisirten Zustande zu erhalten. Bei dieser Fractionirung erkennt man unschwer, dass jenseits 200° wieder ein constanter Siedepunkt liegt. Aus der zwischen 200° und 225° siedenden Fraction entsteht nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ein gut krystallisirtes Salz, welches zum grossen Theile aus dem von mir schon früher beschriebenen [2]) Chlorhydrat des Diäthylentriamins

$$\begin{matrix} C_2H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH \end{matrix} \\ C_2H_4 < NH_2 \end{matrix}$$

besteht. Im Laufe der heute mitzutheilenden Versuche habe ich diesen Körper in grösserer Menge gewonnen und Gelegenheit gehabt, die früher mit kleineren Quantitäten angestellten Beobachtungen allseitig zu bestätigen. Es sind aber auch, wie dies bei Wiederholung von vor langer Zeit gemachten Versuchen nicht wohl anders erwartet werden konnte, einige neue Erscheinungen wahrgenommen worden, so dass ich demnächst wohl auch noch einmal auf das Triamin zurückzukommen haben werde.

---

[1]) Hofmann, Diese Berichte XXIII, 3297.

[2]) Derselbe, R. Soc. Proc. XI, 420.

Lässt man auf die jenseits 225° siedende Fraction der Basen Salzsäure einwirken, so zeigt das Auftreten von Krystallen, dass auch die nunmehr übergehenden Basen noch erhebliche Mengen von Diäthylentriamin enthalten, der Gehalt nimmt aber mit dem steigenden Siedepunkte ab, und die zwischen 250 und 300° siedenden Oele liefern bei der Behandlung mit Salzsäure nur noch auf Zusatz von Weingeist ein öliges, allmählich krystallinisch erstarrendes Chlorhydrat. Dagegen verdickt sich die genannte Fraction beim Abdampfen mit einem Ueberschusse concentrirter Bromwasserstoffsäure zu einem Syrup, welcher bald undurchsichtig wird und nach kurzer Frist krystallinisch erstarrt. Das so erhaltene Bromhydrat ist ausserordentlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Um die Krystalle rein zu erhalten, werden sie mit einer kleinen Menge von Weingeist angerührt und durch Absaugen von einer braungefärbten Mutterlauge getrennt. Durch Waschen mit Weingeist wird ein vollkommen farbloses, aus kleinen Krystallen bestehendes Bromhydrat gewonnen, welches durch nochmaliges Auflösen in wenig Wasser und Zusatz von Alkohol in guten Krystallen von vollkommener Reinheit erhalten wird.

Die weiter unten anzuführende Analyse lässt in den Krystallen das Tetrabromhydrat einer triäthylenirtem Tetraminbase[1]) von der Formel

$$C_6H_{18}N_4 . 4HBr = \begin{array}{l} C_2H_4 < \begin{matrix} NH_2 . HBr \\ NH \;\; . HBr \end{matrix} \\ C_2H_4 < \begin{matrix} NH \;\; . HBr \\ NH_2 . HBr \end{matrix} \end{array}$$

erkennen, welche offenbar auf die Art zu Stande gekommen ist, dass eine Aethylengruppe 2 Mol. Aethylendiamin mit einander verankert hat, der Bildung des obengenannten Diäthylentriamins ähnlich, welches seine Entstehung der Verschmelzung von 1 Mol. Aethylendiamin und 1 Mol. Ammoniak durch die Aethylengruppe verdankt.

War diese Auffassung die richtige, so musste das Tetramin sofort und in reichlicher Menge bei der Einwirkung von Aethylenchlorid oder -bromid auf Aethylendiamin gebildet werden. Diese Erwartung ist denn auch durch den Versuch in erwünschter Weise bestätigt worden. Allerdings entsteht das Tetramin nicht ausschliesslich, sondern es kommen gleichzeitig verschiedene andere Basen, insbesondere Diäthylendiamin zu Stande, auch ist das Verhältniss, in dem man die beiden Substanzen auf einander einwirken lässt, nicht ohne Einfluss auf die Ausbeute.

Befriedigende Ergebnisse wurden erhalten, als man 2 Gew.-Th. Aethylenchlorid auf 5 Gew.-Th. Aethylendiaminhydrat einwirken liess.

---

[1]) Die Existenz eines solchen Tetramins hab' ich schon früher flüchtig angedeutet. Vgl. R. Soc. Proc. XI. 424.

Dies Verhältniss entspricht annähernd 1 Mol. Aethylenchlorid auf 3 Mol. Aethylendiamin, und man könnte daher die Phase der Reaction, welche die Bildung der Tetraminbase veranlasst, durch die Gleichung

$$3\,C_2H_8N_2 + C_2H_4Cl_2 = C_6H_{18}N_4 + C_2H_8N_2\,.\,2\,HCl$$

ausdrücken; allein aus dem Umstand, dass die Flüssigkeit am Schlusse der Reaction neutral ist, erhellt schon, dass eine erhebliche Quantität des Chloräthylens zur Bildung hochgegliederter Basen verwendet werden muss, wodurch die zur Sättigung des Tetramins erforderliche Säure geliefert wird. Bei der Digestion beider Substanzen im Wasserbade am Rückflusskühler wurde noch etwas Wasser zugesetzt. Nach zwölf Stunden war das Chloräthylen verschwunden und die Flüssigkeit neutral geworden.

Das Reactionsproduct wurde nunmehr mit Kalihydrat behandelt, wodurch eine erhebliche basische Oelschicht in Freiheit gesetzt ward, welche man durch festes Kalihydrat in der Wärme entwässerte und der Destillation unterwarf. Das Oel siedete von 120° bis etwa 300°, erwies sich also als ein complexes Gemenge. Bei einer zweiten Destillation wurde die Flüssigkeit, welche zwischen 120° und 200° siedete, besonders aufgesammelt. Sie enthielt Aethylendiamin, Diäthylendiamin, welches bei der fractionirten Destillation auskrystallisirte, und andere Producte. Da in dem hier vorliegenden Gemenge von Basen das bei der Einwirkung von Chloräthylen auf Ammoniak entstehende Triamin nicht enthalten sein konnte, so wurde die zwischen 200° und 300° siedende Fraction sofort mit etwas Wasser gemischt, wobei starke Erwärmung eintrat, und mit Salzsäure gesättigt.

Auf Zusatz von Weingeist zu dieser Lösung fiel ein weisses krystallinisches Salz. Bisweilen schied sich dieses Salz zunächst als Oel aus, welches aber allmählich erstarrte. Indem man das Salz wiederholt in Wasser löste und mit Alkohol fällte, wurde eine Reinigung desselben bewerkstelligt. Als die Base aus diesem Salze mit Silberoxyd in Freiheit gesetzt, und die alkalische Flüssigkeit mit Bromwasserstoffsäure gesättigt ward, entstand, wie die Analyse zeigte, dasselbe Bromhydrat, welches bei der directen Behandlung der zwischen 250° und 300° siedenden Fraction der durch Einwirkung von Aethylenchlorid auf Ammoniak entstehenden Basen mit Bromwasserstoffsäure erhalten worden war.

Triäthylentetramin. Aus dem Bromhydrat, dessen Reinheit durch die weiter unten angeführte Analyse festgestellt worden war, wurde die Base durch concentrirte Natronlauge in Freiheit gesetzt. Sie stieg als schwach gefärbte Flüssigkeit in die Höhe und wurde durch Kalihydrat in der Wärme zu entwässern versucht. Die Flüssigkeit, welche auf diese Weise gewonnen wurde, war aber noch ein Hydrat, welches sich indessen sofort bei der Destillation spaltete. Die Base siedete zunächst bei 100°, indem Wasser mit sehr wenig Base überging, dann

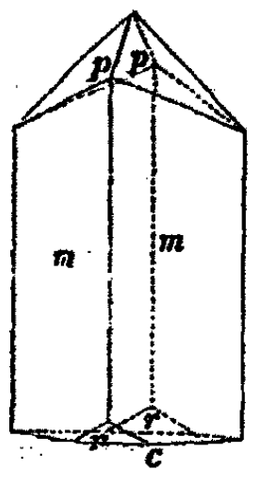
stieg der Siedepunkt plötzlich auf 266—267°; die nunmehr destillirende Base war das wasserfreie Tetramin; mit Natrium in Berührung entwickelte es nur noch Spuren von Wasserstoff. Die freie Base ist ein farbloser, zäh-flüssiger, aber schon bei gelindem Erwärmen leichtflüssig werdender Körper, welcher sich unter starker Wärmeentwickelung im Wasser löst; die Lösung hat eine stark alkalische Reaction und zieht mit Begierde Kohlensäure an. Auch in Alkohol ist er löslich. Bei 15° besitzt die Base das Vol. Gew. 0.9817; in einer Kältemischung von beiläufig — 18° erstarrt sie zu einer strahlig-krystallinischen Masse, welche bei + 12° wieder völlig geschmolzen ist. Ihre Zusammensetzung wurde durch die Analyse des Bromhydrats, Chlorhydrats, des Platin- und des Goldsalzes und der Benzoylverbindung festgestellt.

Bromwasserstoffsaures Triäthylentetramin. Es ist von allen Salzen, die ich studirt habe, das schönste. Seine Darstellung ist bereits oben beschrieben worden. Zu bemerken ist, dass die Lösung, aus der man es gewinnen will, freie Bromwasserstoffsäure enthalten muss. Fast unbegrenzt löslich in Wasser, wird es von absolutem Alkohol kaum gelöst. Am schönsten krystallisirt es aus heissem verdünnten Weingeist. Bei den folgenden Analysen wurde für I und II Salz aus Aethylendiamin, für III Salz aus Ammoniak verwendet. Die erhaltenen Zahlen führen unzweideutig zu der Formel:

$$C_6H_{22}N_4Br_4 = (C_2H_4)_3H_6N_4 . 4HBr.$$

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_6	72	15.32	15.42	—	—
H_{22}	22	4.68	4.73	—	—
N_4	56	11.92	—	—	—
Br_4	320	68.08	—	68.14	68.20
	470	100.00.			

Diese Zahlen beziehen sich auf das bei 100° getrocknete Salz. Das aus verdünntem Alkohol krystallisirte Salz enthält 1 Mol. Wasser. Gefunden wurde 3.62 und 3.94 pCt. Die Theorie verlangt 3.67 pCt. Wasser. Die Lösung des Salzes reagirt stark sauer.



Bei einer Darstellung der Salze in etwas grösserem Maassstabe wurden wohlausgebildete Krystalle erhalten, welche Herr Dr. A. Fock die Güte gehabt hat zu messen. Er theilt mir darüber Folgendes mit:

»Krystallsystem: rhombisch; hemimorph.

$$a : b : c = 0.5654 : 1 : 0.5014.$$

Beobachtete Formen:

$$m = \{110\}\ \infty P,\ c = \{001\}\ 0 P,\ r = \{101\}\ \bar{P}\infty$$

$$\text{und } p = \{121\}\ 2\breve{P}2.$$

Kleine farblose Krystalle von prismatischem Habitus, an deren einem Ende die Pyramide p, und an deren anderem Ende die Basis c und das Makrodoma r beobachtet wurden.

	Beobachtet	Berechnet
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$ =	58° 58′	—
$r:r = (10\bar{1}):(\bar{1}0\bar{1})$ =	83° 8′	—
$r:m = (10\bar{1}):(110)$ =	54° 57′	54° 43′
$p:p = (121):(1\bar{2}1)$ =	73° 53′	73° 46′
$p:p = (121):(\bar{1}21)$ =	63° 59′	64° 6′
$p:m = (121):(110)$ =	40° 46′	40° 46′

Spaltbarkeit deutlich nach der Basis c.
Ebene der optischen Axen = Basis.
Erste Mittellinie = Axe a.
Dispersion $v > \varrho$.

Durch die Prismenflächen gesehen, tritt eine Axe scheinbar etwa 27° gegen die zugehörige Normale geneigt aus, und zwar geneigt in der Richtung nach der Brachydiagonale, so dass demnach die Substanz einen sehr kleinen Axenwinkel besitzen muss. Nähere optische Untersuchung wegen der geringen Grösse der Krystalle nicht durchführbar.«

Es giebt noch ein zweites säureärmeres Bromhydrat, welches sich aus neutralen Lösungen ausscheidet. Die Analyse führte zu der Formel

$$C_6H_{21}N_4Br_3 = (C_2H_4)_3H_6N_4 . 3HBr.$$

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_6	72	18.51	18.42	—
H_{21}	21	5.40	5.44	—
N_4	56	14.40	—	—
Br_3	240	61.69	—	61.84
	389	100.00.		

Die Lösung des Salzes ist neutral.

Chlorwasserstoffsaures Triäthylentetramin. Das salzsaure Salz, dessen Darstellung schon oben beschrieben wurde, gleicht in seinen Eigenschaften dem bromwasserstoffsauren; es krystallisirt kaum minder gut. Durch mehrfaches Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wurde es rein erhalten. Das bei 100° getrocknete Salz enthält 48.30 Chlor. Der Formel

$$(C_2H_4)_3H_6N_4 . 4HCl$$

entsprechen 48.63 pCt.

Platinsalz. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes liefert mit Platinchlorid ein in dünnen Blättchen krystallisirendes, schwerlös-

liches Platinsalz. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes stimmt auf die Formel

$$C_6H_{22}N_4Pt_2Cl_{12} = (C_2H_4)_3H_6N_4 . 4HCl . 2PtCl_4.$$

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.	V.
C_6	72	7.46	7.53	—	—	—	—
H_{22}	22	2.28	2.53	—	—	—	—
N_4	56	5.80	—	—	—	—	—
Pt_2	389.2	40.32	—	40.40	40.26	40.18	40.28
Cl_{12}	426	44.14	—	—	—	—	—
	965.2	100.00.					

Diese sämmtlichen Analysen wurden mit Salzen ausgeführt, welche mit der aus dem Aethylendiamin gewonnenen Base dargestellt worden waren.

Goldsalze. Es fällt in schönen, schimmernden Krystallblättchen beim Vermischen einer mässig concentrirten Lösung des salzsauren Salzes mit unzureichendem Goldchlorid. Das Salz lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Die Formel

$$(C_2H_4)_3H_6N_4 . 4HCl . 4AuCl_3$$

verlangt 52.32 pCt. Gold; gefunden wurden 52.57 pCt.

Es existirt noch ein zweites Goldsalz, welches sich bei einem Ueberschusse von Goldchlorid aus verdünnter Lösung beim Kochen ausscheidet. Es ist nur schwach krystallinisch, in Wasser unlöslich und enthält auf 1 Mol. des salzsauren Salzes nicht 4, sondern 8 Mol. Goldchlorid. Der Formel

$$(C_2H_4)_3H_6N_4 . 4HCl . 8AuCl_3$$

entsprechen 57.94 pCt. Gold. Der Versuch ergab 57.65, 58.03 und 57.51 pCt. Die ungewöhnliche Zusammensetzung des Salzes war Veranlassung, dass es dreimal dargestellt worden ist. Der Versuch, ein analoges Platinsalz zu gewinnen, ist erfolglos geblieben. Die obenangeführte Platinbestimmung V bezieht sich auf ein Salz, welches unter genau den Bedingungen dargestellt worden war, welche das anomale Goldsalz geliefert hatten.

Andere Salze des Tetramins habe ich nicht genauer untersucht. Ich will indessen bemerken, dass sie fast alle leicht löslich in Wasser sind und aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt werden. Nur das Oxalat ist schwer löslich; es wird aus der wässerigen Lösung der Base in weissen, undeutlich krystallinischen Flocken gefällt, welche in einer grossen Menge siedenden Wassers löslich sind und sich aus demselben beim Erkalten, aber kaum mehr krystallinisch, wieder ausscheiden. Das Sulfat ist gut krystallisirt, noch besser das Nitrat, welches in kaltem Wasser mässig löslich, in heissem Wasser löslicher

ist. Das Jodhydrat ist ausserordentlich löslich. Jodmethyl wirkt auf das Tetramin mit grosser Heftigkeit ein. Ob die bis jetzt nicht krystallisirt erhaltene Verbindung das von der Theorie angezeigte dekamethylirte Tetraminsalz ist, muss durch weitere Versuche entschieden werden.

Benzoylverbindung. Obwohl die vorstehend beschriebenen Versuche Bildung und Zusammenhang des Tetramins unzweifelhaft feststellen, so wurde zu weiterer Bestätigung doch noch die Benzoylverbindung untersucht. Sie bildet sich in alkalischer Lösung mit grosser Leichtigkeit. Da sie in Aethylalkohol ausserordentlich schwer löslich ist, so wurde sie aus Amylalkohol umkrystallisirt, aus dem sie in kleinen Nadeln mit constant bleibendem Schmelzpunkt 228—229° anschiesst. Der Versuch wurde mit Tetraminproben angestellt, welche sowohl aus Ammoniak als auch aus Aethylendiamin stammten. Die Analyse zeigte, dass sowohl die Amidgruppen als auch die Imidgruppen des Tetramins benzoylirt werden, dass die Verbindung mithin nach der Formel:

$$C_{34}H_{34}N_4O_4 = \begin{matrix} C_2H_4 < \begin{matrix} NHC_7H_5O \\ NC_7H_5O \end{matrix} \\ C_2H_4 < \begin{matrix} NC_7H_5O \\ NHC_7H_5O \end{matrix} \end{matrix}$$

zusammengesetzt ist.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{34}	308	72.60	72.43	—
H_{34}	34	6.05	6.38	—
N_4	56	9.96	—	10.17
O_4	64	11.39	—	—
	462	100.00.		

Das Triäthylentetramin wird man wahrscheinlich auch durch Einwirkung von Aethylenoxyd auf Aethylendiamin erhalten können, gerade so wie sich das Glycol durch dieses Agens in Diäthylenalkohol verwandelt.

Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, dass das vorstehend eingehender studirte Triäthylentetramin dem Wurtz'schen[1]) Triäthylenalkohol entspricht, während das oben (S. 3711) flüchtig erwähnte Diäthylentriamin die dem Diäthylenalkohol correspondirende Zusammensetzung besitzt:

Glycole.

$$C_2H_4 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \qquad C_2H_4 < \begin{matrix} OH \\ O \\ OH \end{matrix} \qquad C_2H_4 < \begin{matrix} OH \\ O \\ O \\ OH \end{matrix}$$

[1]) Wurtz, Ann. chim. phys. [3] CXIX, 330.

Amine.

$C_2H_4<^{NH_2}_{NH_2}$ $C_2H_4<^{NH_2}_{NH}$ $C_2H_4<^{NH}_{NH_2}$ $C_2H_4<^{NH_2}_{NH}$ $C_2H_4<^{NH}_{NH}$ $C_2H_4<^{NH}_{NH_2}$

Nicht ganz so leicht dürfte es fallen, auch die den noch höher gegliederten Polyäthylenalkoholen, deren Kenntniss wir zumal den schönen Untersuchungen Lourenço's[1]) verdanken, entsprechenden Polyamine zu gewinnen.

Bei den Versuchen über das Triäthylentetramin ist mir von den Hrn. Dr. F. Gross und Dr. E. Rosenthal treffliche Hülfe geleistet worden, für welche ich denselben zu bestem Danke verpflichtet bin.

---

610. W. Majert und A. Schmidt: Ueber das Piperazin. (Hofmann's Diäthylendiamin, Ladenburg's Aethylenimin, Schreiner's Spermin.)

[Mittheilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering).]

(Eingegangen am 5. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Schmidt.)

Die im 16. Heft der Berichte erschienene Veröffentlichung A. W. von Hofmann's: »Zur Geschichte der Aethylenbasen«, veranlasst uns zu einigen Mittheilungen, die sich vornehmlich auf die Identität des Ladenburg'schen Aethylenimins oder des Schreiner'schen Spermins mit dem von der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) fabrikatorisch hergestellten Piperazin[2]) beziehen.

Zunächst jedoch mögen einige Bemerkungen über die Ursache, welche die Firma zur fabrikatorischen Herstellung des Piperazins bewog und über die historische Entwickelung der Angelegenheit Platz finden.

Durch einen während des X. medicinischen Congresses in der pharmakologischen Abtheilung gehaltenen Vortrag über Spermin war

---

[1]) Lourenço, Ann. chim. phys. [3] CXVII, 275.

[2]) Wir nannten den Körper nach dem Vorgang Ladenburg's, der die nahe Beziehung desselben zum Piperidin und zum Pyrollidin ausdrücken wollte, Piperazidin (Bericht 21). Nach der von Widmann vorgeschlagenen Nomenclatur ist die Bezeichnung Piperazin am Platze.

das Interesse an der von Schreiner vor 12 Jahren zuerst im menschlichen Sperma entdeckten Base von Neuem wachgerufen worden. Der Vortragende, Professor Poehl aus Petersburg, behauptete, aus Hoden das wirksame Princip bei den physiologischen Versuchen Brown-Sequards, Tarchanows u. A., die Schreiner'sche Base isolirt zu haben.

Da die Identität des Ladenburg'schen Aethylenimins mit dem Schreiner'schen Spermin nach Ladenburg's schönen Untersuchungen[1]) wohl nicht anzuzweifeln war, so nahm die Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) Veranlassung, dieses synthetische Spermin zu physiologischen Versuchen in grösserer Menge herzustellen, nachdem Majert eine gute Darstellungsmethode gefunden hatte, in der Annahme, dass das nach dem Verfahren des vorerwähnten Vortragenden hergestellte Spermin kein reiner, einheitlicher Körper sei. Diese Annahme hat sich nicht allein bestätigt[2]), sondern der eine von uns, Schmidt, konnte zudem noch nachweisen, dass das Schreiner'sche Spermin in frischen Bullenhoden überhaupt nicht enthalten ist. Es wurden an die 50 Hoden nach einer Methode verarbeitet, nach der man sowohl das Spermin Schreiner's als das Piperazin hätte gewinnen müssen, ohne auch nur eine Spur der Base mit ihren charakteristischen Eigenschaften zu erhalten[3]).

Während der eine von uns, Schmidt, die bekanntlich ausserordentlich mühsame Darstellungsweise des Aethylenimins nach Ladenburg aus salzsaurem Aethylendiamin technisch zu verwerthen suchte, erhielt der andere, Majert, nach einem von dem vorigen ganz verschiedenen Verfahren, das wir bereits im August zum Patent anmeldeten, das salzsaure Salz einer Base, welche die charakteristische Jodwismutkalium-Reaction gab, mit Alkali versetzt, einen eigenthümlichen charakteristischen Geruch zeigte und ihrer Bildungsweise nach als Piperazin anzusprechen war. Die gemeinsam weitergeführte Durcharbeitung hat ergeben, dass in der That der Ladenburg'schen Base das Piperazin vorlag.

Bereits Ende August hatten wir beträchtliche Mengen sowohl des reinen salzsauren Salzes auch auch der analysenreinen Base, deren

---

[1]) Diese Berichte XXI, 748.

[2]) Chem. Zeitung 1890, No. 72.

[3]) Nach einer privaten Mittheilung des Herrn Professor Brieger war a priori kaum anzunehmen, dass in den Hoden überhaupt sich Spermin vorfindet, da beim Tode Ejaculation des Spermas und damit auch des Spermins stattfindet.

Zur Isolirung des Piperazins eignet sich übrigens weit weniger Phosphorwolframsäure, als Molybdänsäure oder Phosphormolybdänsäure in schwach saurer Lösung.

Schmelzpunkt wir zu 104—107° und Siedepunkt zu 135—138° uncorrigirt fanden, für die physiologische Prüfung zur Verfügung.

Die Base selbst, das salzsaure Salz, Platin, Gold, Wismutsalz, Pikrat wurden analysirt[1]).

Es lagen nunmehr vier[2]) nach durchaus verschiedenen Verfahren dargestellte Basen von der Zusammensetzung des Aethylenimins vor: Das von A. W. v. Hofmann seiner Zeit als flüssig und bei 170° siedend beschriebene Diäthylendiamin aus Aethylenchlorid, resp. Bromid und Ammoniak[3]), das Schreiner'sche Spermin aus Sperma und dem Blute Leukämischer, das Ladenburg'sche Piperazin aus salzsaurem Aethylendiamin und unser nach einem neuen Verfahren dargestelltes Piperazin.

Die Identität des Diäthylendiamins mit dem von uns dargestellten Piperazin ist inzwischen durch v. Hofmann nachgewiesen worden, dem es gelang, aus dem bei 130—180° siedenden Antheil des Basengemisches das Diäthylendiamin als festen Körper mit genau

---

[1]) Piperazin.

	Gefunden	Berechnet
N	32.0 (S)	32.56 pCt.

Salzsaures Piperazin.

a) Lufttrocken, krystallwasserhaltig.

	Gefunden		Ber. für $C_4N_2H_{12}Cl_2 + H_2O$
H_2O	10.64 (S)	—	10.17 pCt.
N	15.46 (S)	15.75 (M)	15.82 »
Cl	40.9 (S)	40.45 (M)	40.11 »
C	—	27.87 (M)	27.12 »
H	—	8.42 (M)	8.42 »

b) Bei 100° getrocknetes Salz.

	Gefunden		Ber. für $C_4N_2H_{12}Cl_2 + H_2O$
Cl	44.73 (S)	44.71 (S)	44.56 pCt.
N	18.31 (S)	17.8 (S)	17.67 »

Platindoppelsalz.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_{12}N_2Cl_2PtCl_4$
Pt	39.34 (S)	39.29 pCt.

Goldsalz.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_{12}N_2Cl_2 2AuCl_3$
Au	51.35 (S)	51.46 pCt.

[2]) Wenn man von dem durch Gabriel (diese Berichte XXI, 1049) aus Bromaethylamin dargestellten isomeren Vinylamin $CH_2 = CHNH_2$ absieht.

Dass frisch bereitete Lösungen von Vinylamin sich anders verhalten, als die des Aethylenimins von Ladenburg, hat Gabriel bereits nachgewiesen. Eine Umlagerung des Vinylamins in Aethylenimin beim Stehen in wässeriger Lösung scheint uns nicht wahrscheinlich.

[3]) Beilstein, organ. Chemie I, S. 99.

den Eigenschaften unseres Piperazins, allerdings nur in minimaler Ausbeute, zu isoliren.

Auf eine Beschreibung des Piperazins können wir mit Genugthuung verzichten, nachdem dieselbe von einer so competenten Seite bereits erfolgt ist.

Zur Identität des Ladenburg'schen Piperazins mit dem unserigen möchten wir jedoch Einiges bemerken.

Dieselbe erscheint uns ganz zweifellos. Die Zusammensetzung, das Moleculargewicht,[1]) die Eigenschaften beider Basen und die Eigenschaften der zum Theil ausserordentlich charakteristischen Salze stimmen scharf bis auf einige scheinbare Abweichungen. Dieselben erklären sich wohl dadurch, dass v. Hofmann, dem die Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) eine grössere Menge analysenreiner Base zur Verfügung stellte, und wir in der Lage waren, an grossen Mengen die Eigenschaften genauer festzusetzen, als Ladenburg, der mit ausserordentlichen Schwierigkeiten bei der Darstellung des Materials zu kämpfen hatte und trotzdem in seiner schönen Untersuchung mit bemerkenswerther Genauigkeit die wesentlichsten Eigenschaften bestimmte.

Ladenburg beschrieb die Base als feste, porzellanartige Masse. Auch wir hatten Anfangs, als nur wenig Material zur Verfügung stand, die Base beim Abdampfen der wässerigen Lösung als porzellanartige Masse erhalten. Erst als wir soviel hatten, dass wir destilliren konnten, beobachteten wir das grosse Krystallisationsvermögen der Base. Dieselbe krystallisirt aus wenig Wasser in glänzenden, anscheinend quadratischen Täfelchen. Die leichte Sublimirbarkeit hat übrigens Ladenburg bereits angegeben. Den Schmelzpunkt der durch Abdampfen der wässerigen Lösung gewonnenen Base hat Ladenburg zu 159—163° angegeben, während der Schmelzpunkt unseres Piperazins bei 104—107° liegt.

Da die Base enorm begierig Kohlensäure anzieht, wäre es leicht denkbar, dass die kleine Menge der Base beim Abdampfen an der Luft in kohlensaures Salz übergegangen war. Unser durch Abdunsten der mit Kohlensäure gesättigten wässerigen Lösung der Base und Trocknen des Rückstandes über Aetzkalk gewonnenes kohlensaures Salz schmolz in zugeschmolzenen Röhrchen bei 162—165°.[2]) Die

[1]) Das Moleculargewicht hatte Herr Professor Gabriel, dem wir am 28. October das nöthige Material zur Verfügung stellten, die Freundlichkeit, bestimmen zu lassen; dasselbe wurde zu 40 gefunden, theoretisch 43.

[2]) Das salzsaure Piperazin, durch Fällung der wässerigen Lösung mit Alkohol erhalten, krystallisirt, wie bereits aus voriger Analyse zu ersehen ist, mit 1 Molekül Krystallwasser, eine Eigenschaft, die v. Hofmann für das salzsaure Diaethylendiamin und Ladenburg für das salzsaure Aethylenimin wohl als unwesentlich nicht erwähnen.

eigenthümliche Eigenschaft, von der Ladenburg spricht, dass sich die Base durch Abdampfen der wässerigen Lösung gewinnen lässt, dass aber andererseits die Base mit Wasserdampf überdestillirt, findet in der von Ladenburg schon vermutheten Schwerflüchtigkeit der Base aus verdünnter wässerigen Lösung genügende Erklärung. Verdünnte wässerige Lösungen der Base kann man tagelang destilliren, immer noch erhält man im Destillat kräftige Jodwismuthreaction. Erhöht man dagegen den Siedepunkt der Lösung durch Chlornatrium, oder besser Natronhydrat, so lässt sich die Base leicht übertreiben und geht so concentrirt über, dass sie oft momentan im Kühler erstarrt.

Eine Spaltung des Piperazins in Aethylenimin findet, wie wir durch Moleculargewichtsbestimmung des essigsauren Salzes nachgewiesen haben, weder bei der Destillation aus verdünnter noch aus concentrirter Lösung statt.

Das Moleculargewicht des in langen Spiessen krystallisirten essigsauren Salzes, nach Raoult, stimmt immer auf das des essigsauren Piperazins $\left(NH<\begin{smallmatrix}CH_2CH_2\\CH_2CH_2\end{smallmatrix}>NH\right)(CH_3COOH)_2$.

Essigsaures Salz bei 100 getrocknet.

	Gefundenes Moleculargewicht	Theoretisches Moleculargewicht für $C_4N_2H_{10}(C_2H_4O_2)_2$	Beobachtete Depression Grad	Menge Substanz Gramm	Menge Eisessig Gramm
I. Aus krystallisirter, über Kalihydrat destillirter Base	174.4 (S)	206	0.21	1.007	107.2
	205.0 (S)	206	0.19	1.9985	200.0
II. Aus Base, die aus verdünnter, wässriger Lösung destillirt war	222.0 (M)	206	0.215	1.2605	100.25%
	177 0 (S)	206	1.1°	5°	100.0

Eine Eigenschaft der Base heben wir noch besonders hervor: das ausserordentliche Lösungsvermögen für Harnsäure, auch bei beliebigem Ueberschuss an der letzteren.

Piperazin bildet selbst bei grossem Ueberschuss an Harnsäure merkwürdigerweise immer nur das neutrale, leicht lösliche harnsaure Salz von der Zusammensetzung:

$$C_4N_2H_{10} . C_5N_4H_4O_3$$ [1]).

Auf 2.2 g Harnsäure, die als harnsaures Piperazin in's Filtrat von der in bedeutendem Ueberschuss angewendeten Harnsäure gegangen waren, wurden 2.1 g trocknes salzsaures Piperazin erhalten; 168 g (1 Molekül) Harnsäure waren also an 86.7 g Piperazin (theoretisch für 1 Molekül 86) gebunden (Schmidt).

1 Theil harnsaures Piperazin löst sich in circa 50 Theilen Wasser von 17° (Schmidt). (Die Löslichkeit des harnsauren Lithions bei 19° wird 1 : 368 angegeben; Schilling, Ann. Chem. Pharm. 121, 244.)

Piperazin löst Harnsäure bereits in der Kälte.

Die Base wirkt weder ätzend noch toxisch, dagegen bringt sie nach den, allerdings noch nicht abgeschlossenen, physiologischen Untersuchungen beim Menschen eine belebende Wirkung auf das Nervensystem hervor.

Es wäre eine lohnende Aufgabe das Schreiner'sche Spermin aus dem Blute Leukämischer in grösserer Menge herzustellen, und mit dem nun allseitig in seinen Eigenschaften beleuchteten Piperazin zu vergleichen.

Berlin, den 4. December 1890.

---

611. A. W. von Hofmann: Ueber die Einwirkung der Wärme auf die Chlorhydrate der Aethylenbasen.

[Aus dem I. Chem. Laboratorium der Universität Berlin No. DCCCVI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ich kann die Angaben, welche der Hr. Vorredner gemacht hat, in jeder Beziehung bestätigen. Das Aethylenimin ist in der That ebenfalls nichts anderes als Diäthylendiamin. Ich bin zu dieser Erkenntniss allerdings auf einem Umwege gelangt.

Gelegentlich der Versuche über höher gegliederte Aethylenbasen, welche ich der Gesellschaft bereits am heutigen Abend mitgetheilt

[1]) Lithioncarbonat bildet nach Schilling, Ann. Chem. Pharm. 121, 244 selbst bei überschüssigem Lithioncarbonat stets nur das saure, relativ schwer lösliche Salz.

habe[1]), ist auch, gerade im Hinblick auf das eigenthümliche Verhalten des salzsauren Aethylendiamins beim Erhitzen, die Einwirkung der Wärme auf das Chlorhydrat des Diäthylentriamins und des Triäthylentetramins geprüft worden.

Das salzsaure Diäthylentriamin schmilzt beim mässigen Erhitzen; verstärkt man die Wärme, so tritt langsam Verkohlung ein, bis unter Entwickelung empyreumatischer Dämpfe sich ein krystallinisches Sublimat bildet. Wird die verkohlte Masse mit Wasser ausgezogen, so scheiden sich beim Eindampfen der Lösung, neben sofort erkennbaren Salmiakkrystallen, ziemlich grosse, wohlausgebildete Prismen aus, welche etwas weniger löslich in Wasser sind, als diefeinen Salmiakkrystalle. Durch Waschen mit kaltem Wasser liess sich ein grosser Theil der letzteren entfernen. In der ziemlich concentrirten Lösung der noch immer Salmiak enthaltenden Krystalle entstand auf Zusatz von Goldchlorid ein gelber Niederschlag, welcher sich aus salzsäurehaltigem Wasser ohne Schwierigkeit umkrystallisiren liess. So wurden schöne Nadeln erhalten, welche bei 100° getrocknet werden konnten. Dieses Goldsalz gab bei der Analyse 51.23 pCt. Gold, eine Zahl, sowohl dem Goldgehalte des Aethylenimin- als auch des Diäthylendiaminsalzes entsprechend, welche beide 51.35 pCt. Gold erheischen. Um zwischen beiden zu unterscheiden, wurde das Goldsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die erhaltene Lösung sofort mit Alkali und Benzoylchlorid behandelt. Beim Umkrystallisiren des Rohproductes aus Alkohol wurden die charakteristischen wohlausgebildeten rhombischen Krystalle vom Schmelzpunkt 191° erhalten, welche ich vor einigen Wochen aus dem Diäthylendiamin dargestellt hatte[2]).

Es war also Diäthylendiamin, welches vorlag, dessen Entstehung aus dem Triamin ohne Weiteres verständlich ist:

$$\begin{matrix} C_2H_4 < \begin{matrix} NH_2 . HCl \\ NH . HCl \end{matrix} \\ C_2H_4 < NH_2 . HCl \end{matrix} = C_2H_4 < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > C_2H_4 . 2HCl + NH_4HCl.$$

Es verdient bemerkt zu werden, dass der Habitus der Krystalle des salzsauren Salzes, welche ursprünglich neben Salmiak erhalten wurden, keineswegs auf Diäthylendiamin hindeutete, dessen Chlorhydrat in langen, oben schräg zugeschärften Spiessen krystallisirt, während in der salmiakhaltigen Flüssigkeit allseitig wohlausgebildete Prismen mit mannichfachen Abstumpfungen der Ecken anschossen. Diese abweichende Gestaltung der Krystalle liess sich nur auf den Einfluss des in der Lösung vorhandenen Salmiaks zurückführen. In der That genügt es, einer Lösung des reinen Diäthylenchlorhydrats

---

[1]) Hofmann, diese Berichte XXIII, 3301 ff.
[2]) Derselbe, diese Berichte XXIII, 3301.

einige Tropfen von Salmiaklösung zuzusetzen, um sofort die wohlausgebildeten Prismen zu erzielen.

Die leichte Umwandlung des salzsauren Diäthylentriamins in Salmiak und Diäthylendiaminsalz gab Veranlassung, auch das Chlorhydrat des Triäthylentetramins in der angedeuteten Richtung zu untersuchen. Der Versuch wurde genau so angestellt wie mit dem Triaminsalz und lieferte genau dasselbe Ergebniss. Das gewonnene Diäthylendiamin wurde auch diesmal in Form der bei 191° schmelzenden Benzoylverbindung identificirt, und ich hatte hierbei wiederholt Gelegenheit, mich zu überzeugen, wie werthvoll die zuerst von C. Schotten[1]) angewendete und später von Baumann[2]) systematisch ausgebildete Methode der Benzoylirung in alkalischer Lösung für die Forschung geworden ist. Auch das Brombydrat des Triamins liefert Diäthylendiamin.

Fragt man sich, wie das Diäthylendiamin aus dem Tetramin entsteht, so hätte man nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_2H_4 < NH_2 . HCl \\ C_2H_4 < NH \ . HCl \\ C_2H_4 < NH \ . HCl \\ C_2H_4 < NH_2 . HCl \end{matrix} = C_2H_4 < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > C_2H_4 . 2HCl + C_2H_4 < \begin{matrix} NH_2HCl \\ NH_2HCl \end{matrix}$$

die Bildung einer Mischung von Diäthylendiamin und Aethylendiamin erwarten können. Da aber neben Ammoniak und Diäthylendiamin keine andere Base, zumal kein Aethylendiamin, beobachtet wurde — die Benzoylverbindung der letzteren schmilzt bei 240° —, so lag in diesem Ergebniss bereits ein Hinweis, dass das in erster Linie gebildete Aethylendiaminsalz sich ebenfalls in Diäthylendiamin umgewandelt haben müsse, dass mithin das vermeintliche Aethylenimin ebenfalls nichts anderes als Diäthylendiamin sei. Der Versuch hat dies denn auch in ganz unzweifelhafter Weise bestätigt. Aus einem Paar Gramm salzsauren Aethylendiamin gelang es, hinreichend Material zu gewinnen, um die mehrfach erwähnte Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 191° im Zustande vollendeter Reinheit darzustellen. Es verdient aber doch bemerkt zu werden, dass diese Umwandlung des Aethylendiamins in Diäthylendiamin schwieriger erfolgt als diejenige der höher gegliederten Basen, was nicht auffallen kann, da zum Aufbau von 1 Mol. Diäthylendiamin 2 Mol. Aethylendiamin erforderlich sind, während in dem Molecul des Tri- und Tetramins das Material für die Bildung von 1 Mol. Diäthylendiamin bereits enthalten ist.

Dass sich auch unter den Destillationsproducten des Chlorhydrats des Diäthylendiamins die unveränderte Base werde auffinden lassen, konnte wohl mit Sicherheit erwartet werden. Diese Erwartung ist

---

[1]) Schotten, diese Berichte XVII, 2545.
[2]) Baumann, diese Berichte XIX, 3218.

auch durch den Versuch bestätigt worden. Die grössere Menge des Diäthylendiamins wird aber bei der Destillation zerstört.

Unter den Producten, welche in der Wechselwirkung zwischen Ammoniak und Aethylenchlorid entstehen, treten neben Diaminen, Triaminen und Tetraminen auch complicirtere, noch nicht genauer untersuchte Basen auf, welche weit über 300° sieden. Es erschien von Interesse, zu ermitteln, ob sich beim Erwärmen der salzsauren Salze auch dieser Körper noch Diäthylendiamin erzeugen werde. Der Versuch wurde mit einer Base gemacht, welche bei 350° siedete. Auch aus dieser Verbindung wurde ohne Schwierigkeit Diäthylendiamin gewonnen. Wenn über die Natur dieser hoch siedenden Basen noch ein Zweifel obwalten konnte, so dürfte derselbe durch ihre Umwandlung in Diäthylendiamin beseitigt erscheinen.

Schliesslich noch eine Bemerkung über den Namen des allgemeinen Zersetzungsproductes der Aethylenbasen durch die Wärme. Das Diäthylendiamin hat das Schicksal gehabt, wiederholt umgetauft zu werden; die neuen Namen wollen mir nur wenig gefallen. Ich möchte glauben, dass es sich empfiehlt, demselben seinen alten ehrlichen Namen zurückzugeben. Durch eine solche Zurückerstattung wird die Stellung der Base im System unzweifelhaft gekennzeichnet und seine Lösekraft für Harnsäure nicht vermindert.

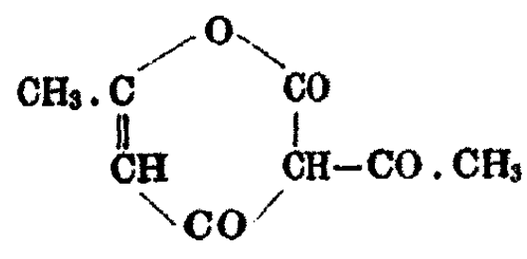
Bei der Ausführung der vorstehend beschriebenen Versuche hat mich Hr. Dr. C. Harries mit ebenso grossem Geschick als Eifer unterstützt, wofür ich ihm zu bestem Danke verpflichtet bin.

---

612. Franz Feist: Ueber Dehydrobenzoylessigsäure.

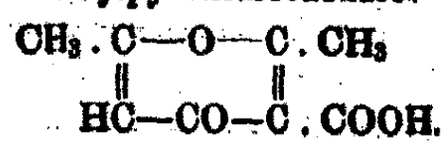
(Eingegangen am 24. December.)

Vor einiger Zeit wurde in einer ersten Mittheilung[1]) »Ueber Dehydracetsäure« durch eine Reihe von Versuchen der Beweis erbracht, dass die Dehydracetsäure als 6-Methyl-3-acetopyronon anzusehen ist



[1]) Ann. Chem. Pharm. 257, 253.

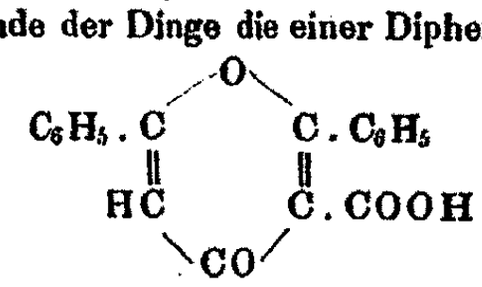
nicht aber als 2, 5-Dimethylpyroncarbonsäure:



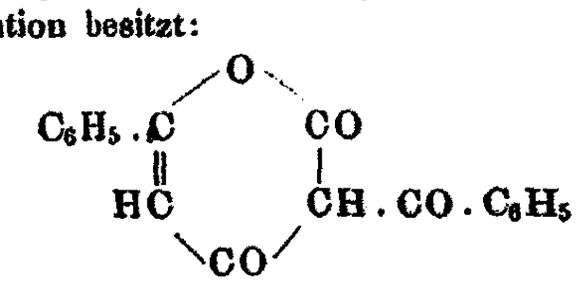
Letztere Bezeichnung und Formel kommen vielmehr einer damals neu aufgefundenen Säure zu, die sich allen ihren chemischen Eigenschaften und ihrer Leitfähigkeit nach als echte Monocarbonsäure und zwar speciell als β-Ketonsäure erweist.

Im Jahre 1884 lehrten nun A. v. Baeyer und Perkin[1]) in der Dehydrobenzoylessigsäure, $C_{10}H_{12}O_4$, eine Verbindung kennen, die nach Perkin's[2]) eingehender Untersuchung in Bezug auf die Art ihrer Bildung und ihr Verhalten bis auf geringfügige Kleinigkeiten das völlige Analogon der Dehydracetsäure in der aromatischen Reihe darstellt.

Wie die Dehydracetsäure aus 2 Mol. Acetessigester, so entsteht sie aus 2 Mol. Benzoylessigester durch Abspaltung von 2 Mol. Alkohol, nur bedeutend leichter, denn kurzes Kochen führt schon den grössten Theil des angewandten Esters in die Dehydrobenzoylessigsäure über. Es war demnach nur naturgemäss, dieser Verbindung eine der Dehydracetsäureformel entsprechende Constitution zu ertheilen, also nach dem damaligen Stande der Dinge die einer Diphenylpyroncarbonsäure:



Nachdem aber der Dehydracetsäure die Lactonformel (oder Pyronformel) zuerkannt worden war, musste wahrscheinlich auch die Dehydrobenzoylessigsäure entsprechend umzuformen sein. — Die in Folge dessen angestellten Versuche ergaben in der That vollständigen Parallelismus beider Säuren und zwingen daher zu dem Schlusse, dass Dehydrobenzoylessigsäure = 6-Phenyl-3-benzoylpyronon ist und folgende Constitution besitzt:

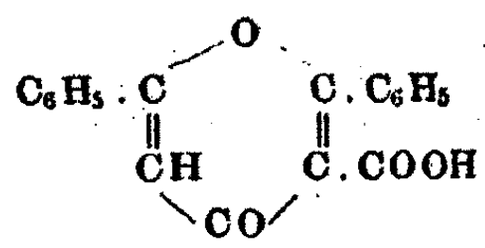


Indessen die Beständigkeit der hier behandelten aromatischen Verbindungen überwiegt bei Weitem die der entsprechenden Methyl-

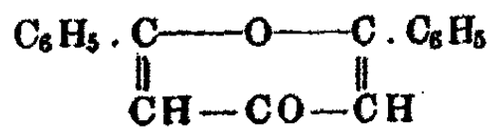
[1]) Diese Berichte XVII, 64.
[2]) Chem. Soc. 47, 278.

derivate, sodass man bei weiteren Umwandlungen auf erheblich grössere Schwierigkeit, als bei der Dehydracetreihe, stiess.

