

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1891 . Jan.-Juni.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 1

1891

Cpmg

BERICHTE

DER



DEUTSCHEN

DE CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

24/1

PAGES 1-1942

VIERUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

24

JANUAR—JUNI.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1891.



Sitzung vom 12. Januar 1891.

Vorsitzender: Hr. A. W. von Hofmann, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende beklagt, die erste Sitzung im neuen Jahre mit einer Trauerbotschaft eröffnen zu müssen. Am 11. December v. J. hat die chemische Gesellschaft ein geschätztes Mitglied,

HRRN. DR. KARL KÖHLER,
Chemiker in der Fabrik von Haarmann & Reimer
in Holzminden,

durch den Tod verloren.

Ueber den Lebensgang des trefflichen Mannes, welcher in der Blüthe der Jahre aus dem Leben geschieden ist, sind dem Vorstande von der genannten Firma erwünschte Mittheilungen zugegangen.

Karl Köhler ist am 4. Mai 1855 in Flonheim in Rheinhessen geboren, wo sein Vater Kaufmann war. Er wuchs daselbst im Kreise von acht Geschwistern als zweitjüngstes Kind auf und erhielt den ersten Unterricht in der Volksschule seines Geburtsortes. Vom Jahre 1868 ab besuchte er in Darmstadt die Realschule und später die Vorschule des Polytechnikums, welche er 1873 mit dem Zeugnisse der Reife verliess, um sich nunmehr an der hessischen technischen Hochschule dem Studium der Chemie zu widmen. Seine Studiengenossen aus dieser Zeit erinnern sich seiner als eines flotten Commilitonen, der indessen über die Freuden der fröhlichen Studentenzeit niemals den Zweck seiner Studien aus den Augen verlor. Durch eifriges, ernstes Streben wusste er die Aufmerksamkeit seiner Lehrer auf sich zu lenken und ihr Wohlwollen zu gewinnen. Einer derselben, Prof. Dr. Büchner, empfahl ihn einige Jahre später der Cementfabrik Tempelseemühle bei Offenbach a. Main, in welcher er vom 1. März 1876 bis zum 15. September 1878 thätig war. Wie aus einem glänzenden, von den Besitzern der Fabrik ausgestellten Zeugnisse hervorgeht, hat Köhler es verstanden, allen in dieser Stellung an ihn herantretenden Anforderungen gerecht zu werden und sich die Zufriedenheit seiner Vorgesetzten, sowie das Vertrauen seiner Unter-

gebenen zu erwerben. Nachdem Köhler vom October 1878 bis 1879 in Offenbach a. M. seiner Militairpflicht Genüge geleistet hatte, siedelte er nach Berlin über, fungirte kurze Zeit, vom 15. Januar bis 10. Mai 1880, als Analytiker in der chemischen Fabrik auf Aktien (vormals E. Schering) und benutzte den Aufenthalt in Berlin, welcher sich bis zum März 1881 erstreckte, vornehmlich, um seine Kenntnisse in der organischen Chemie zu vertiefen. Er trat zu dem Ende als Praktikant in das Berliner chemische Universitäts-Laboratorium ein. Ein rastloser Fleiss und ein zielbewusstes Arbeiten ermöglichten es dem begabten jungen Manne, sich in kurzer Zeit mit den Methoden der organischen Chemie vertraut zu machen und den Verlauf der wichtigen allgemeinen Reactionen auf dem Gebiete dieser Disciplin durch den Augenschein kennen zu lernen. Die Ergebnisse einer Untersuchung über die Darstellbarkeit von Amidosäuren aus den Cyanhydrinen von Anisaldehyd und Acetophenon hat Köhler in seiner Dissertation niedergelegt und auf Grund derselben im Sommer 1881 in Giessen, der Universität seines engeren Vaterlandes, promovirt. Schon einige Monate vorher war Köhler von der chemischen Fabrik Haarmann & Reimer in Holzminden als Mitarbeiter gewonnen worden, um mitzuhelfen, die aromatischen, organischen Verbindungen in immer weiterem Umfange der Parfümerie dienstbar zu machen. Die junge Industrie der künstlichen Riechstoffe gab dem schaffensfreudigen Manne ausgiebige Gelegenheit, die erworbenen theoretischen Kenntnisse zu verwerthen und sein praktisches Können bei der Ausarbeitung von Fabrikationsverfahren sowie bei der Einführung dieser in den Betrieb zu bethätigen.

Köhler's andauerndem, sachkundigem Wirken hat der Erfolg nicht gefehlt. Streng gegen sich selbst, hielt er bei seinen Leuten auf die pünktlichste Erfüllung ihrer Obliegenheiten. Er hat sich dadurch die Achtung und Liebe derselben in so hohem Grade erworben, dass wenn immer ein Arbeiter der Fabrik ein Anliegen hatte, dieses stets zuerst dem Dr. Köhler zur Prüfung unterbreitet und nur, wenn er es für berechtigt hielt, weiter verfolgt wurde.

Für das Schöne und Gute begeistert, war er ein unerschrockener Vertheidiger des als Recht Erkannten und suchte mit derselben Entschiedenheit dem Unrecht, auf das er stiess, entgegenzutreten. Beseelt von warmer Vaterlandsliebe erfreute er sich der Errungenschaften unserer Nation und bemühte sich, sie in seinen Kreisen im Sinne des ersten deutschen Kaisers und seines grossen Kanzlers zu festigen und weiter zu entwickeln. Er fasste daher auch die Pflichten, welche er als Reserve-Officier der deutschen Armee übernommen hatte, besonders ernst auf. Lebhaften Geistes war er Eindrücken von aussen leicht zugänglich. Gemüthliche Erregungen, welche die Wahlbewegung des Jahres 1887 zur Folge hatte, waren der erste Anlass zum Her-

vortreten eines in ihm schlummernden Leidens, des Diabetes mellitus. Eine strenge Diät sowie alljährlich wiederholte Kuren in Karlsbad hatten jedoch alle äusseren Anzeichen dieses Leidens allmählich zum Verschwinden gebracht, so dass seine Familie und seine Freunde an seiner völligen Wiederherstellung nicht mehr zweifelten. Gleichwohl hat ein plötzlicher Wiederausbruch der tückischen Krankheit den trefflichen Mann im schönsten Mannesalter von der Seite einer lebenswürdigen jungen Gattin und eines kaum fünfjährigen Töchterchens aus einem ihn beglückenden Wirkungskreise innerhalb weniger Tage hinweggerafft.