1. Die Pyronformel der Dehydrobenzoylessigsäure wird aus demselben Grunde hinfällig, wie die der Dehydracetsäure, denn aus dem Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Dehydrobenzoylessigsäure, welches die Zusammensetzung, $C_{18}H_{13}O_3Cl$, besitzt und von Perkin Chlordehrobenzoylessigsäure [1]) genannt wird, entsteht durch Erwärmen mit Schwefelsäure eine der Dehydrobenzoylessigsäure isomere Säure, $C_{18}H_{12}O_4$, die das völlige Analogon der wahren Dimethylpyroncarbonsäure ist. Diese wahre Diphenylpyronmonocarbonsäure ist ein echtes Pyronderivat und eine echte einbasische Säure, deren Carboxyl im Verhältniss zur Carbonylgruppe des Ringes in β-Stellung steht, also:



Wie alle β-Ketonsäuren spaltet sie die Carboxylgruppe verhältnissmässig leicht in Form von Kohlendioxyd ab und liefert so $\alpha\alpha$-Diphenylpyron.



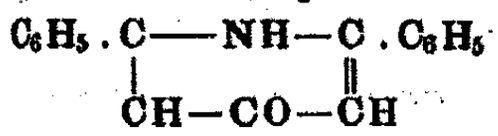
2. Dasselbe $\alpha\alpha$-Diphenylpyron, $C_{17}H_{12}O_2$, entsteht, ganz entsprechend dem Dimethylpyron, aus Dehydrobenzoylessigsäure durch Erhitzen mit concentrirten Mineralsäuren; nur ist zu dieser Reaction viel höhere Temperatur erforderlich als zur analogen Umwandlung der Dehydracetsäure. Natürlich ist diese Bildung des Pyrons eine secundäre, indem jedenfalls intermediär die obige $\alpha\alpha$-Diphenylpyroncarbonsäure gebildet wird. Auch das Diphenylpyron ist viel indifferenter als das Dimethylpyron, sodass es misslang, das offene Dibenzoylaceton, $C_6H_5.CO-CH_2.CO.CH_2-CO.C_6H_5$, zu erhalten.

3. Die beiden isomeren Säuren $C_{18}H_{12}O_4$ unterscheiden sich, wie zu erwarten, auch scharf in ihrem Verhalten gegen Ammoniak. Die Pyrononverbindung (also die Dehydrobenzoylessigsäure) vermag erst

---

[1]) Diese Bezeichnung und die von Perkin für diese Verbindung aufgestellte Formel: $C_6H_5.C-O-C.C_6H_5$ / $C=C.Cl-C.COOH$ (Chem. Soc. 47, 297), entsprechen jedenfalls der Wirklichkeit ebensowenig, wie die für das Dehydracetchlorid, $C_8H_6O_2Cl_2$, bis jetzt angenommene.

unter Anwendung recht gewaltsamer Mittel in ein Derivat des Pyridons, nämlich in das dem Lutidon entsprechende α-α-Diphenylpyridon

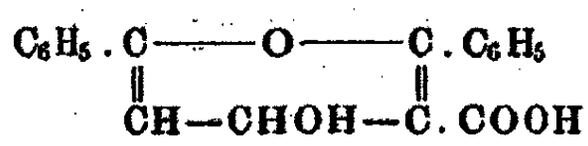


überzugehen. — Bei der neuen Diphenylpyroncarbonsäure genügt indessen kürzeres Stehen mit concentrirtem wässrigem Ammoniak, um zunächst ein beständiges Ammonsalz, dann aber Derivate des Pyridons zu erzeugen.

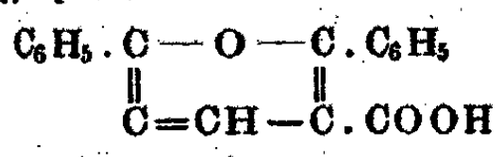
Eine Formulirung all dieser Processe ist deshalb nicht nöthig, weil sie schon für die analogen Umwandlungen der Dehydracetsäure ausführlich gegeben ist und wegen eben dieser Analogie beider Reihen einfach auf meine Abhandlung [1]) verwiesen werden kann.

Auf die von Perkin dargestellten Reductionsproducte der Dehydrobenzoylessigsäure [2]), die Säuren $C_{18}H_{12}O_3$ und $C_{18}H_{14}O_4$ habe ich meine Untersuchungen nicht ausgedehnt. Sie entstehen in so geringer Menge, dass Perkin selbst auf ein eingehendes Studium derselben verzichten musste.

Nach den von ihm gemachten Angaben lässt sich aber ihre Bildung mit Hülfe meiner Pyrononformel der Dehydrobenzoylessigsäure jedenfalls leichter und einfacher deuten, als durch die Perkin'schen Formeln:

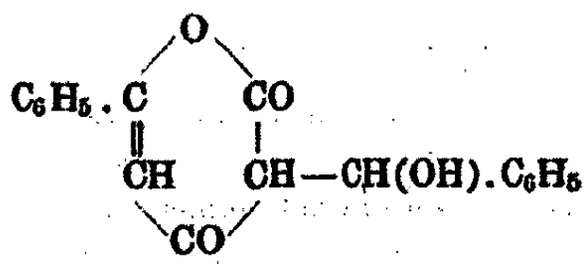


für die Säure $C_{18}H_{14}O_4$ und

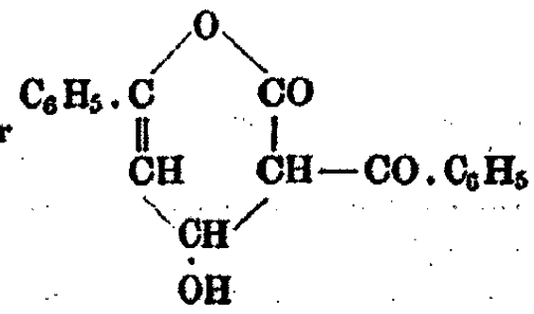


für die Säure $C_{18}H_{12}O_3$, in welch letzterer wieder, wie im Chlorid $C_{18}H_{11}O_3Cl$ ein mit vier Valenzen im Ringe eingefügtes Kohlenstoffatom enthalten ist.

Ich vermuthe, dass der Säure $C_{18}H_{14}O_4$ — welche von den beiden in relativ grösserer Menge entsteht — die Constitution



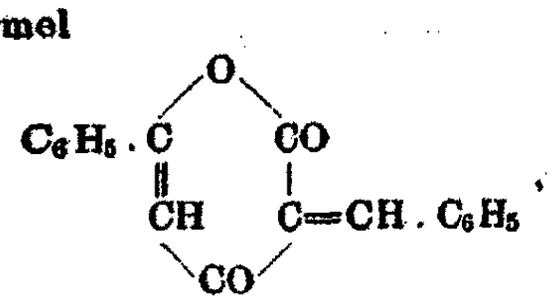
oder



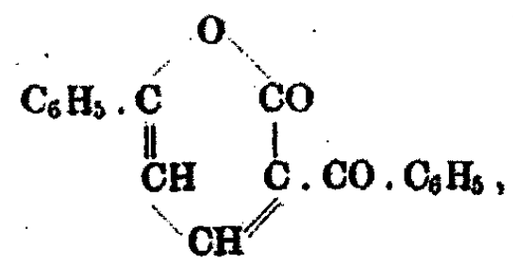
[1]) Ann. Chem. Pharm. 257, 253.

[2]) Perkin, loc. cit.

zukommt, während die um 1 Mol. Wasser ärmere Säure $C_{18}H_{12}O_3$ die Formel



oder eher noch

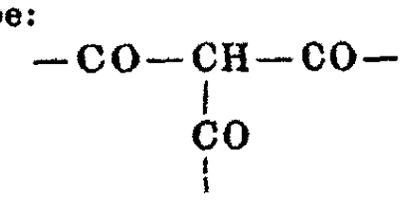


da sie kein Brom zu addiren vermag, erhalten dürfte.

Das zu den Versuchen nöthige Ausgangsmaterial, die

Dehydrobenzoylessigsäure

wurde aus Benzoylessigester nach dem von Perkin (loc. cit.) angegebenen Verfahren in reichlicher Ausbeute und von den, von ihren Entdeckern angegebenen Eigenschaften erhalten. Ebenso lieferte die neutrale Lösung der »Säure« in Ammoniak die angegebenen Niederschläge mit Metallsalzen. Lässt man die neutrale Ammoniaklösung jedoch im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne eindunsten, so hinterbleibt kein Ammonsalz, sondern reine unveränderte Dehydrobenzoylessigsäure. Darin gleicht diese auf's Neue der Dehydracetsäure und ist daher gleichfalls nur als ein stark negativer, alkoholartiger Körper mit der Gruppe:



anzusehen und nicht als einbasische Säure [1]).

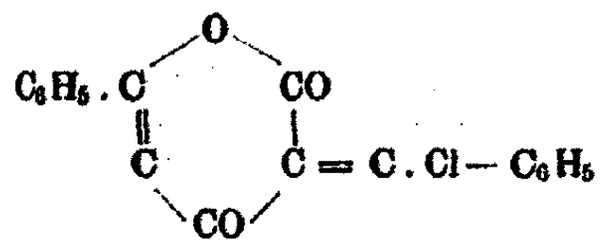
2,6-Diphenylpyroncarbonsäure aus »sogenannter Chlordehydrobenzoylessigsäure« $C_{18}H_{11}O_3Cl$.

Der auffällige Unterschied, dass sich unter gleichartigen Versuchsbedingungen aus der Dehydracetsäure, $C_8H_8O_4$, mit Phosphorpentachlorid eine Verbindung, $C_8H_6O_2Cl_2$, mit zwei Chloratomen, aus der Dehydrobenzoylessigsäure aber nur eine solche mit einem Chloratom, nämlich: $C_{18}H_{11}O_3Cl$, bildet, wird jedenfalls ein wichtiger Anhaltspunkt zur Aufklärung der Constitution beider Chloride sein, mit wel-

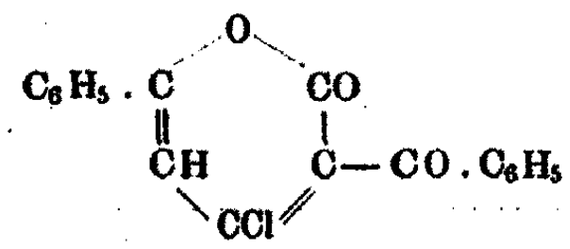
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 257, 265.

cher Aufgabe ich gegenwärtig beschäftigt bin. Am wahrscheinlichsten ist es danach bis jetzt, eine der beiden folgenden Formeln für die sogenannte »Chlordehydrobenzoylessigsäure« Perkin's — allerdings mit Reserve — anzunehmen:



oder



Die »Chlordehydrobenzoylessigsäure«, nach Perkin's Vorschrift (loc. cit.) aus Dehydrobenzoylessigsäure mit Phosphoroxychlorid und Pentachlorid bereitet und gereinigt, zeigte die von Perkin angegebenen Eigenschaften. Die Verbindung entsteht jedoch, nach meinen Erfahrungen, in nicht so guter Ausbeute, wie das Dehydracetchlorid aus Dehydracetsäure.

Auch die Ueberführung des Chlorids in die der ursprünglichen isomere Säure verläuft hier lange nicht so glatt. Am besten wird das trockne Chlorid mit etwa der dreifachen Menge Schwefelsäure, die aus gleichen Volumen concentrirter und gewöhnlicher verdünnter Schwefelsäure gemischt ist, in einem geräumigen Reagensrohr im Oelbade längere Zeit und unter häufigem Rühren auf 130—150° erhitzt. Die anfangs klare Lösung färbt sich allmählich viel dunkler und Salzsäure wird in ziemlicher Menge entbunden. Die Umwandlung ist beendet, wenn die Flüssigkeit beim Erkalten keine Krystalle mehr abscheidet. Ist dies erreicht, so giesst man die Flüssigkeit in etwa das dreifache Volumen Eiswasser. Dabei fällt das Reactionsproduct in gelbweissen Flocken nahezu vollständig aus. Dasselbe ist im wesentlichen ein Gemenge von Diphenylpyroncarbonsäure mit Diphenylpyron, aus welchem sich erstere nicht ohne Schwierigkeit, am besten noch auf folgende Weise, isoliren lässt.

Die Fällung und der ätheralkoholische Auszug ihres Filtrats werden, jedes für sich, in möglichst wenig alkoholischem Ammoniak gelöst, dann mit Wasser versetzt, wodurch die nicht sauren Bestandtheile des Reactionsproductes vor allem das Diphenylpyron — flockig ausgefällt werden. Das so gewonnene Pyron schmolz roh schon bei 130°. Das klare Filtrat wird auf ein Gemisch von Schnee oder Eis und verdünnter Salzsäure gegossen. Die freie Säure fällt zuerst milchig aus, ballt sich aber schnell zu weissen Flocken zusammen.

Sie wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält sie daraus in kleinen Krystallen, die bei 201° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Sie löst sich sehr leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, ziemlich schwer in kaltem Aether und in Benzol und in sehr geringem Maasse in Wasser und verdünnten Säuren. Soda und Natronlauge lösen die Säure langsam in der Kälte, leichter in der Wärme; sehr leicht löst sie sich in alkoholischem Ammoniak.

Die Elementaranalyse, zu welcher die Säure im Vacuum getrocknet wurde, ergab die empirische Formel: $C_{18}H_{12}O_4$.

I. 0.1285 g Substanz gaben 0.0519 g Wasser und 0.3473 g Kohlensäure.
II. 0.1425 g Substanz gaben 0.0565 g Wasser und 0.3847 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{18}H_{12}O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	73.97	73.79	73.51 pCt.
H	4.11	4.47	4.37 »

Die neue Verbindung ist eine einbasische Säure, wie aus einer Titration und aus der Untersuchung einiger Salze hervorging.

0.1028 g Säure, in verdünntem Alkohol suspendirt, wurden in überschüssigem $^1/_{10}$ Normal-Ammoniak gelöst, dann mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure zurücktitrirt. Zur Neutralisation waren erforderlich 3.6 ccm $^1/_{10}$ Normal-Ammoniak; berechnet zur Bildung von $C_{18}H_{11}O_4 . NH_4$: 3.53 ccm.

Ammonsalz: Eine Lösung der Säure in überschüssigem wässrigem Ammoniak dunstet im Exsiccator über Schwefelsäure zu einem weissen, strahligen Salz ein, welches mit Natronlauge Ammoniak entwickelt. Es schmilzt bei 135° unter Schäumen. — Eine wässrige neutrale Lösung dieses Salzes diente zur Darstellung der beiden folgenden Salze.

Das Baryumsalz, $(C_{18}H_{11}O_4)_2Ba + 6H_2O$, fällt auf Zusatz von Chlorbaryum aus dieser Lösung in weissen, voluminösen Massen aus, die in heissem Wasser löslich sind, aber daraus nicht besser krystallisiren.

0.1244 g lufttrockenes Salz verloren bei 120° C. und 0.0168 g Wasser und hinterliessen beim Glühen 0.0289 g $BaCO_3$.

	Berechnet	Gefunden
$6H_2O$	13.06	13.42 pCt.
Ba (lufttrocknes Salz)	16.44	16.16 »
Ba (wasserfreies »)	19.05	18.68 »

Ein sehr interessantes Salz ist das Silbersalz, nämlich darum, weil es mit dem dimethylpyronsauren Silber die seltene Eigenthümlichkeit gemein hat, ein Doppelsalz mit Silbernitrat zu bilden. Auf Zusatz von salpetersaurem Silber zur neutralen Ammonsalzlösung fällt dies in weissen, käsigen Massen aus. Es ist in heissem Wasser ohne Zersetzung löslich, krystallisirt aber nicht schön daraus aus. Der-

Niederschlag wurde deshalb direct, nachdem er mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet war, analysirt. Das Salz ist sehr lichtbeständig; es ist nicht leichtlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

0.1363 g Salz lieferten 0.0278 g Wasser, 0.2242 g Kohlensäure und hinterliessen 0.0447 g Silber (geringer Verlust durch Verspritzen).

Ber. für $[2 . C_{18}H_{11}O_4Ag + AgNO_3]$		Gefunden
C	44.63	44.82 pCt.
H	2.27	2.27 »
Ag	33.47	32.79 »
N	1.44	— »

Der Gehalt des Salzes an Salpetersäure wurde qualitativ mittelst Brucin nachgewiesen.

Ausserdem lieferte die neutrale Ammonsalzlösung mit Kupferacetat oder -sulfat blassgrüne, mit Nickel-, Zink- und Mangansulfat sowie mit Sublimat weisse flockige Niederschläge. Bleiacetat erzeugt eine dicke weisse in Essigsäure lösliche Fällung; Zinnchlorür eine milchige Fällung eines gelben Pulvers. Chlorcalcium bewirkt keinen Niederschlag. Mit Eisenchlorid wird ein weisser flockiger Niederschlag gefällt, der nach längerem Stehen hellgrün wird.

Auf vorsichtigen Zusatz von Eisenvitriol entsteht im ersten Augenblick ein rosa Niederschlag, der sofort weiss und nach einiger Zeit, sofort in der Wärme veilchenblau wird. — Die beiden letzten Reactionen sind sehr characteristisch für die Säure und unterscheiden sie scharf von der isomeren Dehydrobenzoylessigsäure.

Verhalten in der Hitze. Es war schon bemerkt worden, dass Diphenylpyroncarbonsäure beim Schmelzen stürmisch Gas entwickelt. Dies beruht eben darauf, dass sie schon bei ihrer Schmelztemperatur die Carboxylgruppe als Kohlendioxyd abspaltet. Dabei entsteht 2, 6-Diphenylpyron $C_{17}H_{12}O_2$, welches, wenn das Erhitzen der Säure zwischen zwei Uhrgläsern vorgenommen wird, sich am kühleren Theil zunächst als farblose Flüssigkeit niederschlägt, die beim Abkühlen strahlig erstarrt. Es schmilzt dann sofort bei 139°, löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos aber mit schön violetter Fluorescenz auf, ist unlöslich selbst in concentrirtem heissem Alkali, kurz, hat alle die Eigenschaften des weiter unten zu besprechenden Diphenylpyrons aus Dehydrobenzoylessigsäure.

Verhalten gegen Ammoniak. Sehr bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher Diphenylpyroncarbonsäure in stickstoffhaltige Pyridonderivate übergeht. Als die Rohsäure, zum Zweck der Reinigung, durch längeres Stehen mit wässerigem, concentrirtem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in das Ammonsalz verwandelt und daraus

mit Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt worden war, erwies sie sich noch nicht rein und wurde deshalb nochmals mit kaltem alkoholischem Ammoniak versetzt. Dabei löst sich Diphenylpyroncarbonsäure sofort; es blieb aber ein relativ bedeutender Rückstand ungelöst, der bei 237—240° schmolz, in der Wärme von alkoholischem Ammoniak leichter gelöst wurde, aber in Soda und Natronlauge nicht löslich war. Der Stickstoffgehalt dieser Substanz entspricht ungefähr dem der

Diphenylpyridoncarbonsäure, $\begin{array}{l} C_6H_5 . C — NH — C . C_6H_5 \\ \quad\quad\quad \| \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad CH — CO — C . COOH \end{array}$,

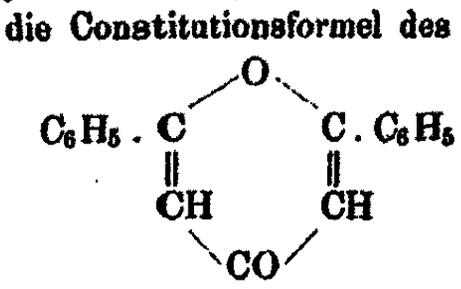
doch ist diese vielleicht noch mit etwas Diphenylpyridon gemischt. Ich habe mich vorderhand nicht mit der näheren Untersuchung dieser stickstoffhaltigen Substanz befasst.

0.2452 g lieferten 10.1 ccm Stickstoff bei 17.4° und 735.1 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{13}NO_3 + H_2O$	Ber. für $C_{18}H_{13}NO_3$
N	4.58	4.53	4.80 pCt.

2, 6 - Diphenylpyron aus Dehydrobenzoylessigsäure.

Im Sinne der Gleichung $C_{18}H_{12}O_4 = CO_2 + C_{17}H_{12}O_2$ lässt sich Dehydrobenzoylessigsäure durch Einwirkung von Mineralsäuren in ein indifferentes Product überführen, welches sich schon der Entstehung nach dem Dimethylpyron aus Dehydracetsäure an die Seite stellt, also schon aus Analogie die Constitutionsformel des α-α-Diphenylpyrons:



besitzen wird. Die entsprechende Formel des Dimethylpyrons aber war ja seiner Zeit zweifellos bewiesen worden.

Jodwasserstoffsäure, welche zur Bereitung des Dimethylpyrons die besten Dienste geleistet hatte, erwies sich bei Dehydrobenzoylessigsäure nicht so brauchbar, indem damit nur eine geringe Menge eines sicher nicht der Pyrongruppe angehörenden rothen krystallisirten Körpers (Schmp. 150°) erhalten wurde, dem keine weitere Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Schwefelsäure liefert zwar bei 200—230° etwas farbloses, neutrales Diphenylpyron, aber in sehr ungenügender Ausbeute. — Am vortheilhaftesten wendet man concentrirte rohe Salzsäure in grossem Ueberschuss an und erhitzt die Dehydrobenzoylessigsäure damit ca. 15 Stunden im Rohr auf 230—260°. Die Röhren enthalten dann starken Druck. In der klaren Reactionsflüssigkeit hat sich eine weisse, pulverige Masse, in seltenen Fällen zolllange, röthlichweisse Nadeln abgeschieden.

Die Abscheidung wird am besten wiederholt aus Benzol umkrystallisirt und bildet dann weisse, asbestartige, feine Nadeln. Beim Erhitzen zeigt die Verbindung ein charakteristisches Verhalten: bei 128° sintert sie plötzlich zusammen ohne zu schmelzen; erst bei 138.5—139.5° verflüssigt sich die Probe glatt. Das reine Diphenylpyron löst sich recht schwer in kaltem Aether und kaltem Alkohol, viel besser in der Wärme, und noch reichlicher wird es von Chloroform und warmem Benzol aufgenommen.

In Wasser, Sodalösung und concentrirter Kalilauge ist seine Löslichkeit minimal. Kalte, concentrirte Schwefelsäure löst es farblos, jedoch mit prachtvoll violetter Fluorescenz auf; in der Wärme ändert diese Lösung ihre Farbe nicht. Auf Wasserzusatz fällt das Diphenylpyron in weissen Flocken fast vollständig wieder aus, doch ist es in heisser, verdünnter Schwefelsäure ziemlich löslich.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{17}H_{12}O_2$.

0.1430 g gaben 0.0617 g Wasser und 0.4304 g Kohlensäure.
0.1395 g gaben 0.0602 g Wasser und 0.4186 g Kohlensäure.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	82.03	81.86	82.26 pCt.
H	4.82	4.80	4.84 »

Dasselbe Diphenylpyron entsteht, wie schon angegeben, aus seiner Carbonsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.

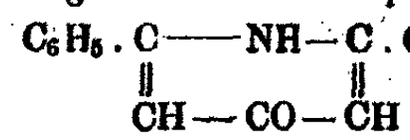
Es wäre nicht ohne Interesse gewesen, das dem Diacetylaceton in der aromatischen Reihe entsprechende Triketon, $C_6H_5 . CO — CH_2 . CO . CH_2 — CO . C_6H_5$, aus dem Diphenylpyron zu bereiten. Dem trat aber die Beständigkeit und die Schwerlöslichkeit des Diphenylpyrons in Wasser und Alkali, bezw. Barytwasser, hindernd in den Weg. Filtrirt man nämlich heisses, concentrirtes Barytwasser in kochendes Wasser, worin Diphenylpyron suspendirt ist, so bildet sich wohl gelbes Baryumsalz des Pyrons $(C_{17}H_{12}O_3)_2Ba$, das bei schnellem Arbeiten frei von Baryumcarbonat, aber stets gemengt mit grossen Mengen unveränderten Diphenylpyrons erhalten werden kann. Zwei Baryumbestimmungen des so erhaltenen Products ergaben 6.4 resp. 6.53 pCt. Baryum, woraus sich berechnet, dass nur 18.7 pCt. des ganzen Gemenges wirkliches Baryumsalz waren.

Wird dieses Gemenge mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und der entstehende gelbe, klumpige Niederschlag aus Alkohol krystallisirt, so scheidet sich in weitaus grösster Menge weisses, reines Diphenylpyron wieder ab. Aus der Mutterlauge konnte ein geringes Quantum brauner Prismen erhalten werden, die zerrieben ein gelbes Pulver gaben, bei 110° unter Zersetzung schmolzen und in alkoholischer Lösung sich mit Eisenchlorid grün färben. Ich vermag indess nicht zu behaupten, ob dies das Triketon oder verunreinigtes Pyron

gewesen ist; die Menge war zu gering. Andere Methoden zur Darstellung des Triketons haben sich bis jetzt nicht finden lassen.

α-α-Diphenylpyridon aus Dehydrobenzoylessigsäure.

Die Leichtigkeit, mit der Dehydracetsäure sich beim Eindampfen mit wässrigem Ammoniak auf dem Wasserbad in Lutidon und Lutidoncarbonsäure verwandeln lässt, bewog mich, den analogen, bis jetzt nicht ausgeführten Prozess mit Dehydrobenzoylessigsäure anzustellen. Wässriges Ammoniak wirkt aber weder beim blossen Eindampfen noch beim Erhitzen im Rohr auf die Säure ein; erst beim Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss von alkoholischem, sehr concentrirtem Ammoniak im Rohr auf 160° fanden sich schillernde, fast farblose Krystallflitter im Rohr abgeschieden. Diese Substanz war nicht löslich in kaltem Alkohol und Wasser, desgleichen so gut wie unlöslich in verdünnten Säuren, Alkalien und Carbonaten und ist zufolge der Stickstoffbestimmung bereits reines Diphenylpyridon:



Es schmilzt bei 267°. — Die Carbonsäure desselben war also nicht gebildet worden.

0.1302 g gaben 6.8 ccm Stickstoff bei 11° C. und 728 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}NO$
N	5.96	5.66 pCt.

Zürich. Chem. Laborat. d. Polytechnik. (Prof. A. Hantzsch.)

---

613. Franz Feist: Ueber Diphenylpyrondicarbonsäureester.

(Eingegangen am 24. Dezember.)

Im Anschluss an die Arbeiten über Dehydracetsäure und Dehydrobenzoylessigsäure war es geboten, die Darstellung des in vorstehender Abhandlung beschriebenen 2, 6-Diphenylpyrons aus einer Verbindung, die dem 2, 6-Dimethylpyron-3, 5-dicarbonsäureester von Conrad und Guthzeit [1]) in der Phenylreihe entspricht, zu versuchen. — Wie bekannt [2]), entsteht beim Verseifen dieses Esters — welcher glatt und in befriedigender Ausbeute aus Acetessigester-Kupfer und Phosgen

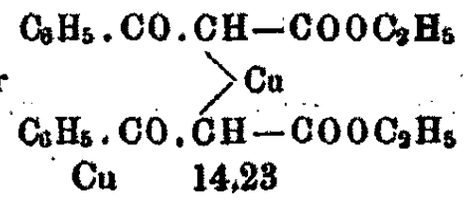
[1]) Diese Berichte XIX, 19.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 257, 282.

gewonnen wird — mittelst verdünnter Schwefelsäure nicht die freie Dicarbonsäure, sondern diese spaltet sofort ihre beiden Carboxyle ab und geht in 2, 6-Dimethylpyron über.

Der analoge Diphenylpyrondicarbonsäureester war noch unbekannt. Zu seiner Darstellung wurde von Benzoylessigester ausgegangen, welcher zunächst in seine Kupferverbindung übergeführt wurde, in der Weise, dass 30 g desselben, mit dem doppelten Volum Alkohol verdünnt, tropfenweise zu einer sehr verdünnten Lösung von 15.5 g Kupferacetat tropfenweise und unter stetem Rühren zugegeben wurden und dann die in Freiheit gesetzte Essigsäure genau mit 155 ccm Doppelnormal-Natronlauge neutralisirt wurde. Der Kupferbenzoylessigester scheidet sich in blassgrünen, seideglänzenden Nädelchen ab, die aus Benzol umkrystallisirt bei 180° schmelzen. Das Salz ist schwerlöslich in Aether, heissem Alkohol, leicht in warmem Benzol, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroin. Ausbeute 50 pCt. der Theorie.

0.2158 g bei 100° getrocknet lieferten geglüht 0.0383 g Kupferoxyd.

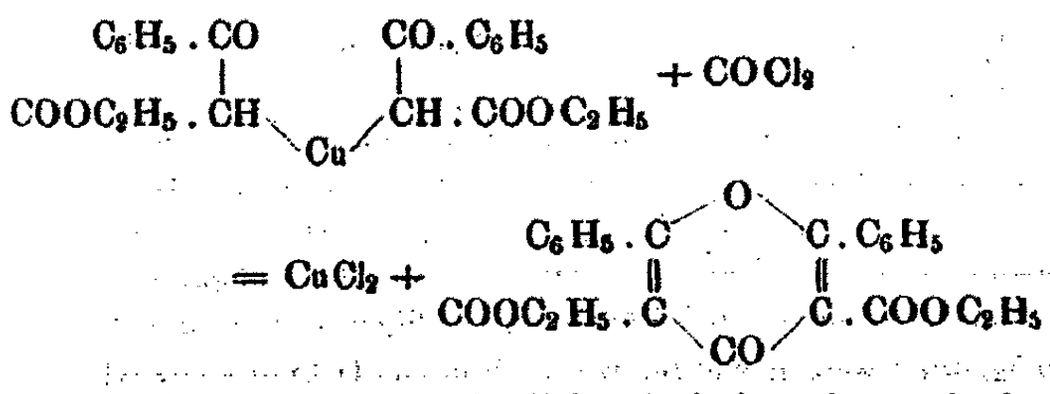
Ber. für



Gefunden

Cu 14.23 — 14.17 pCt.

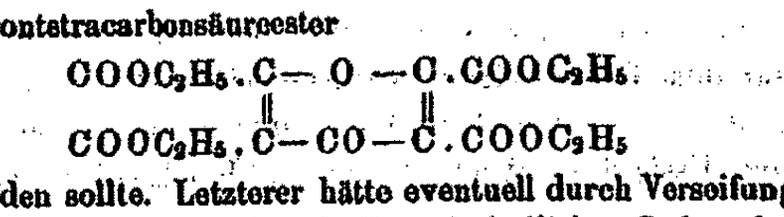
Ganz wider Erwarten verläuft die Condensation dieses Salzes mit Phosgen, die im Sinne der Gleichung



stattfinden sollte, ganz ausserordentlich schwierig und quantitativ unbefriedigend. Der Benzoylessigester erweist sich demnach dem Phosgen gegenüber weit weniger reactionsfähig als der Acetessigester [1]).

---

[1]) Noch indifferenter hierbei ist der Oxalessigester, welcher mittelst dieser Reaction in Pyrontetracarbonsäureester



übergeführt werden sollte. Letzterer hätte eventuell durch Verseifung und Abspaltung der zur Carbonylgruppe in β-Stellung befindlichen Carboxyle Chelidonsäure geliefert. Es gelang mir indessen nicht, abgesehen von Oxalsäure, krystallisirte Condensationsproducte auf irgend eine Weise zu erzielen.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelangte ich auf folgende Weise zu einem Resultat: 24 g der Kupferverbindung wurden mit 50 g einer 20procentigen Lösung von Phosgen in Toluol unter Kühlung gemischt und dann 6 Wochen sich selbst überlassen. Dann wurde mit lauwarmem Wasser das gebildete Kupferchlorid ausgeschüttelt, die mit Aether verdünnte hellgelbe Toluolschicht getrocknet und dann die Toluollösung in einem warmen Luftstrom abgedunstet. Als Rückstand blieb ein dünnflüssiger hellbrauner Syrup, aus dem sich nach Verlauf mehrerer Tage glänzende, völlig farblose Krystalle abschieden, die unter dem Mikroskop rechteckige Flächen erkennen liessen. Die Gesammtmenge der so erbeuteten Substanz betrug 1.2—1.3 g.

Die Verbindung ist leichtlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroin und heissem Alkohol, ziemlich schwerlöslich in Aether und kaltem Alkohol; sehr schwerlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Bei 140° schmilzt sie unter Zersetzung. Die Analyse ergab, dass der gesuchte Diphenylpyrondicarbonsäureester $(C_6H_5)_2 . C_5O_2 . (COOC_2H_5)_2$ vorlag.

I. 0.1305 g exsiccatortrockene Substanz gaben 0.0630 g Wasser und 0.3347 g Kohlensäure.

II. 0.1305 g exsiccatortrockene Substanz gaben 0.0646 g Wasser und 0.3362 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_{23}H_{20}O_6$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	70.40	69.88	70.26	pCt.
H	5.10	5.36	5.48	»

Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Gegenüber heisser verdünnter Schwefelsäure ist der Ester völlig indifferent und es gelang selbst durch andauerndes Kochen damit nicht, ihn zu verseifen oder gar, analog der Dimethylverbindung, in Diphenylpyron umzuwandeln. Diese grosse Beständigkeit liess hoffen, dass durch Alkali in der Kälte kein völliger Zerfall der Verbindung herbeigeführt werden würde, wie sich ja aus Dehydrobenzoylessigsäure auf diese Art auch die so unbeständige Benzoylessigsäure gewinnen lässt [1]). Diese Hoffnung wurde aber getäuscht, denn der Ester lieferte beim Behandeln mit der berechneten Menge Kali in alkoholischer Lösung nach 12 stündigem Stehen in der Kälte neben 40 pCt. unveränderter Substanz als einzig fassbares Product Benzoësäure, die zuerst bei 117°, nach der Sublimation bei 121.5° schmolz.

Analog dem Dimethylpyrondicarbonsäureester [2]) bei gleicher Behandlung, ist der diphenylirte Ester durch das Alkali jedenfalls in Benzoësäure, Essigsäure, Acetophenon und Kohlensäure, zerlegt worden.

---

[1]) Baeyer und Perkin, diese Berichte XVII, 66.

[2]) Conrad und Guthzeit, diese Berichte XX, 151.

Beim Kochen einer Probe des Esters mit Barytwasser war die Bildung von Acetophenon deutlich am Geruch zu erkennen. Quantitativ liess sich der Zerfall des Esters nicht studiren, da insgesammt nur 0.9 g desselben zu Verseifungszwecken zur Verfügung standen. Soviel aber geht aus den Versuchen hervor, dass wenn einmal die Indifferenz des Diphenylpyrondicarbonsäureesters überwunden ist und Verseifung eintritt, die freie Dicarbonsäure nicht beständig ist sondern gleich in Verbindungen einfacherer Art sich spaltet, wenn auch nicht in das anfänglich gesuchte Diphenylpyron.

Zürich, Chem. Laborat. d. Polytechnik. (Prof. A. Hantzsch).

---

614. C. Graebe: Ueber Bildung von Chinalizarin aus Alizarin.

(Eingegangen am 29. Dezember.)

René Bohn hat vor einiger Zeit die wichtige Beobachtung gemacht, dass aus Alizarinblau beim Erwärmen mit Schwefelsäure blaugrüne und grüne Farbstoffe entstehen, die Gegenstand eines vom 19. August 1888 datirten Patents[1]) der Badischen-Anilin und Soda-Fabrik bilden. Von dieser Fabrik wurde ich aufgefordert, diese Farbstoffe in meinem Laboratorium untersuchen zu lassen und hatte sich Hr. Dr. Muhlert dieser Aufgabe unterzogen. Aus seiner Untersuchung, die er wegen Weggang nicht hatte vollenden können, ergab sich, dass diese Farbstoffe namentlich das Alizarinblaugrün, sich nicht vom Alizarinblau selbst d. h. von dem Dioxyanthrachinolinchinon, sondern von Tri- und Tetraoxyderivaten dieses Chinons herleiten und dass man durch Abspalten des Sulfoxyls beim Erhitzen mit Salzsäure zu einem Product gelangt, welches wesentlich aus einem Tetraoxy-Anthrachinolinchinon besteht. Ein ähnlicher Körper ist der von Bohn als Alizarinindigblau bezeichnete, der aus Alizaringrün beim Erwärmen mit ganz concentrirter Schwefelsäure (100 pCt. SH_2O_4) auf 210—220° entsteht.

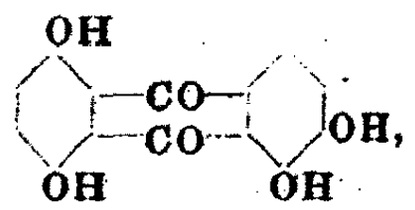
Hr. Dr. Bohn hat die von ihm aufgefundene Reaction auch auf Alizarin, die Purpurine, Anthragallol u. s. w. ausgedehnt, und ist so zu neuen Farbstoffen gelangt. Er war so freundlich, mir den schönen, aus Alizarin entstehenden, schwefelfreien Körper zur Untersuchung zu senden. Aus den Analysen ergab sich, dass Alizarin beim Erhitzen mit ganz concentrirter Schwefelsäure in ein Gemenge von Tri- und

---

[1]) Diese Berichte XXII, 279 c.

Tetraoxyanthrachinon übergeht. Aus demselben lässt sich letzterer in Folge seiner Schwerlöslichkeit ziemlich leicht in reinem Zustande isoliren. Die analytischen Resultate wie die Eigenschaften ergeben, dass dieses Tetraoxyanthrachinon mit dem von Liebermann und Wense[1]) entdeckten Chinalizarin identisch ist. Hr. Prof. Liebermann hatte die Güte, mir eine Spur desselben zu senden, so dass ich das charakteristische Absorptionsspectrum, sowie die Färbungen der Lösungen in Alkalien und Schwefelsäure genau vergleichen konnte. Der neue Farbstoff wird gleichfalls durch Salpetersäure nicht zu Phtalsäure oxydirt und liefert eine in gelben Nadeln krystallisirende Tetracetylverbindung vom Schmelzpunkt 200—202°.

Da nun Chinalizarin nach der Synthese aus Hydrochinon und Hemipinsäure folgende Constitution besitzt:



so werden also mit Hülfe der Bohn'schen Hydroxylirungsmethode in das Alizarin zwei Hydroxyle in den Kern eingeführt, der keinen Sauerstoff enthält. Auch das in dem aus Alizarin gebildeten Product enthaltene Trioxyanthrachinon, für welches ich bei der Analyse richtige Zahlen erhalten habe, liefert bei der Oxydation keine Phtalsäure.

Bohn und ich beabsichtigen diese neue Reaction ausführlich zu studiren, auf die verschiedenen Oxyanthrachinone auszudehnen und vor Allem zu versuchen, den Verlauf der Hydroxylirung aufzuklären.

---

615. A. Ladenburg: Ueber das Diäthylendiimin (Piperazin).

(Eingegangen am 20. December.)

Nachdem ich nachgewiesen hatte, dass bei der Destillation der Chlorhydrate von Penta- und Tetramethylendiamin unter Salmiakabspaltung Piperidin resp. Pyrollidin entstehen, habe ich gemeinschaftlich mit Abel versucht, diese Reaction auf Aethylendiamin auszudehnen, und es ist uns auch hier gelungen, obgleich nicht ohne Schwierigkeit, eine jenen Iminen entsprechend zusammengesetzte Base C_2H_5N zu erhalten. Allein die physikalischen Eigenschaften derselben stimmten durchaus nicht mit den erwarteten überein, wie

[1]) Ann. Chem. Pharm. 240, 297.

schon der Vergleich der Siedepunkte lehrt. Während das Pentamethylenimin bei 107°, das Tetramethylenimin bei 87° und das Trimethylenimin bei 67° siedet, ward das Aethylenimin als eine mit Wasserdampf nur schwer flüchtige Base erkannt, die beim Verdampfen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbad als feste Masse zurückblieb. Unsere Zweifel an der Molecularformel C_2H_5N wurden durch die Dampfdichtebestimmung bestätigt, welche zu dem Molecular-gewicht 86, also zur Formel $C_4H_{10}N_2$ führte. Dadurch ward die Frage nach der Identität des Körpers mit dem Diäthylendiamin nahe gelegt, eine Frage, der wir auch sofort näher traten. Allein durch den Weggang Abel's aus Kiel wurden unsre Versuche unterbrochen, die später hier von Sieber fortgesetzt wurden. Dieser kam zu dem Schluss, dass, obgleich zwischen den Salzen beider Basen viele Aehnlichkeiten constatirt werden mussten, dieselben doch nicht identisch seien, namentlich weil es ihm nicht gelungen war, das Diäthylendiamin im festen Zustand zu erhalten.

Nun hat aber neuerdings von Hofmann das Studium der Aethylenbasen, das er schon vor dreissig Jahren begonnen hat, wieder aufgenommen, und es ist ihm jetzt gelungen das Diäthylendiamin im krystallisirten Zustand zu erhalten und es namentlich auch durch eine Benzoylverbindung zu charakterisiren.

In Folge dessen habe ich mich veranlasst gesehen, die Frage nach der Identität des Diäthylendiimins und des Diäthylendiamins, welche doch von der Theorie angezeigt ist, selbst in die Hand zu nehmen. Herr Professor Curtius war so freundlich mir die Präparate, welche von jener früheren Arbeit her, noch in der Kieler Sammlung waren, zuzusenden, wofür ich ihm auch hier bestens danke. Es befand sich darunter auch eine kleine Menge des sehr hübsch krystallisirenden Quecksilbersalzes. Aus diesem ward das Chlorhydrat gewonnen, und als die verdünnte Lösung desselben mit Benzoylchlorid und Natron geschüttelt wurde, entstand sofort die krystallisirte Benzoylverbindung, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol die charakteristischen rhombischen Tafeln mit dem von Hofmann angegebenen Schmelzpunkt 191° lieferten.

Danach ist meiner Ansicht nach die Identität der in Rede stehenden Basen mindestens sehr wahrscheinlich, doch werde ich, sobald mir neues Material zu Gebote steht, auch die Eigenschaften meiner Base genauer bestimmen, um die noch bestehenden Differenzen dem Diäthylendiamin gegenüber auszugleichen. Gleichzeitig ist aber auch die Darstellung von Spermin in Angriff genommen worden, da mir die Identität auch dieses Körpers mit jenen Basen sehr möglich erscheint.

616. A. F. Holleman: Die Structurformel der Knallsäure.

(Eingegangen am 10. December.)

Die jüngste Veröffentlichung des Hrn. Roland Scholl (diese Berichte XXIII, 3505) giebt mir Veranlassung einige weitere Versuche mit dem von mir S. 2998 dieses Jahrganges beschriebenen Dibenzoylharnstoff mitzutheilen, welche die Meinung des genannten Herrn bestätigen, dass hier die symmetrische Verbindung vorliegt. Auch werde ich etwas näher auf meine Ansichten über die Structur der Knallsäure eingehen, um dadurch die Richtung anzudeuten, in welcher ich schon angefangen habe dieselben experimentell zu prüfen.

In meiner früheren (l. c.) Mittheilung wurde schon erwähnt, dass die Einwirkung von Anilin auf den Dibenzoylharnstoff muthmaasslich seine Structur würde aufklären können. In der That ist ist dies der Fall gewesen. Erhitzt man beide Substanzen (1 Theil Wasserstoff und 4 Theile Anilin) auf 180—190°, so hat unter Ammoniakentwicklung Einwirkung statt. Nach einigen Stunden unterbricht man die Reaction; überschüssiges Anilin wird durch Abblasen mit Wasserdampf entfernt und die siedend heisse Lösung im Kolben schnell von einer festen Krystallmasse abgegossen. Aus der abgegossenen Lösung krystallisirt beim Abkühlen Benzamid, welches durch einige Krystallisationen aus Wasser völlig rein erhalten wurde. Schmp. gefunden 125°. Stickstoffbestimmung: 11.8, berechnet 11.6 pCt. Spaltet sich durch Alkalien in Benzoësäure und Ammoniak.

Die in Wasser nicht gelöste Krystallmasse[1]) wurde mit heissem Alkohol aufgekocht, wodurch ein Gemenge von Benzanilid und wenig Diphenylharnstoff in Lösung geht. Durch oft wiederholtes fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol wurde erstere Substanz rein erhalten. Schmp. gefunden 162°. Stickstoffbestimmung (Kjeldahl) 6.9, berechnet 7.1 pCt.

Der auch in Alkohol nicht gelöste Rückstand ist hauptsächlich *s*-Diphenylharnstoff. Er wurde gereinigt durch Umkrystallisiren aus concentrirter Essigsäure und schmolz dann bei 235°. Stickstoffbestimmung (Kjeldahl) 13.1, berechnet 13.2 pCt.

Von den drei erhaltenen organischen Verbindungen bilden Benzamid und Diphenylharnstoff die Hauptmengen; vom Benzanilid dagegen wurde aus 10 g Dibenzoylharnstoff kaum 0.5 g erhalten. Es deutet dies nun entschieden auf die symmetrische Structur der letzteren Verbindung, welche also nach folgender Gleichung zersetzt worden ist.

$$CO(NHCOC_6H_5)_2 + 2H_2NC_6H_5 = CO(NHC_6H_5)_2 + 2NH_2COC_6H_5.$$

---

[1]) Durch eine vorläufige Schmelzpunktbestimmung, welche zufälligerweise 197 gab, wurde sie früher für unveränderte Substanz gehalten.

Die geringe Menge des entstandenen Benzanilids und die Ammoniakentwicklung erklären sich durch Einwirkung von Anilin auf primär gebildetes Benzamid. In der That wirken diese Substanzen bei der oben erwähnten Reactionstemperatur unter Ammoniakentwickelung langsam auf einander ein.

Zwar hätte man durch Einwirkung von Anilin auf *as*-Dibenzoylharnstoff die nämlichen Spaltungsproducte erwarten können; aber die relative Quantität Benzamid und Benzanilid würde dann ganz anders gewesen sein müssen. Denn das primär abgespaltene Dibenzamid hätte bei weiterer Einwirkung von Anilin entweder gleichviel Moleküle Benzamid und Benzanilid, oder nur Benzanilid liefern müssen.

Der von Buddéus aus der Natrium- und Silberverbindung des Cyanamids erhaltene Dibenzoylharnstoff vom Schmp. 197° hat also auch symmetrische Structur, was darauf deutet dass diese Metallverbindungen sich von der Formel $C(NH)_2$ ableiten.

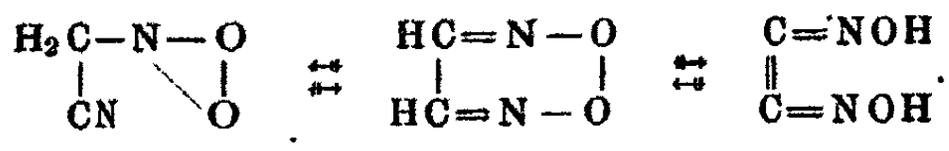
Da Creath den Schmp. 210° angiebt für den von ihm aus Guanidincarbonat und Benzoësäureanhydrid dargestellten dibenzoylirten Harnstoff, welcher in Beilstein's Handbuch als symmetrisch verzeichnet ist, habe ich letztgenannte Verbindung in derselben Weise dargestellt. Auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus concentrirter Essigsäure wurde aber kein höherer Schmp. als 197° gefunden. Eine Stickstoffbestimmung ergab die Reinheit der Substanz: Gefunden 10.2, berechnet 10.45 pCt. Es sind deshalb die auf drei verschiedenen Wegen erhaltenen Dibenzoylharnstoffe identisch und symmetrischer Structur; der asymmetrische ist zur Zeit unbekannt.

Wie schon in meiner ersten Mittheilung angedeutet wurde, betrachtete ich die Bildung eines Dibenzoylharnstoffes aus Knallquecksilber bedingt durch die Abspaltung von Isocyansäure aus letzterer Verbindung. Das zur Harnstoffbildung nothwendige Ammoniak würde durch Einwirkung von Wasser aus einem anderen Molekül Isocyansäure stammen können, wodurch auch die Kohlensäureentwicklung beim Uebergiessen des rohen Einwirkungsproductes von Benzoylchlorid auf Quecksilberfulminat mit Wasser sich erklärt. Wie ich nachher noch fand, enthält dieses Wasser nach beendigter Reaction kleine Mengen Ammoniak. Diese Muthmassungen sind nun durch Scholl, ganz unabhängig von meinen Versuchen, in schöner Weise bestätigt.

Die Structurformel welche mit diesen Thatsachen am besten harmonirt ist die Steiner'sche oder die Formel $\begin{matrix} HC:N.O \\ \cdot \qquad \cdot \\ HC:N.O \end{matrix}$, das »Gloximhyperoxyd«, wie Scholl näher beleuchtet hat. Weder die eine, noch die andere giebt aber Rechenschaft von der von Kekulé

ausgeführten Spaltung des Knallquecksilbers in Chlorpikrin und Chlorcyan, durch Einwirkung von Chlor. Zwar meint Scholl (Dissertation S. 7) dass die Bildung jener Nitroverbindung auch zu Gunsten der Steiner'schen Formel spricht, indem er die Wirkung des Chlors als oxydirend auffasst, und analoge Fälle einer Oxydation der Oximidogruppe zur Nitrogruppe vorliegen; aber es bleibt dann unerklärbar warum bei der Knallsäure nur aus der einen Oximidogruppe eine Nitrogruppe sich bildet, dagegen die andere Atomgruppe CNOH geradezu einer Reduction zu Cyan unterliegt. Es scheint deshalb viel wahrscheinlicher anzunehmen, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Fulminat nicht die Nitrogruppe durch Oxydation erst gebildet wird, sondern dass sie, und folglich auch die Cyangruppe schon fertig vorliegen.

Entschliesst man sich aber zu dieser Annahme, dann ergiebt sich die Unmöglichkeit, alle Reactionen der Knallsäure durch eine Structurformel auszudrücken und man wird gezwungen, dieselbe als einen tautomeren Körper besonderer Art anzusehen, welcher einmal nach der Formel von Kekulé, ein andermal nach der Steiner'schen reagirt. Obwohl diese Formeln auf den ersten Blick sehr verschieden scheinen, lassen sie sich dennoch durch eine Uebergangsform mit einander verknüpfen; die Umwandlung der einen in die andere ist verständlich, wenn man gerade das »Glyoximhyperoxyd« als diese Uebergangsform annimmt.



Diese Annahme würde noch sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es gelänge, von einem wirklichen Nitrokörper zum Quecksilberfulminat zu kommen. Ich habe daher Versuche in Angriff genommen, um vom Nitromethan aus diesen Körper darzustellen. Es scheint dies nicht mehr unmöglich, seit Bewad (diese Berichte XXII, Ref. 251) zeigte, dass es unter gewissen Bedingungen möglich ist, kohlenstoffhaltende Gruppen in die Nitroalkyle einzuführen.

Groningen, den 14. December 1890.

617. Erich Harnack: Studien über das sogenannte aschefreie Eieralbumin.

(Eingegangen am 16. December.)

Vor einiger Zeit habe ich an dieser Stelle[1]) auf ein Verfahren hingewiesen, durch welches es gelingt, das Albumin des Hühnereies von den mit ihm verbundenen anorganischen Basen und basischen Salzen zu befreien und so die Eigenschaften des unverbundenen Albumins eingehender zu erforschen. In Folge jener Mittheilungen sind mir so zahlreiche Anfragen von den verschiedensten Seiten her zugegangen, dass ich an dieser Stelle nicht nur über die weiteren Ergebnisse meiner Studien in Bezug auf den genannten Gegenstand berichten, sondern auch einige Punkte, die in jenen kurz gefassten Mittheilungen vielleicht nicht in genügend helles Licht gerückt wurden, etwas schärfer beleuchten will.

Was zuvörderst das Herstellungsverfahren anlangt, so kann dasselbe ja im Einzelnen gewisse Schwierigkeiten verursachen, obgleich über das sehr einfache Princip des Verfahrens durchaus kein Zweifel obwalten kann. Das Albumin ist eine Säure, worüber man ja im Grunde längst schon im Klaren ist[2]), was sich aber jetzt auch insofern sicher erweisen lässt, als das freie, unverbundene Albumin amphigen reagirendes Lakmuspapier deutlich röthet. Ob diese Reaction auf directem oder indirectem Wege zu Stande kommt, ist principiell ganz gleichgültig.

Das Albumin gleicht darin zahllosen, complicirt zusammengesetzten organischen Säuren, dass seine Salze mit Alkalien in Wasser auch bei Gegenwart von Neutralsalzen löslich sind, die Salze mit schweren Metallen dagegen nicht; es unterscheidet sich von jener nur dadurch, dass die freie Säure sich in Wasser zu lösen scheint. Aber es handelt sich hierbei nicht um eine wirkliche Lösung, sondern nur um eine hochgradige Quellung, die sofort unmöglich wird, sobald man irgend ein völlig neutrales Salz in dem Wasser auflöst oder letzteres durch Salzsäure u. s. w. ansäuert. In dem Hühnereiweiss findet sich das Albumin als basisches Salz, in Verbindung mit einem Ueberschuss von Basen, insbesondere von alkalischen Erden. Aus dieser Verbindung durch Behandeln derselben mit stärkeren Säuren das freie Albumin direct abzuscheiden, ist nicht wohl möglich, weil das mit Basen verbundene Albumin durch stärkere Säuren, ähnlich wie durch

[1]) Diese Berichte XXII, 1889, S. 3046; XXIII, 1890, S. 40.

[2]) Es sei hier nur die Beobachtung von Hoppe-Seyler und Sertoli erwähnt, wonach das Eiweiss im Vacuum aus Natriummonocarbonat ein wenig Kohlensäure austreibt. (Medicin. chem. Untersuchungen, Berlin 1868, III, S. 350.

Siedhitze, zur Gerinnung gebracht, in die sogenannte unlösliche Modification verwandelt wird, während es durch die Einwirkung von Säuren bei höherer Temperatur die Umwandlung in Acidalbumin, Pepton usw. erleidet. Man muss daher zur Abscheidung des freien Albumins gewissermassen auf einem Umwege vorgehen, und das ist es, was bei dem von mir gewählten Verfahren bezweckt wurde. Es wird dabei zunächst eine Verbindung des Albumins mit Kupfer[1]) hergestellt, diese durch starkes Alkali zerlegt und sodann durch Uebersäuern das freie Albumin gefällt. Man hat dabei im Allgemeinen auf dreierlei zu achten: einmal dass während der ganzen Procedur das Albumin nicht gelatinire oder gar in die geronnene Modification durchgeführt werde, sodann dass keine Umwandlung des Albumins in Alkalialbuminat oder Acidalbumin stattfinde, und endlich dass die Verbindung von Albumin und Kupfer durch Alkali auch vollständig zerlegt werde.

Ich pflege auf einmal das Weisse von etwa 10—12 Eiern zu verarbeiten: nachdem es sorgfältig zerschnitten, wird es ein wenig mit Wasser verdünnt und stark verdünnte Essigsäure in mässigem Ueberschusse zugefügt, bis die Globuline sich vollständig ausgeschieden haben. Man verwende hier ja keine zu starke Säure, da sonst die ganze Albuminlösung gelatiniren kann. Sodann wird durch ein Sternfilter filtrirt, was bei bestem starken Filtrirpapier (Schleicher & Schüll No. 598) rasch von Statten geht, wenn man ein recht geräumiges Filter anfertigt und nicht Alles auf einmal aufgiesst, sondern immer nur bis zu $^1/_4$ oder $^1/_3$ das Filter füllt und abwartet, bis der grösste Theil der Flüssigkeit abgeflossen ist. Das völlig klare Filtrat wird mit kalt gesättigter Sodalösung überneutralisirt und mit kalt gesättigter Kupfersulfatlösung in nicht zu geringer Menge versetzt. Sollte nicht sogleich ein feinflockiger, hellgrüner Niederschlag entstehen, so ist die Reaction zu sauer; man fügt daher gesättigte Sodalösung langsam hinzu, bis jener Niederschlag in reichlicher Menge sich ausscheidet. Er setzt sich langsam ab, weil er äusserst fein vertheilt ist, aber durch das Abfiltriren einer Probe ist leicht der Nachweis zu führen, ob aus dem Filtrate durch weiteren Soda- oder Kupferzusatz noch etwas auszufällen ist. Mit gefälltem Kupferoxydhydrat kann der Niederschlag nach seiner ganzen Beschaffenheit gar nicht verwechselt werden, zumal er sich in überschüssigem Alkali mit tiefvioletter Farbe löst. Jener Niederschlag wird nun auf glattem Filter völlig ausgewaschen, d. h. bis das Filtrat durch gelbes Blutlaugensalz nicht mehr braun gefärbt wird, was nicht allzu viel Zeit erfordert. Hierauf wird der Niederschlag in einem Gefässe wieder mit Wasser verrührt und

[1]) vgl. meine Untersuchungen über die Kupferverbindungen des Albumins Zeitschr. für physiolog. Chemie, Band V, S. 198.

nur soviel verdünnte Kalilauge zugesetzt, als erforderlich ist, um das Ganze zu einer dunkel-violetten Flüssigkeit zu lösen. Ist das geschehen, so wird durch vorsichtiges Neutralisiren mit verdünnter Essigsäure der Niederschlag wieder hervorgerufen. Dieselbe Procedur des Lösens und Wiederfällens kann noch ein- oder zweimal wiederholt werden. Bringt man jetzt den Niederschlag wieder aufs Filter, so bemerkt man meist, dass das Filtrat stark kupferhaltig ist, ohne dass es Eiweiss enthielte. Es bestand also vorher ein kupferreicheres Albuminat, und das Alkali hat aus demselben einen Theil des Kupfers verdrängt, sodass nunmehr das kupferärmste Albuminat (mit ca. 1.35 pCt. Cu) nachgeblieben ist, welches indess ganz dasselbe Aussehen besitzt. Dieser Niederschlag wird auf glattem Filter wieder vollständig ausgewaschen, und man überzeugt sich dann leicht durch eine quantitative Probe, dass er beim Verbrennen reines Kupferoxyd ohne andere Aschenbeimengung hinterlässt. Nunmehr bringt man den feuchten Niederschlag in eine Schale, verreibt ihn gleichmässig mit etwas Wasser und fügt starke Kalilauge in nicht zu geringer Menge hinzu.

Das Ganze wird dadurch in eine dunkelviolette Gallerte und sodann in eine ebenso gefärbte Lösung verwandelt, welche dickflüssig, aber meist völlig klar ist. Anderenfalls kann man sie filtriren, was sich freilich etwas langsam vollzieht. Diese Lösung bleibt an einem kühlen Orte etwa 24 Stunden stehen. Das starke Alkali hat allmählich die Verbindung von Kupfer und Eiweiss getrennt, ohne dass Kupferoxydhydrat sichtbar zur Ausscheidung gebracht wird. Es ist, als ob Kupfer und Eiweiss sich noch in einer überaus lockeren Verbindung befänden, und neutralisirt man jetzt alle Base mit mässig verdünnter Salzsäure und fügt noch einen Ueberschuss davon zu, so fällt das reine freie Albumin in derben weissen Flocken, während das Filtrat alles Kupfer als Chlorkupfer gelöst enthält. Die Hauptsache ist, dass man zur Zerlegung des Kupferalbuminats nicht zu schwache Kalilauge nimmt: Die Zerlegung findet sonst nicht vollständig genug statt, es bleibt doch noch ein kleiner Rest des Kupfers mit dem Albumin in fester Verbindung und das durch Salzsäure Gefällte ist zwar nahezu farblos, besitzt aber doch nicht die Eigenschaften des freien Albumins.

Hat man nun das letztere ausgefällt, so wäscht man es auf glattem Filter anfangs mit etwas angesäuertem, später mit reinem Wasser vollkommen aus, wobei der Niederschlag mehr und mehr quillt und schliesslich auch sich lösen und durch das Filter laufen kann. Letzteres ist aber ein Beweis, dass der Niederschlag wirklich aus freiem Albumin besteht, und es gelingt doch, wenn man nicht zu geringe Mengen in Arbeit nimmt, ihn nahezu vollständig auszuwaschen, ohne einen allzu grossen Verlust zu erleiden. Wenn auch eine Spur Asche (höchstens

1 pro Mille) zurückbleiben sollte, die dann fast ausschliesslich aus Chlorkalium besteht, so ist dies ganz ohne Belang. Man überzeuge sich nur, dass die Substanz beim Kochen mit Wasser eine klare Lösung giebt, die auch beim Vermischen mit Alkohol vollkommen klar bleibt, während durch den Zusatz eines Neutralsalzes oder einer verdünnten Mineralsäure sofort ein reichlicher feinflockiger Niederschlag erfolgt. Hierdurch, sowie in der vollständigen Verbrennbarkeit unter Hinterlassung eines kaum sichtbaren Aschenanfluges sind die Hauptunterschiede in den Eigenschaften gegenüber dem ursprünglichen, d. h. dem mit Basen verbundenen Albumin des Hühnereies gegeben.

Erhitzt man das noch feuchte Albumin, so schmilzt es in Wasser, und erst bei weiterem Erhitzen tritt allmählich Zersetzung der geschmolzenen Substanz ein. Kocht man die wässrige Lösung einige Zeit, so giebt sie die bekannte Peptonreaction. Weitere Versuche, das Albumin zu zersetzen, habe ich bisher noch nicht ausgeführt. Dagegen bin ich bemüht gewesen, Verbindungen des Albumins im krystallisirten Zustande zu erhalten. In dieser Hinsicht habe ich bisher nur die Erfahrungen von Hofmeister [1]) zu bestätigen vermocht. Es ist mir ohne besondere Schwierigkeit gelungen, schön krystallisirte Verbindungen des Albumins mit schwefelsaurem Ammon in gut ausgebildeten Tafeln und Säulen zu erhalten, aber diese Verbindungen sind alle sehr eiweissarm, sie enthalten nur etwa 5 pCt. Albumin. Eiweissreichere habe ich bisher immer nur amorph erhalten, ebenso das reine Albumin, obgleich ich mich vielfach bemüht habe, dasselbe z. B. aus mit Alkohol und Chlor versetzten wässrigen Lösungen krystallisirt zu gewinnen. Für die Herstellung der Verbindungen des Albumins mit schwefelsaurem Ammon besteht die Schwierigkeit, dass die wässrige Lösung des freien Albumins, wenn sie nicht gar zu verdünnt ist, durch schwefelsaures Ammoniak wie durch alle Neutralsalze gefällt wird. Zusatz von Aetzammoniak, wie von Alkalien, verhindert die Fällung. Man braucht die Hoffnung auf ein günstiges Resultat fortgesetzter Bemühungen noch keineswegs aufzugeben.

Dass sich die sauren Eigenschaften des freien Albumins leicht mit Hülfe von Lakmus constatiren lassen, habe ich oben bereits erwähnt. Den Beweis, dass es sich wirklich um Albumin und nicht um ein chemisches Umwandlungsproduct desselben handelt, habe ich in meinen oben citirten Publicationen bereits zu führen gesucht; ich darf auf jene verweisen und auf eine Wiederholung der Argumente verzichten.

Bei der fundamentalen Bedeutung des Eiweiss für den Lebensprozess und für die chemische Zusammensetzung jedes lebenden Ge-

---

[1]) Hofmeister, Zeitschrift für physiolog. Chem. XIV, S. 165.

bildes müssen in physiologischer Hinsicht namentlich die Lösungsverhältnisse des Albumins von allergrösstem Interesse sein. Wichtig ist hier vor allem die Thatsache, dass das freie, mit sauren Eigenschaften begabte Albumin der Quellung in reinem destillirten Wasser in vollkommener Weise fähig ist und daher eine scheinbare Lösung bildet. Erwärmen begünstigt diesen Vorgang der Quellung: das freie Albumin ist in destillirtem Wasser schmelzbar. Aus jener scheinbaren Lösung wird es aber ähnlich so manchen anorganischen »Colloïden« durch Neutralsalzlösungen und durch die meisten Mineralsäuren gefällt, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels. Das ist die zweite physiologisch wichtige Thatsache. Von Mineralsäuren fällen insbesondere: Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Metaphosphorsäure, dagegen Orthophosphorsäure nicht. Zahlreiche organische Säuren, die ich prüfte, fällen ebenfalls nicht, z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure. Auch die Gerbsäure ruft keine Fällung hervor. Bei den oben genannten Fällungen findet indess nicht etwa eine chemische Veränderung des Albumins statt, keine Ueberführung in »unlösliche Modification«, vielmehr ist der Niederschlag immer wieder, wenn man ihn abfiltrirt und auswäscht, in destillirtem Wasser »löslich«. Anders liegt die Sache dagegen, wenn man das Salz eines schweren Metalles in Lösung hinzufügt: hier wird in der That eine Verbindung des Albumins mit dem Metall gefällt, löslich in freien Säuren u. s. w. Auf der Wiederzerlegung einer solchen Verbindung beruht eben das von mir angewendete Verfahren zur Gewinnung freien Albumins.

Die Fällbarkeit des freien Albumins aus seiner wässrigen »Lösung« durch Neutralsalze oder Säuren wird durch Alkalien aufgehoben: versetzt man die Lösung zuvor mit Alkali, so fällen Neutralsalze nicht mehr, resp. Säuren erst nach vollzogener Neutralisation des Alkalis.

Dies ist die dritte in physiologischer Hinsicht jedenfalls hochwichtige Thatsache. Die Annahme liegt sehr nahe, dass durch die Vereinigung des an sich sauren Eiweisskörpers mit anorganischen Basen überhaupt erst eine wichtige Bedingung zum Zustandekommen der Lebensthätigkeiten gegeben sei, d. h. durch eine Verbindung des Albumins mit einem Ueberschuss von Basen hat jenes erst die Möglichkeit gewonnen, seine Aufgaben als lebendes Eiweiss zu erfüllen; denn es würde ja durch jedes Neutralsalz aus seinen Quellungen gefällt werden oder vielmehr gar nicht im Stande sein, in Lösungen solcher Stoffe zu quellen. Die Basen schützen also das Albumin nach verschiedenen Richtungen hin und gestatten ihm gewissermassen die Ausführung seiner vitalen Functionen, d. h. die Beibehaltung seiner für die Lebensthätigkeit unentbehrlichen Eigenschaften unter verschiedenen chemischen Bedingungen.

Durch seine Vereinigung mit Basen wird demnach das Albumin in gewissem Sinne löslicher gemacht, oder richtiger gesagt, geneigter, den gelösten (gequollenen) Zustand beizubehalten. Ganz im Gegensatz hierzu gewinnt es durch seine Verbindung mit Basen zugleich die Eigenschaft, durch Einwirkung höherer Temperatur nicht zu schmelzen, sondern in ungelösten und unlöslichen Zustand überzugehen. Das Gleiche geschieht auch durch gewisse chemische Einwirkungen (Alkohol, stärkere Säuren u. s. w.). [Das Verständniss für den Vorgang fehlt uns noch vollständig. In dieser unlöslichen, geronnenen Modification ist das Eiweiss zwar todt und für immer lebensunfähig, aber es vermag für benachbartes lebendes Gewebe einen Schutz gegen physikalische und chemische Einflüsse zu gewähren. Würde lebendes Eiweiss, wie das freie Albumin, durch die Wärme schmelzen, so würde sich der lebenzerstörende Einfluss hoher Temperatur immer weiter und weiter geltend machen.

Derartige Vorgänge der Gerinnung, d. h. des Ueberganges aus dem gequollenen in den ungelösten Zustand unter Veränderung der Beschaffenheit des Eiweisskörpers dürfen mit der Ausfällung des freien Albumins aus seiner wässerigen »Lösung« durch ein Neutralsalz oder eine Mineralsäure nicht identificirt werden; denn das Albumin bleibt unter diesen Bedingungen unverändert. Wie weit bei diesen Fällungen von der Bildung einer überaus lockeren molecularen Verbindung des Albumins mit dem Fällungsmittel gesprochen werden darf, mag dahingestellt bleiben; jedenfalls wird das Molekül des Albumins dabei nicht verändert. Es handelt sich also hier mehr um eine Zustandsveränderung, dort um eine Zustands- und Qualitätsveränderung, d. h. es ist hier ein physikalischer, dort ein physikalischer und chemischer Process. Dieser letztere aber ist es, der uns das Verständniss für gewisse Gerinnungsvorgänge, namentlich für solche, die wir als Processe des Absterbens anzusehen haben, so sehr erschwert. Dass ein Eiweisskörper aus dem »gelösten« Zustande unter veränderten Bedingungen in den geronnenen übergeht, kann an sich nicht Wunder nehmen, da die Eiweisskörper überhaupt hierzu unter sehr verschiedenen Umständen geneigt sind, aber die Frage, welche Factoren die chemische Veränderung der Eiweissubstanz bedingen und worin die Veränderung besteht, diese Frage ist es eben, deren Beantwortung uns für die Erklärung der Vorgänge der Blutgerinnung, Todtenstarre etc. so grosse Schwierigkeiten verursacht. So lange wir noch nicht wissen, was mit dem Eieralbumin vor sich geht, wenn es durch Siedhitze zur Gerinnung gebracht oder durch Alkohol gefällt wird, und warum das freie Albumin dieser Veränderung nicht fähig ist, so lange haben wir wenig Aussicht, für die bei jenen Gerinnungsprocessen unter überaus complicirten chemischen Verhältnissen betheiligten Eiweissstoffe die obige Frage zu beantworten, mag auch die Annahme, dass es sich hierbei

um fermentativ eingeleitete Spaltungen des ursprünglichen Eiweissmoleküls handle, als ganz plausibel erscheinen. Aber es gehen im Organismus sicherlich auch Processe vor sich, bei denen Eiweisskörper ohne Aenderung ihrer chemischen Beschaffenheit aus dem gequollenen in den ungelösten Zustand übergehen und aus letzterem rasch wieder in den ersteren zurückkehren. Das sind keine Processe des Absterbens, sondern physiologische Vorgänge, und unter diesen ist am auffallendsten das Verhalten des Muskels beim Wechsel des contrahirten und erschlafften Zustandes. Dass der Vorgang der Contraction des Muskels auf dem plötzlichen Uebergang des im Faserinhalt enthaltenen Eiweisskörpers aus dem gequollenen in den ungelösten Zustand, die Wiedererschlaffung auf dem umgekehrten Process beruhe, kann einem Zweifel kaum mehr unterliegen. Die Ursache für diesen Wechsel bildet wahrscheinlich die plötzliche Veränderung der chemischen Bedingungen. Hier haben wir, soweit von einer Analogie zwischen einem vitalen und einem physikalischen Vorgange die Rede sein kann, eine ganz auffallende Analogie zu dem Verhalten der »Lösungen« des freien Albumins: Zusatz des Neutralsalzes oder der Mineralsäure bewirkt die Fällung, Wiederentfernung beider die Wiederauflösung. Ich habe z. B. den Versuch in folgender Weise angestellt: in einen Dialysator bringe ich die Lösung des freien Albumins und rufe durch Salzsäure den Niederschlag hervor. Lasse ich nun gegen Wasser diffundiren, so verschwindet der Niederschlag allmählich wieder, und nach einiger Zeit ist alles Albumin wieder klar »gelöst«. Der Versuch lässt sich zunächst durch Eingiessen von Salzsäure in den Dialysator immer wieder aufs Neue wiederholen; allmählich wird aber das Albumin in Acidalbumin verwandelt und seine Fällbarkeit durch Salzsäure nimmt mehr und mehr ab. Dieses unzweideutige Resultat zeigt unzweifelhaft, dass bei der Fällung eine chemische Umwandlung des freien Albumins nicht eintritt und dass die Rückkehr in den früheren Zustand sofort wieder erfolgt, sobald nur das Mittel, welches die Aenderung des physikalischen Zustandes hervorruft, wieder weggeschafft ist. Wie weit die Analogie zu den in dem Inhalt der Muskelfasern sich abspielenden Vorgängen zutreffend ist, werden weitere Untersuchungen zu entscheiden haben. Dass ich weit davon entfernt bin, damit etwa einen Erklärungsversuch für den physiologischen Vorgang geben zu wollen, bedarf wohl nicht erst der Versicherung. Das freie Albumin besitzt auch im feuchten Zustande keine Neigung zu faulen: es trocknet, sich selbst überlassen, entweder ein zu einer gelben, durchsichtigen, spröden, leimartigen, pulverisirbaren Masse oder es kann unter günstigen Bedingungen auch schimmeln, aber zum Faulen habe ich es nicht bringen können, selbst nicht bei Zusatz von Pankreasferment. Es ist in hohem Grade bemerkenswerth, dass das Eiweiss auch diese für die Erfüllung seiner vitalen Eigenschaften un-

umgänglich nothwendige Eigenschaft, die Spaltbarkeit durch den Einfluss gewisser niederer Organismen, erst nach seiner Vereinigung mit Basen gewinnt. Ob sich das freie Albumin im feuchten Zustande in Folge dieser Widerstandsfähigkeit vielleicht zur Züchtung gewisser Reinculturen eignen wird, das werden Versuche lehren, deren Ausführung ich bereits angeregt habe. Da die niederen Organismen zu ihrer Vermehrung wohl eines Nährmaterials bedürfen, welches auch gewisse anorganische Salze enthält, so ist es eigentlich nicht wahrscheinlich, dass das freie Albumin hierfür geeignet sein kann. Indess sind die letzten Spuren von Salzen doch wohl nicht ganz zu entfernen.

Halle, im December 1890.

---

618. Br. Pawlewski: Ueber Einfluss des Druckes auf Dissociation.

(Eingegangen am 15. December.)

Vor einigen Jahren habe ich dargethan, dass die kritische Temperatur eines Flüssigkeitsgemisches ausgedrückt werden kann durch die Gleichung [1]):

$$T_m = \frac{nT + (100-n)T'}{100},$$

worin T_m die kritische Temperatur des zu untersuchenden Flüssigkeitsgemisches, T und T' kritische Temperaturen der einzelnen Bestandtheile und n und 100—n Procente derselben bedeuten.

Die Gültigkeit dieser Formel habe ich für einige Gemische bewiesen [2]), zu denselben Resultaten gelangte gleichzeitig auch O. E. Strauss [3]), zu angenäherten Ramsay [4]) noch vor mir; dagegen erzielte Ansdell [5]) verschiedene Resultate für Gasgemische und neuerdings Galitzine [6]) für Gemische von Aether mit Aceton und Aether mit Schwefelkohlenstoff. Die beiden letzteren Gelehrten erhielten niedrigere Werthe für T_m, als meiner Gleichung entsprochen hätte.

Indem ich vorläufig die Erklärung dieses Widerspruches einer weiteren Anhäufung des Versuchsmaterials anheimstelle, beabsichtige ich nachstehend die Mittheilung einiger Versuche, welche die Bestätigung der mitgetheilten Formel zum Zwecke hatten.

Wenn die oben mitgetheilte Gleichung richtig ist, so können auf Grund dessen folgende Schlüsse gezogen werden:

---

1) Diese Berichte XV, 461.
2) Kosmos 1882, p. 16.
3) Wiedemann's Beibl. 6, 282.
4) Proc. Roy. Soc. 31, 194.
5) Proc. Roy. Soc. 34, 113.
6) Wiedemann's Ann. 41, 624.

1) nach der vollständigen Dissociation einer Flüssigkeit in zwei Bestandtheile, deren kritische Temperaturen bekannt sind, müsste man eine kritische Temperatur erhalten, welche mit der aus obiger Gleichung berechneten übereinstimmt;

2) wenn die Dissociation in einem gegebenen Falle vollständig wäre, so liesse sich aus der kritischen Temperatur des entstandenen Gemisches und der eines Bestandtheiles die kritische Temperatur des anderen Bestandtheiles finden, was sehr wünschenswerth sein möchte und

3) könnte man aus der Bestimmung der kritischen Temperaturen von Gemischen einen Schluss auf den Grad der Dissociation ziehen. Auf diesem Wege habe ich versucht die Bestimmung der kritischen Temperaturen von BrH und JH, welche experimentell bis jetzt nicht ausgeführt wurden und auch die Möglichkeit die procentuelle Zersetzung bei $C_5H_{11}Cl$ u. s. w. zu erfassen.

Die bis jetzt in dieser Richtung ausgeführten Versuche haben bis auf Einen durchaus negative Ergebnisse geliefert.

Die kritische Temperatur sollte bei vollständiger Dissociation des $C_5H_{11}Cl$ betragen $T_m = 149.7^0$. Indessen habe ich bei der Erhitzung von $C_5H_{11}Cl$ in zugeschmolzenen Röhrchen bis zur Nebelbildung der Reihe nach für T_m 295^0, 290^0, 287^0, 283^0, 278^0, 276^0 beobachtet. Unter 276^0 konnte man auf keinen Fall herunterkommen, selbst nach mehrstündigem Erhitzen der Flüssigkeit über 300^0, ungeachtet dessen, dass die Temperatur der vollständigen Dissociation für $C_5H_{11}Cl$ nach Wurtz blos 291^0 beträgt.

Bei Versuchen mit $C_5H_{11}Br$, dessen Dissociation bei Atmosphärendruck bei 360^0 gelegen ist, sollte die kritische Temperatur der zersetzten Bestandtheile innerhalb $150-200^0$ fallen; thatsächlich habe ich jedoch trotz anhaltenden und starken Erhitzens zweier Röhrchen folgende Werthe bekommen:

für T_m 1. 290^0, 284^0, 281^0,
2. 301^0, 291^0, 288^0, 285^0, 280^0

und konnte ich unter diese äussersten Grenzen selbst durch weiteres Erhitzen der Flüssigkeit über 400^0 nicht gelangen.

Bei Versuchen mit C_2H_5J scheidet sich bei 280^0 Jod aus und färbt so stark den Rohrinhalt, dass die Beobachtung unmöglich wird; mit $C_2H_5NO_2$ wird die Flüssigkeit dunkel und liefert eine schwarze, feste Masse mit farblosen Krystallen, mit S_2Cl_2 treten selbst bei 340^0 noch keine Erscheinungen auf, welche auf eine Neigung zur Vergasung dieser Flüssigkeit hinweisen, mit $(CH_3 . CO)_2O$ wird die Flüssigkeit dunkel, vermindert ihr Volumen beinahe um $^1/_4$, geht jedoch selbst bei 315^0 nicht in den kritischen Zustand über, mit HCO_2H vermindert sich das Volumen anfänglich, auf dem Flüssigkeitsspiegel tritt reichliche Schaumbildung auf, wie von einer Gasentwicklung herrührend,

an den Rohrwänden fliessen schwere Oeltropfen herunter und alle Röhrchen, selbst Thermometercapillare, explodiren zwischen 150—200° noch bevor der Flüssigkeitsspiegel verschwunden ist.

Bei $C_5H_{11}Cl$ und $C_5H_{11}Br$ konnte man die unbedeutende Erniedrigung der kritischen Temperatur wahrscheinlich damit erklären, dass der Dissociationsprocess durch den wachsenden Druck beschränkt wird, so dass blos ein Theil der Flüssigkeit dissociirt oder dass die noch über der kritischen Temperatur zersetzten Bestandtheile sich theilweise wieder verbinden, was jedoch weniger wahrscheinlich erschien. Die Bestätigung dieser Voraussetzung hat die Untersuchung solcher Substanzen erheischt, deren Bestandtheile nach bewirkter Zersetzung keine Verbindung mit einander eingehen konnten. In diesen Fällen müssten andere Ergebnisse erwartet werden und die Untersuchung hat das auch thatsächlich bewiesen. Zu solchen Körpern gehört z. B. $Cl.CO.OC_2H_5$, welcher bei 150° leicht und vollständig in CO_2 und C_2H_5Cl zerlegt wird[1]).

Setzt man in der obigen Gleichung für die kritische Temperatur von $C_2H_5Cl = 182.5°$, welche Zahl von Zajonczewsky jedenfalls um 8—10° zu niedrig gefunden wurde und für die kritische Temperatur von $CO_2 = 30.9°$ (Andrews), so berechnet sich die kritische Temperatur des Gemisches nach vollständiger Dissociation des $Cl.CO.OC_2H_5$ nachstehend:

$$T_m = \frac{40.55 \times 30.9° + 59.45 \times 182.5}{100} = 121° C.$$

Setzt man dagegen für die kritische Temperatur von C_2H_5Cl eine um 10° höhere Zahl, so erhält man für $T_m = 126.9°$.

Beim Erhitzen von $Cl.CO.OC_2H_5$ in zugeschmolzenen Röhrchen bis zur Nebelbildung und öfterer Wiederholung dieser Erscheinung habe ich folgende Resultate beobachtet:

No. des Röhrchens	1	2	3	4	5	6
Temperatur der Nebelbildung	201°	—	—	—	—	147°
	158	—	—	—	139°	137
	145	134°	140°	175°	128	135
	139	131	137	145	126	129
	137	130	135	130	125	127
	135	129	134	128	124	125
	Explosion	125	131	126	123	124
		124	Explosion	125	Explosion	Explosion

[1]) Kolbe-Meyer's ausführliches Lehr- und Handbuch der organ. Chemie. Braunschweig 1880, Bd. I, S. 179.

Es zeigt sich demnach daraus, dass in diesem Falle, trotz der auftretenden Druckerhöhung, die Dissociation bis zu Ende vollständig verläuft. Nach beendigtem Versuche und Abkühlen des Röhrchens auf die Zimmertemperatur konnte man wahrnehmen, dass der Rohrinhalt um 2.5—3 mm über das ursprüngliche Volumen sich vermehrt hat und die Flüssigkeit augenscheinlich beweglicher geworden ist wie $Cl.CO.OC_2H_5$. In den abgekühlten Röhrchen herrscht ein grosser Druck, denn beim Zerschmettern derselben an der Wand entsteht ein Knall wie beim Pistolenschuss.

Die erhaltenen Resultate stimmen mit den berechneten nahe überein. Eine grössere Uebereinstimmung kann man wohl nicht erwarten, denn die kritische Temperatur des C_2H_5Cl ist zweifelsohne zu niedrig angegeben worden; jedenfalls werden die erhaltenen Resultate die Richtigkeit der von mir angegebenen Berechnungsformel beinahe befürworten, denn bei vorhandenen Abweichungen sind dieselben blos unbedeutend.

Lemberg. Chemisch-techn. Laborat. d. k. k. Techn. Hochschule.

---

619. William Orren Emery: Ueber den β-Acettricarballylsäureester.

[Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 17. December.)

Durch Einwirkung von Chloressigester auf die in Benzol gelöste Natriumverbindung des Acetbernsteinsäureesters, hat Michle[1]) den β-Acettricarballylsäureester dargestellt, es ist ihm jedoch nicht gelungen, diesen Ester in reinem Zustande zu isoliren.

Gelegentlich der Darstellung grösserer Mengen des Acetbernsteinsäureesters aus Acetessigester und Bromessigester[2]) entstanden beträchtliche Mengen von β-Acettricarballylsäureester, welchen ich leicht in reinem Zustande erhielt, indem ich das Gemisch von Acetbernsteinsäureester und β-Acettricarballylsäureester unter stark vermindertem

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 322.

[2]) Es empfiehlt sich überhaupt, bei den Reactionen, wo Chloressigester zur Anwendung kommt, den Bromessigester zu gebrauchen, hauptsächlich weil letzterer bedeutend leichter wie der Chloressigester in Reaction tritt. Der Bromessigester setzt sich augenblicklich mit Natriumacetessigester, sowie Natriummalonsäureester um. Dadurch werden Zersetzungen, welche durch längeres Kochen verursacht werden, fast gänzlich vermieden.

Druck rectificirte. Der β-Acettricarballylsäureester siedet unter einem Druck von etwa 16 mm constant bei 190° (Temp. des Bades 205°).

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

0.1515 g Substanz ergaben 0.3076 g Kohlensäure und 0.1014 g Wasser.

	Ber. für $C_{14}H_{22}O_7$	Gefunden
C	55.63	55.37 pCt.
H	7.28	7.43 »
O	37.08	— »

Das specifische Gewicht beträgt:

$$d\frac{20}{4} = 1.12141.$$

Wird der β-Acettricarballylsäureester mit Phenylhydrazin vermischt, und zwar im Verhältniss gleicher Moleküle, so findet in der Kälte augenscheinlich keine Reaction statt. Erhitzt man dagegen auf dem Wasserbade, so entweicht Wasser und beim Erkalten erstarrt das Reactionsproduct blättrig krystallinisch. Die Krystalle, zuerst aus Schwefelkohlenstoff, dann aus Essigester umkrystallisirt, ergaben kleine Prismen vom Schmelzpunkt 100—101°. Die Analyse führte zur Formel: $C_{18}H_{22}N_2O_5$.

0.2451 g Substanz ergaben folgende Data: Barom. = 759, Temp. = 3°, Vol. = 14.6 ccm.

	Ber. für $C_{20}H_{28}N_2O_6$	Gefunden
N	7.14	7.34 pCt.

Es ergiebt sich aus diesen Zahlen, dass das Hydrazon des β-Acettricarballylsäureesters vorliegt.

Bonn, den 12. December.

---

620. William Orren Emery: Ueber eine neue Synthese der Tricarballylsäure, sowie einiger anderer Säureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 17. December.)

Die Monochlorbernsteinsäure lässt sich nach der Methode von Anschütz und Bennert[1]) sehr bequem darstellen, nämlich durch Erhitzen von Fumarsäure mit Salzsäure in Eisessig. Will man die Fumarsäure aus der Aepfelsäure bereiten, so kann das Rohproduct

[1]) Ann. Chem. Pharm. 254, 156; diese Berichte XV, 642.

des Erhitzens von Aepfelsäure auf 140–150°, nach Baeyer[1]), direct mit einer eisessigsauren Lösung von Salzsäure eingeschlossen werden, ohne dass man es nöthig hätte, die reine Fumarsäure herauszuarbeiten. Bedeutend billiger lässt sich die Fumarsäure aus der Bernsteinsäure resp. aus dem Monobromsuccinylbromid nach Volhard[2]) darstellen. Das zu dieser Reaction angewandte Bernsteinsäureanhydrid kann man zweckmässig bereiten, indem man 100 g Bernsteinsäure, 100 g Eisessig und 65—70 g Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler kocht bis zum Aufhören der Salzsäureentwickelung. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt das reine Anhydrid, welches durch Absaugen von der Mutterlauge leicht getrennt werden kann.

Der Diäthylester der Monochlorbernsteinsäure war bisher nicht bekannt. Derselbe, durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure bereitet, siedet unter einem Druck von etwa 15 mm constant bei 122° (Temperatur des Bades 142°). Das spec. Gewicht betrug

$$d\frac{20}{4} = 1.14557.$$

Eine Chlorbestimmung ergab Folgendes:
0.2150 g Substanz lieferten 0.1458 g Chlorsilber.

Ber. für $C_8H_{13}O_4Cl$		Gefunden
Cl	17.02	16.74 pCt.

α-Acettricarballylsäureester, $CH_3.CO.CH.CO_2R$
$CH.CO_2R$
$CH_2.CO_2R$.

3.55 g Natrium wurden in 50 g absolutem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten mit 20 g Acetessigester und darauf mit 32 g Chlorbernsteinsäureester versetzt. Eine Kochsalzabscheidung findet fast augenblicklich statt und nach wenigen Minuten ist die Umsetzung beendet. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt, das abgeschiedene Oel mit Wasser gewaschen und darauf unter stark vermindertem Druck rectificirt. Unter etwa 9 mm destillirte ein dickflüssiges Oel bei 175° (Temperatur des Bades 195°).

Das specifische Gewicht dieses Oeles betrug:

$$d\frac{20}{4} = 1.12577.$$

Die Analyse führte zur Formel: $C_{14}H_{22}O_7$.

I. 0.1608 g Substanz ergaben 0.3274 g Kohlensäure und 0.1058 g Wasser.
II. 0.1707 g Substanz ergaben 0.3474 g Kohlensäure und 0.1114 g Wasser.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 676.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 242, 150.

	Ber. für $C_{14}H_{22}O_7$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	55.63	55.53	55.50	pCt.
H	7.28	7.31	7.25	»
O	37.09	—	—	»

Der neue Ester ist also nach folgender Gleichung entstanden:

$$CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5 + \begin{matrix} CHCl.CO_2C_2H_5 \\ CH_2.CO_2C_2H_5 \end{matrix}$$
$$= CH_3.CO.\begin{matrix} CH.CO_2C_2H_5 \\ CH.CO_2C_2H_5 \\ CH_2.CO_2C_2H_5 \end{matrix} + NaCl.$$

Werden α-Acettricarballylsäureester und Phenylhydrazin vermischt, und zwar im Verhältniss gleicher Moleküle, so erwärmt sich die Masse unter Abscheidung von Wasser. Die Reaction wird zu Ende geführt durch halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade. Beim Erkalten zeigte das Reactionsproduct keine Neigung zum Krystallisiren. Es wurde daher in Aether gelöst, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, um das im kleinen Ueberschuss vorhandene Phenylhydrazin zu entfernen, sodann von Aether und Wasser im Exsiccator über Schwefelsäure befreit. Das auf diese Weise gereinigte Product stellte einen schwach röthlich gefärbten Syrup dar, welcher bei der Analyse zur Formel $C_{18}H_{22}N_2O_5$ führte.

I. 0.2026 g Substanz ergaben folgende Daten: Barom. = 762 mm, Temp. = 19°, Vol. = 14 ccm.

II. 0.2028 g Substanz ergaben folgende Daten: Barom. = 762 mm, Temp. = 19°, Vol. = 14 ccm.

	Berechnet für $C_{20}H_{28}N_2O_8$	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_2O_5$	Gefunden		
N	7.14	8.09	7.96	7.95	pCt.

Formel I ist die des Hydrazons des α-Acettricarballylsäureesters, Formel II dagegen die des (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazolon-(4)-bernsteinsäureesters. Nach den Resultaten der Analyse ist die Verbindung als Derivat des Pyrazolons aufzufassen. Durch Kochen mit 10procentiger Schwefelsäure geht der Ester in die (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazolon-(4)-bernsteinsäure über. Aus schwefelsäurehaltigem Wasser krystallisirt die Säure in Warzen mit röthlichem Schimmer. Der Schmelzpunkt liegt bei 210/212°. Die Analyse führte zur Formel $C_{14}H_{14}N_2O_5$.

0.2096 g Substanz ergaben folgende Resultate: Barom. = 760.5, Temp. = 4°, Vol. = 16.4 ccm.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_5$	Gefunden	
N	9.65	9.61	pCt.

Aus dem α-Acettricarballylsäureester und alkoholischem Ammoniak entsteht ein schön krystallisirendes Product, worüber später ausführlich berichtet werden soll.

Propantetracarbonsäureester,

$$\begin{array}{l} CH(CO_2R)_2 \\ CH\,CO_2R \\ CH_2\,CO_2R\,. \end{array}$$

Von den sechs möglichen Propantetracarbonsäureestern waren bisher zwei bekannt, der Isoallylentetracarbonsäureester[1]) und der Methylendimalonsäureester[2]). Einen dritten Propantetracarbonsäureester erhält man durch Einwirkung von Chlorbernsteinsäureester auf die Natriumverbindung des Malonsäureesters.

Zu einer alkoholischen Lösung von 1.45 g Natrium wurden 10 g Malonsäureester, darauf 13 g Chlorbernsteinsäureester zugegeben; Chlornatrium wurde sofort abgeschieden, und nach kurzem Kochen auf dem Wasserbade war die Umsetzung vollendet. Nach dem Abdestilliren des Alkohols, Entfernen des Kochsalzes mit Wasser, wurde das gewonnene Oel unter stark vermindertem Druck rectificirt. Fast die ganze Menge destillirt unter einem Drucke von 18 mm constant bei 203—204°.

(Temperatur des Bades 220°.) Die Analyse ergab:

0.1512 g Substanz gaben 0.2995 g Kohlensäure und 0.0987 g Wasser.

	Ber. für $C_{15}H_{24}O_8$	Gefunden
C	54.22	54.02 pCt.
H	7.23	7.25 »
O	38.55	— »

Der Propantetracarbonsäureester, welcher im Sinne des Schemas:

$$\begin{array}{l} NaCH(CO_2R)_2 + CHClCO_2R \\ \qquad\qquad\quad CH_2CO_2R \end{array} = \begin{array}{l} CH(CO_2R)_2 + NaCl \\ CHCO_2R \\ CH_3CO_2R \end{array}$$

entstanden ist, bildet ein dickflüssiges, farbloses Oel, welches in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Es besitzt das spec. Gewicht:

$$d\,\frac{20}{4} = 1.11841.$$

Der neue Ester ist unter Atmosphärendruck nicht ohne Zersetzung destillirbar. Er ist im Stande eine Natriumverbindung zu liefern;

---

[1]) Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 214, 61.

[2]) Conrad, Dressel, diese Berichte XXI, 2234; Kleber, XXI, 640c; Conrad, Gutzeit, XVII, 135c.

ferner entsteht durch Einwirkung von Chlor resp. Brom ein Chlor- resp. Brompropantetracarbonsäureester. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass man aus der Halogenverbindung dieses Esters zu der bisher unbekannten α-Oxytricarballylsäure resp. zu deren Lacton wird gelangen kann, analog der Entstehung der Aepfelsäure aus dem Chloräthenyltricarbonsäureester[1]). Durch Verseifung des Propantetracarbonsäureester mit alkoholischem Kali erhielt ich nicht die zu erwartende Tetracarbonsäure, sondern die Tricarballylsäure, Schmp. 158°.