Seine Arbeitsgenossen beklagen den Verlust eines lebensfrohen, sachkundigen und energischen Gefährten und betrauern in dem Dahingegangenen einen treuen, in schwierigen Lagen des Lebens bewährten Freund. Sie, wie alle, welche den Vorzug gehabt haben, zu dem Verstorbenen in nähere Beziehung zu treten, werden ihm für immer ein ehrendes, liebevolles Andenken bewahren.

Die Anwesenden erheben sich, das Andenken des Geschiedenen ehrend, von ihren Sitzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer theilt mit, dass mit Ausnahme des Hrn. E. g. Sell sämtliche in der General-Versammlung vom 19. December 1890 gewählten Mitglieder des Vorstandes die auf sie gefallenen Wahlen angenommen haben.

Der Präsident hat aus diesem Anlass dem Secretariat das folgende Schreiben zugehen lassen:

An den Schriftführer der Deutschen chemischen Gesellschaft,
Herrn Professor Dr. Tiemann

Berlin.

Indem ich Ihnen und der Gesellschaft für die mir erwiesene Ehre meinen verbindlichsten Dank ausspreche, erkläre ich mich hierdurch bereit, die Wahl zum Präsidenten für das Jahr 1891 anzunehmen. Ich werde mich bemühen, die mir durch diese Stellung zufallenden Pflichten gewissenhaft zu erfüllen, die Interessen der Gesellschaft nach Kräften zu fördern und die laufenden Geschäfte in üblicher Weise und rasch zu erledigen.

Mit grösster Hochachtung

Dr. Aug. Kekulé,
Geh. Reg.-Rath und Professor.

Poppelsdorf b. Bonn, 1. Januar 1891.

Hr. Sell ist durch amtliche Obliegenheiten verhindert, das Amt eines stellvertretenden Schriftführers weiter zu übernehmen. Nach

§ 12 der Statuten hat der Vorstand in der nächsten Sitzung für Hrn. Sell ein anderes Mitglied der Gesellschaft zu cooptiren.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Michels, W., }
 Wolff, C., } Berlin;
 Heiderich, H., Heidelberg;
 Lampe, O.,
 Bauche, F., }
 Geisler, W., } Rostock;
 Wehnert, H., }
 Oldenburg, J., }
 Kotikow, M. A., St. Petersburg;
 Oelker, A., }
 Allendorff, O., } Berlin;
 Flachs, A., Charlottenburg;
 Struve, G.,
 Blumer, A., }
 Schwan, N., } Kiel;
 Hofe, Chr. von, }
 Goeckel, H., } Leipzig;
 Walther, R., }
 Person, L. de, Paris.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

- Kuznakow, Nikolaus, Berginstitut, St. Petersburg (durch K. Lissenkow und D. Konowalow);
- Hagemann, Dr., Fabrikbesitzer, Kopenhagen (durch J. F. Holtz und K. Keferstein);
- van Senus, A. H. C., Breestraat 32, Leiden (durch J. M. van Bemmelen und C. Hensgen);
- Bach, Robert, Hohenzollernstr. 7, Leipzig-Reudnitz (durch Julius Wagner und M. Le Blanc);
- J. Roszkowski, J., Chemisches Universitäts-Laboratorium, Krakau (durch St. von Kostanecki und A. Bistrzycki);
- Ach, Lorenz, Sophienstr. 8, } Würzburg (durch Wilh.
 Gumbel, Heinrich, } Maxstr. 4, } Wislicenus und
 Jensen, Andreas, } J. Tafel);
- Reformatsky, Sergius, Professor, Kiew, Chemisches Universitäts-Laboratorium (durch W. Oswald u. M. Le Blanc);
- Kayser, Dr. Albert, Magdeburg, Bahnhofstr. 20 (durch Robert Behrend und Ossian Aschan);

Krewel, August, Cöln, Schildergasse (durch H. Klinger und Ferd. Reuter);

Burkart, Eduard, } Bern, Chem. Institut (vorgeschlagen
Polikier, H., } von St. von Kostanecki und A. Bistrzycki);

May, Josef, Wilhelmsstr 8b, } Berlin (durch Robert Hen-
Niederhofheim, Robert, } riques und S. Gabriel);
Luisenstrasse 24,

Kinzel, Wilhelm, Berlin N., Schulzendorferstr. 24 (durch H. Thoms und W. Will);

Georgescu, M., Berlin NW., Lübeckerstrasse 43 (durch A. Bistrzycki und E. Täuber);

von Goldberger, Ludwig,

Margulies, Julian,

Minder, Paul,

Oswald, Ferdinand,

Turner, Charles,

Sumner, Harold,

Aldrich, Thomas,

Fritsche, Eugen,

Lindemann, Thorwald,

Möllenhoff, Carl,

Müller, Max,

Pritzkow, Arthur,

Rössler, Emil,

Rosengarten, George,

Vehse, Adalbert,

Clark, T. H., 14 Lancaster St., Worcester, Mass. U. S. A.
(durch J. U. Nef und M. Loeb);

Reischle, Anton, Klenzestr. 27 III, München (durch G. Krüss und F. W. Schmidt);

Dashill, P. J.,

Grilpin, J. E.,

Gray, Gr. W.,

Henkelmann, J. W.,

Hopkins, A. J.,

Jones, W.,

Kohler, E. P.,

Lyman, J. A.,

Moale, P. R.,

Parks, P. M.,

Saunders, C. E.,

Schober, W. B.,

Stubbs, M. B.,

Mühlhausen i. E.,
Chemie-Schule
(durch E. Nölting und
E. Grandmougin);

Jena,
Universitäts-Laboratorium
(durch L. Knorr und
K. König);

Johns Hopkins University, Balti-
more, Md., U. S. A. (durch Ira
Remsen und Edward Renouf);

- Ullmann, H. M.,
 Weems, J. B.,
 White, J.,
 Meyerhoffer, Dr. W., chem. Univ.-Lab., Amsterdam (durch
 J. H. van't Hoff und H. Landolt);
 List, Dr. E., Prof. d. kgl. Industrie-
 schule, Augsburg
 Thiel, Dr. Hugo, Assist. am phar-
 macent. Institut f. ang. Chemie,
 Erlangen
 Jenckel, L., Mauerstr. 4,
 Binz, A., Hospitalstr. 3a,
 Wicke, A., Jüdenstr. 43,
 Früstück, E., Weender Chausse 25,
 Zufall, A., Bürgerstr. 9,
 Diesselhorst, G., Jüdenstr. 36,
 Müller, Dr. Max, Prof.,
 Biehringer, Dr. Joachim,
 Fischer, Wilhelm, Kaiserstr. 3, Würzburg (durch W. Wis-
 licenus und J. Tafel);
 Morrell, R. S., Gouville und Cajus
 Colleges,
 Hewitt, J. T., B. A., B. Sc., St. Johns
 College,
 Dambmann, Johann,
 Wetz, Heinrich,
 Chuit, Dr. Philippe, Adr. Kern und Sandoz, Basel (durch
 M. Böniger und A. Steiner).
- Johns Hopkins University, Balti-
 more, Md., U. S. A. (durch Ira
 Remsen und Edward Renouf);
 (durch A. Hilger und
 O. Fischer);
 Göttingen
 (durch O. Wallach
 und Fr. Heusler);
 techn. Hochschule Braun-
 schweig (durch R. Meyer
 und J. Traeger);
 Cambridge (durch
 S. Ruhemann und
 M. Freund);
 chem. Univers.-Lab. Giessen (durch
 Alex. Naumann und Ferd.
 Tiemann);

Der Vorsitzende begrüsst schliesslich das auswärtige Mitglied der
 Gesellschaft, Hrn. Privatdocenten Dr. Semmler aus Greifswald,
 welcher in der Sitzung zugegen ist.

Der Vorsitzende:
 A. W. von Hofmann.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

1. Alfons Deekers und Alfred Einhorn: Ueber einige Rechtscoaine.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 24. Decbr. 1890; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vom Rechtsecgonin¹⁾ sind bisher nur eine Reihe von Estern der Benzoylverbindung untersucht worden; es hat sich aber gezeigt, dass man sowohl in das Rechtsecgonin selber, als auch in seinen Methyl-ester, gerade so leicht, wie dies bei dem normalen Ecgonin gelingt, auch andere Säureradicale einführen kann und sollen im Folgenden unsere Erfahrungen niedergelegt werden, welche wir bei der Darstellung des Cinnamyl- und Isovalerylrechtsecgoninmethylesters, sowie des *o*-Phtalyldirechtsecgonindimethylesters gesammelt haben.



Diese Substanz, welche ein mit dem von Liebermann²⁾ entdeckten Cinnamylcoain isomeres Alkaloïd darstellt, wurde erhalten, als man gleiche Gewichtsmengen Rechtsecgoninmethylester und Cinnamylchlorid in einem Kölbchen ca. 12—15 Minuten auf 150—160° erhitzte, es resultirte dann ein flüssiges Reactionsproduct, welches beim Eintragen in Wasser Zimmtsäure abscheidet. Entfernt man dieselbe und macht die Flüssigkeit hernach mit kohlensaurem Kali alkalisch, so scheidet sich das Alkaloïd ab, welches in Aether aufgenommen wird und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels als ein gelb gefärbtes Oel zurückbleibt, das übrigens schon nach ca. 48 Stunden fest wird. Zur Reinigung wurde es in das in Wasser schwer lösliche salzsaure Salz übergeführt und aus diesem als nahezu farbloses Oel wieder abgeschieden, welches nun schon nach wenigen Stunden zu langen strahlenförmig gruppirten Prismen vom Schmelzpunkt 68° erstarrt.

0.253 g Substanz lieferten 0.6413 g Kohlensäure und 0.169 g Wasser.

0.170 g Substanz lieferten 6.5 ccm Stickstoff bei 7.2° und 736 mm Druck.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 468, 979.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3372.

Ber. für $C_{19}H_{23}NO_4$		Gefunden
C	69.33	69.13 pCt.
H	6.99	7.36 „
N	4.25	4.21 „

Das salzsaure Salz dieses Alkaloides krystallisiert aus heissem Wasser in schönen weissen Nadeln, es schmilzt bei 186—188°.

0.2005 g Substanz gaben 0.0776 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl$		Gefunden
Cl	9.69	9.55 pCt.

Eine 2.11 procentige alkoholische Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes im 2 dm-Rohr um + 2°.

Das Platindoppelsalz wird erhalten auf Zusatz von Platinchlorid zu der heissen wässerigen Lösung des salzsauren Salzes, es scheidet sich aus absolutem Alkohol in hellgelben, kleinen Nadeln ab, die bei 208—210° schmelzen.

0.0623 g Substanz lieferten 0.0115 g Platin.

Ber. für $(C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	18.21	18.42 pCt.

Das Goldsalz krystallisiert aus absolutem Alkohol in kleinen, orangefarbigen Nadeln, die bei 164° schmelzen.

0.1635 g Substanz gaben 0.0476 g Gold.

Ber. für $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HClAuCl_3$		Gefunden
Au	29.34	29.11 pCt.

Das bromwasserstoffsäure Salz krystallisiert aus Wasser in kleinen Nadeln, es schmilzt bei 209°.

0.1746 g Substanz gaben 0.0786 g Bromsilber.

Ber. für $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HBr$		Gefunden
Br	19.48	19.26 pCt.

Das salpetersäure Salz, welches in kaltem Wasser noch schwerer löslich ist, wie das salzsaure, setzt sich aus heissem Wasser in prächtigen langen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 197° liegt.

0.176 g Substanz gaben bei 12° und 745 mm Druck 10.6 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HNO_3$		Gefunden
N	7.14	7 pCt.

Salzsaures Cinnamylrechtsegonin,
 $C_5H_7N(CH_3)CHO(CO:CH.C_6H_5)CH_2.COOH.HCl$.