0.1514 g Substanz ergaben 0.2263 g Kohlensäure und 0.0615 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_8O_6$	Gefunden
C	40.91	40.76 pCt.
H	4.55	4.51 »
O	54.54	— »

Das aus der Säure dargestellte Silbersalz ergab:
0.2694 g Substanz gaben 0.1747 g Silber.

	Ber. für $C_6H_5O_6Ag_3$	Gefunden
Ag	65.02	64.85 pCt.

Butanpentacarbonsäureester,

$$\begin{array}{l} CH_2 . CO_2R \\ C(CO_2R)_2 \\ CH . CO_2R \\ CH_2 . CO_2R \end{array}$$

Zur Darstellung dieses Esters wurden zu einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat (2.4 g Natrium enthaltend) 25 g Aethenyltricarbonsäureester und darauf 22 g Chlorbernsteinsäureester zugegeben. Die Umsetzung findet unter einem lebhaften Aufkochen des Alkohols statt und nach wenigen Minuten ist die Reaction zu Ende. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct mit Wasser versetzt, einmal mit Wasser gewaschen, sodann im Vacuum destillirt. Unter einem Drucke von etwa 16 mm ging ein farbloses, dickflüssiges Oel bei 216—218° (Temp. des Bades 240°) über, das bei der Analyse folgende Werthe lieferte:

I. 0.1500 g Substanz ergaben 0.2991 g Kohlensäure und 0.0984 g Wasser.
II. 0.1526 g Substanz ergaben 0.3040 g Kohlensäure und 0.0993 g Wasser.

	Ber. für $C_{19}H_{30}O_{10}$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	54.54	54.48	54.33 pCt.
H	7.18	7.29	7.23 »
O	38.28	—	— »

[1]) Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 214, 49.

Nach den Resultaten der Analyse ist der neue Ester gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO_2R \\ NaC(CO_2R)_2 \end{array} + \begin{array}{l} CHClCO_2R \\ CH_2CO_2R \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.CO_2R \\ C(CO_2R)_2 \\ CHCO_2R \\ CH_2CO_2R \end{array} + NaCl$$

entstanden. Mit einem Sprengl'schen Pyknometer wurde das spec. Gewicht zu

$$d\,\frac{20}{4} = 1.14088$$

ermittelt.

Durch Verseifen dieses Esters hoffe ich zu der bis jetzt unbekannten Tetracarbonsäure,

$$\begin{array}{l} CH_2.CO_2H \\ CH.CO_2H \\ CH.CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{array},$$

zu gelangen.

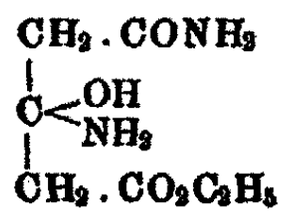
---

621. William Orren Emery: Ueber die Einwirkung von Ammoniak, Isobutylamin und Anilin auf den Acetondicarbonsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

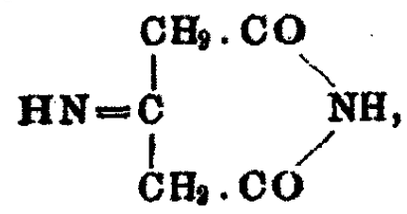
(Eingegangen am 17. December.)

Das Studium der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf den Acetondicarbonsäureester hat v. Pechmann und Stokes[1]) zu einer Reihe interessanter Verbindungen geführt. Ein Product dieser Reaction ist der β-Oxyamidoglutaminsäureester, dem v. Pechmann und Stokes folgende Constitutionsformel:

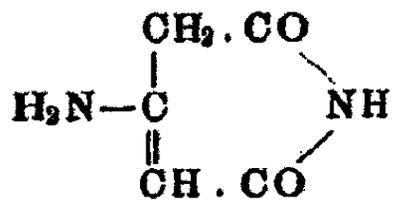


[1]) Diese Berichte XVIII, 2290; XIX, 2708. Americ. Chem. Journ. 8, 375.

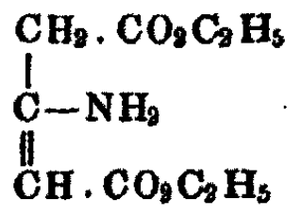
zuschreiben. Durch Condensation dieses Esters erhielten obengenannte Forscher das Glutazin:



für welche Verbindung ich kürzlich[1]) die Constitutionsformel:



vorgeschlagen habe. Da nun die einfachen Amidoderivate des Acetondicarbonsäureesters noch nicht bekannt waren, habe ich die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Acetondicarbonsäureester bei gewöhnlicher Temperatur untersucht und dabei den β-Amidoglutaconsäureester:



erhalten. Zur Bereitung dieses Esters wurde der Acetondicarbonsäureester[2]) mit dem zweifachen Volum einer bei 0° gesättigten alkoholischen Lösung von Ammoniak versetzt und mehrere Tage an einem kühlen Orte stehen gelassen. Darauf wurde das gelbe Reactionsgemisch, nach dem Verdunsten des Ammoniaks in offenen Schalen, der Destillation unter stark vermindertem Drucke unterworfen. Nachdem Alkohol, Wasser und etwas unveränderter Ester übergegangen war, destillirte das neue Product unter einem Drucke von etwa 12—13 mm constant bei 157—158° (Temp. des Paraffinbades 180°) als ein dickes, hellgelbes Oel über. Die Analyse lieferte auf die Formel $C_9H_{15}NO_4$ stimmende Zahlen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 260, 160.

[2]) Der Acetondicarbonsäureäthylester, durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit gasförmiger Salzsäure bereitet, siedet unter einem Drucke

von	13 mm	constant	bei	140°	(Temp.	des	Bades	160°),
»	12 »	»	»	138°	»	»	»	160°),
»	9 »	»	»	132°	»	»	»	150°).

Das spec. Gewicht, mit einem Sprengel'schen Pyknometer ausgeführt, wurde zu $d\frac{20}{4} = 1.11308$ gefunden. Der Acetondicarbonsäuremethylester siedet unter 12 mm Druck bei 128° (Temp. des Bades 145°).

I. 0.1513 g Substanz ergaben 0.2995 g Kohlensäure und 0.1048 g Wasser.
II. 0.1514 g Substanz ergaben 0.2985 g Kohlensäure und 0.1040 g Wasser.
III. 0.2014 g Substanz ergaben folgende Data: Barom. = 759, Temp. = 19°, Vol. = 12 ccm.

Ber. für $C_9H_{15}NO_4$		Gefunden I.	II.	III.	
C	53.73	53.99	53.77	—	pCt.
H	7.46	7.66	7.63	—	»
N	6.96	—	—	6.84	»
O	31.84	—	—	—	»

Die Bildung dieses Esters wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.CO_2C_2H_5 \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} CH_2.CO_2C_2H_5 \\ | \\ C<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} \\ | \\ CH_2.CO_2C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.CO_2C_2H_5 \\ | \\ C-NH_2 \\ \| \\ CH.CO_2C_2H_5 \end{array} + H_2O.$$

Der β-Amidoglutaconsäureester besitzt das specifische Gewicht:

$$d\frac{20}{4} = 1.11169.$$

Leichter und glatter wie Ammoniak reagirt das Isobutylamin auf den Acetondicarbonsäureester. Werden letztere vermischt und zwar im Verhältnisse gleicher Moleküle beider Reagentien, so erwärmt sich die Mischung und nach etwa drei Tagen hat sich eine Wasserschicht an der Oberfläche der Reactionsflüssigkeit gesammelt. Das Wasser wurde mechanisch entfernt, während das gelbe Reactionsgemisch im Vacuum rectificirt wurde. Unter etwa 17 mm Druck wurde eine bei 181—182° siedende Fraction erhalten, deren Analyse zu der Formel $C_{13}H_{23}NO_4$ führte.

I. 0.1761 g Substanz ergaben 0.3885 g Kohlensäure und 0.1436 g Wasser.
II. 0.1455 g Substanz ergaben 0.3233 g Kohlensäure und 0.1180 g Wasser.
III. 0.1830 g Substanz ergaben folgende Data: Barom. = 759.5, Temp. = 11°, Vol. = 9.3 ccm.

Ber. für $C_{13}H_{23}NO_4$		Gefunden I.	II.	III.	
C	60.70	60.17	60.60	—	pCt.
H	8.95	9.06	9.01	—	»
N	5.45	—	—	6.05	»
O	24.90	—	—	—	»

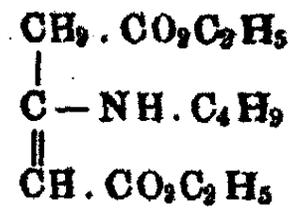
Der neue Ester bildet ein schwach gelb gefärbtes Oel vom specifischen Gewicht:

$$d\frac{20}{4} = 1.02725$$

und entsteht aus gleichen Molekülen Acetondicarbonsäureester und Isobutylamin nach der Gleichung:

$$C_9H_{14}O_5 + C_4H_9NH_2 = C_{13}H_{23}NO_4 + H_2O.$$

Diese Verbindung möchte ich als β-Isobutylamidoglutaconsäureester bezeichnen, da ihm folgende Constitutionsformel zukommt:



Anilin reagirt mit Acetondicarbonsäureester in der Kälte unter Abscheidung von Wasser. Letzteres wurde durch Abheben möglichst entfernt und das Reactionsgemisch der Destillation im Vacuum unterworfen. Ausser etwas unverändertem Ester, Alkohol und Anilin, konnte nichts zum Destilliren gebracht werden. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten zum Theil zu einer mit einem braunen Oel durchsetzten krystallinischen Masse. Durch Behandeln mit kaltem Alkohol wurde der grösste Theil des Oels entfernt. Die Krystalle sind in Alkohol äusserst schwer löslich, konnten jedoch aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt werden. Nach zweimaligem Umkrystallisiren wurden schwach gelb gefärbte Blättchen erhalten, welche gegen 275° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse führte zur Formel $C_{17}H_{14}N_2O_2$.

I. 0.1506 g Substanz ergaben 0.4041 g Kohlensäure und 0.0697 g Wasser.

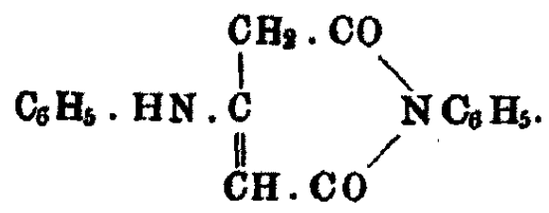
II. 0.2006 g Substanz ergaben folgende Data: Barom. = 756, Temp. = 10°, Vol. = 17.5 ccm.

	Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	73.38	73.18	—	pCt.
H	5.04	5.15	—	»
N	10.07	—	10.39	»
O	11.51	—	—	»

Der Analyse nach ist die Verbindung aus einem Molekül Acetondicarbonsäureester und zwei Molekülen Anilin entstanden, unter Abspaltung von einem Molekül Wasser und zwei Molekülen Alkohol:

$$C_9H_{14}O_5 + 2C_6H_5NH_2 = C_{17}H_{14}N_2O_2 + H_2O + 2C_2H_6O.$$

Es erscheint mir daher nicht unwahrscheinlich, dass dieser Körper als ein Derivat des Glutazins aufzufassen sei. Es wäre dann als das Phenylimid der β-Phenylamidoglutaconsäure anzusehen:



Im Anschluss an die soeben beschriebenen Versuche möchte ich noch erwähnen, dass ich das Oxim der Acetondicarbonsäure dargestellt habe, um sein Verhalten gegen Reductionsmittel zu untersuchen.

Vor etwa vier Jahren haben v. Pechmann und Wehsarg[1]) die Entstehung dieser Verbindung kurz erwähnt, ohne Näheres darüber inzwischen mitgetheilt zu haben.

Das Oxim wird erhalten, indem man eine wässerige Lösung von Hydroxylamin einer wässerigen Lösung von Acetondicarbonsäure zusetzt, das Gemisch 24 Stunden stehen lässt und sodann mit Aether ausschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers wurden grosse, durchsichtige Krystalle vom Schmelzpunkt 53—54° erhalten. Die Krystalle verlieren Wasser an der Luft, rascher über Schwefelsäure und zeigen dann den Schmelzpunkt 89°. Eine Wasserbestimmung bei 70° ergab folgendes:

0.5064 g Substanz verloren 0.0574 g Wasser.

Ber. für $C_5H_5NO_4 + H_2O$		Gefunden
H_2O	11.18	11.33 pCt.

Eine Silberbestimmung des Silbersalzes (aus dem Ammoniumsalz dargestellt) musste auf nassem Wege ausgeführt werden, da das Salz beim Erhitzen verpufft.

0.1792 g Substanz ergaben 0.1380 g Chlorsilber.

Ber. für $C_5H_5NO_4Ag_2$		Gefunden
Ag	57.60	57.95 pCt.

Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Oxims führte zur Formel $C_5H_5NO_4$, also zum Anhydrid der Säure:

$$\begin{array}{l} CH_2 . CO_2H \\ \dot{C} : N . OH \\ CH_2 . CO_2H \end{array}$$

I. 0.1516 g Substanz ergaben 0.2337 g Kohlensäure und 0.0501 g Wasser.

II. 0.2020 g Substanz ergaben folgende Data: B = 763, t = 4.5°, Vol. = 17 ccm.

Ber. für $C_5H_5NO_5$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C	41.96	42.02	—	pCt.
H	3.49	3.67	—	»
N	9.79	—	10.25	»

Durch Reduction dieses Oxims hoffte ich zu der β-Amidoglutarsäure gelangen zu können, allein die bis jetzt angewandten Reductionsmittel haben nur eine Abspaltung von Ammoniak bewirkt, ohne dass eine Spur Amidosäure entstanden wäre. Hoffentlich werden weitere Versuche zum Ziele führen.

[1]) Diese Berichte XIX, 2467.

622. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

[Fünfte Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. December.)

Die in den vorhergehenden vier Mittheilungen [1]) beschriebenen Versuche, sowie die Untersuchung der Einwirkung von Chlor und Brom auf Phloroglucin von O. Kegel und mir [2]) dürften wohl schon als ausreichend angesehen werden können, um die Natur der halogenreichen Derivate der Phenole — der Halogenoxylverbindungen von Benedikt — klar darzulegen. Wir sind auf Grund der bis jetzt ausgeführten Versuche berechtigt, auch die noch nicht näher untersuchten Derivate aus dem Phenol selbst, aus Resorcin und Orcin in ganz analoger Weise zu interpretiren, wir dürfen dieselben ebenfalls als Ketochloride resp. Ketobromide ansehen; es liegen hier gewiss keine Halogenoxylverbindungen oder, was dasselbe ist keine unterchlorigsauren oder unterbromigsauren Aether der genannten Phenole vor.

Wenn ich trotzdem die Versuche fortsetze, so geschieht das zunächst, um auch die Bromverbindungen, welche bei obigen Phenolen leicht darstellbar sind, in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen, um sie namentlich mit den ebenfalls leicht zugänglichen Chlorverbindungen zu vergleichen, wie dieses bereits bei dem Phloroglucin geschehen ist. Hier haben sich merkwürdige Verschiedenheiten ergeben und hat es gewiss Interesse, durch weitere Beobachtungen festzustellen, ob das Verhalten der Ketobromide und Ketochloride im Allgemeinen ein verschiedenes ist. Andererseits bietet die Spaltung solcher Ketoverbindungen durch Wasser, sowie durch unterchlorige oder unterbromige Säure viel Interesse, nicht allein wegen der Spaltungsproducte selbst, sondern auch wegen des Verlaufes der Spaltung; die bisher gemachten Erfahrungen reichen noch keineswegs aus, um in allen Fällen mit Sicherheit die eintretende Reaction vorher sagen zu können. Endlich haben diese Derivate auch Bedeutung für die Frage nach der Constitution des Benzols, d. h. nach der Lage der inneren Bindungen im Benzolring, worauf ich schon mehrfach hingewiesen habe.

Für die weiteren Versuche sind zunächst Resorcin und Orcin in's Auge gefasst, deren Derivate historisches Interesse verdienen; diese beiden Phenole sind es gewesen, aus welchen Stenhouse zu-

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1027, 3378, 3552; XXII, 1024.

[2]) Diese Berichte XXII, 1467; XXIII, 230, 1706.

erst (1871) höher gechlorte Derivate dargestellt hat, die damals wohl einiges Aufsehen erregt haben mögen. In der Folge sind die Resorcin- und Orcinderivate auch von andern Chemikern, von Liebermann und Dittler und namentlich von Benedikt untersucht worden; die theoretischen Erörterungen von Liebermann und Dittler knüpfen ebenfalls an diese Derivate an, während Benedikt seine Ansichten zuerst bei den Derivaten aus Phenol entwickelte, sie dann aber bald auf die Stenhouse'schen Verbindungen übertrug und seine Vorgänger zu widerlegen suchte [1]).

Nach den bei dem Phloroglucin gemachten Erfahrungen eignen sich die Chloride bedeutend besser zu Spaltungen als die Bromide und sind dieselben desshalb auch hier in den Vordergrund gestellt, obgleich die Bromide in mancher Beziehung ein grösseres Interesse zu bieten scheinen.

Abgeschlossen sind vorläufig die Versuche über die Chlorderivate des Resorcins, welche zu sehr interessanten Producten geführt haben; das Wichtigste aus dieser mit Hrn. Dr. Rabinowitsch zusammen ausgeführten Untersuchung folgt hier.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Resorcin
von Th. Zincke und S. Rabinowitsch.

Die älteren Versuche über die Einwirkung von Chlor auf Resorcin scheinen nur Substitutionsproducte ergeben zu haben; erst Stenhouse gelang es durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure zu einer Verbindung $C_6HCl_5O_2$ — Pentachlorresorcin — zu gelangen. Untersucht ist dieselbe später eigentlich nur von H. Claassen, welcher angiebt, dass sie beim Behandeln mit schwefligsaurem Kali ein bei 69° schmelzendes Trichlorresorcin liefere [2]).

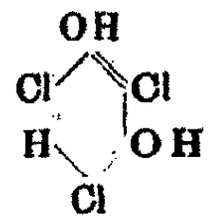
Die Methode von Stenhouse ist unbequem und zur Darstellung grösserer Mengen wenig geeignet; wir haben sie nur benutzt, um unser Product mit dem von Stenhouse dargestellten vergleichen zu können.

Sehr leicht und glatt verläuft die Einwirkung von Chlor auf Resorcin, wenn man ebenso verfährt wie beim Phloroglucin, und dieselbe bei Gegenwart von Chloroform vor sich gehen lässt. Es tritt dann zunächst Substitution ein und man erhält Trichlorresorcin, $C_6HCl_3(OH)_2$, welches so ohne die geringste Schwierigkeit rein dargestellt werden kann. Weiter geht die Substitution nicht, bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor findet nunmehr Bildung von Pentachlorresorcin, $C_6HCl_5O_2$, statt, welches, genügend lange mit Chlor

[1]) Ann. Chem. Pharm. 199, 127: Monatshefte I, 349.
[2]) Diese Berichte XI, 1441.

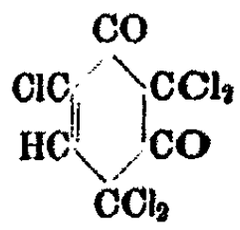
behandelt, noch 2 Atome Chlor aufnimmt und in Heptachlorresorcin, $C_6HCl_7O_2$, übergeht.

Die rationellen Formeln für die letzteren Verbindungen sind unschwer festzustellen. Das Trichlorresorcin entspricht in Bezug auf Stellung der Chloratome der Formel:

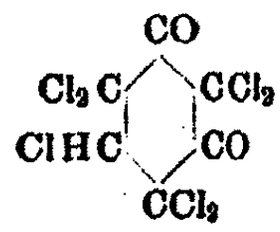


Das zu den beiden Hydroxylgruppen in der Metastellung befindliche Wasserstoffatom wird nicht substituirt, wie dieses auch bei dem gewöhnlichen Phenol der Fall ist, wo beide zum Hydroxyl in der Metastellung sich befindenden Wasserstoffatome nicht substituirt werden. Auch der Umstand, dass das Orcin, welches eine Methylgruppe in der Metastellung zu den beiden Hydroxylgruppen enthält, die noch vorhandenen drei Wasserstoffatome leicht gegen Halogen austauscht, spricht für die obige Formel.

Bei der Ueberführung des Trichlorresorcins in Pentachlorresorcin gehen die beiden Gruppen $C.OH = CCl$ in $CO—CCl_2$ über und bei der nun erfolgenden Chloraddition löst sich die doppelte Bindung[1]).



Pentachlorresorcin.

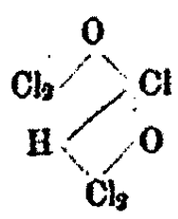


Heptachlorresorcin.

Das Pentachlorid leitet sich von dem *R*-Hexen, C_6H_{10}, das Heptachlorid von dem *R*-Hexylen, C_6H_{12}, ab; ersteres ist als Pentachlor-*m*-diketo-*R*-Hexen, letzteres als Heptachlor-*m*-diketo-*R*-Hexylen zu bezeichnen.

---

[1]) Bei den obigen Formeln ist das Kekulé'sche Benzolschema zu Grunde gelegt; man kann aber auch die inneren Bindungen, welche, wie ich schon vor einigen Jahren hervorgehoben habe, als labil anzusehen sind, unberücksichtigt lassen und sich mit dem einfachen Sechseck begnügen; die Formeln, welche sich dann ergeben, stimmen genau mit den oben gegebenen überein. Die Diagonalformel führt bei consequenter Anwendung meiner Ansicht nach zu dem Ausdruck:



für die Pentachlorverbindung.

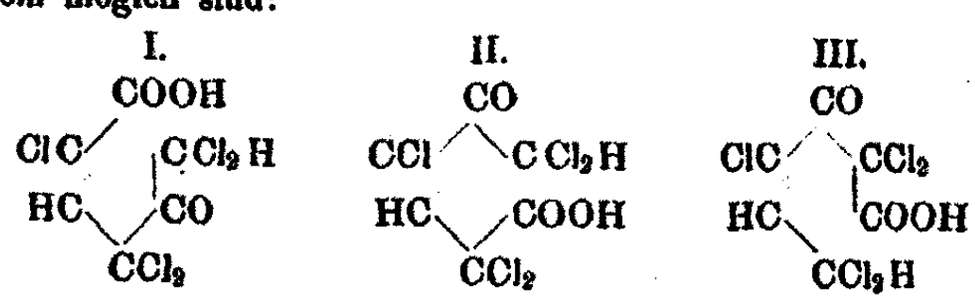
Th. Zincke.

Das Verhalten beider Verbindungen stimmt mit der ihnen beigelegten Constitution gut überein; äusserlich gleicht das Pentachlordiketon in Bezug auf Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit anderen Hexenderivaten, das Heptachlordiketon dagegen der Hexachlortriketoverbindung $C_6Cl_6O_3$ aus Phloroglucin, welche sich ebenfalls vom *R*-Hexylen, C_6H_{12}, ableitet.

Durch Reductionsmittel — Zinnchlorür und schwefligsaures Salz — werden beide Ketochloride zu Trichlorresorcin reducirt; aus der Heptachlorverbindung hofften wir bei Anwendung des schwefligsauren Salzes auf Bildung des Tetrachlorresorcins, also auf einen Verlauf der Reaction wie beim Pentachlorketohydronaphtalin. Bei allen Versuchen hat sich aber stets Trichlorresorcin gebildet. Ebensowenig gelang die Ueberführung der Heptachlorverbindung in ein Hexachlordiketon; es findet bei dieser Verbindung augenscheinlich leichter Austritt von 2 Atomen Chlor, als Abspaltung von Salzsäure statt, während bei dem Pentachlorketohydronaphtalin der Austritt von Salzsäure leicht zu erreichen ist.

Ein besonderes Interesse bieten durch ihre weiteren Umwandlungen die Spaltungsproducte der beiden Ketochloride; bei beiden verläuft die Spaltung so, wie es nach der bisherigen Untersuchung über Ketochloride wohl erwartet werden durfte, es entstehen Derivate der Fettreihe mit 6 Atomen Kohlenstoff, eine Abspaltung von Kohlenstoff in Form von Kohlensäure findet nicht statt, ebensowenig ein Austritt von Salzsäure.

Bei dem Pentachlordiketon tritt die Zersetzung schon durch Wasser ein, man erhält, indem Wasser aufgenommen wird, eine Säure von der Formel: $C_6H_3Cl_5O_3$, für welche, da die Spaltung des Ringes ohne Frage zwischen einer CO und CCl_2-Gruppe stattfindet, drei Formeln mögich sind:



Die Bildung eines fünfgliedrigen Ringes, also eines Pentenderivats ist ausgeschlossen, dieselbe kann nur unter Abspaltung von Salzsäure stattfinden und eine solche tritt nicht ein.

Das Verhalten der Säuren $C_6H_3Cl_5O_3$ spricht nun dafür, dass ihr die Formel I zukommt; beim Kochen mit Wasser wird Kohlensäure abgespalten und gleichzeitig findet ein Austausch von 2 Atomen Chlor gegen 1 Atom Sauerstoff statt, es entsteht eine Verbindung von der Formel: $C_5H_3Cl_3O_2$. Diese Verbindung zeigt in ausgesprochener

Weise das Verhalten eines Orthodiketons, sie ist gelb gefärbt, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, die Dämpfe riechen intensiv chinonartig, mit Toluylendiamin entsteht ein Derivat von der Formel $C_5H_3Cl_3N_2C_7H_6$, welches alle Merkmale eines Chinoxalins an sich trägt.

Ein Orthodiketon kann aber, wie man leicht sieht, nur aus einer Säure von der Formel I sich bilden, es muss seinerseits der Formel:

$$CHCl = CH - CO - CO - CHCl_2$$

entsprechen und diese Formel möchten wir auch der Verbindung $C_5H_3Cl_3O_2$ beilegen; es kann als Dichlormethylchlorvinyl-*o*-diketon bezeichnet werden, während die Säure, aus welcher es entsteht: Dichloracetyltrichlorcrotonsäure,

$$CCl_2H - CO - CCl_2 - CH = CCl - COOH,$$

genannt werden kann.

Die Säure ist eine δ-Ketonsäure, von welcher man eigentlich nicht erwarten sollte, dass sie leicht Kohlensäure verliert; viel wahrscheinlicher ist dieses für die Säure von der Formel II, welche eine β-Ketonsäure ist, aber aus einer solchen Säure ist ein Orthodiketon schwer herzuleiten, möglich erscheint nur eine Verbindung: $CHCl_2 - CH = CCl - CO - COH$, welche auch ein Chinoxalinderivat geben könnte.

Für wahrscheinlich halten wir es aber nicht, dass die Verbindung $C_3H_3Cl_3O_2$ dieser Formel entspricht, sie hätte dann wohl mit Natronlauge eine Oxysäure liefern und sich leicht oxydiren lassen müssen, was beides nicht der Fall ist.

Die Einwirkung von Natronlauge hat übrigens ein recht merkwürdiges Resultat ergeben; übergiesst man die Verbindung mit Natronlauge, so tritt alsbald Entwickelung von Monochloracetylen, $CH \equiv CCl$, ein, welches, mit Luft gemengt, explodirt; wir haben dasselbe durch Ueberführung in das Silbersalz und in das Tetrabromchloräthan, $CHBr_2 - CClBr_2$, sicher nachgewiesen.

Eine uns ganz befriedigende Erklärung für die Bildung des Chloracetylens können wir zur Zeit nicht geben; möglicherweise spaltet sich das Orthodiketon durch Alkali zunächst in $CHCl_2 - COH$ (Dichloraldehyd) und $CHCl = CH - COOH$ (Monochlorakrylsäure); erstere Verbindung geht dann in $CCl_2 = CH.OH$ über und diese endlich spaltet sich in $CCl \equiv CH$ und $HClO$.

$$\begin{array}{ccccc} CHCl_2 - CO & & H & & CHCl_2 - COH \\ & | & + & = & \\ CHCl = CH - CO & & OH & & CHCl = CH - COOH \end{array}$$

$$CHCl_2 - COH = CCl_2 = CH.OH$$

$$CCl_2 = CHOH + NaOH = CCl \equiv CH + NaClO + H_2O.$$

Gelingt es, aus Dichloraldehyd das Monochloracetylen darzustellen, so dürfte die gegebene Erklärung wohl richtig sein, trotzdem, dass der Nachweis der Monochlorakrylsäure nicht gelungen ist. Uebrigens verläuft die Reaction wenig glatt und giebt zur Bildung brauner unkrystallisirbarer Substanzen Veranlassung.

Auch durch Ammoniak kann die Spaltung des Pentachlorresorcins, entsprechend der Gleichung:

$$C_6HCl_5O_2 + NH_3 = C_6H_2Cl_5O_2NH_2,$$

leicht erreicht werden, die entstehende Verbindung ist nichts anderes als das Amid der oben genannten und formulirten Säure:

$$CCl_2H-CO-CCl_2-CH-CCl-CONH_2.$$

Das Heptachlorresorcin, $C_6HCl_7O_2$, verhält sich gegen Wasser ähnlich wie das Pentachlorid, es tritt Zersetzung ein, aber die entstehenden Producte sind ölig und zu weiterer Untersuchung wenig einladend. Sehr günstig gestaltet sich aber der Verlauf der Reaction, wenn die Einwirkung von Wasser bei Gegenwart von Halogen stattfindet; unter Aufnahme von Halogenoxyl (HClO, HBrO) wird der sechsgliederige Ring an einer Stelle gelöst und es entsteht eine gut charakterisirte Säure von der Formel: $C_6H_2Cl_8O_3$, bezw. $C_6H_2Cl_7BrO_3$.

Das Heptachlordiketon aus Resorcin verhält sich also anders wie das Hexachlortriketon aus Phloroglucin und das Tetrachlortetraketon aus Chloranilsäure, obwohl sich alle drei von demselben Kohlenwasserstoff — vom Hexamethylen — ableiten. Aus den beiden letzteren Ketoderivaten haben in der angegebenen Weise keine Verbindungen mit 6 Atomen Kohlenstoff erhalten werden können; das Phloroglucinderivat liefert, wie Kegel und ich [1]) gezeigt haben, Kohlensäure, Dichloressigsäure und Tetrachloraceton, das Derivat aus Chloranilsäure nach den Untersuchungen von Nef [2]) Kohlensäure und das von Hantzsch zuerst dargestellte Trichloroxydiketo-*R*-penten [3]).

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1706.

[2]) Journ. für prakt. Chemie N. F., Bd. 42, 174.

[3]) Nef sagt gelegentlich seiner Mittheilungen: »Auffallend ist die Thatsache, dass die Umwandlung (des Tetrachlortetraketons aus Chloranilsäure in das Pentenderivat) fast momentan durch reines Wasser verursacht wird. Es beweist dies besser, als irgend eine bis jetzt bekannte Thatsache, die starke Spannung, die im Hexamethylenring vorhanden ist, und die grosse Neigung, in den beständigen Pentamethylenring überzugehen, und erhält dadurch die Spannungstheorie v. Baeyer's einen neuen sehr überzeugenden experimentellen Beweis.«

Hiernach zu urtheilen, sind Nef meine und Kegel's Versuche über das Phloroglucin unbekannt geblieben; wie wir ausführlich gezeigt haben,

Dass die Verbindung $C_6H_2Cl_3O_3$ nicht mehr den sechsgliedrigen Ring enthielt, folgt aus ihrem Verhalten gegen Zinnchlorür, es entsteht kein Trichlorresorcin, was der Fall hätte sein müssen, wenn keine Spaltung des Ringes eingetreten wäre. Was diese Spaltung

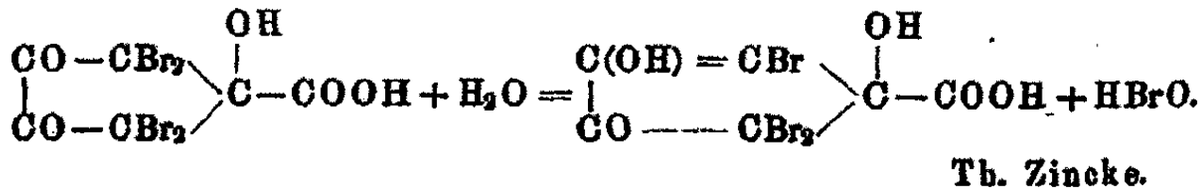
---

wird das Hexachlortriketohexamethylen aus Phloroglucin durch Wasser sofort zersetzt. Einen Beweis für die Spannungstheorie v. Baeyer's vermag ich aber in dieser leichten Zersetzlichkeit nicht zu erblicken, letztere wird wohl von etwas Anderem als der inneren Spannung des Ringes abhängen, denn sonst müsste auch das entsprechende Bromderivat, $C_6Br_6O_3$, welches denselben Ring enthält, durch Wasser zerfallen, was aber nicht der Fall ist. Andererseits zersetzt sich das Pentachlordiketon leicht durch Wasser, obgleich es kein Hexamethylenderivat ist. Und wie leicht tritt z. B. bei manchen Ketonsäuren eine Zersetzung ein, trotzdem, dass in denselben gar kein Ring vorhanden ist!

Dass ich selbst bereits über die Einwirkung von Chlor auf Chloranilsäure gearbeitet habe, ist Nef wohl entgangen, da ich meine Beobachtungen nur in einer Anmerkung mitgetheilt habe (diese Berichte XXI, 495: statt Verbindung soll es heissen Veränderung). Ich habe seiner Zeit die Versuche unterbrochen, um die Arbeiten von Hantzsch nicht zu stören, sie aber, nachdem derselbe seine Untersuchungen abgeschlossen hat, wieder aufgenommen, wesentlich um das Derivat: $\begin{array}{l} CO-CO-CCl_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CCl_2-CO-CO \end{array}$, welches ich in unreinem Zustand bereits in Händen hatte, darzustellen und die Bildung der Pentenverbindung zu erklären. Die Chlorirung der Chloranilsäure gelingt in Essigsäurelösung sehr leicht, aber es ist nicht möglich, aus der Lösung eine Verbindung $C_6Cl_4O_4$ abzuscheiden, die Essigsäure dürfte schon zersetzend eingewirkt haben. Bei Gegenwart von Chloroform gelingt die Chlorirung nur langsam, aber sie ist doch durchzuführen, ein reines Product konnte ich indessen auch so nicht erhalten, auch nicht durch Destillation im luftleeren Raum. Die von Nef angewandte Methode — Chloriren des Silbersalzes — scheint demnach allein zum Ziel zu führen.

Mich interessirt jetzt noch das Verhalten der Verbindung $C_6Cl_4O_4$ gegen HClO, ich halte es für möglich, auf diese Weise zu einer Säure $CCl_3-CO-CO-CCl_2-CO-COOH$ zu kommen, da durch die Addition von Chlor die Bildung des Pentenringes ausgeschlossen sein dürfte.

Was übrigens die von Nef gegebene Erklärung der Bildung des Pentenderivats angeht, so halte ich dieselbe nicht für richtig, ich glaube nicht, dass die Oxysäure spontan Kohlensäure und Bromwasserstoff verliert, sondern dass sich unterbromige Säure abspaltet und diese dann oxydirend wirkt.



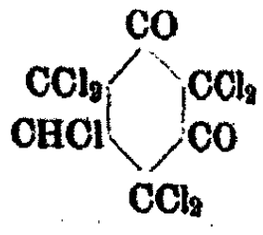
Th. Zincke.

selbst angeht, so erfolgt sie jedenfalls zwischen einer CCl_2- und einer CO-Gruppe, es würden demnach für die Säure $C_6H_2Cl_6O_3$ zwei verschiedene Structurformeln in Betracht zu ziehen sein:

I. $CCl_3-CO-CCl_2-CClH-CCl_2-COOH$

II. $CCl_3-CClH-CCl_2-CO-CCl_2-COOH$.

Weitere Formeln sind nicht möglich, obgleich sich der im Heptachlordiketon



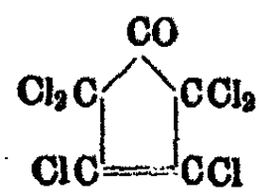
enthaltene Ring an vier verschiedenen Stellen lösen kann.

Das Verhalten der Säure, namentlich die beim Kochen mit Wasser eintretende Zersetzung, spricht nun dafür, dass die Formel I die richtige ist. Wird die Säure mit Wasser gekocht, so entweicht Kohlensäure und es entsteht eine Verbindung $C_5Cl_4O_2$, es hat also auch eine Abspaltung von Salzsäure und ein Austausch von Chlor gegen Sauerstoff stattgefunden:

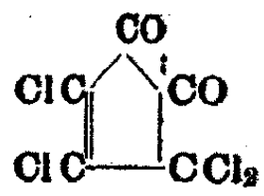
$$C_6H_2Cl_6O_3 + H_2O = C_5Cl_4O_2 + 4HCl + CO_2.$$

Es liegt nun sehr nahe, hier einen gleichen Verlauf der Reaction anzunehmen wie bei der Säure $C_6H_3Cl_5O_3$ aus dem Pentachlorresorcin, die Verbindung $C_5Cl_4O_2$ würde dann durch die Formel: $CCl_3-CO-CO-C\equiv CCl$ auszudrücken sein, sie müsste grosse Aehnlichkeit mit dem oben erwähnten Diketon: $CHCl_2-CO-CO-CH=CCl$ zeigen. Das ist aber nicht der Fall; äusserlich gleicht sie jener Verbindung in keiner Weise, giebt mit Toluylendiamin auch kein Oxim, reagirt dagegen sehr leicht mit Ammoniak, mit Aminen und mit Alkali.

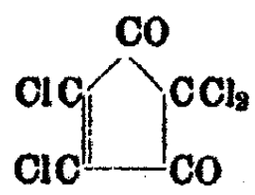
Wir glauben deshalb, dass jene Formel nicht in Betracht gezogen werden kann, es bleibt demnach nur übrig in der Verbindung $C_5Cl_4O_2$ eine geschlossene Kette anzunehmen, sie als ein Tetrachlordiketo-*R*-penten aufzufassen und in Beziehung zu bringen zu den Pentenderivaten C_5Cl_6O, welche Küster und Zincke dargestellt und untersucht haben; thatsächlich zeigt sie im Aeussern grosse Aehnlichkeit mit dem Keton:



Für ein Tetrachlordiketo-*R*-penten sind zwei Formeln möglich:



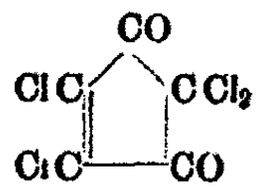
und



von denen die erstere schon deshalb weniger wahrscheinlich ist, weil die Verbindung nicht mit *o*-Diaminen reagirt; beweisend für die zweite Formel ist dieses negative Resultat natürlich nicht, wohl aber kann das Verhalten des Ketons gegen Alkali als ein Beweis für die zweite Formel angesehen werden. Unter dem Einfluss von Alkali tritt Spaltung in Dichloracrylsäure, CClH=CCl—COOH, und Dichloressigsäure, CCl_2H—COOH, ein:

$$C_5Cl_4O_2 + 2H_2O = C_2Cl_2HCOOH + CCl_2HCOOH.$$

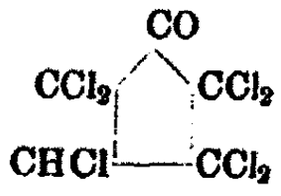
Eine derartige Zersetzung ist aber nur vereinbar mit der Formel:



und ebenso beweisend, als wenn eine Säure: CCl_2H—CO—CCl = CCl—COOH entstanden wäre. Diese Säure wird wohl das erste Product der Einwirkung von Alkali sein, nachweisen haben wir sie aber bis jetzt nicht können.

Wie soll man aber die Bildung des obigen Pentenderivats erklären und was folgt aus derselben für die Constitution der Säure $C_6H_2Cl_8O_3$?

Diese Fragen werden sich endgültig erst dann beantworten lassen, wenn es gelungen ist, der Zwischenproducte habhaft zu werden. Von Bedeutung ist namentlich, wann der Austausch von Chlor gegen Sauerstoff erfolgt; tritt derselbe erst ein, wenn bereits Abspaltung von Kohlensäure und Ringschliessung stattgefunden hat, so lässt sich eine Entscheidung zwischen den beiden oben gegebenen Formeln der Säure nicht treffen, da beide zu demselben Zwischenproduct:



führen.

Sehr wahrscheinlich ist es aber nicht, dass die Reaction in dieser Weise erfolgt, eine Verbindung von obiger Constitution wird zwar leicht Salzsäure abspalten, nicht aber Cl_2 gegen O austauschen.

Dieser Austausch wird vor der Ringschliessung stattfinden, vielleicht schon bei der Säure selbst und dann kann nur Formel I in Betracht kommen, da in der Formel II beide CCl_2-Gruppen zu der CO-Gruppe in der Orthostellung stehen. Zu erwägen wäre allerdings noch, ob das Zwischenproduct nicht die Gruppe —COCl enthält, entstanden aus —CCl_2—COOH, in diesem Falle würden beide Formeln den Thatsachen gleich gut Rechnung tragen.

Vorläufig ziehen wir aber die Formel I

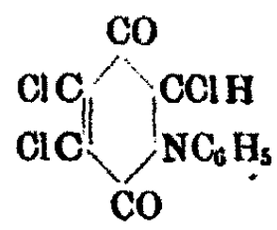
$$CCl_3 - CO - CCl_2 - CClH - CCl_2 - COOH$$

vor, betrachten die Säure also als eine Trichloracetylpentachlorbuttersäure und bringen sie in nahe Beziehung zu der Säure aus dem Pentachlorrezorcin:

$$CCl_2H - CO - CCl_2 - CH = CCl - COOH.$$

In sehr guter Uebereinstimmung mit jener Formel für die Säure $C_6H_2Cl_8O_3$ steht auch das Verhalten derselben gegen Alkali; beim Lösen in Alkali tritt deutlich Chloroformgeruch auf, und bei Anwendung von genügend Material kann Chloroform in Substanz abgeschieden werden, die angesäuerte Flüssigkeit giebt an Aether eine neue Säure ab, deren Untersuchung noch aussteht; ist obige Formel, woran kaum zu zweifeln, richtig, so muss eine Dicarbonsäure vorliegen.

Das Keton, $C_5Cl_4O_2$, ist auch sonst noch sehr reactionsfähig, so wird es von Ammoniak in eine Verbindung: $C_5Cl_4NH_3O_2$ übergeführt, welche vielleicht durch die Formel: $CCl_2H - CO - CCl = CCl - CONH_2$ ausgedrückt werden darf. In ganz gleicher Weise wirkt Anilin, wenn es in essigsaurer Lösung reagirt, während in alkoholischer Lösung Austritt von Salzsäure stattfindet, die entstehende Verbindung hat die Zusammensetzung: $C_5Cl_3NH_2C_6H_5O_2$, sie ist vielleicht ein Pyridonderivat



und verdient eine eingehendere Untersuchung.

Nicht unerwähnt wollen wir lassen, obgleich die bezüglichen Untersuchungen noch fortgeführt werden, dass es uns nicht gelungen ist, das Derivat $C_5Cl_4O_2$ in eins der Ketone C_5Cl_6O, welche Küster und Zincke dargestellt haben, überzuführen, auch ein Derivat C_5Cl_8 liess sich nicht darstellen. Phosphorpentachlorid wirkt in erster Linie chlorirend ein und dann erst wird ein Atom Sauerstoff durch

Chlor ersetzt, man erhält eine Verbindung C_5Cl_8O, welche aber gegen Alkali beständig ist, und die bei energischer Einwirkung von Phosphorpentachlorid Perchloräthan C_2Cl_6 liefert, neben einer öligen Verbindung von annähernd der Zusammensetzung C_3Cl_4O.

Wie diese Beobachtungen, vorausgesetzt, dass sich nicht Irrthümer eingeschlichen haben, mit der für die Verbindung $C_5Cl_4O_2$ gegebenen Formel in Uebereinstimmung zu bringen sind, können wir noch nicht sagen. Die Versuche selbst sollen sorgfältig wiederholt werden.

Experimenteller Theil.

Sym. Trichlorresorcin[1]), $C_6Cl_3H(OH)_2$.

Wir haben diese Verbindung direct aus Resorcin nur dargestellt, um sie mit den Reductionsproducten aus dem Pentachlor- und dem Heptachlordiketon vergleichen zu können. Man arbeitet am besten nach den Angaben von Benedikt[2]) mit einer Eisessiglösung, kann aber auch die Einwirkung von Chlor bei Gegenwart von Chloroform vor sich gehen lassen.

Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet das Trichlorresorcin weisse Nadeln, welche bei 83° schmelzen.

Genau dieselben Eigenschaften zeigten die durch Reduction aus dem Pentachlor- und dem Heptachlordiketon erhaltenen Verbindungen, gleichgiltig ob zur Reduction Zinnchlorür oder schwefligsaures Alkali verwandt wurde.

Die Angabe von Claassen[3]), dass aus der Pentachlorverbindung durch Reduction mit schwefligsaurem Kali ein Trichlorresorcin vom Schmelzpunkt 69° entstehe, beruht auf einem Irrthum[4]). Wir haben, um ganz sicher zu gehen, aus dem durch Reduction gewonnenen Product die Acetylverbindung dargestellt und vollständige Uebereinstimmung mit der aus dem durch Substitution erhaltenen Trichlorresorcin dargestellten Verbindung gefunden.

---

[1]) Da die drei Chloratome symmetrisch zu den drei anderen Substituenten stehen, so kann dieses Trichlorresorcin im Gegensatz zu den beiden anderen theoretisch möglichen als symmetrisches bezeichnet werden.

[2]) Monatsh. 4, 224.

[3]) Diese Berichte XI, 1441.

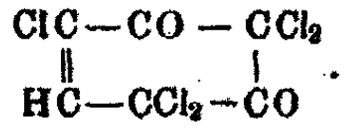
[4]) Beilstein, Lehrb. II S. 588, erwähnt die von Claassen dargestellte Verbindung als Isotrichlorresorcin (?) und fügt hinzu, dass sie vielleicht identisch mit dem gew. Trichlorresorcin sei.

Die Acetylverbindung $C_6Cl_3H(OC_2H_3O)_2$ krystallisirt aus heissem Alkohol in wasserhellen, prismatischen Krystallen, welche bei 116° schmelzen.

0.1195 g Substanz lieferten 0.1720 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	35.76	35.57 pCt.

Pentachlor-*m*-diketo-*R*-hexen (Pentachlorresorcin),



Zur Darstellung dieser Verbindung übergiesst man Resorcin mit der 5—6fachen Menge wasser- und alkoholfreien Chloroforms und leitet unter Abkühlen trocknes Chlor ein; der Kolben ist mit einer Ableitungsröhre zu versehen, welche ein Chlorcalciumrohr trägt, um das Anziehen von Wasser durch die Salzsäuredämpfe zu verhüten.