Zur Darstellung dieses Körpers erhitzen wir 3 g salzsaures Rechtsegonin mit 5 g Cinnamylchlorid in einem Kölbchen auf 150—160°. Bei dieser Temperatur ging unter Entbinden von Salzsäure die Reaction vor sich und war nach ca. 20 Minuten, nach welcher Zeit keine Salzsäure mehr entwich, beendigt. Zur Entfernung des überschüssigen Cinnamylchlorids wurde die erkaltete Masse mehrmals mit

Aether erschöpft, alsdann krystallisirt man das zurückbleibende salzsaure Cinnamylrechtsegonin aus heissem Wasser um; es erscheint dann in weissen Nadelchen und schmilzt bei 236° unter Zersetzung, jedoch färbt es sich schon bei 228° dunkel.

0.2553 g Substanz gaben 0.5742 g Kohlensäure und 0.1601 g Wasser.

0.1479 g Substanz gaben 0.062 g Chlorsilber.

Ber. für $C_9H_{14}(C_7H_7O)NO_3 \cdot HCl$		Gefunden
C	61.46	61.34 pCt.
H	6.26	6.54 »
Cl	10.07	10.34 »

Ausserdem wurde das Cinnamylrechtsegonin auch nach der von Liebermann¹⁾ zur Darstellung des normalen Cinnamylecgonins angewandten Methode erhalten. Zu einer heissgesättigten Lösung von Rechtsegonin in Wasser (von letzterem etwa die Hälfte des Gewichtes vom Rechtsegonin) giebt man bei Wasserbadtemperatur, während des Verlaufs einer Stunde, allmählich etwa eine moleculare Menge Zimmtsäureanhydrid, verdünnt alsdann mit Wasser und filtrirt das überschüssige Zimmtsäureanhydrid und die entstandene Zimmtsäure ab. Es verbleibt nun nach dem Eindunsten der Lösung, welche jedoch vorher zur vollständigen Entfernung der entstandenen Zimmtsäure mehrmals mit Aether ausgeschüttelt wurde, ein gelbgefärbtes Oel, aus welchem sich mit Salzsäure das Chlorhydrat des Cinnamylrechtsegonins vom Schmelzpunkt 236° isoliren liess und mit Salpetersäure das salpetersaure Salz ausfällt, welches sich aus heissem Wasser mikrokrySTALLINISCH abscheidet.

0.1286 g Substanz lieferten bei 7.2° und 749 mm Druck 8.77 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{18}H_{23}N_3O_7$		Gefunden
N	7.4	7.47 pCt.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes aus. Es krystallisirt aus heissem Wasser in hellgelben Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 225° .

0.6741 g Substanz gaben 0.0139 g Platin.

Ber. für $(C_9H_{14}(C_7H_7O)NO_3HCl)_2$		Gefunden
Pt	18.69	18.74 pCt.

Das freie Cinnamylrechtsegonin, welches wie oben erwähnt, nach dem Eindunsten der wässrigen Lösung als Oel zurückblieb, konnte anfangs nicht in den festen Zustand übergeführt werden, es erstarrte jedoch allmählich nach längerem Stehen und wurde jetzt aus heissem Wasser umkrystallisirt, aus welchem es sich in nicht sonderlich ausgebildeten unansehnlichen Kryställchen absetzte.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3372.

0.1495 g Substanz gaben bei 16° und 738 mm Druck, 6.4 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{15}H_{25}NO_4$		Gefunden
N	4.44	4.85 pCt.

Isovalerylrechtsegoninmethylester,
 $C_5H_7N(CH_3)CHO(COC_4H_9)CH_2COOCH_3$.

Auf dieselbe Art, wie wir das Rechtsinnamylcocain erhielten, stellten wir auch, durch Einwirkung von Isovalerylchlorid auf Rechts-egoninmethylester, bei einer Temperatur von 112–114°, den Isovalerylrechtsegoninmethylester dar. Das Alkaloid resultirte nach dem Abdunsten des Aethers als ein helles Oel, welches bisher nicht erhalten werden konnte.

0.253 g Substanz gaben 0.5474 g Kohlensäure und 0.112 g Wasser.

0.305 g Substanz gaben bei 20° und 750 mm Druck 14 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{15}H_{25}NO_4$		Gefunden
C	63.60	63.50 pCt.
H	8.83	9.06 »
N	4.91	5.18 »

Das salzsaure Salz krystallisirt aus absolutem Alkohol in kleinen perlmutterartig glänzenden Blättchen, die bei 192° schmelzen.

0.3076 g Substanz gaben 0.1307 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{15}H_{25}NO_4 \cdot HCl$		Gefunden
Cl	10.95	10.72 pCt.

Eine 2.01 procentige Lösung zeigte im 2 dem-Rohr eine Ablenkung von +1.02°. Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes aus, es scheidet sich aus heissem Wasser in schönen citronengelben Nadelchen ab, die bei 202° schmelzen.

0.0998 g Substanz gaben 0.020 g Platin.

Ber. für $(C_{15}H_{25}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	19.93	20.04 pCt.

Das Goldsalz krystallisirt aus absolutem Alkohol und einigen Tropfen Wasser in kleinen hellgelben Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 88° liegt.

0.1034 g Substanz gaben 0.0326 g Gold.

Ber. für $C_{15}H_{25}NO_4 \cdot HClAuCl_3$		Gefunden
Au	31.53	31.52 pCt.

Das salpetersaure Salz krystallisirt aus absolutem Alkohol und Aether in schönen, perlmutterartig glänzenden Blättchen, welche bei 163° schmelzen.

0.0782 g Substanz gaben bei 22° und 746 mm Druck 6.3 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{15}H_{25}NO_4 \cdot HNO_3$		Gefunden
N	8.09	8.24 pCt.

Salzsaures Isovalerylrechtsecgonin,
 $C_5H_7N(CH_3)CHO(COC_4H_9)CH_2.COOH.HCl.$

Analog der Darstellung des salzsauren Cinnamylrechtsecgonins erhielten wir bei der Einwirkung von Isovalerylchlorid auf salzsaures Rechtsecgonin, bei einer Temperatur von 114—117° das salzsaure Isovalerylrechtsecgonin. Dasselbe ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in kleinen glänzenden Nadeln aus. Es färbt sich bei 206° dunkel und schmilzt bei 236°.

0.2368 g Substanz gaben 0.4794 g Kohlensäure und 0.1675 g Wasser.
 0.4215 g Substanz gaben 0.1973 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{14}H_{23}NO_4.HCl$		Gefunden
C	54.99	55.19 pCt.
H	7.86	7.85 »
Cl	11.62	11.60 »

Das Platindoppelsalz setzt sich aus heissem Wasser in orange-farbenen Prismen ab, welche bei 216° schmelzen.