Das Resorcin geht allmählich in Lösung, es entsteht Trichlorresorcin, welches, wenn die Lösung stehen bleibt, bald in Nadeln sich ausscheidet. Beim weiteren Einleiten von Chlor geht das Trichlorresorcin wieder in Lösung; man leitet nun noch so lange ein, bis in der Lösung deutlich freies Chlor vorhanden ist und lässt den Kolben, mit einem Chlorcalciumrohr versehen, stehen. Ein grosser Theil des entstandenen Pentachlorderivats krystallisirt in gut ausgebildeten, grossen Krystallen heraus, der Rest wird durch Verdunsten gewonnen und durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt.

Die Reaction, welche durch die Gleichung

$$C_6H_4(OH)_2 + 5Cl_2 = C_6HCl_5O_2 + 5HCl$$

ausgedrückt werden kann, ist eine glatte und die Ausbeute eine gute, vorausgesetzt, dass man nicht zu viel Chlor eingeleitet hat; im letzteren Falle entsteht die Heptachlorverbindung, welche aber in Chloroform leicht löslich ist und sich in den Mutterlaugen ansammelt.

Das auf die angegebene Weise dargestellte Pentachlordiketon[1]) stimmte in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse durchaus mit dem Pentachlorresorcin von Stenhouse überein; es schmolz bei 92° und krystallisirte in farblosen, gut ausgebildeten Tafeln oder Prismen; es zeigte aber nicht die Unbeständigkeit, welche

[1]) Die Reinheit der Verbindung ergab sich aus der Chlorbestimmung.

	Gefunden		Berechnet
Cl	62.83	62.66	62.80 pCt.

Liebermann und Dittler bei dem nach Stenhouse dargestellten Präparat beobachtet haben. Diese geben an, dass das Pentachlorresorcin unter Schwefelkohlenstoff aufbewahrt werden müsse, weil es an der Luft verwittere und in eine bei 65° schmelzende Modification übergehe. Eine derartige Veränderung findet aber auch nicht bei dem nach der Methode von Stenhouse dargestellten Pentachlorresorcin statt, die Krystalle lassen sich ohne Veränderung aufbewahren. Werden sie trübe, so beruht dieses nicht auf einem Verwittern, sondern auf der Aufnahme von Wasser[1]), es bildet sich ein Hydrat und der Schmelzpunkt erniedrigt sich bedeutend; beim Liegen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum geht das Wasser wieder fort und der Schmelzpunkt ist der normale.

Leicht kann das Hydrat erhalten werden, wenn die Pentachlorverbindung mit Wasser angerieben wird; sie nimmt dann rasch Wasser auf und giebt eine breiartige Masse, welche an der Luft getrocknet 2 Mol. Wasser enthält.

1.5737 g verloren beim Stehen im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure 0.1825 g = 11.60 pCt., während sich für $C_6Cl_5HO_2, 2H_2O$ 11.33 pCt. berechnen.

Beim Umkrystallisiren aus heissem Benzin oder Benzol verliert das Hydrat Wasser, die sich ausscheidenden nadelförmigen Krystalle schmelzen gegen 75°, sind aber schon nahezu ganz frei von Wasser.

0.1185 g lieferten 0.2972 g Chlorsilber = 62.01 pCt., während sich für $C_6Cl_5HO_2$ 62.80 pCt. berechnen.

Die Vermuthung von Stenhouse, dass das Rohproduct, dargestellt durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Schwefelsäure hauptsächlich aus einem Hydrat des Pentachlorresorcins bestehe, hat sich also bestätigt. Das Pentachlorderivat ist in höherer Temperatur sehr beständig, es destillirt bei 25 mm Druck bei etwa 160° ohne Zersetzung. Bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol tritt bald Zersetzung ein; bleibt die alkoholische Lösung einige Zeit stehen, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser eine ölige Verbindung aus; in Berührung mit Wasser geht es, wie schon erwähnt, zunächst in ein Hydrat über, dann löst es sich auf und aus der Lösung scheidet sich beim Stehen eine Säure, $C_6H_3Cl_5O_3$, ab, welche auch entsteht, wenn das Pentachlorderivat mit essigsaurem Natron übergossen wird.

Aus Jodkalium macht es wie die meisten Ketochloride sofort Jod frei.

Bei der Reduction mit Zinnchlorür oder schwefligsaurem Salz entsteht in glatter Reaction Trichlorresorcin. Beim Erhitzen mit

---

[1]) Lässt man das reine Pentachlorketon unter einer Glocke über Wasser liegen, so nimmt es rasch an Gewicht zu.

Schwefelsäure wird Salzsäure abgespalten; das Zersetzungsproduct, welches zu krystallisiren scheint, ist noch nicht untersucht worden.

Von Phosphorpentachlorid wird es bei 200° in Hexachlorbenzol, C_6Cl_6, übergeführt; zunächst entsteht hier wohl eine Verbindung: C_6Cl_9H, welche Chlor verliert, das dann substituirend wirkt. Die erhaltene Verbindung schmolz bei 225—226° und ergab 74.94 pCt. Chlor, während sich 74.72 pCt. berechnen.

Dichloracetyltrichlorcrotonsäure,

$$CCl_2H-CO-CCl_2-CH=CCl-COOH.$$

Diese Säure bildet sich beim Zusammenbringen des Pentachlordiketons mit Wasser; reibt man das Diketon mit etwa der fünfzehnfachen Menge Wasser an, so bildet sich zunächst das Hydrat, welches langsam in Lösung geht. Diese Lösung reagirt stark sauer und scheidet beim Stehen in der Kälte, oft schon ehe sich alles Hydrat gelöst hat, einen voluminösen, aus kleinen Nädelchen bestehenden Niederschlag ab, welcher aus fast reiner Säure besteht.

Rascher kommt man zum Ziel, wenn an Stelle von Wasser eine zehnprocentige Lösung von Natriumacetat angewendet wird; das Pentachlordiketon geht dann rasch in Lösung und auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Säure krystallinisch aus. Zur Reinigung wird dieselbe sorgfältig bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und dann aus heissem Benzin umkrystallisirt.

Die Säure bildet feine, weisse Nädelchen, welche bei 122—123° schmelzen; in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist sie leicht löslich, in Wasser fast unlöslich.

I. 0.2410 g lieferten 0.2160 g Kohlensäure und 0.028 g Wasser.
II. 0.1020 g lieferten 0.2436 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_6H_3Cl_5O_3$ [1]	Gefunden
C	23.82	24.44 pCt.
H	1.00	1.29 »
Cl	59.16	59.05 »

Acetylchlorid wirkt auf die Säure nicht ein, woraus geschlossen werden darf, dass sie kein Hydroxyl enthält. Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin konnten keine Derivate erhalten werden, so dass also der directe Nachweis der Ketongruppe nicht gelungen ist. Zinnchlorür scheint nicht einzuwirken, jedenfalls entsteht kein Trichlorresorcin, was mit Sicherheit dafür spricht, dass nicht etwa ein Hydrat der Pentachlorverbindung vorliegt. Eine tiefgreifende Zersetzung tritt beim Erhitzen mit Wasser ein, Kohlensäure entweicht, und es entsteht

[1] Bei den Berechnungen sind die genauen Atomgewichte benutzt.

ein leicht flüchtiges, stechend riechendes Oel, aus welchem sich eine Verbindung: $C_5H_3Cl_3O_2$, das unten beschriebene *o*-Diketon abscheiden liess.

Salze haben wir aus der Säure nicht darstellen können; die Ester derselben entstehen leicht, sind aber bis jetzt flüssig geblieben und vorläufig nicht näher untersucht.

Amid der Dichloracetyltrichlorcrotonsäure,
$CCl_2H-CO-CCl_2-CH=CCl-CONH_2$.

Ebenso leicht wie durch Wasser lässt sich das Pentachlordiketon durch Ammoniak spalten, die Zersetzung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_6Cl_5HO_2 + NH_3 = C_6Cl_5NH_4O_2;$$

es werden einfach die Elemente des Ammoniaks aufgenommen. Der Verlauf der Reaction wird derselbe sein wie bei der Einwirkung von Wasser, die entstehende Verbindung muss das Amid der oben beschriebenen Säure sein, entsprechend der Formel:

$$CCl_2H-CO-CCl_2-CH=CCl-CONH_2.$$

Die Einwirkung geht am besten in Benzollösung vor sich; man löst das Resorcinderivat in 20 Theilen Benzol und leitet in der Kälte trocknes Ammoniak ein; die sich bildende Verbindung scheidet sich als voluminöse, etwas gefärbte Masse aus, welche leicht das Zuleitungsrohr verstopft. Man filtrirt, trocknet und krystallisirt aus heissem Benzol unter Zusatz von etwas Thierkohle um.

Feine weisse Nadeln, welche bei 166° schmelzen, in heissem Wasser löslich, ebenso in heisser verdünnter Salzsäure. Kohlensaures Natron löst in der Kälte ohne Veränderung; Natronlauge löst mit brauner Farbe.

I. 0.1926 g lieferten 0.1736 g Kohlensäure und 0.027 g Wasser.
II. 0.1740 g lieferten 0.4160 g Chlorsilber.
III. 0.2326 g lieferten 9.7 ccm Stickstoff bei 757 mm Druck und 11°.

Ber. für $C_6Cl_5NH_4O_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	24.05	24.58	—	—	pCt.
H	1.33	1.56	—	—	»
Cl	59.24	—	59.12	—	»
N	4.69	—	—	4.94	»

Ein Ersatz der NH_2-Gruppe durch OH ist nicht gelungen; bei andauerndem Kochen mit verdünnter Salzsäure tritt allerdings Zersetzung ein; aber man erhält dann auch sofort das *o*-Diketon, welches sich durch den Geruch bemerkt macht und mit Wasserdämpfen überdestillirt werden kann.

Dichlormethylchlorvinyl-o-diketon.

Dichloracetyl-α-chloracryl, $CCl_2H—CO—CO—CH=CHCl$.

Entsteht beim Kochen der oben beschriebenen Säure, $C_6H_3Cl_5O_3$, mit Wasser und destillirt, begleitet von einem gelblichen Oel, mit den Wasserdämpfen über, wenn die Zersetzung in einem Destillirapparat vorgenommen wird.

Ebenso leicht wie aus der Säure, $C_6H_3Cl_5O_3$, kann man das o-Diketon aus der Pentachlorverbindung darstellen, welche, wie bereits angegeben, unter dem Einfluss von Wasser in jene Säure übergeht. Am besten verfährt man in folgender Weise: man löst je 10 g des Pentachlordiketons, $C_6HCl_6O_2$, in 20 g Eisessig, fügt etwa 300 g Wasser zu und leitet nun Wasserdampf ein; sobald die Flüssigkeit sich erhitzt findet Entwickelung von Kohlensäure und Abscheidung kleiner Oeltröpfchen statt, die beim Kochen rasch überdestilliren, in dem später übergehenden Wasser sich aber zum Theil wieder auflösen. Man destillirt so lange als das Destillat noch den charakteristischen, scharfen Geruch des Ketons zeigt und schüttelt dann das Uebergegangene wiederholt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird getrocknet und dann verdunstet, sie hinterlässt ein goldgelbes Oel, welches beim Stehen über Schwefelsäure sehr bald zu einer blättrig-krystallinischen Masse erstarrt, die durch Auspressen von anhaftendem Oel zu befreien ist. Die Ausbeute beträgt etwa 30 pCt. des angewandten Pentachlordiketons.

Das abgepresste gelbe Oel enthält stets noch feste Substanz aufgelöst, welche man dadurch gewinnen kann, dass das Presspapier mit Aether ausgezogen wird und der nach dem Verdunsten des Aethers erhaltene Rückstand im luftverdünnten Raume destillirt wird. Zur völligen Reinigung krystallisirt man die gelbe Krystallmasse aus heissem Benzin um.

Das Dichlormethylchlorvinyldiketon bildet breite, gelbe Nadeln oder Blätter von 94° Schmelzpunkt; es ist leicht flüchtig und zeichnet sich durch einen charakteristischen an Chinon und Chlorpikrin erinnernden Geruch aus. In Aether, Benzol, Alkohol, Eisessig ist es leicht löslich; bei etwa 25 mm Druck kocht es bei 90—92°.

I. 0.0820 g lieferten 0.1744 g Chlorsilber.
II. 0.0948 g lieferten 0.2026 g Chlorsilber.
III. 0.1071 g lieferten 0.2280 g Chlorsilber.
IV. 0.2842 g lieferten 0.3131 g Kohlensäure und 0.0436 g Wasser.
V. 0.2444 g lieferten 0.2684 g Kohlensäure und 0.0374 g Wasser.

	Berechnet für $C_5H_3Cl_3O_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	29.77	—	—	—	30.03	29.99	pCt.
H	1.49	—	—	—	1.71	1.70	»
Cl	52.82	52.47	52.66	52.64	—	—	»

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass eine polymere Verbindung vorlag, so wurde eine Bestimmung des Moleculargewichts nach Raoult vorgenommen.

Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

	Substanz	Eisessig	Degression	Mol.-Gew.
I	0.2528 g	24 g	0.220	186
II	0.5322 g	24 g	0.415	206

im Mittel also Mol.-Gew. = 196, während sich für die obige Formel 201 berechnen.

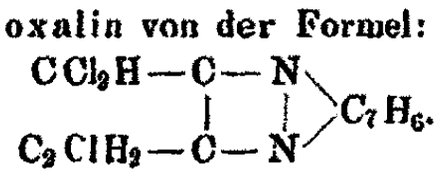
Mit Hydroxylamin sowie mit Toluylendiamin reagirt die Verbindung sehr leicht, sie gleicht in dieser Beziehung den von Pechmann dargestellten *o*-Diketonen; mit Phenylhydrazin und mit Anilin wurden nur harzartige Producte erhalten, bei der Einwirkung von Alkali entsteht Chloracetylen, welches sich sofort unter heftiger Explosion entzündet, wenn die Zersetzung bei Zutritt von Luft vorgenommen wird. Phosphorpentachlorid eliminirt, wenn es im Ueberschuss einwirkt, beide Sauerstoffatome, doch findet gleichzeitig Austritt von Salzsäure statt, so dass eine Verbindung $C_5H_2Cl_6$ entsteht.

Einwirkung von Hydroxylamin. Von den beiden vorhandenen Sauerstoffatomen kann nur eins durch N.OH ersetzt werden; auch bei grossem Ueberschuss von Hydroxylamin und längerem Erhitzen wurde kein anderer Verlauf der Reaction beobachtet. Am besten löst man das *o*-Diketon in heissem Alkohol, setzt eine concentrirte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin im Ueberschuss zu und erhitzt einige Zeit. Beim Erkalten resp. auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Oxim in schönen, flachen, farblosen Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden; man erhält klare, prismatische Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 110° liegt. In Alkali ist die Verbindung ohne Zersetzung löslich; Aether, sowie Alkohol lösen sie leicht.

0.1492 g gaben 8.9 ccm Stickstoff bei 11° und 757 mm Druck.
0.0744 g gaben 0.1474 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_5H_3Cl_3O(NOH)$	Gefunden
N	6.49	7.08 pCt.
Cl	49.15	48.99 »

Einwirkung von o-Toluylendiamin. Dieselbe führt zu einem gut charakterisirten Chinoxalin von der Formel:



Man löst das o-Diketon in Eisessig, setzt ausreichend salzsaures Toluylendiamin in concentrirter wässriger Lösung zu und erhitzt kurze

Zeit. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Oxalin ab; durch Umkrystallisiren aus Benzin wird es gereinigt. Es bildet lange, verfilzte Nadeln, welche einen schwachen Stich in's Gelbliche zeigen; in Alkohol, Aether und Benzol ist es leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 96°.

0.103 g lieferten 0.153 g Chlorsilber.

0.129 g lieferten 10.8 ccm Stickstoff bei 11° und 757 mm Druck.

Ber. für $C_{12}H_9Cl_4N_3$		Gefunden
Cl	37.00	37.72 pCt.
N	9.88	9.91 »

Einwirkung von Alkali. Monochloracetylen. Dass bei der Einwirkung von Alkali auf das *o*-Diketon sich Monochloracetylen bildet, wurde bereits in der Einleitung besprochen und dort auch versucht, eine Erklärung der stattfindenden Reaction zu geben. Es wurde angenommen, dass zunächst eine Spaltung des Diketons in $CHCl_2-COH$ und $CClH=CH-COOH$ stattfinde und dass ersteres dann das Monochloracetylen liefern könne. Die von dem letzteren entstehende Menge bleibt freilich hinter der berechneten zurück, auch haben wir Monochloracrylsäure oder ein Zersetzungsproduct derselben bis jetzt nicht nachweisen können, es entstehen aber auch gleichzeitig so viele braune schmierige Nebenproducte, dass beides nicht Wunder nehmen kann.

Der Versuch selbst ist in folgender Weise ausgeführt worden: das *o*-Diketon wurde in Mengen von 5 g in einem Kolben, welcher im Stopfen Zu- und Ableitungsrohr sowie einen Tropftrichter enthielt, mit etwas Wasser übergossen und eine Vorlage angefügt, welche bei einem Versuche eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber, bei einem anderen reines Brom enthielt. Die Luft wird durch Wasserstoff verdrängt, der Gasstrom gemässigt und nun verdünnte Natronlauge zufliessen gelassen. Die Gasentwicklung beginnt bald, lässt sie, nachdem ein beträchtlicher Ueberschuss von Natronlauge zugeflossen ist, nach, so erwärmt man einige Zeit im Wasserbade und lässt dann im Wasserstrom erkalten. Wichtig ist, dass alles *o*-Diketon zersetzt ist, da sonst beim Auseinandernehmen des Apparates heftige Explosionen eintreten können.

In der ammoniakalischen Silberlösung hatte sich ein grauweisser Niederschlag gebildet, welcher alle Eigenschaften des Chloracetylensilbers zeigte; er explodirte beim Erhitzen sowie durch Druck und Schlag sehr heftig und gab, mit etwas Salzsäure übergossen, ein Gas, welches sich an der Luft unter Explosion und Abscheidung dichter Kohlenstoffflocken entflammte.

Bei Anwendung von Brom als Absorptionsmittel für das aus dem *o*-Diketon entstehende Gas erhält man, wenn der Ueberschuss des

Broms entfernt ist, ein dickes Oel, welches mit Wasserdämpfen destillirt, farblose, schwere, blättrige Krystalle von eigenartigem campherähnlichem Geruch gab, deren Schmelzpunkt bei 33—34° lag. Diese Krystalle sind das von Wallach zuerst dargestellte Tetrabromchloracetylen C_2HClBr_4.

0.1454 g lieferten 0.3385 g Halogensilber, welche beim Schmelzen im Chlorstrom 0.0676 g an Gewicht verloren.

Ber. für C_2HClBr_4		Gefunden
Cl	9.32	8.84 pCt.
Br	84.10	84.65 »

Das Vorhandensein einer anderen Bromverbindung konnte nicht nachgewiesen werden, woraus folgt, dass dem Chloracetylen kein Acetylen beigemengt war; letzteres hätte aus der Chloracrylsäure, deren Bildung wir annehmen, entstehen können.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Dieselbe wurde ausgeführt, um zu einem Product von der Formel: $CHCl_2-CO-CCl_2-CH=CHCl$ zu gelangen, welches als Zwischenproduct bei der Einwirkung von Wasser auf die Pentachlorketosäure entstehen muss, bis jetzt aber nicht gefasst werden konnte. Das Oel, welches neben dem festen *o*-Diketon bei jener Einwirkung sich bildet, besteht wahrscheinlich zum grössten Theil aus jener Verbindung; dieselbe liess sich aber nicht in reinem Zustand abscheiden[1]).

Auch aus dem *o*-Diketon ist die Darstellung der betreffenden Verbindung nicht gelungen; wendet man nur ein Mol. Phosphorpentachlorid an, so bleibt immer ein Theil des *o*-Diketons unzersetzt. Die entstehende Verbindung enthält aber nicht 7 Atome Chlor, sondern nur 6 Atome, sie entspricht der Formel: $C_5H_2Cl_6$.

0.143 g gaben 0.445 g Chlorsilber.

Ber. für $C_5H_2Cl_6$		Gefunden
Cl	77.11	76.95 pCt.

Die Reinigung geschah durch Destillation mit Wasserdampf, Aufnahme in Aether und Trocknen im luftverdünnten Raum; man erhielt die Verbindung auf diese Weise in Form eines gelblichen intensiv riechenden Oels. Die Constitution derselben dürfte wohl der Formel $CCl_2=CCl-CCl_2-CH=CHCl$ entsprechen, näher untersucht haben wir den Körper aber nicht.

(Fortsetzung folgt.)

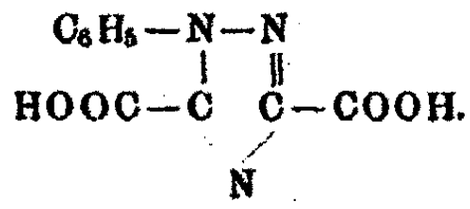
---

[1]) Das durch Ausfrieren möglichst von festem Diketon befreite und durch Destillation im Vacuum gereinigte Oel ergab 25.36 Kohlenstoff, 2.14 Wasserstoff und 60.99 Chlor, während sich für die Verbindung: $C_5Cl_5H_3O$ berechnen: 23.41 Kohlenstoff, 1.17 Wasserstoff und 69.17 Chlor, darnach zu urtheilen enthielt es noch grössere Mengen des *o*-Diketons gelöst.

623. J. A. Bladin: Ueber die Oxydation der Phenylmethyltriazolcarbonsäure II. — Phenyltriazoldicarbonsäure und die Constitution der α-Phenyltriazolcarbonsäure.

(Eingegangen am 27. December.)

Phenyltriazoldicarbonsäure,



In meiner vorigen Mittheilung [1]) habe ich das saure Kaliumsalz der Phenyltriazoldicarbonsäure beschrieben, welches durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure zu derjenigen Lösung erhalten wurde, welche das Oxydationsproduct enthielt, das bei Behandlung der Phenylmethyltriazolcarbonsäure mit Kaliumpermanganat in verdünnter Kalilösung gebildet wurde. Ich erwähnte auch damals, dass die freie Dicarbonsäure sehr unbeständig ist, leicht Kohlensäure abgiebt und dabei in eine Phenyltriazolmonocarbonsäure übergeht, welche ich in obenerwähnter Mittheilung näher beschrieben habe. Dieses habe ich bei fortgesetzten Versuchen bestätigt gefunden; man kann die freie Phenyltriazoldicarbonsäure in reinem Zustande nicht erhalten, wenn sie überhaupt anders als in ihren Salzen existiren kann.

Um die freie Säure darzustellen, wurden folgende Versuche gemacht. Das saure Kaliumsalz wurde pulverisirt und mit Wasser übergossen. Nach 24 Stunden war ein Theil in Lösung gegangen. Das Ungelöste wurde abfiltrirt und das Filtrat durch etwas Salzsäure neutralisirt. Bald fing ein feines krystallinisches Pulver an sich auszuscheiden und kleine Gasblasen wegzugehen; das Auskrystallisiren dauerte während mehrerer Stunden. Jenes schmolz bei 180—181° C. unter starker Gasentwicklung und erhielt 22.3 und 22.5 pCt. Stickstoff; die Phenyltriazolmonocarbonsäure fordert 22.2 pCt. Stickstoff. Nach Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wurde die Verbindung in platten, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 184° C. unter starker Gasentwicklung schmolzen. Der entsprechende Methylester schmolz bei 116 bis 117° C. Schon bei gewöhnlicher Temperatur hat also die Dicarbonsäure Kohlensäure verloren und ist in α-Phenyltriazolcarbonsäure übergegangen.

Auch durch Zusatz von Salzsäure zu einer concentrirten Lösung der neutralen Alkalisalze kann nicht die Dicarbonsäure in reinem Zustande erhalten werden.

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 1810.

Selbst die Salze werden leicht zersetzt. Eine Lösung des sauren Kaliumsalzes giebt beim Kochen leicht Kohlensäure ab, ja sogar bei gewöhnlicher Temperatur bei längerem Stehen. Das Kalium-Ammoniumsalz verliert auf dem Wasserbade in Wasserlösung Ammoniak und Kohlensäure. Aus einer solchen Lösung, die während einiger Stunden auf dem Wasserbade gestanden hatte, wurde beim Zusatze von Kupfersulfatlösung das schwer lösliche, undeutlich krystallinische Kupfersalz der α-Phenyltriazolmonocarbonsäure erhalten; gefunden 14.4 pCt. Kupfer, berechnet für $(C_6H_5 . C_2N_3H . CO_2)_2Cu$ 14.4 pCt. Kupfer. Die neutralen Calcium-, Baryum- und Kupfersalze können auch nicht ohne sich zu zersetzen umkrystallisirt werden. Das neutrale Kaliumsalz (und wahrscheinlich auch das neutrale Natriumsalz) ist jedoch beständig; es wird beim Kochen seiner Wasserlösung nicht zersetzt. Auch die Ester sind beständig; so schmilzt der Dimethylester ohne Zersetzung bei 167° C. und kann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden.

Neutrale Salze der Phenyltriazoldicarbonsäure.

Das Kaliumsalz ist in Wasser äusserst leicht löslich.

Das Kalium-Ammoniumsalz wird erhalten, wenn das saure Kaliumsalz in Ammoniak aufgelöst und die Lösung mit Alkohol versetzt wird. Es fällt als eine amorphe, in Wasser sehr leicht lösliche Masse. Beim Kochen mit Wasser wird dasselbe zersetzt und geht in das Kaliumsalz der α-Phenyltriazolcarbonsäure über. Bei 100° C. wird es gleichfalls zersetzt.

Die Calcium- und Baryumsalze sind leicht löslich.

Das Silbersalz, $C_6H_5 . C_2N_3(CO_2Ag)_2 + {}^1/_2 H_2O$ (?), bildet sich beim Zusatze von Silbernitrat zu einer völlig neutralen Lösung des genau ausgewaschenen sauren Kaliumsalzes in Ammoniak. Es ist ein weisser, voluminöser, amorpher, schwer löslicher Niederschlag, der bei 100° C. zum Theil zersetzt wird. Die etwas zu niedrig gefundenen analytischen Zahlen dürften theils davon abhängen, dass das saure Kaliumsalz ein wenig Monocarbonsäure enthielt, theils davon, dass das Salz beim Verbrennen heftig zersetzt wird. Aus den Analysen geht indessen deutlich hervor, dass das Salz neutral ist. Es scheint ${}^1/_2$ Mol. Krystallwasser zu enthalten, welches bei 80° C. entweicht.

	Berechnet für $C_6H_5 . C_2N_3(CO_2Ag)_2 + {}^1/_2 H_2O$	Gefunden	
Ag	47.4	46.7	46.3 pCt.
${}^1/_2 H_2O$	2.0	—	2.1 »

Das Kupfersalz, $C_6H_5 . C_2N_3(CO_2)_2Cu + 4 H_2O$, krystallisirt am besten unter den untersuchten Salzen und ist in Wasser ziemlich

schwer löslich. Es wurde durch Zusatz von Kupfersulfat zu einer verdünnten, völlig neutralen Lösung des Kalium-Ammoniumsalzes erhalten. Das Salz krystallisirt bald in kleinen, blauen Nadeln aus, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten, welches zwar bei 100° C. entweicht, aber das Salz wird dabei zum Theil zersetzt und nimmt eine grüne Farbe an. Lufttrockenes Salz wurde analysirt.

	Berechnet für $C_6H_5 . C_2N_3(CO_2)_2Cu + 4 H_2O$		Gefunden			
N	11.5		—	—	—	11.8 pCt.
Cu	17.3		17.3	17.3	17.5	— »

Ester der Phenyltriazoldicarbonsäure.

Der Dimethylester, $C_6H_5 . C_2N_3(CO_2CH_3)_2$, wurde aus dem neutralen Silbersalze und Methyljodid dargestellt. Das Silbersalz wurde bei 60° C. getrocknet, pulverisirt und eine Weile mit überschüssigem Methyljodid gekocht, wobei sich leicht Jodsilber bildete; bei gewöhnlicher Temperatur trat keine Einwirkung ein. Der Ester wurde durch siedenden Alkohol ausgezogen, die schwach gelbe Lösung concentrirt, und beim Erkalten schieden sich harte, blätterige Krystalle aus. Bisweilen, wenn die Lösung sehr concentrirt war und das Krystallisiren schleunig vor sich ging, schied sich die Verbindung als äussert feine, biegsame Nadeln aus. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

	Berechnet		Gefunden			
C_{12}	144	55.2	55.6	55.4	—	pCt.
H_{11}	11	4.2	4.8	4.8	—	»
N_3	42	16.1	—	—	16.2	»
O_4	64	24.5	—	—	—	»
	261	100.0				

Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Aether und Alkohol und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in weissen, harten, blätterigen Krystallen, die bei 167° C., ohne sich zu zersetzen, schmelzen.

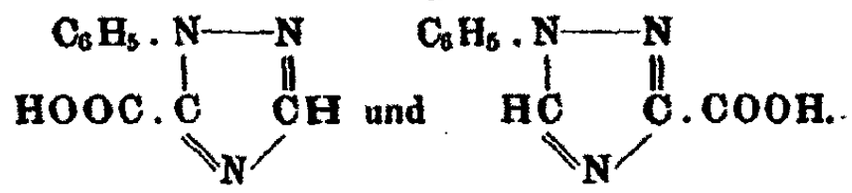
Der Diäthylester, $C_6H_5 . C_2N_3(CO_2C_2H_5)_2$, wurde auf dieselbe Weise wie der Methylester aus dem Silbersalze und Aethyljodid dargestellt. Nach vollendeter Reaction wurde der Ester durch Aether ausgezogen. Nach Abdampfen des Aethers blieb ein fast farbloses Oel zurück, dass allmählich erstarrte. Die Verbindung ist schwierig zu reinigen, denn sie scheidet sich aus den Lösungsmitteln als ein Oel aus. Wenn man dieselbe in Aether auflöst und zu der Lösung hochsiedendes Ligroïn setzt, bis eine schwache Trübung entsteht, so scheidet sie sich jedoch beim Abdunsten des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch aus.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	58.1	— pCt.
H_{15}	15	5.2	— »
N_3	42	14.5	14.6 »
O_4	64	22.2	— »
	289	100.0	

Der Körper ist äusserst leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Aus Aetherlösung, mit Ligroïn versetzt, krystallisirt derselbe beim freiwilligen Abdunsten des Lösungsmittels als äusserst feine, biegsame Nadeln aus, die bei 81.5° C. schmelzen.

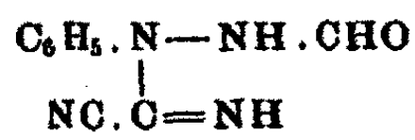
Die Constitution der α-Phenyltriazolcarbonsäure.

Für die in meiner vorigen Mittheilung beschriebene α-Phenyltriazolcarbonsäure sind zwei Formeln möglich:

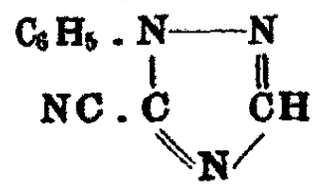


Aus ihrer Bildung aus der Phenyltriazoldicarbonsäure kann man nicht ihre Constitution folgern. Es ist mir indessen nun gelungen, die α-Phenyltriazolcarbonsäure auf eine andere Weise darzustellen, welche völlig ihre Constitution beweist.

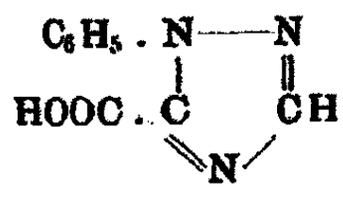
Vor einigen Jahren [1]) habe ich eine Verbindung, $C_9H_8N_4O$, beschrieben, welche ich durch Kochen des Dicyanphenylhydrazins mit Ameisensäure erhielt und welche wahrscheinlich die Formylverbindung des Dicyanphenylhydrazins ist:



Konnte nun diese Verbindung zu Phenylcyantriazol



condensirt werden, so wäre es leicht, aus diesem durch Verseifen eine Phenyltriazolcarbonsäure zu erhalten, welche die Constitution



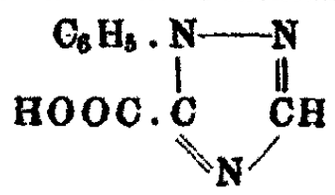
[1]) Diese Berichte XVIII, 1549.

haben muss. Um auf diesem Weg zu der α-Phenyltriazolcarbonsäure zu kommen, wurde folgender Versuch gemacht.

Einige Gramm Dicyanphenylhydrazin wurden eine Weile mit überschüssiger Ameisensäure gekocht und diese dann zum grössten Theile im Wasserbade verdampft. Der Rückstand wurde mit etwas Alkohol versetzt und die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet. Die zurückbleibende, gelbbraune, schmierige Krystallmasse wurde mit etwas Alkohol gewaschen, wobei die braune, klebrige Substanz zum grössten Theile entfernt wurde. Die Krystalle wurden dann in warmem Alkohol aufgelöst und die Lösung mit Kalilauge in einigem Ueberschuss gekocht, wobei dieselbe eine dunkelgrünliche Farbe annahm und Ammoniak wegging. Wasser wurde dann zugesetzt und der Alkohol verdampft. Nach dem Erkalten der nunmehr gelbbraunen Lösung wurde Salzsäure in geringem Ueberschusse zugesetzt, wobei sich alsbald eine bräunliche Krystallmasse abschied. Diese wurde in Ammoniak aufgelöst, wobei ein schmutzig gelbes Pulver zurückblieb, welches abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde mit etwas Salzsäure neutralisirt und die abgeschiedenen schmutzig gelben Krystalle in siedendem Wasser aufgelöst, worin dieselben ziemlich schwer löslich waren. Nach dem Erkalten krystallisirten gelbe, spröde Nadeln aus, die unter starker Gasentwicklung bei 183—184° C. schmolzen. Um die gelbe Farbe zu entfernen, wurde die Verbindung in wenig verdünnter Kalilauge aufgelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung erwärmt. Ueberschüssiges Permanganat wurde durch Alkohol zerstört und das farblose Filtrat durch Salzsäure neutralisirt, wobei völlig farblose Nadeln sich abschieden, die aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurden. Nach dem Erkalten krystallisirten silberglänzende Blätter aus, die unter starker Gasentwicklung bei 184° C. schmolzen.

	Ber. für $C_6H_5.C_2N_3H.CO_2H$	Gefunden
N	22.2	22.2 pCt.

Ein Theil der Substanz wurde in den Methylester (aus dem Silbersalz und Methyljodid) übergeführt, welcher aus Alkohol in prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 117—117.5° C. krystallisirte. Die erhaltene Säure ist demnach identisch mit der aus der Phenyltriazoldicarbonsäure durch Kohlensäureabspaltung erhaltenen α-Phenyltriazolcarbonsäure, welche also die Constitution



hat.

Upsala, im December 1890. Universitätslaboratorium.

624. Theodor W. Richards: Ueber Cupriammoniumbromide.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. December.)

I. Tetrammoncupriammoniumbromid.

Wenn man trockenes Ammoniakgas über festes Kupferbromid leitet, so entsteht unter Volumvermehrung und Wärmeentwickelung ein blaues Pulver, welches an der Luft sein Ammoniak ausserordentlich leicht zum Theil wieder verliert. In zugeschmolzenen Röhren gewogen, zeigt dasselbe eine Zusammensetzung, welche der schon längst bekannten Chlorverbindung entspricht, nämlich $CuBr_2 . 6 NH_3$ und nicht $CuBr_2 . 5 NH_3$ [1]).

Analyse des $CuBr_2 . 2 NH_3 . 4 NH_3$:

	Gefunden Gewicht NH_3	Gewicht Cu	Atomverhältniss
I.	0.0654	0.0409	5.96 : 1
II.	0.0881	0.0554	5.93 : 1

Procentgehalt.

	Berechnet [2]) für $CuBr_2 5 NH_3$	für $CuBr_2 6 NH_3$	Gefunden Richards	Rammelsberg
Kupfer	20.59	19.52	19.63	— pCt.
Ammoniak	27.63	31.41	31.22	28.98 »

Es lässt sich daher vermuthen, dass die von Hrn. Rammelsberg früher analysirte Substanz durch Ammoniakverlust etwas verändert worden war.

Diese Substanz ist in kleinen Mengen Wasser löslich, nach Verdünnung fällt jedoch ein Theil des Kupfers als ziemlich reines Kupferoxydhydrat aus. Das Verhalten der Substanz beim Erhitzen wird unten beschrieben.

II. Cupriammoniumbromide.

An der Luft verliert die vorige Verbindung sehr leicht Ammoniak und wird endlich in ein olivengrünes Pulver verwandelt. Dieser Ammoniakverlust findet viel schneller beim Erhitzen statt, und selbst in einer Ammoniakatmosphäre wird die Substanz bei 165° ganz grün. Die Analysen zeigen, dass dieses Pulver in seiner Zusammensetzung der »apfelgrünen« Chlorverbindung vollkommen entspricht.

	Berechnet	Gefunden		
Kupfer	24.69	24.78		pCt.
Brom	62.07	61.99		»
Ammoniak	13.24	13.13	13.23	»
	100.00	99.95		pCt.

[1]) Rammelsberg, Poggendorff's Annalen 55, 246.

[2]) Cu = 63.6; Br = 79.95; NH_3 = 17.06.

Die grüne Verbindung absorbirt leicht Ammoniak und wird wieder blau. Sie ist ziemlich beständig und kann bis 200° C. ohne Zersetzung erhitzt werden, bei höheren Temperaturen aber zersetzt sie sich unter Bildung von Kupferbromür, Bromammonium u. s. w. Wasser zersetzt sie sogleich, die Lösung reagirt schwach alkalisch und enthält Spuren von Kupfer, der grösste Theil des Metalles wird jedoch als bromhaltiges Kupferoxydhydrat (Kupferoxybromide?) gefällt. Cupriammoniumbromid löst sich ohne Zersetzung in starkem wässrigem Bromammonium auf und hat wahrscheinlich die Fähigkeit, in jedem Verhältnisse mit diesem Salz auszukrystallisiren. Aehnliche Krystalle lassen sich durch Lösen von Kupferoxydhydrat[1]) oder auch durch vorsichtiges Zufügen von Ammoniak zu Kupfer- und Ammoniumbromid darstellen. Das Verhalten aller dieser Producte gegen Essigsäure unter verschiedenen Umständen ist sehr interessant und wird später beschrieben werden.

Einfache Cupriammoniumbromide sind auch auf nassem Wege dargestellt worden[2]). Diese Substanzen werden sämmtlich im hiesigen Laboratorium weiter studirt werden.

Cambridge, U. S. A., 10. December 1890.
Chemical Laboratory of Harvard College.

---

625. W. E. Stone: Zur Kenntniss der Pentaglucosen.

(Eingegangen am 29. December.)

Als »Pentaglucosen« bezeichnet man die zwei isomeren Zuckerarten Arabinose und Xylose. Der von Fischer kürzlich vorgeschlagene Name »Pentosen« scheint auch passend dafür und wird sich vielleicht allmählich einbürgern.

Diese Körper sind bis jetzt nicht frei in der Natur angetroffen worden, werden aber aus zahlreichen, verschiedenen Substanzen gewonnen. Man kennt z. B. Arabinose aus Rübenschnitzel, Gummi arabicum, Traganthgummi, Kirschgummi, Pfirsichgummi, Weizen-

[1]) Siehe Saglier, Compt. rend. 102, 1552; 104, 1440: Ueber complexe Cupriammoniumjodide.

[2]) Siehe auch Rammelsberg, op. cit.

kleie[1]), Bierträbern und gewissen Arten Sägespänen. Auch Xylose hat man aus Holz, Jute, Stroh und Bierträbern dargestellt.

Die Gewinnung der Pentaglucosen aus den natürlich vorkommenden Gummiarten, wie z. B. Arabinose von Kirschgummi, bietet keine Schwierigkeiten. Mit den anderen, vorher genannten Materialien kommt man am besten zum Ziel durch vorläufiges Behandeln mit Alkalien, wobei eine gummiartige, in Alkohol und Aether unlösliche Substanz gewonnen wird, die man zunächst der Hydrolyse unterwirft.

Die natürlich vorkommenden, Pentaglucose gebenden Substanzen scheinen also Gummiarten zu sein. Ob sie alle ähnlicher Natur sind, ist nicht bestimmt worden. Bemerkenswerth ist es, dass man in einigen Fällen nicht nur Pentaglucosen (Arabinose), sondern auch Galactose und vielleicht noch andere Zuckerarten aus ein und derselben Gummiart gewinnt.

Die Ausscheidung solcher Gummiarten aus gewissen Pflanzen scheint von anormalen Bedingungen herzurühren. Vielleicht sind sie trotz ihres gleichen Verhaltens gegen die Hydrolyse doch ganz anders als die Substanzen, die sich mittelst Alkalien aus den pflanzlichen Geweben ausziehen lassen.

In dieser Hinsicht fanden Tollens und Allen, dass die sogenannte Ligninreaction mit Phloroglucin und Salzsäure mit dem Vorkommen dieser Substanzen eng verbunden ist[2]). Weiter fand E. Schulze, dass in einer Celluloseprobe, die nach allen Massregeln gereinigt war, sich noch die Gegenwart von Pentaglucose gebenden Substanzen nachweisen liess[3]).

Dieses weist auf eine nahe Verwandtschaft zwischen den betreffenden Substanzen und den Grundstoffen der pflanzlichen Gewebe hin. In diesem Falle sind die Pentaglucosen bezw. ihre zu Grunde liegenden Substanzen von äusserster Wichtigkeit als Pflanzenbestandtheile.

In dem Folgenden habe ich versucht, unsere Kenntnisse darüber zu erweitern.

I. Das Vorkommen von Pentaglucose gebenden Substanzen in der Natur.

Die Darstellung von Arabinose und Xylose aus Materialien solcher verschiedener Art bringt Einen auf den Gedanken, dass ihre Grundstoffe fast überall in der Pflanzenwelt angetroffen werden. Als

---

[1]) Unsere frühere Untersuchung der Weizenkleie hat die Gegenwart eines Pentaglucose gebenden Kohlenhydrates angedeutet und vor Kurzem ist es Steiger und Schulze gelungen, eine vollkommene Isolirung der Arabinose aus derselben zu erlangen. — Siehe diese Berichte XXIII, 3110.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 260, 301.

[3]) Diese Berichte XXIII, 2579.

Kennzeichen für die Gegenwart derselben bedient man sich der Furfurolreaction. Diese besteht hauptsächlich in einer langsamen Destillation der Substanz mit starker Säure (Schwefel- oder Salzsäure), wobei Furfurol in beträchtlicher Menge gebildet wird, welches man nachher als Furfuramid oder auf andere Weise quantitativ bestimmt.

Auf Grund solcher wohlgelungenen Reactionen hat man schon in mehreren Fällen die Untersuchung roher Materialien bis zur eventuellen Trennung einer oder der anderen Pentaglucose fortgesetzt. Daraufhin ist man berechtigt, die Bildung von Furfurol in nachweisbaren Mengen aus solchen Materialien unter den angegebenen Bedingungen als Beweis für die Gegenwart der Pentaglucosen (bezw. ihrer Urstoffe) anzunehmen.

Mit der Zeit habe ich eine Reihe natürlich vorkommender Materialien, die zum Theil als Nahrungsmittel im Gebrauch sind, in dieser Hinsicht untersucht. Die Liste hätte grösser sein können, aber ich strebte mehr danach, verschiedene Klassen pflanzlicher Stoffe zu untersuchen, als nur eine grosse Anzahl Proben, weil meine Absicht war, den Nachweis der allgemeinen Verbreitung der betreffenden Stoffe in den Vordergrund treten zu lassen.

Die ursprüngliche, von Tollens und mir vorgeschlagene Methode zur Bildung und Bestimmung des Furfurols ist in dieser Untersuchung beibehalten[1]). Dieselbe erlaubt eine relative Vergleichung der verschiedenen Materialien in Bezug auf ihren Pentaglucosegehalt, obgleich die absolute Menge des gewonnenen Furfurols nach einer verbesserten Methode von Tollens und Günther sehr erhöht wird[2]). Schon vorher aber war diese Arbeit im Gange, und ich habe sie in der angefangenen Weise fortgesetzt.

Die folgenden Zahlen sollen die Procente der verschiedenen Substanzen an gewonnenem Furfuramid angeben. Dieselben entsprechen aber einem viel höheren Procentgehalt an Pentaglucosen, weil theoretisch zur Bildung eines Theils Furfuramid 1.6875 Theile einer Pentaglucose nöthig sind und wohl noch vielmehr nach dieser unvollkommenen Methode. Wenn wir diese Zahlen noch weiterhin auf die Pentaglucose gebenden Grundstoffe, von denen sie wirklich abgeleitet sind, zurückführen, bekommen wir noch höhere Resultate.

Zwischen 37 Proben lieferten die folgenden 29 wägbare Mengen Furfuramid:

Hirsehen	3.34 pCt.
Timothee	1.18 »
Weizenstroh	4.16 »
Hafer	2.29 »

[1]) Ann. Chem. Pharm. 249, 227.
[2]) Diese Berichte XXIII, 1751.

Futtermais	2.89	pCt.
Derselbe eingesäuert	0.91	»
Kleeheu	1.55	»
Dasselbe eingesäuert	0.40	»
Maiskolben (abgekörnt) . . .	8.16	»
Mehl vom ganzen Maiskolben .	0.59	»
Maiskleie	1.80	»
Hafermehl	0.40	»
Malzkeime	1.82	»
Weizenkleie	3.51	»
Bierträber	7.20	»
Leinkuchenmehl	1.27	»
Baumwollsamenschalen . . .	3.66	»
Rübenschnitzel	3.59	»
Weisslupinensamen	0.95	»
Gelblupinensamen	1.69	»
Apfelsinenschalen	0.69	»
Apfelsinensamenschalen . . .	1.85	»
Wassermelonensamen	2.70	»
Erdbeerenmark	1.95	»
Dünger vom Rindvieh . . .	3.94	»
Pfirsichgummi	4.84	»
Kirschgummi	5.73	»
Tragacanthgummi	5.88	»
Gummi arabicum	5.46	»

Von den folgenden 8 Proben bekam ich keine nachweisbare Menge Furfurol, aber es fehlte niemals an einer starken, qualitativen Reaction für dasselbe durch einen mit essigsaurem Anilin getränkten Papierstreifen:

Baumwollsamenkuchen, Maismehl, Süsskartoffeln, Leinsamenkuchen, Apfelsinenkerne, Kaffeebohnen, Buchweizen, gewöhnliche Bohnen.

Auch hier glaube ich, dass mit einer verbesserten Methode der Nachweis wahrnehmbarer Mengen der Pentaglucose gebenden Kohlenhydrate gelingen wird.

Jedenfalls ist es klar, dass diese Körper sehr verbreitet sind und zwar in bedeutenden Quantitäten. Diese Pflanzenbestandtheile finden jedoch keine Anerkennung in den gewöhnlichen analytischen Processen. Da sind sie im Allgemeinen auf Rechnung der wahren Kohlenhydrate gesetzt, obgleich sie ganz verschiedene chemische Eigenschaften und einen andern Nährwerth besitzen. Vorläufig begnüge ich mich mit dieser Hinweisung auf die Wichtigkeit dieser Substanzen als natürliche Bestandtheile der pflanzlichen Nährstoffe.

II. Quantitative Wirkung der Pentaglucosen auf Fehling'sche Lösung.

Ebenso wie die wahren Glucosen reduciren die Pentaglucosen stark Fehling'sche Lösung. Diese Wirkung ist aber bis jetzt nicht quantitativ untersucht worden, abgesehen von einer kurzen Arbeit von Bauer über Arabinose, woraus er den Schluss zieht, dass dieselbe etwas stärker als Dextrose reducirt[1]).

Bei einer Bestimmung der Kohlenhydrate nach gewöhnlichen Methoden durch Inversion und Titriren mit Fehling'scher Lösung können wohl oft Pentaglucosen dazwischen sein und ihre specifische Wirkung ausüben. Nach dieser Art erhaltene Resultate werden aber den Glucosen gänzlich zugeschoben und dadurch können bedeutende Fehler entstehen, wenn die Pentaglucosen eine andere Einwirkung als die wahren Glucosen ausüben.

Die betreffenden Werthe für Arabinose habe ich also in folgender Weise bestimmt:

a) Arabinose.

Das Material war aus Kirschgummi gewonnen und nach der specifischen Drehung $\left((\alpha)_D = 104.1^0\right)$ befriedigend rein befunden. Davon wurden vier verschiedene Lösungen von 1, $^3/_4$, $^1/_2$ und $^1/_4$ Procent bereitet. Die Fehling'sche Lösung war auf übliche Weise dargestellt, nämlich: eine Lösung von 34.639 g $CuSO_4.5H_2O$ in 500 ccm Wasser und noch eine von 60 g Aetznatron und 173 g Seignettesalz in 500 ccm Wasser. Gerade vor dem Gebrauch wurden gleiche Theile beider Lösungen gemischt.

Zu 70 ccm kochender Fehling'scher Lösung wurden 25 ccm der Arabinoselösung aus einer Vollpipette gegeben und darauf das Ganze 4 Minuten lang erhitzt, von denen ungefähr 1 Minute gerechnet wurde, um das Gemisch wieder zum Kochen zu bringen. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wurde dann schnell auf einem Soxhlet'schen Asbestfilter gesammelt, mit heissem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, in einem Strom von trockenem Wasserstoff reducirt und als metallisches Kupfer gewogen.

Die erhaltenen Zahlen folgen hier:

	Arabinose	Kupfer	Gewicht Kupfer für 1 mg Arabinose
In 1 procentiger Lösung	0.250 g	0.4862 g	1.945 mg
» $^3/_4$ » »	0.1875 g	0.36187 g	1.929 mg
» $^1/_2$ » »	0.125 g	0.2448 g	1.958 mg
» $^1/_4$ » »	0.0625 g	0.1254 g	2.00 mg

[1]) Die landw. Versuchsstationen XXXVI, 304.

Jede dieser Zahlen ist der Durchschnitt von drei oder vier Bestimmungen.

Demnach wird in Lösungen von 1 pCt. oder weniger Arabinose 1.9 — 2 mg Kupfer durch 1 mg Arabinose ausgeschieden.

b) Xylose.

Dieses Material war aus Weizenstroh gewonnen und zeigte die specifische Drehung $(\alpha)_0 = 18.41^0$ — also äusserst rein.

Die analytischen Bedingungen in diesem Fall waren denjenigen für Arabinose vollständig gleich. Die erhaltenen durchschnittlichen Resultate sind wie folgt:

	Xylose	Kupfer	Gewicht Kupfer für 1 mg Xylose
In 1 procentiger Lösung	0.250 g	0.4664 g	1.864 mg
» 3/4 » »	0.1875 g	0.3451 g	1.841 mg
» 1/2 » »	0.125 g	0.2375 g	1.900 mg
» 1/4 » »	0.0625 g	0.1224 g	1.959 mg

Unter den angegebenen Bedingungen reducirt 1 mg Xylose 1.86 bis 1.96 mg Kupfer.

Dextrose, die bisher als stärkste reducirende Zuckerart galt, giebt nach einer gleichen Methode 1.8 — 1.9 mg Kupfer.

Demnach sind die Pentaglucosen die stärksten aller Zuckerarten in ihrer Wirkung auf Fehling'sche Lösung, was bei Arabinose besonders auffallend ist.

III. Die Nichtgährungsfähigkeit der Pentaglucosen.

In einer früheren, unter Leitung von Prof. Tollens ausgeführten Untersuchung wurde die Nichtgährungsfähigkeit der Arabinose bestätigt[1]). Damals war die Xylose als Pentaglucose noch nicht anerkannt. Koch hat dieselbe bereits in seiner Abhandlung darüber für nichtgährungsfähig angesehen. Seitdem ist die Fünfwerthigkeit der Xylose bewiesen und daher eine neue Untersuchung derselben auf Gährfähigkeit von Werth, und zwar unter Anwendung solcher Maassregeln, die alle Zweifel darüber ausschliessen sollten.

Es ist nachgewiesen, dass, während manche Glucosen ohne besondere Rücksicht leicht gährbar sind, andere dagegen, wie z. B. Galactose, erst, nachdem besondere Lebensbedingungen der Hefe beachtet sind, in Gährung kommen. Auf diese Weise sind alle Glucosen (Hexaglucosen) mehr oder weniger leicht gährbar befunden.

Bei der Xylose handelt es sich um die Frage, ob sie im Gegensatz zu den Hexaglucosen und gemeinschaftlich mit Arabinose nicht gährbar ist, wonach die Nichtgährungsfähigkeit der Pentaglucosen als Classeneigenschaft festgestellt werden kann.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 249, 257. Diese Berichte XXI, 1572.

Die Hauptbedingungen der Gährversuche waren dieselben wie bei den früheren Versuchen mit Arabinose (loc. cit.). Ein Controlversuch mit Rohrzucker wurde jedesmal neben denjenigen mit Xylose angestellt. Zu den Zuckerlösungen wurde frische Presshefe und eine aus Hefe dargestellte Nährlösung gegeben. Die Temperatur wurde gleichmässig auf 22—25° C. gehalten. Die Lösungen wurden in Glasröhren über Quecksilber gesperrt und das Volum des gebildeten Gases auf 760 mm Druck und 0° Temperatur berechnet.

Bei dem ersten Versuch wurden 0.139 g Xylose und 0.1566 g Rohrzucker angewandt. Die Rohrzuckerlösung zeigte sogleich energische Gährung. Die Xylose hatte nach sechs Tagen kaum $^1/_2$ ccm Gas gebildet. Das Gas vom Rohrzucker betrug nach allen Berechnungen 44.23 ccm mit dem Gewicht 78.77 mg oder 50.49 pCt. des angewandten Zuckers.

Beim Wiederholen des Versuches wurden 0.1526 g Rohrzucker und 0.1572 g Xylose gebraucht, und wie vorher schienen die Bedingungen für eine normale Gährung des Rohrzuckers sehr günstig. Auf die Xylose aber zeigt die Hefe keine Einwirkung. Nach sieben Tagen wurde das Gas vom Rohrzucker abgemessen und hatte das Gewicht von 78.506 mg oder 51.5 pCt. des Zuckers. Jedesmal bewies sich das Gas als Kohlensäure.

In einem dritten Versuch wurde der gebildete Alkohol bestimmt. Von Rohrzucker und Xylose wurden je ein Gramm angewandt. Wie vorher zeigte die Xyloselösung keine Gährung, wohl aber diejenige des Rohrzuckers. Der von letzterem gebildete Alkohol wurde nach fünf Tagen abdestillirt; das Destillat besass, in einem Volum von 50 ccm, das specifische Gewicht 0.9982, woraus sich 0.472 g Alkohol oder 47.2 pCt. des Zuckers berechnen lässt. In der Xyloselösung konnte auf diese Weise kein Alkohol nachgewiesen werden. Eine Zusammenstellung dieser Gährungsresultate gebe ich hier wie folgt:

		Procent an CO_2	Procent an C_2H_6O
Versuch I	Xylose	0.00	—
	Rohrzucker	50.49	—
Versuch II	Xylose	0.00	—
	Rohrzucker	51.50	—
Versuch III	Xylose	—	0.00
	Rohrzucker	—	47.20
Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$		51.46	48.54.

Also unter denselben Bedingungen, bei denen Rohrzucker vollständig vergohr, zeigte die Xylose keine Gährung. Demnach ist sie nicht gährungsfähig und wird dadurch diese Eigenschaft charakteristisch für die Pentaglucosegruppe.

Von mehreren Seiten also wird auf die Wichtigkeit dieser Körper als Nährstoffbestandtheile hingedeutet. Ihr Vorkommen sowohl wie ihre Wirkung auf Fehling'sche Lösung lässt es kaum vermeiden, dass bei jeder Analyse, wo sonst auf wahre Glucosen oder Kohlenhydrate gerechnet wird, man wirklich mit nachweisbaren Mengen Pentaglucosen zu thun hat. Auch den Nährwerth derselben darf man nicht ohne Weiteres demjenigen der wahren Kohlenhydrate gleichstellen, sondern er verlangt eine eingehende Untersuchung.

Jedenfalls verdienten diese Körper eine grössere Aufmerksamkeit, als ihnen bis jetzt geschenkt worden ist.

Mit ihrer weiteren Untersuchung bin ich noch beschäftigt.

Lafayette, Indiana, U. S. A., im December 1890.

Chemisches Laboratorium, Purdue University.

---

626. Otto Fischer und Ludwig Sieder: Ueber das *o*-Amido-*p*-ditolylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 31. December.)

Diese Arbeit verdankt ihre Entstehung dem Wunsche, substituirte *o*-Diamine bezüglich ihres Verhaltens zu oxydirenden Agentien kennen zu lernen. Bekanntlich hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit E. Hepp erkannt, dass bei der Oxydation des *o*-Phenylendiamins mit Eisenchlorid Diamidophenazin entsteht. Es musste sich nun die Frage aufdrängen, ob sich am Stickstoff substituirte *o*-Diamine ähnlich oder verschieden verhalten.

Die substituirten *o*-Diamine sind noch wenig untersucht. Auf der Suche nach einem bequem zugänglichen monosubstituirten *o*-Diamin sind wir auf das *o*-Amido-*p*-ditolylamin gestossen, welches ziemlich leicht zu gewinnen ist. Als Ausgangsmaterial diente das von Lellmann[1]) beschriebene *o*-Nitroditolylamin, welches wir mit Zinn und Salzsäure reducirten, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnten und die Base mit Alkali fällten. Sie wurde mit Aether aufgenommen, mit Aetzkali getrocknet und durch Verdunsten des Lösungsmittels in schwach röthlich gefärbten Nadeln erhalten. In vollkommen weissen schönen Prismen erhält man das Diamin aus heissem Ligroïn; sein Schmelzpunkt wurde bei 109° gefunden. Am Lichte

[1]) Diese Berichte XV, 831.

färbt sich die Base nach kurzer Zeit etwas braunroth; durch concentrirte Schwefelsäure wird sie mit schön blauer Farbe gelöst, welche durch Kochen oder längeres Stehen in Grün übergeht.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{10}N_2$
C	79.4	79.1	79.2 pCt.
H	7.7	7.6	7.5 »
N	13.2	—	13.2 »

Das *o*-Amido-*p*-ditolylamin bildet schön krystallisirende Salze. Das **Chlorhydrat** ist durch Eindampfen der salzsauren Lösung leicht in schönen weissen Nadeln erhältlich. Ebenso das **Oxalat**, welches durch Zusammengiessen der nicht zu verdünnten heissen alkoholischen Lösungen der Base und Oxalsäure gewonnen wird. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, aus siedendem Wasser sowie aus Alkohol leicht rein zu erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 + C_2H_2O_4$
C	62.9	63.5 pCt.
H	6.1	5.9 »
N	9.2	9.2 »

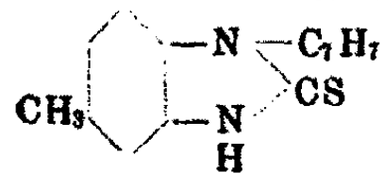
Das **Pikrat**, in heisser alkoholischer Lösung dargestellt, bildet braunrothe Krystalle.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 + C_6H_2 < {}^{OH}_{(NO_2)_3}$
C	54.4	54.4 pCt.
H	4.8	4.3 »

Monacetylamidoditolylamin. Durch mehrstündiges Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid wird das Diamin in eine Monacetylverbindung übergeführt, welche aus Alkohol in weissen Prismen krystallisirt und bei 126° schmilzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O$
C	75.3	75.6 pCt.
H	7.3	7.1 »
N	11.4	11.0 »

Sulfoharnstoff, $C_{15}H_{14}N_2S$,

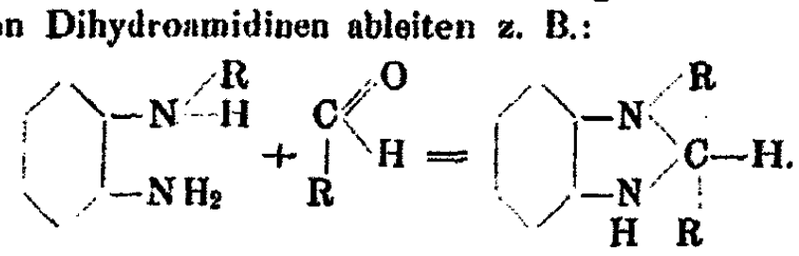


Wird das Diamin mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung 8—10 Stunden gekocht, so scheiden sich aus der gelb gewordenen Lösung beim Erkalten schwach gelbgefärbte Nadeln ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol den anhängenden gelben Farbstoff verlieren und in völlig weissen Prismen vom Schmelzpunkte 270° erhalten werden. Der Sulfoharnstoff ist gegen Säuren beständig,

wird von concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe gelöst, ist unlöslich in Wasser, schwer in Ligroïn, leicht in heissem Alkohol und Benzol auflösbar.

	Gefunden bei 110° getrocknet	Berechnet
C	70.3	70.8 pCt.
H	6.0	5.5 »
S	12.2	12.6 »
N	11.1	11.0 »

Einwirkung von Aldehyden auf *o*-Amido-*p*-ditolylamin. Aldehyde wirken bekanntlich nach den Versuchen von Ladenburg und Hinsberg auf *o*-Diamine unter Bildung von substituirten Anhydrobasen ein. Es schien nun von Interesse zu untersuchen, wie Aldehyde auf am Stickstoff monosubstituirte Diamine einwirken. Es zeigte sich dabei, dass unter Wasseraustritt 1 Molekül des Diamins mit 1 Molekül des Aldehyds in Reaction tritt, wobei Basen gebildet werden, welche sich von den Dihydroamidinen ableiten z. B.:

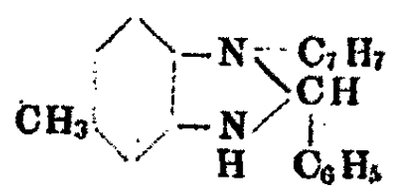


Auch diese Basen zeigen die Beständigkeit der Anhydrobasen und werden durch Säuren nicht gespalten.

Benzaldehyd und *o*-Amidoditolylamin. Mischt man gleiche Moleküle dieser Körper, so tritt sofort Reaction ein, wodurch die Base vom Bittermandelöl mit röthlich gelber Farbe gelöst wird. Man beendigt die Einwirkung durch Erwärmen auf dem Wasserbade und setzt zweckmässig von vornherein ein paar Tropfen Alkohol zu. Beim Erkalten scheidet sich das Condensationsproduct als ein Brei von röthlich-gelben Krystallen ab, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle weiss werden und aus langen, sternförmig gruppirten Nadeln bestehen, welche bei 156° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{20}N_2$
C	83.8	84.0 pCt.
H	6.6	6.6 »
N	9.5	9.3 »

Der Base kommt demgemäss die Constitution



zu. Sie bildet schöne farblose Salze. So z. B. löst sie sich leicht

in heisser Salzsäure und scheidet durch Concentration das Hydrochlorat in langen weissen Prismen ab.

Platinsalz. Dasselbe bildet aus Alkohol krystallisirt schöne orangegefärbte Krystalle vom Schmelzpunkt 271°.

	Gef. bei 110° getrocknet		Ber. für $(C_{21}H_{20}N_2HCl)_2 + PtCl_4$
Pt	19.5	19.4	19.47 pCt.

Goldsalz, wird ebenfalls am besten in alkoholischer Lösung dargestellt und krystallisirt aus heisser alkoholischer Lösung in schönen goldgelben Nadeln.

	Gef. bei 110° getrocknet	Ber. für $(C_{21}H_{20}N_2HCl) + AuCl_3$
Au	30.3	30.7 pCt.

Salicylaldehyd und *o*-Amido-*p*-Ditolylamin. Beide Körper färben sich beim Mischen schön rothgelb. Die durch Erwärmen unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol beendigte Reaction führt zu einem rothgefärbten, krystallinischen Pulver, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben Krystallen erhalten wird. Der Körper ist in Wasser, Aether und Ligroïn schwer, in Benzol leicht löslich und schmilzt bei 160°. Er löst sich sehr schwer in Salzsäure, leicht in heisser verdünnter Schwefelsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{20}N_2O$
N	9.0	8.8 pCt.

o-Nitrobenzaldehyd und *o*-Amidoditolylamin. Auch diese Substanzen vereinigen sich leicht unter Wasseraustritt, wenn man sie bei gelinder Wärme digerirt. Man erhält ein dickes, rothgefärbtes Oel, welches auf Zusatz einiger Tropfen Alkohol zu einem Brei braungefärbter Krystalle erstarrt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet der Körper strahlige, gelbgefärbte Krystalle vom Schmelzpunkt 113°. Zerrieben ist der Körper ein graugefärbtes Pulver.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{19}N_3O_2$
C	72.9	73.0 pCt.
H	5.7	5.5 »
N	12.2	12.2 »

Oxydation des *o*-Amidoditolylamins. Setzt man zu der alkoholischen salzsauren Lösung dieser Base Eisenchloridlösung, so erhält man eine blutrothe Farblösung, aus welcher sich nach einigem Stehen ein fast schwarzer, krystallinischer Niederschlag absetzt, welcher in auffallendem Lichte stahlblau erscheint. Zuweilen wurden auch direct schöne blaubraune Blättchen erhalten. Der Niederschlag ist eisenhaltig und sehr schwer löslich in Wasser und in Salzsäure. Uebergiesst man denselben mit Ammoniak, so wird er schön roth. Die abgeschiedenen rothen Flocken wurden sorgfältig mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und nachher mit Benzol ausgekocht, wo-

bei Eisenoxydhydrat zurückbleibt. Die orangerothe Benzollösung schied nach dem Concentriren besonders auf Zusatz von etwas Ligroïn granatrothe Spiesse oder schmale Blättchen ab, welche einen schönen gelbgrünen Schimmer besitzen. Die Ausbeute ist vortrefflich. Die rothe Verbindung schmilzt bei 188° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, ist ziemlich leicht in Benzol, Toluol und siedendem Alkohol, schwer in Ligroïn löslich. Sie ist schwachbasisch, so zwar dass ihre Salze durch Wasser dissociiren. So scheidet die orangerothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure, welche durch Erhitzen schmutziggrün wird, auf Zusatz von Wasser die Base wiederum ab.

In alkoholischer Salzsäure, sowie in alkoholischer Bromwasserstoffsäure und in verdünnter Schwefelsäure löst sie sich mit malvenrother Farbe.

	Gefunden		Ber. für $C_{28}H_{27}N_3O$
C	79.8	80.1	79.8 pCt.
H	6.6	6.5	6.4 »
N	10.0	—	9.9 »

Platinsalz. Versetzt man die heisse Lösung der Base in alkoholischer Salzsäure mit Platinchlorid, so scheidet sich alsbald ein sehr schwer löslicher rother, aus verfilzten Nadeln oder Büscheln bestehender Niederschlag ab, welcher im trocknen Zustande bronceglänzend ist.

	Gef. bei 110° getrocknet	Ber. für $(C_{28}H_{27}N_3OHCl)_2 + PtCl_4$
Pt	15.56	15.5 pCt.

Die Base ist also sauerstoffhaltig und wird in folgender Weise gebildet:

$$\underset{o\text{-Amidoditolylamin}}{2C_{14}H_{16}N_2} + 2O = C_{28}H_{27}N_3O + NH_3 + H_2O.$$

Der rothe Körper, dessen Constitution noch aufzuklären bleibt, zeigt in keiner Lösung Fluorescenz, unterscheidet sich dadurch also vom Oxydationsproduct des *o*-Phenylendiamins und scheint vielmehr zu einer neuen Klasse von Verbindungen zu gehören, zu welchen auch das analog dargestellte Oxydationsproduct des *m*-*p*-Toluylendiamins gehört. Auch dieses enthält Sauerstoff und besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{15}N_3O$.

$$2\,C_7H_{10}N_2 + 2O = C_{14}H_{15}N_3O + H_2O + NH_3.$$

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{15}N_3O$
C	69.4	69.7 pCt.
H	5.8	6.2 »
N	17.8	17.5 »

Die Base krystallisirt aus Holzgeist in braunrothen Blättchen vom Schmelzpunkt 246—247°.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

627. Karl Eicker: Zur Kenntniss der Phenazine.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 31. December.)

Vor einiger Zeit berichteten Otto Fischer und Eduard Hepp[1]) über eine Synthese von Amidonaphtophenazin aus Benzolazo-α-Naphtylamin und *o*-Phenylendiamin.

Ich habe nun auf Veranlassung genannter Herren einige Versuche zur Erweiterung der bezeichneten Synthese ausgeführt, welche im Folgenden beschrieben sind.

Ueber die bei diesen Synthesen zur Anwendung gekommenen Azofarbstoffe sei zunächst noch bemerkt, dass dieselben nach dem von O. Fischer und Eduard Hepp[2]) beschriebenen Verfahren gewonnen wurden.

Das Benzolazo-α-äthylnaphtylamin krystallisirt aus einem Gemenge von Aether und Ligroïn in schönen rothen prismatischen Krystallen mit bläulichem Reflex, schmilzt mehrfach umkrystallisirt etwas höher, wie früher angegeben, nämlich bei 88° und bildet ein in rothvioletten Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat, welches bei 181° schmilzt, in Alkohol ziemlich schwer löslich ist und mit Wasser theilweise dissociirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{17}N_3$
C	78.4	78.5 pCt.
H	6.4	6.2 »
N	15.4	15.3 »

Benzolazo-α-Dimethylnapthylamin. Die Darstellung dieses Azokörpers wurde durch Combination von Diazobenzolchlorid mit α-Dimethylnaphtylamin bewerkstelligt. Letzteres war nach der Vorschrift von Friedländer und Welmans[3]) gewonnen.

Die aus 30 g Anilin, 160 g 20procentiger Salzsäure und der berechneten Menge Natriumnitrit bereitete Diazobenzolchloridlösung wurde unter Umrühren in eine lauwarme Lösung von 55 g α-Dimethylnaphtylamin in 250 g 90procentigem Alkohol gegossen. Nach erfolgter Reaction schied sich auf Zusatz von rauchender Salzsäure zu der rothvioletten Lösung das Chlorhydrat in prachtvollen, glänzenden tiefindigblauen langen, dünnen Nadeln aus. Das Salz schmolz nach nochmaligem Krystallisiren aus salzsäurehaltigem Alkohol bei 105°.

Durch Wasser dissociirt theilweise die alkoholische Lösung unter Abscheidung der gelbrothen Base, welche bisher noch nicht krystalli-

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 341 und 2787.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 256, 256.

[3]) Diese Berichte XXI, 3124.

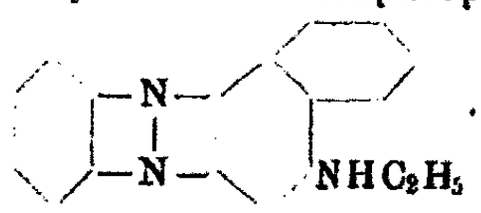
sirt erhalten werden konnte. Dieselbe scheidet sich stets als steifer, scharlachrother bläulich reflectirender Syrup aus ihren Lösungsmitteln ab.

Das Chlorhydrat gab folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{18}N_3Cl$
C	69.2	69.3 pCt.
H	6.05	5.8 »
N	13.3	13.5 »
Cl	11.7	11.4 »

Ich gehe nun zur Beschreibung der mit Hülfe dieser Azofarbstoffe und Orthodiaminen gewonnenen Phenazine über.

1. α-Aethylamido-α-Naphtophenazin,



Gleiche moleculare Mengen *o*-Phenylendiamin und salzsaures Benzolazoäthylnaphtylamin wurden mit der doppelten Menge absoluten Alkohols unter Druck 5—6 Stunden auf 140° erhitzt. In dem rothen Reactionsproducte hatte sich eine krystallinische Masse abgeschieden, welche zur Entfernung der harzigen Nebenproducte, sowie des Salmiaks und Anilins mit Wasser und verdünntem Alkohol nachgewaschen wurde. Unter dem Mikroskop erschien der Rückstand als aus feinen gelben Nadeln bestehend, gemengt mit etwas rothem Harz. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol war die Base rein. Dieselbe krystallisirt in glänzenden, goldgelben Blättchen oder auch Nadeln. Die Hauptmenge der Base war jedoch im gelösten rothen Röhreninhalt allerdings in sehr unreiner Form enthalten und wurde daraus durch Fällen mit Wasser, Auflösen in verdünntem salzsäurehaltigem Alkohol und Fällung mit Natriumacetat gewonnen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Chlorhydrats schliesslich rein erhalten.

Das α-Aethylamido-α-Naphtophenazin ist unlöslich in Wasser und Alkalien, ziemlich schwer in Aether, Benzol und kaltem Alkohol, sehr schwer in Chloroform löslich. Aus der Benzollösung fällt Ligroïn die Base als gelbes krystallinisches Pulver. Die gelbrothen Lösungen zeigen sehr schöne, gelbgrüne Fluorescenz. Die Verbindung sublimirt in gelben, wolligen Nädelchen, wobei allerdings ein grosser Theil verkohlt. Concentrirte Mineralsäuren lösen die Base mit grüner Farbe. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 169°.

Gefunden (bei 110° getrocknet)		Ber. für $C_{18}H_{15}N_3$
C	78.9	79.1 pCt.
H	5.6	5.5 »
N	15.4	15.4 »

Die Salze krystallisiren leicht und zeigen metallischen Glanz, die Lösungen derselben besitzen eine schöne fuchsinrothe Farbe und dissociiren leicht in der Wärme.

Das salzsaure Salz, mit alkoholischer Salzsäure dargestellt, bildet granatrothe Nadeln von schönem Kupferglanz.

Das Platinsalz bildet einen scharlachrothen Niederschlag, der aus mikroskopischen feinen Nadeln besteht, unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol.

	Gefunden	Ber. für $(C_{18}H_{15}N_3HCl)_2PtCl_4$
Pt	20.0	20.3 pCt.

Das Golddoppelsalz bildet ein rothes mikrokrystallinisches Pulver, welches in Alkohol schwer löslich ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{15}N_3HCl + AuCl_3$
Au	32.2	32.0 pCt.

Das Nitrat bildet sich als schwer löslicher, rothbrauner Niederschlag, wenn man zur wässerigen Lösung des salzsauren Salzes verdünnte Salpetersäure setzt. Aus siedendem Alkohol krystallisirt, wird dasselbe in braunrothen, metallisch glänzenden, feinen Nadeln erhalten.

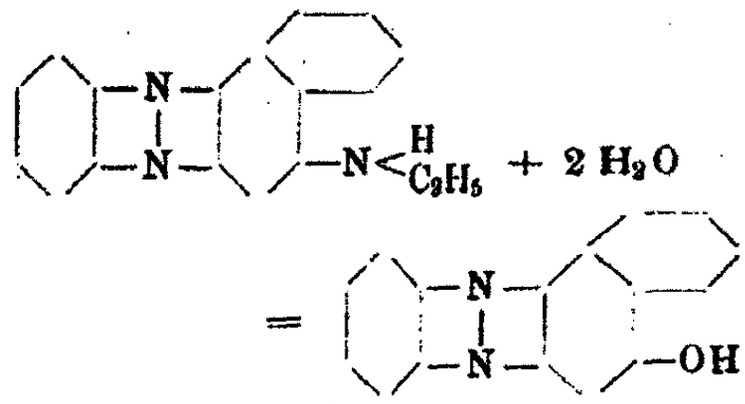
	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{15}N_3HNO_3$
C	64.3	64.3 pCt.
H	5.1	4.7 »
N	16.3	16.6 »

Acetylverbindung. Kocht man die Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so scheiden sich nach einiger Zeit gelbe Krystalle aus. Die Lösung enthält noch mehr der Verbindung, welche man nach Zerstörung des Anhydrids mit Wasser als zähe rothe Masse gewann, in welcher Krystalle eingebettet waren. Das rothe Harz lässt sich leicht durch Waschen mit Holzgeist entfernen. Der Rückstand wurde aus Eisessig krystallisirt, wobei kleine, strohgelbe, sehr schwer lösliche rhomboëderförmige Krystalle gewonnen wurden.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{17}N_3O$
C	76.3	76.2 pCt.
H	5.7	5.4 »
N	13.2	13.3 »

α-Hydroxynaphtophenazin. Wie zu erwarten, spaltet sich das α-Aethylamidonaphtophenazin beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 175—180° in Ammoniak, Alkohol und dasselbe Oxy-

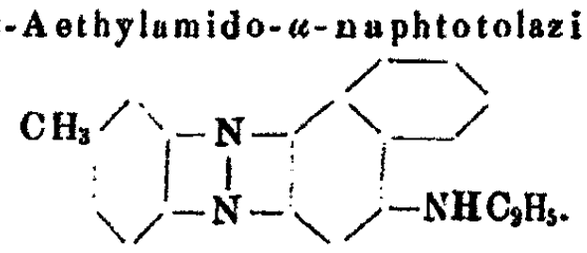
derivat, welches O. Fischer und E. Hepp aus α-Amidonaphtophenazin (l. c.) erhalten haben.



Das Hydrochlorat dieses Eurhodols war in der Röhre in Form schöner, rother Prismen abgeschieden, deren Oberflächen einen grünen Schimmer besassen. Die Oxyverbindung krystallisirt aus absolutem Alkohol in feinen rothgelben Nadeln. Zum Ueberfluss wurde noch eine Stickstoffbestimmung ausgeführt:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O$
N	11.5	11.4 pCt.

2. α-Aethylamido-α-naphtotolazin,



Diese Base wurde aus Benzolazo-α-äthylamidonaphtylamin und 1. 3. 4-Toluylendiamin in derselben Weise wie die vorhin beschriebene Substanz gewonnen. Die im Rohre abgeschiedene Base wurde zweimal aus Alkohol krystallisirt, woraus sie sowohl in sternförmig gruppirten Nadeln als auch bisweilen goldgelben Blättchen anschiesst. Sie gleicht täuschend dem α-Aethylamido-α-naphtophenazin, ist jedoch in den betreffenden Lösungsmitteln etwas schwerer löslich und schmilzt bei 182°.

Gefunden (bei 110° getrocknet)		Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$
C	79.0	79.4 pCt.
H	6.2	5.9 »
N	14.5	14.6 »

Die Salze krystallisiren leicht und zeigen Metallglanz; so z. B. lässt sich das Chlorhydrat in schönen, kupferglänzenden Nadeln erhalten, ebenso das Sulfat, während das Nitrat aus Alkohol bronceschimmernde, braunrothe Nadeln bildet.

	Gefunden für das Nitrat	Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3HNO_3$
N	15.8	16.0 pCt.

Das Platindoppelsalz, durch Zusatz von überschüssigem Platinchlorid zu der siedenden Lösung der Base in verdünnter Salzsäure erhalten, bildet scharlachrothe, kleine Nadeln, welche in Wasser und Aether so gut wie unlöslich, besser in siedendem Alkohol löslich sind.

	Gefunden	Berechnet
Pt	19.6	19.7 pCt.

Das Goldsalz ist ein scharlachrothes, mikrokrystallinisches Pulver, in Alkohol schwer, in Wasser gar nicht löslich.

	Gefunden	Berechnet
Au	31.5	31.3 pCt.

Die Acetylverbindung bildet strohgelbe, prismatische Krystalle, welche in fast allen indifferenten Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind.

3. α-Phenylamido-α-Naphtotolazin.

Aus gleichen Molekülen *m-p*-Toluylendiamin und Benzolazo-α-phenylnaphtylaminchlorhydrat [1]) wurde dieser Körper nach demselben Verfahren, wie die beiden vorhergehenden Basen erhalten. Die Schwierigkeit der Reindarstellung trat hier in erhöhtem Maasse hervor, da beträchtliche Mengen harziger Producte neben dem Phenazin gebildet werden. Die Krystallisation ist daher schwierig; sie gelingt noch am besten aus siedendem Alkohol, wobei sehr feine messinggelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 214° erhalten wurden, welche in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Die Sublimationsfähigkeit der Base ist eine sehr geringe. Die Lösungen der Base sind gelbroth und zeigen eine starke, gelbgrüne Fluorescenz. Concentrirte Mineralsäuren lösen die Base mit grüner Farbe.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{17}N_3$
C	82.1	82.4 pCt.
H	5.3	5.1 »
N	12.6	12.5 »

Die Salze zeichnen sich gleichfalls durch Schwerlöslichkeit aus, ihre Lösungen besitzen eine schöne, bordeauxrothe Farbe. Das Chlorhydrat ist in kleinen braunrothen, metallisch glänzenden Nadeln, welche in Alkohol leicht löslich sind, erhältlich. Das Nitrat wurde durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure zur alkoholischen Lösung des Chlorhydrats in braunen Flocken gewonnen, welche aus siedendem Alkohol krystallisirt feine, braune Nadeln mit Bronceglanz bilden, welche in Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

---

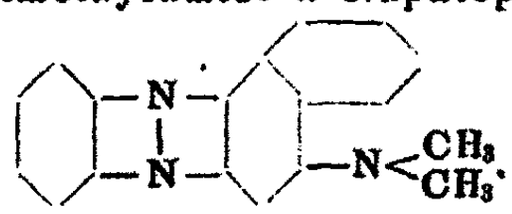
[1]) O. Fischer und E. Hepp, Ann. Chem. Pharm. 256, 256.

Das Platinsalz bildet dunkelrothe, mikroskopisch kleine Nadeln, welche in Alkohol sehr schwer, in Wasser gar nicht löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $(C_{23}H_{17}N_3HCl)_2 + PtCl_4$
Pt	16.2	16.5 pCt.

Das Golddoppelsalz ist ein braunrothes, mikrokrystallinisches Pulver.

4. α-Dimethylamido-α-Naphtophenazin



Diese Base wurde aus *o*-Phenylendiamin und Benzolazo-α-Dimethylnaphtylamin gewonnen. In dem braunen Reactionsproducte hatte sich nur wenig von der Base krystallinisch abgeschieden, die Hauptmenge befand sich in der braunen Lösung. Die Lösung wurde verdampft, der harzige Rückstand zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure, zuletzt mit kaltem verdünnten Alkohol gewaschen, sodann in verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst und mit Natriumacetat die Base gefällt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet feine, bräunlichgelbe Nadeln, welche bei 221° schmelzen. Diese lösen sich mit gelbrother Farbe und gelbgrüner Fluorescenz schwer in Aether und Ligroïn, leichter in Benzol, Toluol und kaltem Alkohol. Die Base sublimirt in wolligen Nädelchen und wird von concentrirter Salz- oder Schwefelsäure mit grüner Farbe aufgenommen. In Eisessig oder verdünnten Mineralsäuren löst sie sich mit kirschrother Farbe. O. N. Witt[1]) hat bereits ein Dimethylamidonaphtophenazin (Dimethylnaphteurhodin) gewonnen, dasselbe ist isomer mit dem meinigen. Der Unterschied liegt in der Stellung der Amidogruppe. Bei dem Witt'schen Derivat, dessen Salze sich mit rothvioletter Farbe lösen, ist die Dimethylamidogruppe im Benzolkern, bei meiner Base hingegen im Naphtalinkern.

Die bei 110° getrocknete Base ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{15}N_3$
C	78.8	79.1 pCt.
H	5.6	5.5 »
N	15.4	15.4 »

Die Salze krystallisiren leicht und besitzen Metallglanz.

Das Chlorhydrat, durch Ansäuern einer heissgesättigten alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure in Form eines Breies kleiner Nadeln gewonnen, ist von granatrother Farbe. Es löst

[1]) Diese Berichte XXI, 719.

sich in heisser verdünnter Salzsäure ziemlich leicht auf und krystallisirt daraus in rothen Nadeln mit schönem Kupferglanz.

Das Sulfat bildet ebenfalls kupferglänzende Nadeln.

Das Nitrat ist sehr schwer löslich und wird leicht durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure zur Lösung des Chlorhydrats in verdünnter Salzsäure gewonnen. Die abgeschiedenen braunen Flocken wurden aus siedendem Alkohol in broncefarbigen Nädelchen gewonnen.

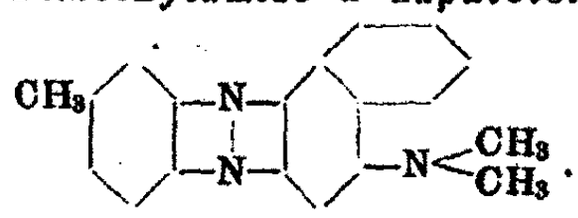
Das Platinsalz bildet bräunlichrothe Nädelchen, welche in Wasser fast gar nicht, in Alkohol schwer löslich sind.

	Gefunden bei 110° getrocknet	Berechnet für $(C_{18}H_{15}N_3HCl)_2 + PtCl_4$
Pt	20.2	20.3 pCt.

Das Goldsalz bildet braunrothe Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{15}N_3HCl + AuCl_3$
Au	32.4	32.0 pCt.

5. α-Dimethylamido-α-naphtotolazin,



Diese Base wurde nach bekannter Vorschrift aus *m-p*-Toluylendiamin und Benzolazo-α-dimethylnaphtylamin dargestellt. Dasselbe gleicht sehr der vorher beschriebenen Base und bildet wie diese bräunlichgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 230°. Auch bei der Darstellung dieser Base bilden sich viele harzige Nebenproducte, welche die Reindarstellung erschweren. Am besten krystallisirte sie aus siedendem Alkohol, nachdem die harzigen Bestandtheile in ähnlicher Weise entfernt waren, wie bei der unter 4 beschriebenen Verbindung. Die Base verhält sich dem α-Dimethylamido-α-naphtophenazin sehr ähnlich, ist nur etwas schwerer löslich. Sie sublimirt unter theilweiser Verkohlung in feinen wolligen Nädelchen.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$
C	79.2	79.4 pCt.
H	6.0	5.9 »
N	14.9	14.6 »

Die Base löst sich in verdünnten Mineralsäuren mit kirschrother, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Das Chlorhydrat und Sulfat bilden in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche, granatrothe, kupferglänzende Nadeln.

Das Nitrat krystallisirt aus siedendem Alkohol in feinen, in Wasser sehr schwer löslichen, bronceschimmernden Nadeln.

Das Platinsalz löst sich fast nicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol und bildet mikroskopisch kleine braunrothe Nadeln.

	Gefunden bei 110° getrocknet	Berechnet für $(C_{19}H_{17}N_3HCl_2 + PtCl_4$
Pt	19.9	19.7 pCt.

Das Golddoppelsalz, $C_{19}H_{17}N_3HCl + AuCl_3$, bildet bräunlichrothe Nadeln.

	Gefunden bei 110° getrocknet	Berechnet
Au	31.2	31.3 pCt.

Die Entstehungsweisen des α-Dimethylamido-α-naphtophenazins und -tolazins beweisen, wie O. Fischer und Hepp [1]) gegenüber Fr. Kehrmann bereits hervorgehoben haben, dass das von denselben dargestellte α-Amido-α-naphtophenazin thatsächlich die primäre Amidogruppe enthält.

---

628. W. Palmaer: Ueber die Iridiumammoniakverbindungen I.

(Eingegangen am 31. December.)

Vor etwa 2 Jahren erwähnte ich in einer vorläufigen Mittheilung [2]), dass es mir gelungen sei, ammoniakalische Verbindungen des Iridiums von drei verschiedenen Typen darzustellen. Seitdem habe ich die Verbindungen, welche auf ein Atom Metall fünf Moleküle Ammoniak enthalten, etwas näher studirt und werde nun darüber berichten. Die entsprechenden Verbindungen von Kobalt, Chrom und Rhodium werden gewöhnlich »Purpureosalze« genannt; da sie aber beim Rhodium und Iridium schwach gelblich sind, scheint jener Name weniger zutreffend. Ich habe sie »Pentaminverbindungen« genannt, welcher Name mit Cleve's Nomenclatur für ammoniakalische Metallverbindungen [3]) in Einklang steht.

Iridiumpentamintrichlorid, $Ir(NH_3)_5Cl_3$.

Diesen Körper erhält man beim Umkrystallisiren der Producte von Ammoniak und Iridiumtri- und Tetrachlorid (bezw. deren Doppelsalze) als tief weinrothe, octaëderähnliche Krystalle, deren Zu-

---

[1]) Diese Berichte XXIII, 2788.

[2]) Diese Berichte XXII, 15.

[3]) »On ammoniacal platinum bases«, Kungl. Svenska Vet. Akad. Handlingar, Bd. 10, No. 9, S. 86.

sammensetzung genau der Formel $Ir(NH_3)_5Cl_3$ entspricht, und welche mit den analogen Verbindungen von Kobalt und Rhodium völlig isomorph sind (siehe die vorläufige Mittheilung). Stellt man aber das Chlorid durch Zersetzung des reinen Chlorosulfats mit einer berechneten Menge Chlorbaryum dar, so erhält man es als schwach gelbliche, octaëderähnliche Krystalle, welche dieselbe Zusammensetzung und Krystallform wie die weinrothen haben. Die Resultate der Analysen und der Krystallmessungen der beiden Körper sind hier unten zusammengestellt.

Analyse:

	Gefunden		Berechnet
	Weinrothe	Gelbliche Krystalle	für $Ir(NH_3)_5Cl_3$
Ir	50.15	50.09	50.17 pCt.
N	18.33	18.74	18.22 »
Cl	27.37	27.87	27.70 »

Beide krystallisiren in dem rhombischen Systeme und haben die folgenden Axenverhältnisse und Winkel:

Weinrothe Krystalle:

a : b : c	$101 : 10\bar{1}$	$011 : 01\bar{1}$	$101 : 011$
0.9844 : 1 : 1.5512	64° 48′	65° 37′	72° 56′

Gelbliche Krystalle:

a : b : c	$101 : 10\bar{1}$	$011 : 01\bar{1}$	$101 : 011$
0.9873 : 1 : 1.5527	65° 18′	65° 34′	72° 56′

Die weinrothen Krystalle sind von Hrn. Prof. W. C. Brögger und die gelblichen von Hrn. Assistenten Carl Morton im Mineralogischen Institute der Stockholmer Hochschule gütigst gemessen worden; die Messungen sollen in der Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie ausführlich mitgetheilt werden.

Da die Krystallform der beiden Körper dieselbe ist, kann wohl der rothe Körper nicht ein Isomeres des gelblichen darstellen; die rothe Farbe rührt vielmehr von einer Spur Iridiumtetrachloriddoppelsalz (Iridiumsalmiak) her. Beim Umkrystallisiren der weinrothen Krystalle werden sie gelbbraun; rein gelb kann man sie aber auf diesem Wege nicht erhalten.

Das reine, gelbe Salz ist, wie das rothe, mit den entsprechenden Verbindungen von Kobalt und Rhodium isomorph[1]).

Das specifische Gewicht des reinen Salzes habe ich durch Wägen desselben in Luft und in Benzol bestimmt; die adhärirenden Luftblasen wurden im Vacuum entfernt. Das specifische Gewicht ist auf

[1]) Siehe Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. N. F., 27, 441.

Wasser von + 4° und auf den leeren Raum bezogen. Dieses gilt auch für die specifischen Gewichtsbestimmungen der anderen Salze. Es wurde in zwei Versuchen gefunden:

2.681 bei + 15.1°.
2.678 » + 15.6°.

Mittel = 2.680. Molecularvolumen = 143.3 bei + 15.3°.

Bei den Bestimmungen der Löslichkeit wurden die Salze in warmem Wasser gelöst; die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung wurde häufig geschüttelt. Nach geraumer Zeit wurde ein Theil vom auskrystallisirten Salze abgegossen, gewogen und auf dem Wasserbade verdampft; der Rest wurde bei 100° getrocknet und gewogen.

Ein Theil Iridiumpentamintrichlorid ist in 153.1 Theilen Wasser von + 15.1° löslich.

Das Salz wird beim Erhitzen im Capillarrohr in Schwefelsäurebad bis auf + 275° nicht grau.

Dass das eine Chloratom fester gebunden ist als die beiden anderen — wie bei den »Purpureosalzen« von Kobalt, Chrom, Rhodium — geht aus dem Verhalten gegen Schwefelsäure und Silbernitrat hervor.

1. Schwefelsäure im Ueberschuss treibt (in der Kälte) nur zwei Chloratome aus unter Bildung von Iridiumpentaminchlorosulfat (siehe unten).

2. Wird die kalte Lösung des Salzes mit einer Menge Silbernitrat versetzt, die mehr als hinreichend ist, um alles Chlor zu fällen, so wird hierdurch nicht mehr als $^2/_3$ des Chlorgehaltes in Form von Chlorsilber gefällt.

0.3117 g gaben in der Kälte mit überschüssigem Silbernitrat einen Niederschlag, der 0.2274 g wog; dies entspricht 18.06 pCt. Chlor, während der ganze Chlorgehalt 27.70 pCt. beträgt. Beim Erwärmen des Filtrates fiel zuerst 0.1056 g Chlorsilber heraus und dann noch mehr; gleichzeitig nahm die Lösung eine dunkelgrüne Farbe an.

Iridiumpentaminchlorosulfat, $Ir(NH_3)_5 Cl SO_4 + 2 H_2O$.