0.1121 g Substanz gaben 0.0234 g Platin.

Ber. für $(C_{14}H_{23}NO_4.HCl)PtCl_4$		Gefunden
Pt	20.52	20.87 pCt.

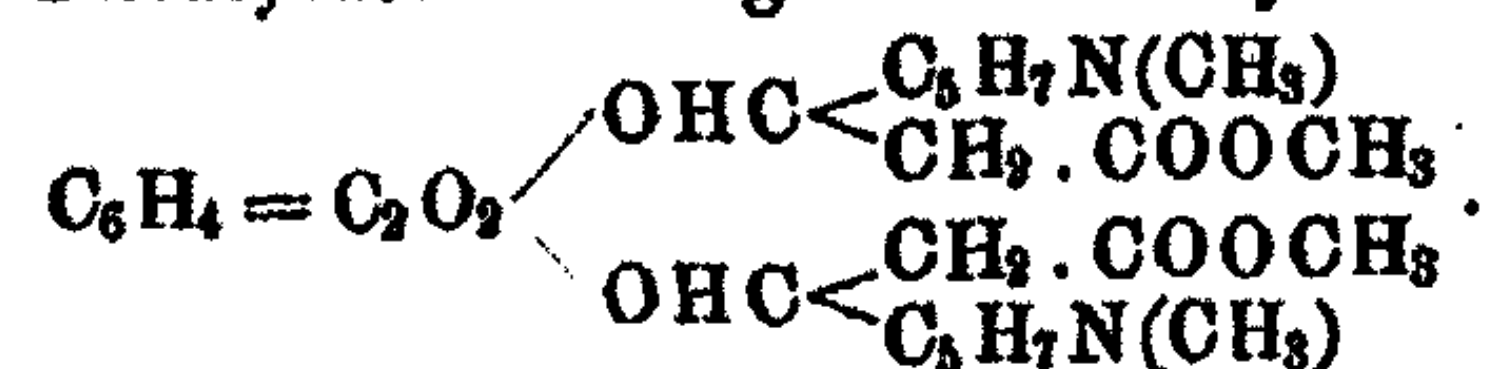
Isovalerylrechtsecgonin,
 $C_5H_7N(CH_3)CHO(CO.C_4H_9)CH_2.COOH.$

Durch Schütteln der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit frisch gefälltem Silberoxyd liess sich die Salzsäure entfernen. Filtrirt man das Chlorsilber und das überschüssige Silberoxyd ab und dunstet die wässrige Lösung des freien Isovalerylrechtsecgonins ein, so bleibt dasselbe als fester Körper zurück. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus trockenem, mit Aether versetztem Methylalkohol in Nadelchen, die bei 224° unter Zersetzung schmelzen.

0.1853 g Substanz gaben 0.4235 g Kohlensäure und 0.1350 g Wasser.

Ber. für $C_{14}H_{23}NO_4$		Gefunden
C	62.45	62.33 pCt.
H	8.55	8.10 »

o-Phtalyldirechtsecgonindimethylester,



Zur Darstellung dieses Körpers wurden gleiche Gewichtsmengen von Rechtsecgoninmethylester und *o*-Phtalylchlorid in einem Kölbchen unter Rückfluss ca. 10—12 Minuten auf 150—160° erhitzt, die vollkommen flüssige Masse gab man alsdann in Wasser, filtrirte die Phtal-

säure ab, machte mit Soda alkalisch und extrahierte das Alkaloid mit Aether. Dasselbe bleibt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels als roth gefärbtes Oel zurück, welches nicht fest erhalten werden konnte.

Unsere Bemühungen, dasselbe in ein krystallisirendes salzsaures oder bromwasserstoffsäures Salz überzuführen, waren ohne Erfolg, wohl aber gelang es uns, das jodwasserstoffsäure Salz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol und einigen Tropfen Wasser, wenn auch in unansehnlichen Krystallen, so doch rein zu erhalten; es schmilzt bei 226°.

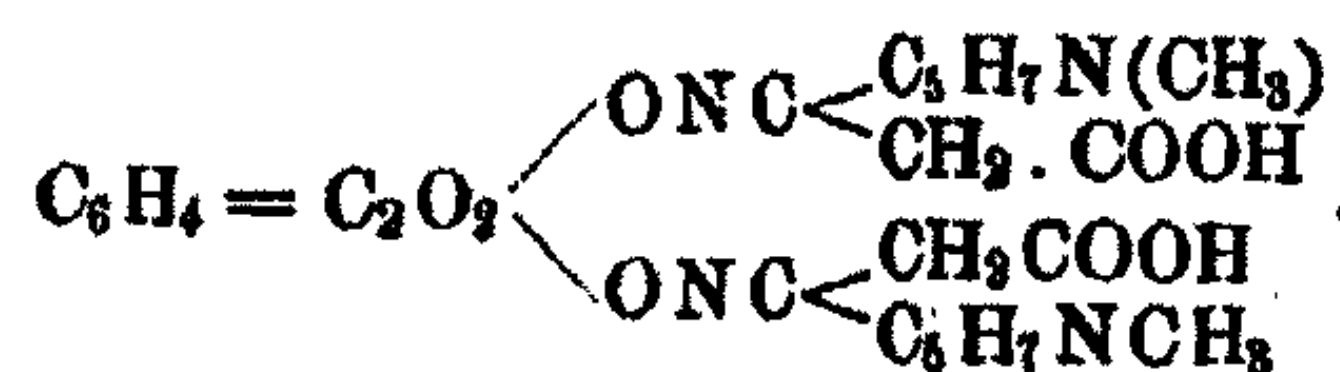
0.1814 g Substanz gaben 0.2823 g Kohlensäure und 0.0849 g Wasser.

0.261 g Substanz gaben bei 19° und 749 mm Druck 7.9 ccm Stickstoff.

0.3542 g Substanz gaben 0.2105 g Jodsilber.

Ber. für $C_{28}H_{30}N_2O_8(HJ)_2$		Gefunden
C	42.91	42.45 pCt.
H	4.85	5.19 »
N	3.57	3.41 »
J	32.3	32.06 »

o-Phtalyldirectsegonin.