Ueber die Darstellung und Analyse des Salzes habe ich schon in der vorläufigen Mittheilung berichtet. Ich will nur hinzufügen, dass, wenn man das Trichlorid mit Schwefelsäure behandelt und die Lösung mit Wasser verdünnt, beim Abkühlen ein Niederschlag von feinen, verfilzten Nädelchen entsteht, die wahrscheinlich aus saurem Sulfate bestehen[1]). Beim Erwärmen lösen sie sich wieder auf und durch Alkohol wird dann das neutrale Salz gefällt.

---

[1]) Siehe Jörgensen, Journ. für prakt. Chem. N. F., 27, 457.

1 Theil wasserfreies Salz löst sich in 134.5 Theilen Wasser von + 15°.

Specifische Gewichtsbestimmungen:

a) Krystallwasserhaltiges Salz:

2.538 bei + 15.5°.
2.564 » + 15.0°.

Mittel = 2.551; Molecularvolumen 174.6 bei + 15.2°.

b) Wasserfreies Salz:

2.694 bei + 15.5°.
2.688 » + 14.2°.

Mittel = 2.691; Molecularvolumen = 152.1 bei etwa + 14.8°.

Hr. Prof. Brögger hat die Krystalle des Salzes gemessen und theilt darüber das Folgende mit:

»Die Krystalle gehören dem monosymmetrischen Systeme an und zeigen das Axenverhältniss:

$$a:b:c = 1.1984:1:0.74831.$$
$$\beta = 84^0\ 48^1/_2{}'.$$

Berechnet aus	$110:\bar{1}10$	= 79° 55′	(Mittel aus zwei Messungen),		
» »	110 : 101	= 68° ⅓′	»	» drei	»
» »	$110:10\bar{1}$	= 77° 11½′	»	» zwei	»
ausserdem gemessen	$101:\bar{1}01$	= 55° 54′	»	» drei	»
berechnet		= 55° 52′.			

Die Krystalle waren im Allgemeinen klein und unvollkommen; bei der gewählten Aufstellung zeigten sie nur die Formen $P\infty$ ($\bar{1}01$) und $\frac{1}{2}P\infty$ (101), beide ungefähr im Gleichgewicht und vorherrschend, und ∞P (110). Sie sind immer nach der Orthodiagonale ausgezogen, weshalb das Grundprisma nur als Abstumpfung an der Seite der Krystalle auftritt. Die Farbe ist hell weingelb, Absorption und Pleochroïsmus unbedeutend. Die Ebene der optischen Axen ist mit der Symmetrieebene parallel; eine der optischen Axen tritt fast senkrecht gegen das Orthodoma $P\infty$ $\bar{1}01$ aus. Der Auslöschungswinkel der stumpfen Bisectrix gegen die verticale Axe etwa 19°; sie tritt in dem stumpfen Winkel β aus. Da eine Axe fast senkrecht gegen $P\infty$ $\bar{1}01$ austritt, mag der Winkel der Axen ziemlich gross sein, vielleicht etwa 80°. Dispersion incliné deutlich. Die Lichtbrechung ist stark und die Doppelbrechung ausserordentlich stark. Eine genauere Untersuchung der optischen Eigenschaften der Krystalle wurde durch ihre geringe Grösse verhindert.«

Iridiumpentaminchlorobromid, $Ir(NH_3)_5ClBr_2$, wurde durch Zersetzung des Chlorosulfates mittelst einer berechneten Menge Brom-

baryum erhalten. Hellgelbe Krystalle. Das Salz verliert nichts an Gewicht beim Erhitzen auf 100°.

Analyse:

0.2432 g Salz gaben nach dem Glühen mit Soda u. s. w. 0.2671 g AgCl + AgBr; berechnet 0.2668 g.

	Gefunden	Berechnet
Ir	40.97	40.76 pCt.
Cl	7.50	7.50 »
Br	33.83	33.79 »

Das Salz ist in 213.6 Theilen Wasser von + 15° löslich.

Specifische Gewichtsbestimmungen:

3.012 bei + 16.7°,
3.002 bei + 15.5°,

Mittel = 3.007; Molecularvolumen = 157.5 bei etwa + 16°.

Nach Bestimmungen des Hrn. C. Morton gehören die Krystall dem rhombischen Systeme an und zeigen das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0.98765 : 1 : 1.5296.$$

Iridiumpentaminchlorojodid, $Ir(NH_3)_5ClJ_2$, erhielt man aus dem Chlorosulfate und der Lösung einer berechneten Menge Baryumcarbonates in Jodwasserstoffsäure. Bräunlich gelbe Krystalle. Das zwischen Fliesspapier gepresste Salz verliert nichts an Gewicht bei 100°.

Analyse:

0.3076 g gaben 0.3318 g AgCl + AgJ; berechnet 0.3325 g.

	Berechnet	Gefunden
Ir	34.01	34.01 pCt.
Cl	6.23	6.24 »
J	44.67	44.76 »

Das Salz löst sich in 104.5 Theilen Wasser bei + 15°.

Specifische Gewichtsbestimmungen:

3.118 bei + 15.4°,
3.118 bei + 15.9°,

Mittel 3.118; Molecularvolumen = 182.0 bei etwa + 15.6°.

Nach den Messungen des Hrn. C. Morton gehören die Krystalle dem rhombischen Systeme an und zeigen das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0.9424 : 1 : 1.4220.$$

Iridiumpentaminchloronitrat, $Ir(NH_3)_5Cl(NO_3)_2$, ist schon in der vorläufigen Mittheilung erwähnt worden.

Es löst sich in 51.54 Theilen Wasser bei + 15°.

Specifisches Gewicht = 2.404 bei 15.4°; Molecularvolumen = 182.0.

Es ist mir nicht gelungen, messbare Krystalle des Salzes herzustellen.

Iridiumpentaminchloronitrit, $Ir(NH_3)_5Cl(NO_2)_2$, stellt man aus dem Trichloride und einer berechneten Menge Silbernitrit dar. Grosse, hellgelbe, leichtlösliche Prismen. Das Gewicht des zwischen Fliesspapier gepressten Salzes nimmt bei 100° nicht ab.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Cl	8.98	8.76 pCt.

Specifische Gewichtsbestimmungen:

2.517 bei +16.6°,
2.520 bei +17.0°,

Mittel = 2.519; Molecularvolumen = 161 bei +16.8°.

Die Krystalle gehören, nach den Messungen des Hrn. C. Morton, dem rhombischen Systeme an und zeigen das Axenverhältniss:

$$a:b:c = 0.9651:1:0.5350.$$

Iridiumpentaminchlorooxalat, $Ir(NH_3)_5ClC_2O_4$, erhält man als einen Niederschlag aus dem Chloronitrate und Ammoniumoxalat. Feine, weisse, schwerlösliche Nädelchen, die wasserfrei sind.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Ir	48.07	48.08 pCt.

Iridiumpentaminchloroplatinat, $Ir(NH_3)_5Cl_3 . PtCl_4$, wird erhalten beim Vermischen der Lösungen von Pentamintrichlorid und von Platinchlorid. Ein schwerer, orangegelber, höchst schwerlöslicher Niederschlag; unter dem Mikroskope findet man, dass er aus fast rectangulären Täfelchen besteht. Wasserfrei.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Ir + Pt	53.72	53.77 pCt.

Verhalten der Iridiumpentaminchlorosalze, $Ir(NH_3)_5ClR_2$, **gegen Reagentien.** Um dieses zu studiren, bereitete ich eine kalt gesättigte Lösung des Chlornitrates — $Ir(NH_3)_5Cl(NO_3)_2$. Eine solche Lösung enthält 1 Theil Salz in circa 52 Theilen Wasser (siehe oben!); sie wurde mit Lösungen der folgenden Reagentien versetzt:

1. **Silbernitrat:** fällt nicht, auch bei anhaltendem Kochen.

2. **Jodkalium:** sogleich weissgelbe, krystallinische Fällung Chlorojodid).

3. **Platinchlorid:** sogleich reichlicher, orangegelber, krystallinischer Niederschlag (siehe oben!).

4. **Quecksilberchlorid:** nach einer Stunde waren theils einige lange feine Nädelchen, theils kurze dicke rhomboïdale Krystalle ausgefallen.

5. **Kaliumquecksilberjodid:** sogleich weisser Niederschlag von mikroskopischen, feinen Nädelchen.

6. Kaliumiridiumchlorid: chokoladebrauner, reichlicher Niederschlag; unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinend.

7. Ferrocyankalium: nach 12 Stunden waren hellgelbe, federähnliche Krystallaggregate ausgefallen. Sie gaben mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung blaue Fällung, bestanden somit wahrscheinlich aus Chloroferrocyanid.

8. Ferricyankalium: fällt nicht.

9. Cyanquecksilber: fällt nicht.

10. Fluorsiliciumwasserstoffsäure: sogleich weisser Niederschlag von dünnen, rhomboïdalen Tafeln — wahrscheinlich Chlorofluosilicat.

11. Schwefelammonium fällt nicht; bei Zusatz von Alkohol entsteht ein weisser, amorpher, milchiger Niederschlag.

12. Ammoniumoxalat: nach einiger Zeit ein feiner, weisser, krystallinischer Niederschlag, der aus Chlorooxalat besteht.

13. Kaliumbichromat: sogleich krystallinischer Niederschlag, aus gelben, federähnlichen Aggregaten bestehend.

14. Kaliumnitrit + Salpetersäure erzeugen einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

15. Gewöhnlich phosphorsaures Natron: fällt nicht.

16. Natriumpyrophosphat: fällt nicht.

17. Baryumdithionat: sogleich ein Niederschlag, der aus feinen, weissen Prismen besteht.

Die folgenden Reagentien sind auf Iridiumpentamintrichlorid statt des Chloronitrates geprüft worden:

18. Platinchlorid + Schwefelsäure: Niederschlag von orangefarbenen, fast rechtwinkligen Täfelchen.

19. Goldchlorid: reichlicher Niederschlag von granatrothen, glänzenden, wohl ausgebildeten, rhomboïdalen Prismen.

20. Salzsäure: fällt das Chlorid, auch in verdünnten Lösungen.

21. Schweflige Säure: wirkt auch beim Kochen nicht ein.

22. Chlor. Wird das Chlorid mit Königswasser erwärmt, so entsteht eine braune Lösung, welche zur Trockenheit verdampft einen tiefgrünen, in Wasser löslichen Rückstand liefert. Wird dieser aufs Neue mit Königswasser behandelt, so löst er sich und die Lösung nimmt die Farbe des Iridiumtetrachlorides an; beim Verdampfen erhält man einen Rückstand, welcher grösstentheils in einer Mischung gleicher Mengen Alkohol und Aether gelöst wird — also hauptsächlich aus Iridiumtetrachlorid bestand. Der in Alkoholäther nicht gelöste Körper war schwarz, krystallinisch und gab mit schwefliger Säure eine grüne Lösung — bestand somit wahrscheinlich aus Iridiumsalmiak. Königswasser zerstört also diese Verbindungen völlig unter

Bildung von Iridiumtetrachlorid und Salmiak, welch' letzterer wieder zum grössten Theile zersetzt wird.

Wird Chlorgas in eine kalte, concentrirte Lösung von Pentaminchlorid geleitet, so wird die Flüssigkeit wie von Kaliumpermanganat gefärbt; in dem Tageslichte verschwindet die Farbe wieder und die Flüssigkeit wird braun. Durch erneutes Einleiten von Chlorgas kann die violette Farbe wieder hervorgerufen werden. Wird die Lösung mit Alkohol oder Aether geschüttelt, so wird sie violett, nach kurzer Zeit wieder braun. Benzol und Schwefelkohlenstoff werden nicht gefärbt. Der Uebergang in die braune schwache Farbe wird durch Ammon oder Wasserstoffsuperoxyd sehr beschleunigt. Aehnliches Verhalten zeigen mehrere andere ammoniakalische Iridiumverbindungen gegen Chlor. Reines Iridiumtetrachlorid nimmt beim Einleiten von Chlor bei + 15° eine etwas verschiedene rothviolette Farbe an, etwa wie festes Kobaltnitrat.

In fast allen diesen Reactionen stimmen die Iridiumpentaminchloroverbindungen völlig mit den entsprechenden Kobalt-, Chrom- und Rhodiumverbindungen überein[1]). In dem Verhalten gegen Chlor tritt dagegen eine bestimmte Verschiedenheit hervor; Rhodiumpentamintrichlorid wird von Chlor nicht angegriffen.

Auch in einem anderen Verhältnisse weichen die Iridiumverbindungen von den entsprechenden Rhodiumverbindungen bedeutend ab. Bei den Rhodiumpentaminchlorosalzen — $Rh(NH_3)_5ClR_2$ — wird das direct an Metall gebundene Chloratom zwar nicht durch Schwefelsäure gegen SO_4 oder durch Silbernitrat gegen NO_3 vertauscht, ebenso wenig wie dies bei den Iridiumverbindungen der Fall ist; aber durch Natriumhydrat oder Silberoxyd ist es beim Rhodium doch leicht, auch dieses Chloratom zuerst durch Hydroxyl und dann durch andere Radicale (Br, J, NO_2, NO_3) zu ersetzen[2]). Dies gelingt auch beim Iridium, aber gar nicht so leicht, sondern nur unter genauem Innehalten gewisser Bedingungen. Ich habe bisher das dritte Chloratom gegen Br und NO_3 vertauscht und will diesmal über die von mir dargestellten Pentaminbromosalze berichten.

Iridiumpentamintribromid — $Ir(NH_3)_5Br_3$ — habe ich auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt.

1) 1 g Pentamintrichlorid wurde 4 Stunden lang mit einer Lösung von 1 g Natriumhydrat in 15 ccm Wasser gekocht. Ammoniak wurde nicht entwickelt. Beim Abkühlen fiel kein Salz aus — das Trichlorid war somit in eine Mischung von Roseohydrat und Roseo-

---

[1]) Jörgensen, Jour. für prakt. Chem., Neue Folge 27, 445.

[2]) Jörgensen, Journ. für prakt. Chem., Neue Folge 27, 461 und 34, 406.

chlorid übergeführt (Jörgensen). Erwärmen auf dem Wasserbade — genau nach der Vorschrift Jörgensen's bei den Rhodiumsalzen oder kürzer dauerndes Kochen führte nicht zum Ziel. Die erkaltete Lösung wurde mit Schnee abgekühlt und mit dem doppelten Volumen Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.5) gefällt. Es entstand ein weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag von Roseobromid, welcher filtrirt und mit verdünnter Bromwasserstoffsäure gewaschen wurde. Er wurde dann in verdünnter Bromwasserstoffsäure gelöst, was leicht in der Kälte gelang. Beim Erwärmen fielen gelbe Krystalle des Pentamintribromides aus, welches aus dem Roseobromide durch Wasserabspaltung gebildet worden war.

2) 5.5 g Pentamintrichlorid wurden mit der doppelten der berechneten Menge Silberoxyd und etwas Wasser eine halbe Stunde gerieben; ich erhielt eine hellgelbe, stark alkalische Flüssigkeit, die wahrscheinlich eine Lösung des Chlorohydrates, $Ir(NH_3)_5Cl(OH)_2$, darstellte. Die Base absorbirte Kohlensäure und trieb aus Salmiak Ammoniak aus. Beim Zusatz von Bromwasserstoffsäure fiel das Chlorobromid aus (durch eine Analyse bestätigt). Die Lösung wurde $4^1/_2$ Stunden lang gekocht; dann sollte, wenn man nach dem Verhalten der Rhodiumsalze urtheilen dürfte, das Chlorohydrat in eine Mischung von Roseochlorid und Roseohydrat übergehen. Beim Abkühlen fielen indess Krystalle aus, was auf Anwesenheit von Pentamintrichlorid, $Ir(NH_3)_5Cl_3$, deutete. Die Lösung wurde alsdann mit etwas Natron erwärmt und auf 0° abgekühlt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit dem doppelten Volumen Bromwasserstoffsäure gefällt, wobei ein weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag entstand. Beim Erwärmen wurde dieser zuerst wieder gelöst; bei fortgesetztem Erwärmen fielen gelbe, wohl ausgebildete Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren reines Iridiumpentamintribromid darstellten. Das Salz ist wasserfrei.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Ir (erste Bereitung)	37.29	37.26 pCt.
Br (zweite »)	46.05	46.33 »

Das Salz löst sich in 352 Theilen Wasser bei + 12.5°.

Specifische Gewichtsbestimmungen:

3.247 bei + 16.7°;
3.244 bei + 16.6°;

Mittel = 3.246; Molecularvolumen = 159.6 bei 16.7°.

Die Krystalle gehören, nach den Messungen des Hrn. C. Morton, dem rhombischen Systeme an und zeigen das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1.0254 : 1 : 1.6086.$$

Iridiumpentaminbromonitrit, $Ir(NH_3)_5Br(NO_2)_2$, wurde aus dem Tribromid und der berechneten Menge Silbernitrit dargestellt. Es bildet hellgelbe, dicke Prismen, die wasserfrei sind. Seine Lösung reagirt alkalisch.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Br	18.3 [1])	17.78 pCt.
N	22.09	21.88 »

Das Salz löst sich in 17.9 Theilen Wasser von + 18°.

Specifische Gewichtsbestimmungen:

2.731 bei + 14°
2.736 » + 13°

Mittel = 2.733; Molecularvolumen = 164.7 bei etwa + 13.5°.

Ich habe das Salz in messbaren Krystallen erhalten, deren Messung jedoch noch nicht ausgeführt ist.

Iridiumpentaminbromosulfat, $Ir(NH_3)_5BrSO_4 + H_2O$, stellte ich durch Zerreiben des Bromonitrites mit überschüssiger Schwefelsäure dar. Bei der Reaction entweicht salpetrige Säure, das Bromatom wird aber nicht ausgetrieben (durch qualitative Probe bewiesen). Die erhaltene, braune Lösung wurde mit Wasser versetzt; sie wurde dann entfärbt, während Stickstoffoxyde entwichen. Beim Abkühlen fielen äusserst feine, verfilzte Nädelchen aus — wahrscheinlich aus saurem Sulfate bestehend. Sie wurden wieder gelöst, dann mit Alkohol gefällt und umkrystallisirt. Das Sulfat bildet gelbe, glänzende Täfelchen. Es verliert kein Wasser im Exsiccator, aber bei 100° entweicht 1 Molekül.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
SO_4	21.02	21.15 pCt.
H_2O	3.84	3.96 »

Ueber die von mir dargestellten Salze der sogen. Roseoreihe beabsichtige ich demnächst zu berichten.

Upsala. Universitätslaboratorium, im December 1890.

---

[1]) Dieser Werth ist nur als approximativ anzusehen.

629. A. Pinner: Notizen über Imidoäther und deren Derivate.

(Eingegangen am 29. December.)

Da ich voraussichtlich für längere Zeit die weitere Untersuchung der Imidoäther und ihrer Derivate zu unterbrechen genöthigt bin, so möchte ich noch einige nachträgliche Beobachtungen und Berichtigungen hier mittheilen.

I. Einwirkung von Acetessigäther auf die Imidoäther. In der Hoffnung, in gleicher Weise wie aus den Amidinen und Acetessigäther auch aus den Imidoäthern Condensationsproducte zu erhalten, welche zu neuen Körperklassen zu führen geeignet waren, habe ich auf freien Benzimidoäther, $C_6H_5.C(NH)OC_2H_5$, Acetessigäther einwirken lassen. Bei gewöhnlicher Temperatur findet auch nach achttägigem Stehen keine Veränderung statt, erwärmt man aber das Gemisch im Wasserbade, so beginnt nach etwa 10 Stunden eine krystallisirte Substanz sich abzuscheiden, die beim Erkalten der Flüssigkeit sich vermehrt, während gleichzeitig in der Kühlröhre etwas Ammoniumcarbonat, welches nebenher gehende tiefgreifende Zersetzung anzeigt, sich absetzt. Der ausgeschiedene feste Körper besass nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt (216°) und die übrigen Eigenschaften des aus Acetessigäther und Benzamidin sich bildenden Phenylmethyloxypyrimidins, $C_6H_5.C\begin{matrix}N-C.CH_3\\ \diagup \quad \diagdown \\ N-C.OH\end{matrix}CH$, welche Zusammensetzung auch durch zwei Stickstoffbestimmungen bestätigt wurde:

	Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O$	Gefunden	
N	15.05	14.84	14.69 pCt.

Dieses sehr bemerkenswerthe Resultat beweist die ausserordentlich leichte Bildung von Oxypyrimidinen und kann wohl nur so gedeutet werden, dass ein Theil des Imidoäthers in Benzoësäureäther, welcher thatsächlich bei der Reaction entsteht, und Ammoniak zerfällt:

$$C_6H_5.C(NH)OC_2H_5 + H_2O = C_6H_5.COOC_2H_5 + NH_3,$$

dass dieses Ammoniak einen anderen Theil des Imidoäthers in Alkohol und Amidin umsetzt, und letzteres endlich mit dem Acetessigäther zu Oxypyrimidin sich condensirt.

II. Einwirkung von Formaldehyd auf Benzamidin. In meiner kurzen Mittheilung über die Einwirkung von Aldehyden auf Benzamidin im diesjährigen Ferienheft der Berichte (XXIII, 2924) habe ich auch des Formaldehyds Erwähnung gethan, ohne damals irgend welche näheren Angaben über den Verlauf der Reaction zu machen. Die Erkennung des Verlaufs der Reaction ist anfangs auf Schwierigkeiten gestossen, weil das zunächst entstehende Reactionsproduct harzig

ist und durch verdünnte Salzsäure allmählich in den krystallinischen Zustand übergeht, dadurch aber gleichzeitig zersetzt wird.

Setzt man zu einer Lösung von freiem Benzamidin in Aether-Alkohol eine concentrirte Formaldehydlösung, so verschwindet der charakteristische Aldehydgeruch sofort und die Amidinlösung erwärmt sich erheblich. Fügt man so lange Formaldehyd hinzu, bis der Geruch desselben wahrnehmbar ist, so findet nach kurzem Stehen eine sehr geringe Ausscheidung verfilzter Nädelchen statt, welche die Eigenschaften des Kyanphenins zeigten, obwohl sie schon bei 228° schmolzen (reines Kyanphenin schmilzt bei 231°), dann aber bleibt die Flüssigkeit auch nach wochenlangem Stehen klar. Setzt man zu derselben Wasser, so scheidet sich eine zähe Flüssigkeit aus, die in verdünnter Salzsäure zunächst sich löst, sehr bald aber in schönen Prismen sich abscheidet. Gleichzeitig bemerkt man das Auftreten des Formaldehydgeruchs. Dieselben Krystalle erhält man, wenn man das Amidin mit dem Formaldehyd statt bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, im Wasserbade mehrere Stunden lang erhitzt. Die Krystalle schmelzen nach dem Umkrystallisiren scharf bei 219.5°, sind sehr wenig auch in heissem Wasser, sehr schwer in kaltem, schwer in heissem Alkohol löslich, ebenso schwer oder kaum löslich in Aceton, Chloroform. Sie sind das Zersetzungsproduct des zunächst entstandenen Amidinderivats, besitzen die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}N_2O_2$ und sind nichts anderes als Methylendibenzamid, $CH_2(NHCOC_6H_5)_2$.

	Berechnet	Gefunden					
C	70.87	70.02	70.34	70.79	70.70	70.99	pCt.
H	5.51	5.40	5.13	6.51	5.72	5.50	»
N	11.02	11.22	11.64	10.97	—	—	»

Es ist, obwohl das ursprüngliche Reactionsproduct zwischen Formaldehyd und Benzamidin nicht hat analysirt werden können, mehr als wahrscheinlich, dass zunächst 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Benzamidin unter Abspaltung von Wasser sich mit einander verbinden:

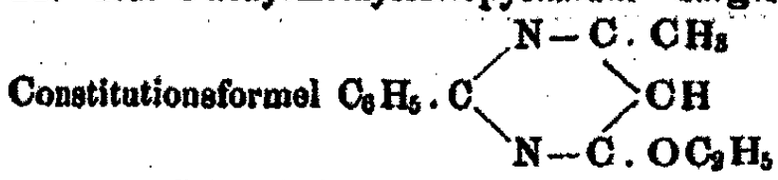
$$CH_2O + 2NH_2.C(NH).C_6H_5 = CH_2[NHC(NH)C_6H_5]_2 + H_2O.$$

Diese Verbindung ist die zähe, durch Wasserzusatz zu der Reactionsflüssigkeit sich ausscheidende Masse, welche bei der leichten Beweglichkeit der Imidogruppe durch verdünnte Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch Wasser beim Erwärmen sich zersetzt in Ammoniak und Methylendibenzamid:

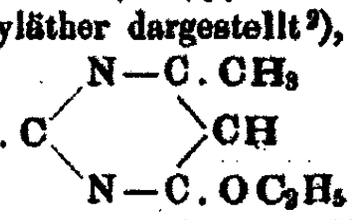
$$CH_2\begin{cases}NH.C(NH).C_6H_5\\NH.C(NH).C_6H_5\end{cases} + 2H_2O = CH_2\begin{cases}NH.CO.C_6H_5\\NH.CO.C_6H_5\end{cases} + 2NH_3.$$

Es hatte für mich kein Interesse, diese Reaction zu verfolgen.

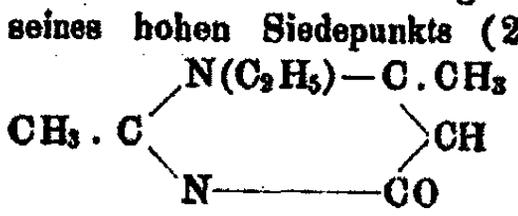
III. Ueber die Aetherificirung der Oxypyrimidine. Im Jahre 1885[1]) habe ich den Aethyläther des Phenylmethyloxypyrimidins aus dem Phenylmethylchlorpyrimidin dargestellt und demselben die Constitutionsformel



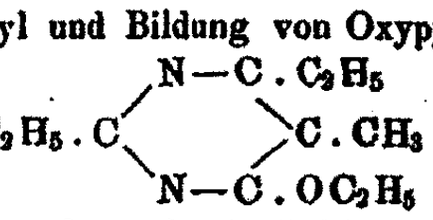
zugeschrieben. Im vergangenen Jahre habe ich dann aus dem Dimethyloxypyrimidin mittels Kaliumhydrat und Bromäthyl einen Aethyläther dargestellt[2]), dem ich in gleicher Weise die Constitution



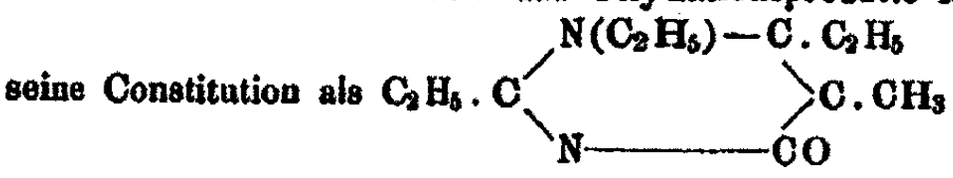
beilegte. Kurz darauf hatte E. v. Meyer in einer brieflichen Mittheilung mich darauf aufmerksam gemacht, dass der letztere Aether wegen seines hohen Siedepunkts (260°) wahrscheinlich die Constitution



besitzt, dass also bei ihm das Alkyl nicht am Sauerstoff, sondern am Stickstoff sich befinde, und dass die Sache leicht sich entscheiden lasse, indem beim Erhitzen mit Salzsäure der Aether sich zersetzen würde, falls er eine Oxäthylgruppe enthielte, anderenfalls aber nicht. Denn Hr. E. v. Meyer hatte, wie mir damals entgangen war, aus der »Oxybase« des Kyanäthins, welche bekanntlich, wie er später nachgewiesen hat, Diäthylmethyloxypyrimidin ist, zwei isomere Aethyläther erhalten, von denen der eine aus dem chlorirten Pyrimidin mittels alkoholischer Kalilauge gewonnen[3]), ein bei 229—231° siedendes Oel ist und durch Salzsäure bei 200° unter Abspaltung von Chloräthyl und Bildung von Oxypyrimidin sich zersetzt, so dass derselbe



zusammengesetzt sein muss, während der andere, durch Erhitzen der »Oxybase« mit Bromäthyl auf 160° dargestellt, ein bei 42° schmelzender, bei 267—268° siedender Körper ist, welcher bei 200° durch Salzsäure nicht zersetzt wird und Oxydationsproducte liefert, welche seine Constitution als



unzweifelhaft

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2851.

[2]) Diese Berichte XXII, 1616.

[3]) Journ. für prakt. Chem. 22, 277.

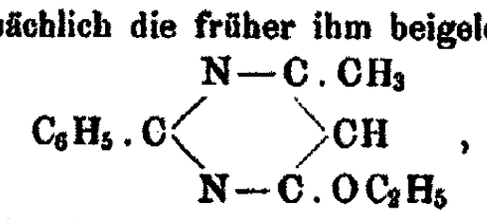
machen [1]). Ich freue mich, hier mittheilen zu können, dass thatsächlich es so gut wie sicher ist, dass der von mir beschriebene Aethyläther des Dimethyloxypyrimidins in seiner Constitution verschieden ist von dem Aethyläther des Phenylmethyloxypyrimidins. Beide lassen sich leicht bereiten durch Erhitzen des betreffenden Oxypyrimidins mit der äquivalenten Menge Kaliumhydrat und überschüssigem Bromäthyl auf 100° (wenn kein Ueberschuss von Bromäthyl vorhanden ist, entstehen kaum Spuren des Aethers). In beiden Fällen erhält man hierbei das bromwasserstoffsaure Salz des Aethers zum bei weitem grössten Theil auskrystallisirt und kann es durch einige Krystallisationen aus Alkohol reinigen. Das Salz des Dimethyloxypyrimidinäthers ist bereits beschrieben [2]), das des Phenylmethyloxypyrimidinäthers, $C_{11}H_9N_2O(C_2H_5).HBr$, enthält, wie das salzsaure Salz [3]), $2H_2O$ als Krystallwasser, welche es schon unter 100° verliert.

Das analysirte Salz enthielt geringe Mengen von Bromnatrium als Verunreinigung.

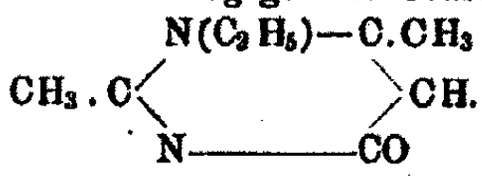
	Berechnet für $C_{11}H_9N_2O(C_2H_5).HBr + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	10.0	9.55 pCt.
Br	27.1	28.10 »

Der daraus dargestellte freie Aether zeigte sich identisch mit dem früher beschriebenen, bei 30° schmelzenden.

Werden die wasserfreien bromwasserstoffsauren Salze des Dimethyloxypyrimidinäthers und des Phenylmethyloxypyrimidinäthers neben einander erhitzt, so zeigen sie auffallende Unterschiede. Während das Salz der phenylirten Base schon bei ca. 150° (gerade so wie das salzsaure Salz) zu Bromäthyl und dem bei 216° schmelzenden Phenylmethyloxypyrimidin sich zersetzt, bleibt das Salz des Dimethyloxypyrimidinäthers bis über 200° vollkommen unverändert, erst oberhalb 250° beginnt es sich zu bräunen und erst in weit höherer Temperatur zersetzt es sich unter völliger Verkohlung (das Dimethyloxypyrimidin schmilzt unzersetzt bei 192°). Demnach besitzt der Phenylmethyloxypyrimidinäther thatsächlich die früher ihm beigelegte Constitution:



der Dimethyloxypyrimidinäther dagegen die Constitution:



[1]) Journ. für prakt. Chem. 26, 350 und 39, 270.
[2]) Diese Berichte XXII, 1616.
[3]) Diese Berichte XVIII, 2851.

IV. Ueber die aus aromatischen Orthooxysäureäthern und Amidinen entstehenden Producte. Vor mehreren Monaten habe ich die Producte beschrieben [1]), welche durch Einwirkung von Salicylsäureäther bezw. den drei Kresotinsäureäthern auf Benzamidin entstehen. Es ist dort mitgetheilt worden, dass die Reaction beispielsweise zwischen Salicylsäureäther und Benzamidin im Sinne der Gleichung:

$$C_7H_5O_3C_2H_5 + 2C_7H_5N_2H_3 = C_{21}H_{15}N_3O + NH_3 + H_2O + C_2H_6O$$

verläuft, und es ist damals unentschieden geblieben, ob das Phenolhydroxyl bei dieser Reaction sich betheiligt oder nicht. Denn die Reaction war in der Absicht studirt worden, um zu erfahren, ob die Aether der aromatischen Orthooxysäuren sich ähnlich verhalten den β-Ketonsäureäthern, und mit den Amidinen die von Weddige entdeckten Chinazoline liefern. Bei der weiteren Untersuchung der gewonnenen neuen, sehr stabilen Verbindungen hat sich, wie von vornherein zu erwarten war, herausgestellt, dass der Phenolsauerstoff nicht durch Stickstoff ausgetauscht wird. Erhitzt man nämlich die erwähnte Verbindung $C_{21}H_{15}N_3O$ mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130—150°, so wird sie zersetzt, und zwar zunächst wohl in Benzamidin und Salicylsäure; diese beiden Stoffe aber erleiden durch die Salzsäure weitere Zersetzung, und zwar das Benzamidin in Ammoniak und Benzamid bezw. Benzoësäure; die Salicylsäure in Phenol und Kohlensäure. Thatsächlich sind Ammoniak, Benzamid, Benzoësäure, Phenol und Kohlensäure als Zersetzungsproducte aufgefunden worden.

Der Verlauf der recht bemerkenswerthen Reaction, die später wohl wieder aufgenommen werden wird, könnte der folgende sein:

Beim Stehenlassen, besser beim mässigen Erwärmen von freiem Benzamidin mit Salicylsäureäther (oder Kresotinsäureäther) findet zum grösseren Theile einfach eine Verseifung des Salicylsäureäthers statt und es entsteht als Hauptproduct salicylsaures Benzamidin. Nebenher aber bildet sich das Amidid der Salicylsäure:

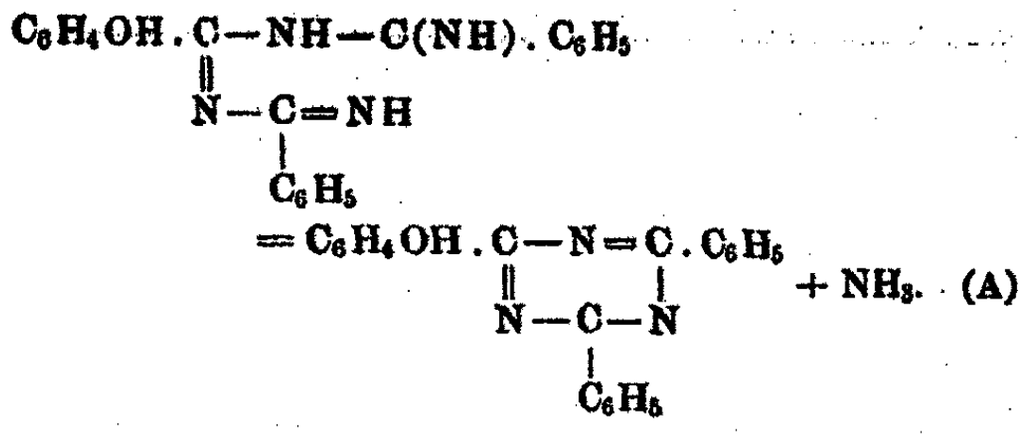
$$C_6H_4OH.COOC_2H_5 + C_6H_5.C(NH)NH_2 = C_6H_4OH.CO.NH.C(NH)C_6H_5 + C_2H_6O.$$

Dieses Amidid verbindet sich mit noch einem Molekül Benzamidin

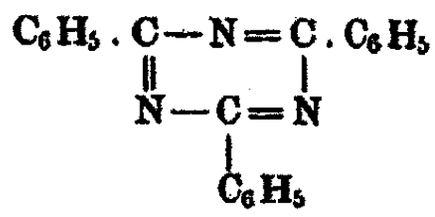
$$C_6H_4OH.CO.NH.C(NH).C_6H_5 + C_6H_5.C(NH)NH_2 = C_6H_4OH.\underset{\underset{N.C(NH).C_6H_5}{\|}}{C}.NH.C(NH).C_6H_5 + H_2O$$

[1]) Diese Berichte XXIII, 2934.

und aus der nun entstandenen Verbindung spaltet sich sofort Ammoniak ab:

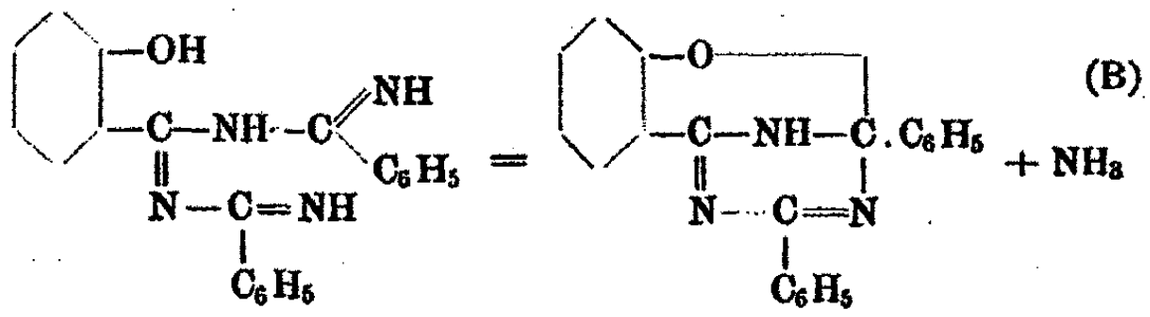


Es würde sich also Oxykyanphenin bilden und deshalb sich auch leicht die grosse Beständigkeit der neuen Verbindungen erklären, da sie dem Kyanphenin:



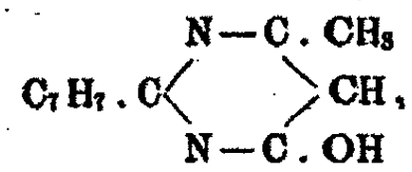
analog constituirt wären, nur dass bei ihnen in einem Phenyl noch ein Hydroxyl sich befände.

Dieser Annahme steht jedoch die Unlöslichkeit der Verbindungen selbst in kochender Natronlauge entgegen, während bei einem hydroxylirten Kyanphenin Leichtlöslichkeit in Natronlauge vorauszusetzen wäre. Es ist deshalb nicht gerade wahrscheinlich, dass das Hydroxyl der Salicylsäure u. s. w. in diesen Verbindungen völlig unverändert vorhanden ist, vielmehr dürfte die bei Orthoverbindungen so leichte Ringschliessung auf Kosten des Hydroxylwasserstoffs vor sich gehen und die durch Gleichung A ausgedrückte Condensation vielmehr in folgender Weise verlaufen:

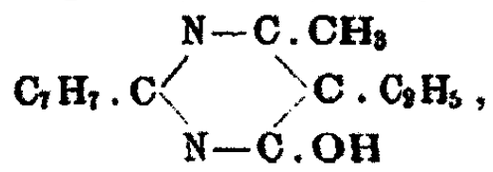


Ob die Condensation im Sinne der Gleichung (A) oder (B) erfolgt, dürfte dadurch zu entscheiden sein, dass im ersteren Falle auch die Aether der Meta- und Paraoxybenzoësäure mit Benzamidin isomere Condensationsproducte liefern müssten, im zweiten Falle aber nicht, weil hier die Orthostellung des Hydroxyls von wesentlichem Einflusse ist. Ich behalte mir vor, später in diesem Sinne einige Versuche anzustellen.

V. Ueber einige Pyrimidine des Tolenylamidins. Da ich in letzterer Zeit wiederholt Paratolunitril in den Imidoäther überzuführen Gelegenheit gehabt habe, so habe ich das vorhandene Material zur Darstellung einiger Pyrimidine benutzt. Das aus dem Tolenylamidin und Acetessigäther erhältliche *p*-Tolylmethyloxypyrimidin,



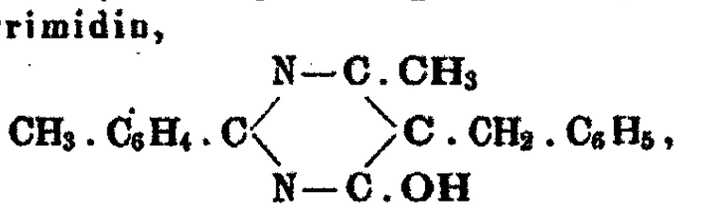
ist bereits früher von Glock in meinem Laboratorium dargestellt und in diesen Berichten XXI, 2658 beschrieben worden. Die Pyrimidine entstehen sehr leicht, wenn man die Lösung des salzsauren Tolenylamidins in 50procentigem Alkohol mit dem entsprechenden β-Ketonsäureäther etwa 14 Tage zusammen stehen lässt. Das mittels Aethylacetessigäther erhaltene *p*-Tolylmethyläthyloxypyrimidin,



bildet haarförmige, bei 218° schmelzende Nadeln, die nicht in Wasser, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol sich lösen.

Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O$		Gefunden
N	12.28	12.03 pCt.

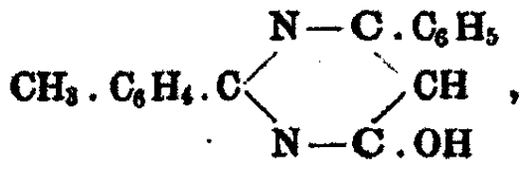
Das mittels Benzylacetessigäther zu gewinnende *p*-Tolylmethylbenzyloxypyrimidin,



bildet feine Nadeln, die unlöslich sind in Wasser, kaum löslich auch in kochendem Alkohol, dagegen ziemlich leicht löslich in Pyridin, woraus sie umkrystallisirt wurden. Sie schmelzen bei 240°.

Ber. für $C_{19}H_{18}N_2O$		Gefunden
N	9.59	9.50 pCt.

Mittels Benzoylessigäther erhält man ein in feinen Nadeln sich abscheidendes *p*-Tolylphenyloxypyrimidin,



welches ebenfalls nicht in Wasser, sehr wenig auch in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Pyridin sich löst und oberhalb 290° schmilzt.

Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O$		Gefunden
N	10.76	10.68 pCt.

630. Emil Fischer und Oskar Piloty: Ueber kohlenstoffreichere Zuckerarten aus Rhamnose.

(Berichtigung.)

(Eingegangen am 29. December.)

In der ersten Abhandlung[1]) mit gleichem Titel sind einige Zahlen, welche das Drehungsvermögen der dort beschriebenen Verbindungen betreffen, theils durch Druckfehler, theils durch Verwechslung unrichtig angegeben.

Seite	3103	Zeile	25	von	oben	lies	43.18 pCt.	statt	43.45 pCt.
»	3105	»	23	»	»	»	1.0347 g	»	1.0247 g
»	3105	»	27	»	»	»	— 61.4°	»	— 61.1°
»	3106	»	17	»	»	»	5.0453 g	»	4.255 g
»	3109	»	1	»	unten	»	— 50.8°	»	— 51.2°
»	3109	»	3	»	»	ist einzuschalten		»und das spec. Gewicht 1.0163 besass.«	
»	3105	»	24	»	oben	»	»	»im 2 Decimeter-Rohr«	

Ferner haben wir das Drehungsvermögen des Rhamnohexit, welches nur approximativ angegeben war, nochmals mit einer grösseren Menge reineren Materials bestimmt und folgende Zahl gefunden:

0.5255 g Rhamnohexit wurden in 5.0462 g Wasser gelöst. Die Lösung besass das specifische Gewicht 1.0309 und drehte bei 20° im 1 dm langen Rohre 1.36° nach rechts, daraus berechnet sich das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = +14.0°$.

Zum Schluss geben wir nochmals mit den betreffenden Correcturen eine Uebersicht über das Drehungsvermögen der Derivate der Rhamnose.

	spec. Drehung
Rhamnose	+ 8 — 9°
Rhamnit	+ 10.7°
Rhamnohexonsäurelacton	+ 83.8°
Rhamnohexose	— 61.4°
Rhamnohexit	+ 14.0°
Rhamnoheptonsäurelacton	+ 55.6°
Rhamnoheptose (approximativ)	+ 8.4°
Rhamnooctonsäurelacton	— 50.8°

[1]) Diese Berichte XXIII, 3102.

Berichtigungen:

Jahrg. XII, S. 842, Z. 4 v. u. und General-Register über die zweite Decade dieser Berichte, S. 56, Columne 2, Z. 11 v. o. lies: »L. **Bourgeois**« statt »**H.** Bourgeois«.

» XXIII, No. 16, S. 3201, Z. 3 v. u. lies: »[1]) **Ann. Chem. Pharm. CLXIII**« statt »**Ann. Chem. Pharm. CLXVI**«.

» » » 17, » 3387, » 3 v. o. lies: »**5 Theilen Anilin in 20 Theilen Alkohol**« statt »5 Theilen Alkohol«.

» » » 17, » 3501, » 7 v. u. lies: »**in der Anmerkung**« statt »oben (S. 82, Anmerkung)«.

» » » 17, » 3502, » 13 v. u. lies: »**26.08**« statt »20.08«.

» » » 17, » 3509, » 14 v. u. lies: »**Dibenzoylglyoximhyperoxyd**« statt »Dibenzoylglyoxim«.

» » » 17, » 3509, » 6 v. u. ist ganz zu streichen.

» » » 17, » 3509, » 2 v. u. lies: »**2588**« statt »2683«.

» » » 17, » 3514, » 6 v. u. lies: »**A. W. v. Hofmann**« statt »Hoffmann«.

General-Versammlung vom 19. December 1890.

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

Der Vorsitzende begrüsst die zahlreich erschienenen Mitglieder und theilt in gewohnter Weise die von den Herren Secretären zusammengestellten statistischen Notizen über die Mitgliederzahl der Gesellschaft mit:

	16. Dec. 1887	19. Dec. 1888	20. Dec. 1889	19. Dec. 1890
Ehrenmitglieder	13	14	13	14
Ordentliche Mitglieder	3250	3049	2951	3080
Ausserordentliche Mitglieder . .	351	295	309	346
	3614	3358	3273	3440

Aus der vorstehenden Zusammenstellung ergiebt sich, dass die heutige Mitgliederzahl diejenige des Jahres 1889 um 167 übersteigt, sie ist auch grösser als die des Jahres 1888, hat aber die Höhe des Jahres 1887 noch nicht wieder erreicht.