Diese Substanz bildet sich beim allmählichen Einträgen von Phtalsäureanhydrid in eine heisse, wässrige vollständig concentrirte Lösung von Rechtsegonin.

Die Reactionsmasse wird nach dem Erkalten mehrmals mit Aether erschöpft, um das überschüssige Phtalsäureanhydrid zu entfernen, nach dem Eindunsten hinterbleibt alsdann das Phtalyldirectsegonin als gelbgefärbtes Oel, welches bisher nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Das jodwasserstoffsäure Salz wurde aus der alkoholischen Lösung mit Aether in schwach gelb gefärbten, unansehnlichen Kryställchen gefällt, die bei 103° schmelzen.

0.1985 g Substanz gaben 0.2990 g Kohlensäure und 0.0812 g Wasser.

0.1747 g Substanz gaben 0.1083 g Jodsilber.

Ber. für $C_{28}H_{32}N_2O_8 \cdot (HJ)_2$		Gefunden
C	41.32	41.06 pCt.
H	4.53	4.50 »
J	33.50	33.43 »

2. A. Hantzsch: Die Bestimmung der räumlichen Configuration stereoisomerer Oxime.

(Eingegangen am 29. December; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Methoden zur Bestimmung der räumlichen Anordnung der Atome in Molekülen mit Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, also in den stereochemisch isomeren Oximen, werden sich im Allgemeinen an die von van't Hoff zuerst angedeuteten, von Johannes Wislicenus zuerst ausführlich entwickelten und experimentell durchgeführten Principien über die Configuration stereoisomerer Körper mit Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen anzulehnen haben. Aus dem Eintritte gewisser Reactionen, namentlich sogenannter intramolecularer Zersetzungen bei dem einen Isomeren, und deren Versagen bei dem anderen Raumisomeren wird man schliessen dürfen, dass sich im ersteren Falle die aus dem Molekül ausgeschiedenen Gruppen bereits vorher im Molekül in grösserer Nähe befunden haben, als im letzteren Falle.

Die Anwendung dieses Principis auf stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen findet sich bereits in der ersten Abhandlung von Werner und mir¹⁾ angedeutet. Aus der Thatsache, dass von den drei Benzildioximen nur eines leicht und direkt unter Anhydridbildung Wasser ausscheidet, wurde geschlossen, dass dieses Oxim die beiden mit einander reagirenden Wasserreste in grösster Nähe enthalte, d. i. die Raumformel



besitze; aus dem Umstande, dass von den beiden stereoisomeren Benzaldoximen nur das eine unter ähnlichen Bedingungen in Benzonitril und Wasser zerfällt, wurde demselben, dem sogenannten Isobenzaldoxim,

die Formel $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{OH} \end{array}$, mit Nachbarstellung des Hydroxyls und

des Wasserstoffs ertheilt.

Doch waren die damals vorhandenen Anhaltspunkte für die Aufstellung bestimmter Raumformeln noch ebenso gering, wie die Zahl der damals bekannten stereoisomeren Oxime. Auch wurde die Thatsache, dass das Isobenzaldoxim direct in Wasser und Benzonitril zerfalle, von Beckmann bestritten; nach seinen Versuchen soll aus Isobenzal-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 11.

doxim vorher Benzamid und erst aus letzterem Benzonitril entstehen. So waren auch stereoisomere Ketoxime von der Form



damals noch gar nicht aufgefunden worden; die Zahl derselben hat sich aber, ein unmittelbares Ergebniss der Hypothese von der Stereochemie des Stickstoffs, inzwischen erheblich vermehrt, und so gewann auch die Frage nach der wirklichen Raumformel dieser in 2 Isomeren existierenden Substanzen an Bedeutung.

Durch Untersuchungen, deren Ausführung ich meinen Privatassistenten, den Herren Dr. Carl Hoffmann und Dr. Arturo Miolati verdanke, bin ich in der Lage, zur Bestimmung der Configuration für jede der beiden Classen raumisomerer Oxime, sowohl für Aldoxime als auch für Ketoxime, je eine Methode von allgemeiner Anwendbarkeit mitzuthellen und zwar beruht die Bestimmung der räumlichen Formel bei stereochemisch isomeren Aldoximen auf einer intramolecularen Zersetzung, diejenige bei stereoisomeren Ketoximen auf einer — an sich übrigens bereits bekannten — intramolecularen Umlagerung.

Da das bereits vorhandene experimentelle Material sehr umfangreich ist, so sollen in dieser und der unmittelbar angeschlossenen Abhandlung nur die wichtigsten allgemeinen Resultate wiedergegeben werden, während alle Specialangaben in den zwei darauf folgenden Mittheilungen enthalten sind.

I. Die Configuration der raumisomeren Aldoxime.

(Nach Versuchen des Herrn Dr. C. Hoffmann).

Diese von Beckmann entdeckten, von H. Goldschmidt zuerst als strukturidentisch erkannten Oxime entsprechen nach der Theorie von Werner und mir den zwei räumlichen Symbolen

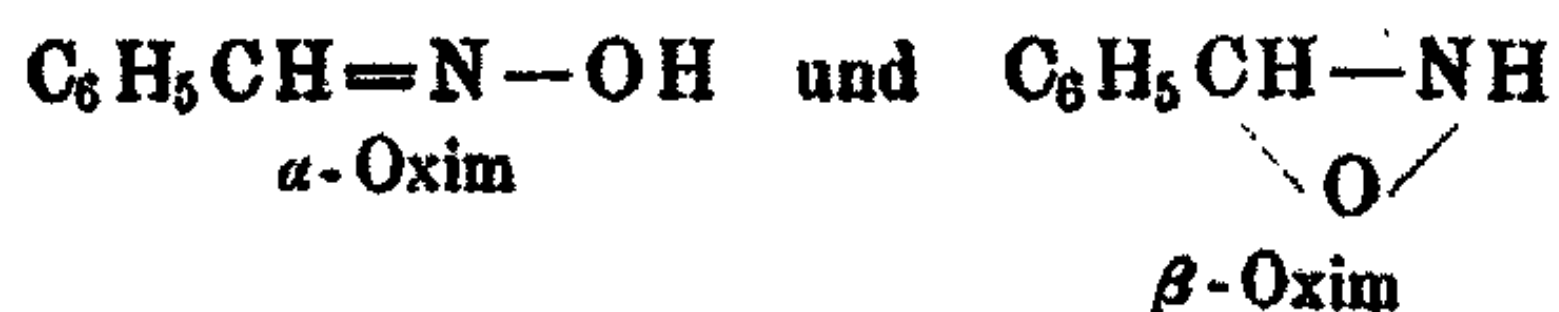


Hierher gehören ausser den vielerwähnten Oximen des Benzaldehyds auch die des Anisaldehyds, Metanitrobenzaldehyds, des Meta- und Para-Chlorbenzaldehyds¹⁾ u. s. w., kurz, wie es scheint, aller substituirt aromatischen Aldehyde mit Ausnahme der Orthoderivate; denn die Aldoxime mit besetzter Orthostellung haben bisher diese Isomerie nie erkennen lassen. Diese Isomeren entstehen nach Beckmann und Goldschmidt überall unter denselben Bedingungen, und gehen ebenso unter gleichen Umständen in einander über. Das durch

¹⁾ H. Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 260, 53.

directe Einwirkung von Hydroxylamin auf aromatische Aldehyde entstehende sogenannte α -Oxim liefert durch Salzsäure bei Ausschluss von Wasser ein Chlorhydrat, welches bereits der β -Reihe zugehört; dieses Salz bildet bei der Zersetzung durch Carbonate das freie β -Oxim oder Isoxim, geht aber durch wässrige Säuren sehr leicht wieder in das ursprüngliche α -Oxim über.

Diese isomeren Aldoxime, oder vielmehr speciell die Benzaldoxime, sind von ihrem Entdecker zuerst als Structurisomere im Sinne der Formeln



aufgefasst worden, und zwar deshalb, weil Beckmann aus dem α -Oxim einen Benzyläther $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{NOC}_7\text{H}_7$, aus dem β -Oxim einen strukturverschiedenen Aether $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{NC}_7\text{H}_7$ erhalten hat.

Dass es jedoch zu Trugschlüssen führt, aus der Constitution eines Alkylderivates ohne Weiteres die der ursprünglichen Wasserstoffverbindung abzuleiten, das ist von vielen Forschern für die verschiedensten Körperklassen, speciell aber zuerst für die Oxime von H. Goldschmidt gezeigt worden. Aus diesen auch von mir weiter ausgeführten Versuchen wird eben nur die Tautomerie der Oxime bewiesen, wie ich in diesen Berichten XXIII, 2764 ausführlich entwickelt habe.

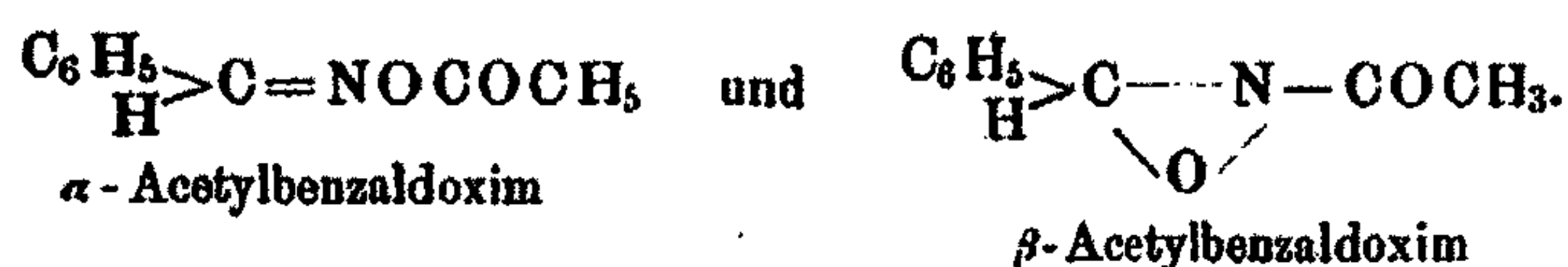
So hat Goldschmidt zwei structuridentische, aber deutlich verschiedene Methyläther des Metanitrobenzaldoxims und Anisaldoxims, Werner zwei verschiedene Stickstoffäther des Furfuraldoxims $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}-\text{NC}_7\text{H}_7$, ich selbst zwei verschiedene structuridentische

Aether des Phenyltolylketoxims $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOC}_7\text{H}_7) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ gewonnen. So hat Goldschmidt gerade auch aus Isobenzaldoxim einen Sauerstoffäther von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{N} \cdot \text{OCH}_3$ erhalten; so hat er vor Allem aus beiden Benzaldoximen zwei structuridentische Phenylcyanat-Additionsproducte dargestellt, von denen das der β -Reihe leicht in das der α -Reihe übergeht. Allein trotz alledem ist Beckmann noch nicht von der Unhaltbarkeit seiner Structurformel für das β -Aldoxim überzeugt, und auch Behrend hat dieselbe noch neulich für möglich erachtet¹⁾. Beide bezweifeln also die Stereoisomerie und die Structuridentität der Aldoxime, während sie die der isomeren Ketoxime nach meiner Untersuchung über das Phenyltolylketoxim anerkennen müssen. Es ist daher leider nöthig, vor der Frage nach der

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2750.

räumlichen Anordnung der Atome in den isomeren Aldoximen nochmals die Frage nach der Strukturformel der sogen. Isoaloxime zu berühren. Die Structurgleichheit von α - und β -Aldoximen geht durch eine neue von mir aufgefundene Reaction so schlagend hervor, dass sich vielleicht selbst Beckmann und Behrend von deren Beweiskraft werden überzeugen lassen.