Der Vorsitzende verliest alsdann die Todtenliste des Jahres 1890, welche leider eine Reihe schmerzlicher Verluste aufweise:

Barth, Professor Dr. L. von, Wien.
Bragard, Dr. Max, Berlin.
Brückner, Dr. A., Berlin.
Henneberg, Dr. W., Professor, Göttingen.
Hinteregger, Franz, Sara-Auling (Oberkrain).
Koehler, Dr. K., Holzminden.
Marx, Dr. C., Professor, Stuttgart.
Perrenoud, Dr. Paul, Professor, Bern.
Schwarz, Dr. H., Professor, Graz.

Der Vorstand erhofft noch nähere Mittheilungen über den Lebensgang der Dahingeschiedenen.

Die Anwesenden erheben sich, das Andenken der Verewigten ehrend, von ihren Sitzen.

Der Vorsitzende erstattet weiter Bericht über die wissenschaftliche Thätigkeit der Gesellschaft:

Jahrgang	1887	1888	1889	1890
	Originalmittheilungen			
	708	658	601	784
	Referate			
Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie	457	444	392	407
Organische Chemie	476	504	540	510
Physiologische Chemie	260	245	164	144
Analytische Chemie	202	238	239	196
Summa	1395	1431	1335	1257
	1887	1888	1889	1890
Seitenzahl der Jahrgänge	4666 [1])	4747 [1])	4505 [1])	3851 [1]).

Mit besonderer Genugthuung blicke der Vorstand auf die am 11. März zu Ehren des Hrn. Kekulé veranstaltete Feier, sowie auf die von Hrn. V. Meyer am 28. Januar über »Ergebnisse und Ziele der stereo-chemischen Forschung« und von Hrn. E. Fischer am 23. Juni über »Synthesen in der Zuckergruppe« gehaltenen Abend-Vorlesungen zurück. Die Gesellschaft sei den Vortragenden zu bestem Danke verpflichtet.

Die Thätigkeit der Publications-Commission erhellt aus der folgenden Mittheilung derselben:

»An die Publications-Commission sind in dem Zeitraum vom 20. December 1889 bis zum 19. December 1890 47 Abhandlungen gesandt worden.

Hiervon wurden 25 als nicht geeignet zur Aufnahme in die »Berichte« erkannt.

---

[1]) In diesen Zahlen ist die Seitenzahl des Referatentheils der »Berichte«, mit welchem auch Nekrologe und Jahresregister abgedruckt werden, nicht inbegriffen.

11 Abhandlungen wurden zur Kürzung, resp. Veränderung den Autoren wieder zugestellt; 7 Autoren führten die Veränderung aus, worauf die Aufnahme der Abhandlungen in die »Berichte« erfolgte.

Der Vorsitzende erstattet ferner einen Schlussbericht über die Denkmäler Liebig's in München und Giessen, sowie über das Denkmal Wöhler's in Göttingen.

»Ich bin heute in der glücklichen Lage«, sagt er, »der Versammlung Kenntniss von der erfreulichen Vollendung zweier Werke geben zu können, welche ganz eigentlich aus der Initiative der Deutschen chemischen Gesellschaft hervorgegangen sind, und deren Förderung sie Jahre lang mit lebhafter Theilnahme gefolgt ist. Obwohl ich stets bemüht gewesen bin, in den Jahresversammlungen über den jeweiligen Stand dieser Angelegenheiten zu berichten, so kann ich es mir doch nicht versagen, am heutigen Abende, an dem ich von denselben Abschied nehme, nochmals flüchtig auf ihren Verlauf zurückzublicken.

Siebenzehn und ein halb Jahre sind verflossen, seit wir uns mit den Standbildern Liebig's beschäftigen. Am 12. Mai 1873, wenige Wochen nach dem am 18. April erfolgten Tode des grossen Forschers, hat der Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft den Beschluss gefasst, die Errichtung eines des Mannes würdigen Denkmals in die Hand zu nehmen und sofort ein Comité, bestehend aus den HHrn. C. A. Martius, C. Scheibler und dem Berichterstatter, mit dem Auftrage betraut, diesen Beschluss zur Ausführung zu bringen. Die Frage nach dem Orte der Aufstellung ward vor der Hand nicht in bestimmter Form aufgeworfen, obwohl eine entschiedene Vorliebe für Giessen, wo Liebig seinen Ruhm begründet hatte, sich schon damals kundgab. Fast gleichzeitig mit der Constituirung des Comité's der deutschen chemischen Gesellschaft waren die Freunde Liebig's in München zu einem Comité zusammengetreten, welches sich die entschieden ausgesprochene Aufgabe gestellt hatte, dem verewigten Forscher ein Denkmal in der Isarstadt zu errichten. Beide Comité's traten sofort in Verhandlungen ein, aus denen die Verschmelzung derselben zu einem Generalcomité für Errichtung eines Denkmals in München hervorging, in welches schnell eine grosse Anzahl von Männern aller Nationen eintrat. Auf den von diesem Generalcomité erlassenen Aufruf erfolgten nunmehr langsam aber stetig die Beiträge. Nach einer Mittheilung in der Generalversammlung des Jahres 1873 beliefen sich dieselben auf rund 10 000 ℳ; im Jahre 1872 betrugen sie etwa 112 000 ℳ; im Jahre 1875 126 000 ℳ und im Jahre 1876 endlich waren sie auf 140 000 ℳ angewachsen. Diese Summen sind zum Theil von den Bankhäusern Guggenheimer & Co., sowie Merck, Christian & Co. (später Merck, Finck & Co.), endlich von der Verlagsbuchhandlung R. Oldenbourg in München, zum Theil und vorzugsweise

von dem Bankhause Robert Warschauer & Co. in Berlin vereinnahmt und verwaltet worden. Der Vorstand der Gesellschaft ist den Genannten für ihre selbstlose und umsichtige Mühewaltung zu lebhaftem Danke verpflichtet; auch kann er nicht unterlassen, der unermüdlichen Sorgfalt, welche Hr. Alexander, in dem Bankhause Robert Warschauer, der Verwaltung des Denkmalfonds während langer Jahre gewidmet hat, in Dankbarkeit zu gedenken.

Mit Mitteln, wie sie oben verzeichnet sind, in der Hand, konnte man nunmehr der Ausführung des Denkmals näher treten.

Bei den zu diesem Ende nothwendigen Schritten fand aber der Wunsch, dass ein Theil der gesammelten Beiträge für ein Denkmal in Giessen verwendet werde, wieder lebhaften Ausdruck, und nach längeren Verhandlungen zwischen dem Münchener Localcomité und dem Vorstande kam endlich die Vereinbarung zu Stande, dass von der zur Verfügung stehenden grossen Summe ein Betrag von 25000 ℳ für ein Standbild in Giessen abgezweigt werden solle. Da aber für diese Summe ein selbstständiges Kunstwerk wohl nicht hergestellt werden konnte, so fand der Vorschlag Beifall, dass man, falls das für München in Aussicht genommene Denkmal nach Wunsch ausfalle, einen Bronceabguss desselben in Giessen zur Aufstellung bringen möge. Jedenfalls hatte die Festlegung der obengenannten Summe die erwünschte Folge, dass sich sofort in Giessen ein Localcomité bildete, welches unter der Leitung der HHrn. H. Will als Vorsitzendem und A. Ricker als Schatzmeister eine gesonderte Sammlung von Beiträgen für das Denkmal in Giessen in die Hand nahm.

Für die gedeihliche Weiterentwicklung der Denkmalbewegung stellte sich nunmehr vor Allem die Nothwendigkeit heraus, eine kleinere Commission aus dem Generalcomité auszuscheiden und diese mit der Geschäftsführung zu betrauen. So kam im Jahre 1877 durch eine von den Mitgliedern des Generalcomités vollzogene Wahl eine aus den HHrn. A. v. Erhard, H. v. Fehling, A. Kekulé, C. Scheibler, J. Volhard, H. Will und dem Berichterstatter bestehende Executivcommission zu Stande, welche sich bis zum heutigen Tage der ihr gewordenen Aufgabe gewidmet hat. Leider sind ihr im Laufe der Jahre zwei Mitglieder, die HHrn. A. v. Erhardt und H. v. Fehling, durch den Tod entrissen worden. An Stelle derselben sind die HHrn. H. Kopp und M. Carriere getreten. Einem dritten ihr kürzlich entrückten Mitgliede, Hrn. H. Will, war noch die Freude beschieden, den gedeihlichen Abschluss ihrer Arbeit zu erleben.

Um ein Denkmal von hervorragender Bedeutung zu erzielen, hat die Executivcommission einerseits Modelle bei sechs ausgezeichneten Bildhauern, nämlich bei den HHrn. R. Begas in Berlin, L. Gedon in München, E. J. Hähnel in Dresden, J. Pfuhl in Berlin, L. Sussmann-Hellborn in Berlin und M. Wagmüller in München gegen

ein verabredetes Honorar in Bestellung gegeben, andererseits aber einen ersten Preis von 2000 ℳ und einen zweiten Preis von 1500 ℳ für einen allgemeinen Wettbewerb ausgeschrieben. Die in Folge dieser Veranstaltung von zwanzig Bildhauern eingesandten Modelle sind im Sommer des Jahres 1878 zunächst in Berlin und dann in München zur Ausstellung gelangt. Die am 12. August in München tagende aus den HHrn. E. Curtius, M. Carriere, v. Effner, F. Gnauth, F. Lenbach, F. Müller, G. v. Neureuther, Passini, C. v. Piloty, R. Seitz, Quintino Sella und A. Wolff bestehende Jury erkannte den ersten Preis Hrn. M. Wagmüller, den zweiten Preis Hrn. R. Begas zu. Einige Tage später wurde der Wagmüller'sche Entwurf von der ebenfalls nach München berufenen Executivcommission angenommen und gleichzeitig die Ausführung desselben in Marmor beschlossen. Für die Ausführung der Wiederholung in Giessen wurde Bronce in Aussicht genommen.

Die Denkmalangelegenheit kommt nun rasch in Fluss. In der Generalversammlung der Gesellschaft des Jahres 1880 kann bereits der Vertrag mit dem Künstler und in der des Jahres 1882 die nahezu vollendete Ausführung der Statue zur Kenntniss gebracht werden. Allein noch vor Schluss des Jahres erhält der Vorstand die erschütternde Nachricht von dem Dahinscheiden Wagmüllers. Ueber die schwierige Lage, in welche sich die Executivcommission durch dieses schmerzliche Ereigniss versetzt sieht, wird ihr durch das dankenswerthe Eingreifen der königl. Akademie der bildenden Künste in München in willkommener Weise hinweggeholfen. Auf ihren Rath wird Wagmüller's Schüler und Freund, der Bildhauer W. Rümann mit der Vollendung des Denkmals betraut, und diesem gelingt es auch schon im Sommer 1883, seine Aufgabe höchst erfolgreich zu lösen. Am 6. August endlich hat die Executivcommission die Genugthuung, das Denkmal enthüllt zu sehn. Ueber die Einweihung desselben finden sich eingehende Mittheilungen in unseren »Berichten« [1]) welche auch die Festrede gebracht haben.

Der Jubel der Enthüllungsfeier hat leider einen schrillen Nachklang in der Kunde von der böswilligen Verunglimpfung der Statue durch bis heute unentdeckt gebliebene Frevlerhand gefunden. Glücklicherweise ist das Denkmal, Dank den erfolgreichen Bemühungen der HHrn. v. Pettenkofer, v. Baeyer und Zimmermann schon nach kurzer Frist wieder in seinem ursprünglichen Glanze erstanden.

Gleichzeitig mit der frohen Botschaft von dieser Wiedererstehung ward den Freunden Liebig's noch eine andere willkommene Mittheilung. Nach Bestreitung sämmtlicher für das Denkmal in München erwachsener Ausgaben war der Executivcommission noch die erhebliche

[1]) Diese Berichte XVI, 3103 ff.

Summe von 72 000 ℳ verblieben. Hierzu kamen noch etwa 8 000 ℳ, welche inzwischen bei dem Giessener Localcomité eingegangen waren. Es standen also für ein zweites Denkmal etwa 80 000 ℳ zur Verfügung. Dass man unter so günstigen Bedingungen von dem ausschliesslich financiellen Rücksichten entsprungenen Plane, einen Abguss des Münchener Denkmals in Giessen aufzustellen, zurückkam, versteht sich von selbst. Allein, im Hinblick auf die grosse Summe, welche der Wettbewerb und die doppelte Ausstellung der Modelle verschlungen hatte, beschloss die Executivcommission in dem vorliegenden Falle sofort einen einzigen bewährten Künstler mit der Herstellung eines Entwurfs zu beauftragen. Nach längeren Verhandlungen wurde Hr. F. Schaper, der geniale Schöpfer des Göthe-Denkmals im Thiergarten, mit dieser Aufgabe betraut.

Der weitere Verlauf der Angelegenheit ist noch frisch in der Erinnerung der Mitglieder der Gesellschaft, ich kann mich daher mit wenigen Andeutungen begnügen. Im Frühjahr 1886 ist das Modell Schaper's, welches Liebig stehend in der Vollkraft der Jahre auf einem Piedestal darstellt, an welchen zwei weibliche Figuren sitzen, die eine die Wissenschaft, die andere den Ackerbau versinnlichend, nach Giessen gewandert und von einer *ad hoc* ernannten, aus den HHrn. M. Carriere, E. Curtius, Holzapfel, H. v. Ritgen und H. Will bestehenden Jury mit Stimmeneinhelligkeit angenommen worden. Noch blieben zwei Fragen zu erledigen. Für das Denkmal war ursprünglich Bronce in Aussicht genommen. Man entsprach aber ohne Bedenken dem Wunsche des Künstlers, das Standbild in dem neuerdings aufgefundenen äusserst widerstandsfähigen Tyroler Marmor auszuführen. Grössere Schwierigkeiten bot die Entscheidung der Platzfrage. Aber auch diese wurden schliesslich überwunden und ein in der neuen Ostanlage der Stadt glücklich gewählter Platz erfreut sich des allgemeinsten Beifalls. Am 28. Juli dieses Jahres endlich ist das Denkmal in Gegenwart S. K. H. des Grossherzogs von Hessen, des Magistrats von Giessen, der Professoren und Studenten der Universität feierlichst enthüllt worden. In dem Schlusshefte der diesjährigen »Berichte« wird Hr. Dr. A. Kuhlwein eine Skizze der Enthüllungsfeier geben; dasselbe wird ferner die Festrede sowie Abbildungen der Denkmäler in München und Giessen bringen.

Dagegen will ich nicht unterlassen, die Versammlung schon heute von einem Schreiben des Herrn Ober-Bürgermeisters von Giessen in Kenntniss zu setzen, in welchem sich die Dankbarkeit der Behörden und Bewohner der Stadt unzweideutig kund giebt.

Giessen, am 29. November 1890.

An

den Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft

zu

Berlin.

Nachdem die Stadtverordneten-Versammlung am 20. dieses Monats Plan und Voranschlag über die alsbaldige Errichtung einer Winterhülle für das Liebig-Denkmal genehmigt hat, gestatte ich mir, Ihnen zur Vervollständigung Ihrer Acten eine Skizze der Hülle ganz ergebenst zu übermitteln.

Kommen damit auch äusserlich die aus Anlass des ganzen Werkes erwachsenen Beziehungen zwischen Ihrer Gesellschaft und unserer Stadt wohl zum Abschlusse, so drängt es mich doch, Ihnen im eigenen Namen wie in demjenigen unserer städtischen Vertretung auch an dieser Stelle die Versicherung zu geben, dass das innere Band tiefer Dankbarkeit, welches Ihre Bemühungen um die Errichtung des Liebig-Denkmals in unserer Stadt geknüpft haben, bei uns ein unauflösliches geworden ist. Die Anerkennung, welche in unübertroffener Weise gerade Ihre Vereinigung von Fachgenossen auch im Denkmal den Verdiensten Ihrer grossen Forscher zollt, trägt reiche Früchte in der Verehrung, welche damit in allen Kreisen Ihrer Wissenschaft, der Wissenschaft überhaupt erwächst.

Die Stadtverordneten-Versammlung betrachtet die Errichtung des Liebig-Denkmals als einen idealen Gewinn von dauerndem Werthe für unsere Stadt und sie ist sich wohl bewusst, denselben ausschliesslich Ihrer Gesellschaft zu schulden, welche sich zum Träger dieses Gedankens gemacht hat.

Dieser Gesinnung hier Ausdruck zu geben, ist der Unterzeichnete von der Stadtverordneten-Versammlung beauftragt, und er rechnet es sich zur besonderen Ehre, dieser Aufgabe zu entsprechen.

Mit ausgezeichneter Hochachtung

Ihr

F. Gnauth.
Ober-Bürgermeister.

Noch wird es die Versammlung interessiren, von den Einnahmen und Ausgaben der Executivcommission Kenntniss zu nehmen. Dieselben sind in dem folgenden gekürzten Rechenschaftsbericht zusammengestellt.

Dieser Bericht ist von den HHrn. K. Keferstein, Dr. W. v. Miller und Dr. Thaer geprüft und richtig befunden worden. Die Executivcommission ist den genannten Herren für die Mühe, der sie sich unterzogen haben, zu bestem Danke verpflichtet.

Rechenschafts-Bericht.

Einnahmen.		ℳ	₰
Beiträge und Zinsen in	München . .	45216	02
	Giessen . . .	9587	75
	Berlin	153362	54
Summa		208166	31

Ausgaben.	ℳ	₰
Bildhauer Wagmüller . . .	93757	02
Bildhauer Schaper (incl. Verzugszinsen)	100250	—
Unkosten (Preise, Honorare, Ausstellung in Berlin und München etc.)	14159	29
Summa	208166	31

Berlin, den 19. December 1890.

Die von dem Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft, sowie von dem Münchener und dem Giessener Localcomité ernannte Revisionscommission:

Karl Keferstein, Berlin. Dr. **Wilhelm von Miller**, München. Dr. **Thaer**, Giessen.

In dieser Zusammenstellung figurirt eine Gesammteinnahme von 208166 ℳ 31 ₰. Es verdient bemerkt zu werden, dass sich diese Summe zusammensetzt aus 140721 ℳ 96 ₰, welche als Beiträge eingezahlt worden sind, und 67444 ℳ 35 ₰, welche durch die treffliche Verwaltung der eingezahlten Gelder, zumal Seitens des Hrn. Alexander in Berlin und des Hrn. A. Ricker, des Schatzmeisters des Giessener Localcomités, dem Denkmalfond erworben worden sind.

Wenige Tage nach Einweihung des Liebig-Denkmals in Giessen ist auch das Standbild Wöhler's in Göttingen enthüllt worden. Da es sich hier um die Aufstellung einer einfachen Statue handelte, so ist auch ein geringerer Zeitaufwand zur Lösung dieser Aufgabe erforderlich gewesen.

Der Aufruf des Vorstandes datirt vom 30. Januar 1883. Beiträge flossen sofort in erwünschter Zahl und Höhe, so dass in der General-Versammlung desselben Jahres bereits ein Fond von rund 7000 ℳ angezeigt werden konnte. Zwei Jahre später war die Summe bereits auf 16000 ℳ angewachsen, ein Erfolg, welcher nicht zum kleinsten Theile den Bemühungen des aus den HHrn. Baumeister, Bertheau, Blessmann, Faust, Gerber, Klein, Henneberg, Lohmeyer, Merkel, V. Meyer, Schmarsow und W. Weber bestehenden Göttinger Localcomités, zumal aber der aufopfernden Hingebung des Schatzmeisters dieses Comités, Hrn. Pauer, zu danken gewesen ist.

Als am Ende des Jahres 1886 eine Summe von rund 21 000 ℳ zur Verfügung stand, welche sich theilweise in den Händen des oben Genannten, theilweise in denen unseres Schatzmeisters, des Hrn. Holtz, befand, glaubte der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft im Verein mit dem Göttinger Localcomité der Ausführung des Denkmals näher treten zu können. Es hatten sich mittlerweile bei demselben nicht weniger als neun namhafte Künstler zu einem freien Wettbewerbe gemeldet. Die von den Bewerbern eingesendeten Modelle sind im Laufe des Sommers 1887 zunächst in Berlin, dann in Göttingen zur Ausstellung gelangt und von einer aus den HHrn. E. Curtius, H. Kunheim, H. Limpricht, C. A. Martius, H. Merkel, V. Meyer, F. Schaper, A. Wagner und A. Wolff bestehenden Jury beurtheilt worden. Diese entschied sich für eines der beiden von dem Bildhauer Hrn. Ferdinand Hartzer gelieferten Modelle.

Die Denkmal-Angelegenheit nimmt nunmehr ihren regelrechten Verlauf. Das Protokoll der Generalversammlung des Jahres 1888 giebt Kunde von dem Vertrage mit dem Künstler und meldet bereits die Vollendung des Thonmodelles; das der Jahresversammlung von 1889 kann die Fertigstellung des Werkes im Laufe des Jahres 1890 mit Sicherheit in Aussicht stellen. Die, wie allseitig anerkannt, in hohem Grade gelungene Statue Wöhler's ist denn auch wirklich am 30. Juli, dem Tage der 90. Wiederkehr von Wöhler's Geburtstag, unmittelbar nach derjenigen seines Freundes Liebig enthüllt worden und die Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft dürfen sich freuen, dass es ihnen vergönnt war, die Zusammengehörigkeit der beiden in lebenslanger Arbeit vereinten Forscher auch nach ihrem Dahinscheiden noch durch eine gleichzeitige Feier ihres Andenkens zu bethätigen.

Noch sei bemerkt, dass eine Skizze der feierlichen Enthüllung des Wöhler-Denkmals aus der Feder seines Schülers, des Hrn. Prof. B. Tollens, in dem Schlusshefte der diesjährigen »Berichte« erscheinen wird, welches auch die Festrede und eine Abbildung des Denkmals enthalten soll. An dieser Stelle will ich nur noch ein Schreiben zur Kenntniss der Versammlung bringen, welches vor einigen Tagen von dem Oberbürgermeister Hrn. Reg.-Rath Merkel Namens des Magistrats und Hrn. Braud Namens des Bürgervorsteher-Collegiums von Göttingen an den Vorstand der Gesellschaft gerichtet worden ist:

Göttingen, den 7. December 1890.

Dem warmen Dank, welchen wir bei der feierlichen Enthüllung des Wöhler-Denkmals den damals hier weilenden Mitgliedern des Vorstandes der Deutschen chemischen Gesellschaft mündlich ausgesprochen, fühlen wir uns gedrungen, schriftlich noch einmal Ausdruck zu geben.

Der pietätvollen Sorge für das Gedächtniss Ihrer grossen Männer verdanken wir in unserer Mitte dies Denkmal unseres Ehrenbürgers.

Wir werden dies Denkmal heilig halten, als ein unwandelbares Wahrzeichen ruhmvoller Arbeit in Erforschung der Wahrheit, als ein beredtes Zeugniss der Liebe und Verehrung für den Mann, der an edler hochherziger Gesinnung zu den besten Bürgern dieser Stadt zählte.

Der Magistrat der Stadt Göttingen.
H. Merkel.

Das Bürgervorsteher-Collegium.
Brand.

An
den Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft
zu
Berlin.

Noch bleibt mir übrig, den Rechenschaftsbericht über die Einnahmen und Ausgaben für das Wöhler-Denkmal anzuführen, und ich will diese Gelegenheit nicht versäumen, den Herren Schatzmeistern Hrn. Dr. J. F. Holtz in Berlin und Hrn. Dr. Pauer in Göttingen für ihre Mühewaltung bestens zu danken.

Rechenschafts-Bericht.

Einnahmen.	ℳ	₰
Sammlungen, Zinsen und Coursgewinn in Berlin . .	15 502	07
Sammlungen u. Sparkassenzinsen in Göttingen	8 974	67
	24 476	74

Ausgaben.	ℳ	₰
Bildhauer Hartzer (incl. 1800 ℳ für einen nachträglich angebrachten Lorbeerkranz, sowie Auslagen für Verpackung und Transport)	22 140	—
Unkosten in Berlin	191	30
» » Göttingen . . .	1 174	67
Restbetrag an Hrn. Hartzer gezahlt	970	77
	24 476	74

Dr. J. F. Holtz,
Schatzmeister in Berlin.

Dr. Pauer,
Schatzmeister in Göttingen.

Im Anschluss an diese Mittheilung des Vorsitzenden nimmt Hr. Landolt das Wort:

»Wie wir soeben hörten, hat die Executiv-Commission für die Denkmäler Liebig's und Wöhler's ihre Thätigkeit nunmehr geschlossen. Ich möchte daher um die Erlaubniss bitten, im Namen der chemischen Gesellschaft der Commission den wärmsten Dank für das, was sie geleistet hat, abzustatten. Es war eine grosse Aufgabe, welche vorlag, und vielfache Schwierigkeiten mussten während des Zeitraumes von 17 Jahren überwunden werden, bis die Werke vollendet waren, die wir jetzt als die drei herrlichen Denkmale zu München, Giessen und Göttingen vor uns haben. Die grösste Arbeit und Aufopferung in diesen Angelegenheiten ist aber stets dem Vorsitzenden der Commission zugefallen, er war die Seele des Ganzen, und wie wir Alle wissen, hat er schliesslich auch noch die schöne Aufgabe erfüllt, bei den Enthüllungsfeierlichkeiten aller drei Denkmale durch die Festrede das Werk zu überliefern. Sie werden daher, meine Herren, gewiss mit mir einverstanden sein, wenn wir dem der ganzen Commission abgestatteten Danke noch einen besondern beifügen, den Dank an den Vorsitzenden derselben, Hrn. Prof. v. Hofmann.«

Der Schriftführer theilt mit, dass im Jahre 1891 neunzehn Sitzungen der Gesellschaft, nämlich an allen in dem Statut vorgesehenen Montagen, stattfinden. Diese Tage sind die folgenden:

Januar	am	12.	und	26.
Februar	»	9.	»	23.
März	»	9.	»	23.
April	»	13.	»	27.
Mai	»	11.	»	25.
Juni	»	8.	»	22.
Juli	»	13.	»	27.
October	»	12.	»	26.
November	»	9.	»	23.
December	»	14.	»	—

Der Schriftführer constatirt durch die Präsenzliste die Anwesenheit von 40 ordentlichen Mitgliedern und damit die Beschlussfähigkeit der General-Versammlung. Der Schatzmeister erläutert nunmehr den weiter unten abgedruckten finanziellen Jahresbericht und Hr. K. Keferstein berichtet Namens der Revisions-Commission, dass dieselbe den vorgelegten finanziellen Bericht des Hrn. Schatzmeisters richtig befunden habe, worauf die Versammlung dem Schatzmeister Decharge ertheilt und der Vorsitzende dem Hrn. Schatzmeister sowohl wie den HHrn. Revisoren den Dank der Gesellschaft ausspricht.

Für das Jahr 1891 werden zu Revisoren des finanziellen Jahresberichtes durch Zuruf die HHrn. K. Keferstein, L. Schaeffer und B. Genz und als Stellvertreter E. Sauer wiedergewählt. Zu Scrutatoren werden die HHrn. J. Biedermann, M. Freund, Ad. Kuhlwein und A. Wohl ernannt.

Zum Präsidenten wird

Herr Aug. Kekulé

durch Zuruf gewählt.

Die in vier Gängen erfolgenden Ergänzungswahlen zum Ersatz der am 1. Januar 1891 aus dem Vorstande ausscheidenden Mitglieder liefern das nachstehende Ergebniss:

Vice-Präsidenten:

A. W. v. Hofmann. E. Fischer.

Schriftführer:

A. Pinner.

Stellvertretender Schriftführer: Eug. Sell.

Schatzmeister: J. F. Holtz.

Ausschuss-Mitglieder.

Einheimische:	Auswärtige:
H. Landolt.	H. Caro.
G. Kraemer.	Aug. Clemm.
O. N. Witt.	E. Beckmann.
H. Jahn.	W. Roser.

Demnach ist für das Jahr 1891 der Vorstand wie folgt zusammengesetzt:

Vorstand für das Jahr 1891.

Präsident:

Aug. Kekulé.

Vice-Präsidenten:

C. A. Martius. A. W. v. Hofmann.
A. v. Baeyer. E. Fischer.

Schriftführer:

F. Tiemann. A. Pinner.

Stellvertretende Schriftführer:

W. Will. Eug. Sell.

Schatzmeister: J. F. Holtz.

Bibliothekar: S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder.

Einheimische:	Auswärtige:
C. Scheibler.	W. Ostwald.
E. Jacobsen.	O. Fischer.
H. Wichelhaus.	W. Lossen.
M. Dennstedt.	Th. Curtius.
H. Landolt.	H. Caro.
G. Kraemer.	Aug. Clemm.
O. N. Witt.	E. Beckmann.
H. Jahn.	W. Roser.

Nach Verkündigung der Zusammensetzung des Vorstandes für das Jahr 1891 ergreift Hr. C. Liebermann das Wort, um dem Vorsitzenden den Dank der Gesellschaft für seine Amtsführung auszusprechen.

Der Vorsitzende schliesst alsdann die General-Versammlung gegen 1/2 10 Uhr.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. von Hofmann.	F. Tiemann.

Jahres-

der Kasse der „Deutschen

		ℳ	₰	ℳ	₰
Cassabestand am 20. December 1889		. .	.	151	65
Einnahmen.					
Lebenslängliche Beiträge:					
No. 97: Prof. Dudley	ℳ 500.00				
No. 98: Ch. F. Baker	- 500.00	1,000			
Jährliche Beiträge für 1890 im Laufe des Jahres eingegangen . .	- 77,075.00				
Jährliche Beiträge für 1889 und General-Register im Laufe des Jahres eingegangen	- 4,500.00	81,575	—		
Zinsen für 1890 auf das Gesellschafts-Vermögen		5,275	—		
Zahlung der Buchhandlung zum Ausgleiche der Schlussabrechnung von 1889		6,830	30		
Coursgewinn auf Beiträge aus dem Auslande . .		25	10		
Gesammt-Einnahme		.	.	94,705	40
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Umtausch von:					
ℳ 59,700 Berliner 4 % Pfandbriefen in ℳ 62,000 Deutsche 3½ % Reichsanleihe		37	40		
Ferner durch Verkauf von:					
ℳ 24,000 Berliner 4 % Pfandbriefen		25,121	50		
				25,158	90
Summa . .		.	.	120,015	95

Vermögens-Aufstellung am 19. December 1890.

	ℳ	₰	ℳ	₰
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss	.	.	2,270	90
Werthpapiere (Börsencours vom 15. December 1890):				
ℳ 137,000 Deutsche 3½ % Reichsanleihe à 97.70	.	.	133,849	—
Summa . .	.	.	136,119	90

Berlin, den 19. December 1890.

Der Schatzmeister:
J. F. Holtz.

Abschluss
Chemischen Gesellschaft" für 1890.

Ausgaben.			M	₰	M	₰
Auszahlung an die Buchhandlung für Drucklegung der Berichte für 1890 . .	M 37,136.00					
Porti-Auslagen der Buchhandlung auf versandte Berichte	- 15,212.95		52,348	95		
Honorare:						
für die Gehülfen der Redaction . . .	- 4,400.00					
für gelieferte Referate	- 3,542.50					
für Ordnen der Referate	- 2,000.00					
für Patentberichte in 1890	- 440.00					
für das Register von 1889	- 1,517.00		11,899	50		
Diverse:						
für die Bibliothek	- 2,562.85					
für die Redaction	- 3,662.95					
für die Kasse	- 1,912.60					
für das Secretariat	- 2,507.30					
für Adressen, Kränze u. s. w. . . .	- 1,520.80		12,166	50		
Gesammt-Ausgabe			.	.	76,414	95
Ferner wurden der Kasse entzogen durch Ankauf von:						
M 40,000 Deutsche 3½ % Reichsanleihe . . .			.	.	41,330	10
Cassabestand am 19. December 1890			.	.	2,270	90
		Summa . .	.	.	120,015	95

Berlin, den 19. December 1890.

Für die Richtigkeit:

Karl Keferstein. Dr. **B. Genz.** Dr. **L. Schaeffer.**

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 6 der Statuten am 1. December 1890 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

Abbott, John W., Göttingen.
Ackern, Dr. med. von, Berlin.
Acton, Dr. Hamilton, Cambridge (England).
Ahrens, Dr. Felix B., Breslau.
Albuquerque, J. P. d', Cambridge (England).
Alt, Dr. H., Biebrich a. Rh.
Anderlini, Dr. F., Padova.
Angeli, Angelo, Bologna.
Ankersmit, Th. J., Deventer.
Autenrieth, Dr. W., Freiburg i. B.
Avenarius, Curt, Moabit b. Berlin.
Bach, Karl, Berlin.
Barbezat, Ch., Zürich-Unterstrass.
Baubigny, Dr. Henry, Paris.
Bauer, Dr. Albert, Gispersleben b. Erfurt.
Bauer, Emil, Raab (Ungarn).
Bauvier, Ernest, Genève.
Béhal, Prof. Aug., Paris.
Bensley, Charles S., Layre, Pa., } U. S. A.
Bentley, W. B., Cambridge, Mass, } U. S. A.
Berg, A., Marseille.
Berger, Gustav, Leipzig.
Bertram, Dr. August, Görlitz.
Best, Dr. Thomas Tompson, St. Helens, Lancashire.
Beyn, R., Zürich.
Bischler, Dr. Aug., Bern-Mattenhof.
Bishop, Dr. J. Tingle, Edinburgh.
Blank, P., Berlin.
Bodewig, Dr. C., Cöln.
Boeddinghaus, Dr. Walter, Darmstadt.
Bonhoeffer, Dr. Otto, Schelploh.
Böttner, Felix, Waldhof b. Mannheim.
Brandt, Dr. C., Buckau-Magdeburg.
Bremer, Hermann, München.
Brewer, Charles E., Baltimore, Md., U. S. A.
Brodzky, Zürich.
Brömme, Dr. W., St. Petersburg.
Brown, Robert J., Stockport (England).
Brückner, Dr. Carl, Aschaffenburg.
Bruns, Dr. W., Celle.

Brunswig, Dr. J., Hannover.
Burbank, C. B. Henderson, Henderson Co., Ky.
Burn, J. T. W., Zürich-Fluntern.
Burton, Dr. William M., East Cleveland, Ohio.
Busch, A., München.
Buschong, Frank W., Media, Pa., U. S. A.
Cabolet, Hugo, Erlangen.
Calmann, J., Würzburg.
Carl, R. W., München.
Chiozza, Luigi, Prof., Cervignano (Italia).
Claessen, Conrad, Aachen.
Coblenz, Virgil, Berlin.
Combes, Dr. Alphonse, Paris.
Coste, J. H., London.
Couldridge, Ward, Cambridge (England).
Crayn, Gustav, Berlin.
Croasdale, St., Lafayette College Easton, Pa., U. S. A.
Cullen, William, Glasgow.
Delaite, Julien, Liège (Belgique).
Diery, Karl, } Freiburg i. B.
Dietrich, Aug. }
Dodge, Dr. Frank D., Neuenheim-Heidelberg.
Döllner, Dr. Georg D. G., Charlottenburg.
Döpper, C., Düsseldorf.
Drossbach, Paul, Breslau.
Dryfoos, L. A., Zürich.
Dubiel, Julius, Chicago, Ill., U. S. A.
Düll, Georg, München.
Dzierzgowsky, S., Zürich.
Edinger, Dr. Albert, Freiburg i. B.
Ehrhartt, Dr. R., Huddersfield (England).
Ehrlich, S., Zürich.
Eichengrün, Dr. Arthur, Genève.
Ellon, Ludwig, Freiburg i. B.
Embde, Dr. B., Eitorf a. d. Sieg.
Ernst, Dr. Otto, Wiesbaden.
Euler, Wilhelm, Leipzig.
Ewer, Adolph, Berlin.
Falkenbach, F., Barmen.
Foerster, Adolf, Halle a. S.
Fox, Fred, Leipzig.
Frankel, Lee K., Philadelphia, Pa., U. S. A.
Freund, Dr. Ernst, Wien.
Freund, Franz, Leipzig.

Freydl, Julian, Graz.
Friedeberg, Oskar, Berlin.
Fürst, Emil, Freiburg i. B.
Gaertner, Carl, Leipzig.
Galewsky, P., Heidelberg.
Gans, Paul D., Strassburg i. E.
Geissler, Dr. Ewald, Dresden.
Gerlitz, Oscar, Zürich.
Gesell, B., Berlin.
Glaser, Fritz, Strassburg i. E.
Goldenring, Dr. Alfred, Berlin.
Goldschmidt, Karl, München.
Gottlieb, Dr. Rudolf, Wien.
Grabowski, Ignaz, Mühlhausen i. E.
Greppin, Dr. Ed., Basel.
Grünberg, Isar, München.
Gunning, Prof. J. W., Amsterdam.
Hafner, Dr. Richard, Berlin.
Hagemann, Th., Aachen.
Hansen, Arthur von, Heidelberg.
Harries, Dr. Carl, Berlin.
Hartmann, G., Frankfurt a. M.
Haussknecht, Dr. W., London.
Haussmann, Emil, Anger-Crottendorf-Leipzig.
Hegler, Robert, München.
Heiber, Fritz, Berlin.
Heider, Dr. Adolf, Wien.
Heim, Max, Berlin.
Heller, Gustav, Würzburg.
Hencke, Dr. Carl, Hedersleben.
Hendrikson, W. S., Jowa, U. S. A.
Henning, Georg, F., Berlin.
Herly, Charles H., Baltimore Md., U. S. A.
Hermann, Bernhard, Freiburg i. B.
Herty, C. H., Baltimore, Md., U. S. A.
Herwig, Felix, Leipzig.
Herz, R., Rostock.
Herzfelder, Hugo, Würzburg.
Hetherington, Alb. E., Liverpool (England).
His, Hans, Leipzig.
Hochstetter, Dr. H., Heilbronn.
Hoeppe, Georg, Striegau i. Schl.
Hoffmann, Carl, Freiburg i. B.
Hohmann, Jos., Düsseldorf.

Holtzapfel, Dr. Walter, Mannheim.
Holz, Dr. Max, Hannover.
Hori, Dr. Etz., Tokio (Japan).
Hrusa, Franz, Wien.
Huf, Max, Bonn a. Rh.
Insinger, F. G. Aachen.
Irisch, William M., Ithaka, N. Y., U. S. A.
Isler, Max, Zürich.
Jakobs, Dr. Erich, } Berlin.
Jansen, Robert, }
Janssen, Dr. Herm., Elberfeld.
Jessel, Henry, Buffalo, N. Y., U. S. A.
Jolles, Dr. A. F., Wien.
Jung, A., Berlin.
Kall, Heinrich v. d., Trier,
Kandel, Elias, München.
Kautz, Dr. Heinrich, Frankfurt a. M.
Kay, Taylor, J., Manchester (England).
Kayser, W., Berlin.
Kerp, Dr. Wilhelm, Düsseldorf.
Kerry, Dr. Richard, Wien.
Kerrow, William M., Tübingen.
Kerstiens, Dr. Karl, Aachen.
Kircheisen, Dr. Paul, Griesheim a. M.
Kitschelt, Dr. Max, } München.
Klenker, Otto, }
Klinge, Constantin, Karlsruhe i. B.
Knudsen, Dr. P., Berlin.
Koch, Dr. Hermann, Berlin.
Koefoed, J., Kopenhagen.
Kopp, C., Zürich.
Kortright, F. C., Ithaka, N. Y., U. S. A.
Kraus, Alfred, Wien.
Kröber, Th., Kiel.
Kubli, Rudolf, Genève.
Kundrát, Fr., Pilsen (Böhmen).
Kym, O., Zürich.
Laycock, Dr. W. J., Dewsbury (England).
Lazzatto, Giuseppe, Padova.
Lehne, Dr. Adolf, Charlottenburg.
Lesinsky, J., New York.
Leuchs, Karl, Leipzig.
Ligowsky, F. Aug., Cincinnati, Ohio, U. S. A.
Lindner, Rudolph, Leipzig.

Litthauer, Dr. Siegfr., Berlin.
Löwenherz, Richard, Leipzig.
Ludwig, Dr. Eugen, Pitesci.
Lumpp, Robert, Karlsruhe i. B.
Mac Kay, Philipp A., Lasalle, Ill., U. S. A.
Maeckler, Hermann, Wiesbaden.
Mallebrein, Dr. F., Mannheim.
Marcus, Dr. E., Berlin.
Mariutza, Nicolaus, St. Petersburg.
Markel, Dr. E., Norfolk.
Markley, W. How., Cincinnati, Ohio, U. S. A.
Marktfeld, Dr. O., Cartlow b. Kruckow.
Matzdorff, Albert, Breslau.
Meerson, Dr. S., Zawiercie (Russ. Polen).
Mellin, E., Köln.
Meyer, Dr. Jakob, Aschaffenburg.
Miersch, Walther, München.
Miolatti, Arthuro, Zürich.
Moore, Chas. C. Hartford, Cheshire.
Moore, Dr. Georg D., Worcester, Mass., U. S. A.
More, Dr. Ira, Croshills, Yorkshire, (England).
Morgan, Gilbert J., Finsburg, London.
Moulton, Charles W., Fariboult, Minnes., U. S. A.
Müller, Dr. W. Otto, Tübingen.
Nernst, Dr. Walther, Leipzig.
Neumark, Moritz, Berlin.
Nevinny, Dr. Josef, Wien.
Niederhöffer, E., St. Petersburg.
Niemilowicz, Dr. Lad., } Wien.
Obermayer, Dr. Fritz }
Obrégia, Anahthasius, Zürich.
Offenhauer, Paul, Leipzig.
Oliverio, Dr. Vincenzo, Palermo.
Ossipoff, Dr. J., Charkow (Russl.).
Pastrovich, Peter, Wien.
Peratonea, Dr. Alberto, Palermo.
Pfeifer, Dr. Otto, Karlsruhe.
Philips, A., } Berlin.
Piotrowski, Severin, }
Platner, Wilhelm, Leipzig.
Pohl, O., Smichow b. Prag.
Pomeranz, Dr. Caesar, Wien.
Popovici, Dr. Maximilian, Bukarest.
Poppe, Dr. Oscar, Berlin.

Pusch, Aug., Leipzig.
Quincke, Miss Helen, Columbus, Miss., } U. S. A.
Randall, Wyatt W., Baltimore, Md., } U. S. A.
Raps, Georg, Freiburg i. B.
Rassow, Berthold, Leipzig.
Reinbach, Dr. E., Berlin.
Remmler, Hugo, München.
Reuscher, Max, Leipzig.
Rich, J. M., Baltimore, Md., U. S. A.
Rimbach, Dr. E., Berlin.
Robertson, S., Zürich.
Rockwood, Elbert W., Jowa, J. S. A.
Rosam, Ottokar, Mülheim a. Rh.
Rose, Robert, Dresden.
Rosenberg, Albert, Berlin.
Rössler, Wilhelm, Dransfeld.
Rossolymo, A., Heidelberg.
Ruer, Dr. Rud., Lippstadt.
Rusterholz, A., Zürich.
Sayers, Joseph Johnstone, Stevenston, Ayrshire.
Schäfer, Adolph, Giessen.
Schäfer, Dr. E., Berlin.
Scharrer, Johannes. Erlangen.
Scheidt, Felix, Köln a. Rh.
Scheuerer-Kestner, Paris.
Schlör, Karl, Berlin.
Schmidmer, Ed., Würzburg.
Schnaible, John F., Lafayette, Ind., U. S. A.
Scholl, Herm., Prag.
Scholte, Albert } Freiburg i. B.
Schöller, Max } Freiburg i. B.
Schulthees, Oscar, Genève.
Schultz-Hencke, Dr. D., Charlottenburg.
Schultz, Dr. Fiedr., Wolfenbüttel.
Schwarz, B., Friedenau bei Berlin.
Schwimmer, M., Jena.
Seidner, Salomon, Karlsruhe i. B.
Shimomura, K., Doshisha, Kyoto (Japan).
Shöelds, John, Strassburg i. E.
Sieber, Jos., Breslau.
Sieder, Ludwig, Erlangen.
Skavinski, Thadaeus, Mülhausen i. E.
Skolfield, H. B., Baltimore, Md., U. S. A.
Shmith, Dr. Alexander, Crawfordsville, Indiana, U. S. A.

Sowiúsky, W. v., Berlin.
Spitzer, Georg, Lafayette, Ind., U. S. A.
Stahl, J., Rostock i. M.
Steiger, Otto, Luzern.
Steinicke, Dr. G., Harburg.
Stettenheimer, Dr. L., Mannheim.
Stewart, Andrew, Leipzig.
Stockhausen, Fr., Berlin.
Stoecker, Dr. Hermann, Sultanabad (Perse.)
Strecker, Hans, Berlin.
Swinburne, S. F., Natick, Mass., U. S. A.
Talini, Eug., Milano.
Theobald, Ernst, München.
Thomson, Prof. John M., London.
Töping, Carl, Erlangen.
Tupolski, Alexander, Zürich.
Utránsky, Ladislaus von, Budapest.
Ulrici, Theodor, Erlangen.
Vaubel, Dr. Wilh., Giessen.
Viall, William A., Ithaka, N. Y., U. S. A.
Villiger, Dr. Vict., Lenzburg (Aargau).
Vogel, Eurico, Berlin.
Volkmann, Dr. Paul, Elberfeld.
Vorländer, Dr. Daniel, Dresden.
Vossen, Leo, Aachen.
Vosswinkel, Dr. Arnold, Berlin.
Wahl, Dr. J., Göttingen.
Warren, W. H., Cambridge, Mass., U. S. A.
Weil, Dr. Alb., Freiburg i. B.
Weil, Charles, Cincinnati, Ohio, U. S. A.
Weld, Fred. C., Boston, Mass., U. S. A.
Wendt, Gustav, Berlin.
Werth, Max, Erlangen.
Weyer, Heinrich, Bonn a. Rh.
Wheeler, Homer J., Göttingen.
Williamis, Lucius E., Swarthmore, Pa., U. S. A.
Wolfsohn, Sam. S., Freiburg i. Br.
Wolfrum, Dr. Aug., Teplitz.
Wolkow, Alexey, St. Petersburg.
Woodgate, Clausthal a. Harz.
Wulz, Paul, München.
Young, Stewart W., Ithaca, N. Y., U. S. A.
Zaleski, Dr. St. Szcz. von, Prof., Tomsk (Sibirien).
Zambeletti, Leop., Milano.

Zärtling, Dr. R., Schwerin i. M.
Zimmer, Dr. H., Berlin.
Zinsser, Fred. George, Heidelberg.
Zschokke, H., } Basel.
Zübelen, Dr. J., }

Ferd. Tiemann,
z. Z. Schriftführer.

Nächste Sitzung: Montag, 12. Januar 1891, Abends 7½ Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin S., Stallschreiberstr. 45, 46.