Von allen isomeren Aldoximen, speciell also auch von den Benzaloximen, sind zwei isomere Acetyl-derivate darstellbar, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die der α -Reihe waren bisher zum Theil schon bekannt, die der β -Reihe indess vergeblich zu isoliren gesucht worden; so hat z. B. Beckmann aus β -Benzaloxim und Benzoylchlorid nur den Benzoyl-ester des α -Oxime erhalten. Von ihrer Gewinnung und ihren Eigenschaften wird später die Rede sein. Für die Frage nach der Constitution der β -Aldoxime ist es aber wichtig, dass die Acetyl-derivate der β -Oxime schon durch Spuren von gasförmiger Salzsäure, Acetylchlorid u. s. w. bei gewöhnlicher Temperatur in die Acetyl-derivate der α -Oxime umgewandelt werden. Nach dieser Reaction verhalten sich also die Acetyl-derivate der Oxime gegen Salzsäuregas gerade umgekehrt, wie die Oxime selbst: α -Benzaloxim wird hierbei in β -Oxim, β -Acetyloxim aber in α -Acetyloxim umgelagert. Diese Verhältnisse entsprechen ferner im Princip genau den Beobachtungen Goldschmidt's, nach welchen das Additionsproduct des Phenylisocyanats mit β -Benzaloxim ebenfalls durch eine Spur von Salzsäure in die isomere α -Verbindung umgewandelt wird. Nur fällt bei den Acetyl-derivaten der — nach meiner Meinung übrigens nicht stichhaltige — Einwand hinweg, dass das Phenylcyanat ein seiner Wirkung nach zu wenig bekanntes und zu empfindliches Mittel sei, als dass es mit Sicherheit zur Entscheidung derartiger Fragen herangezogen werden dürfte. Diese isomeren Acetyl-derivate würden nun nach Beckmann, auch wenn man seiner neuesten Ansicht¹⁾ entsprechend seine Strukturformel für das Isobenzaloxim in bestimmtem räumlichen Sinne auffasst, nur die folgenden Formeln von structurverschiedenen Verbindungen erhalten können:

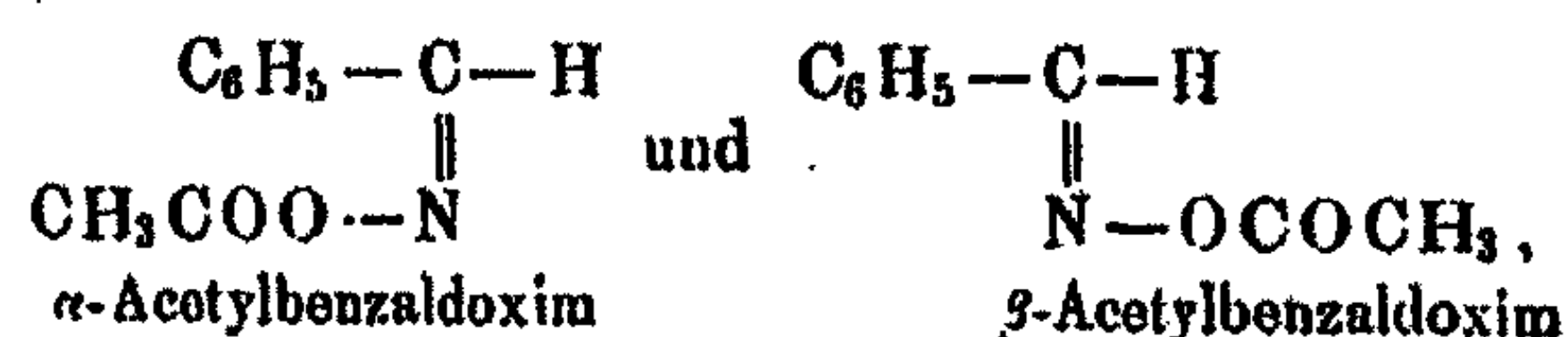


Danach müsste also beim Uebergang des β - in das α -Derivat durch eine Spur von Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht nur eine tiefgehende Atomverschiebung, sondern vor allem auch eine

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3329.

Wanderung des Acetyls vom Stickstoff zum Sauerstoff erfolgen; es müsste sich also ein Vorgang abspielen, der im ganzen Gebiete der Chemie nicht seines gleichen hätte!

Die isomeren α - und β -Acetylderivate werden ferner durch Natron oder Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur (oder bei ganz gelindem Erwärmen) glatt in die ursprünglichen α - und β -Oxime zurückverwandelt, was einerseits beweist, dass die Acetylderivate sich von den unveränderten ursprünglichen Oximen ableiten, andererseits aber wiederum gegen die obige Auffassung spricht; denn nach der Beckmann'schen Isoaldoximformel, d. i. bei Structurverschiedenheit der Acetylderivate dürfte sich das am Stickstoff acetylierte β -Derivat nicht absolut gleich dem am Sauerstoff acetylierten α -Derivat verhalten, sondern müsste sich wenigstens durch etwas grössere Beständigkeit auszeichnen. Dieses gleichartige Verhalten bei der Verseifung und der leichte Uebergang von β - in α -Acetyloxim wird nur durch die structuridentischen, stereoisomeren Formeln



dann aber ohne jede Schwierigkeit verständlich. Die Umwandlung des letzteren in den ersteren Körper durch Spuren von Säuren ist das vollständige Analogon der bekannten Uebergänge stereoisomerer Kohlenstoffverbindungen; nur dass sich dieselben hier, ganz entsprechend den Voraussagungen von Werner und mir über die grössere Empfindlichkeit stereoisomerer Stickstoffverbindungen, noch viel leichter vollziehen. Gerade durch derartige Verhältnisse wird andererseits auch illustriert, dass Stereoisomerie beim Stickstoff nur unter besonders günstigen Bedingungen wirklich beobachtet werden wird.

Durch die Beziehungen des β -Acetylderivates zum ursprünglichen β -Benzaloxim folgt natürlich auch für das letztere mit Nothwendigkeit die Hydroxylformel $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{NOH}$, d. i. die Structuridentität beider Benzaloxime, eine Folgerung, welche natürlich durchaus nicht gegen die von Beckmann ermittelte interessante und vorläufig unerklärte Thatsache spricht, dass das β -Isomere unter Umständen (bei der Aetherifikation) viel leichter in seiner tautomeren Form reagirt als das α -Oxim.

Nach dieser nochmaligen Feststellung der Structurgleichheit der isomeren Alloxime ist nunmehr die eigentliche Frage nach ihrer räumlichen Configuration zu erledigen.

Die von Werner und mir zur Lösung dieser Aufgabe herangezogenen Thatsachen konnten der Natur der Sache nach damals nur

auf vereinzelt Reactionen beruhen. Aus denselben schien indess unzweideutig hervorzugehen, dass die β -Oxime leichter in Wasser und Nitrile zerfallen, als die α -Oxime. So glaubten wir bereits vor einem Jahre aus Beckmann's Versuchen schliessen zu sollen, dass überhaupt nur das β -Benzaldoxim leicht und glatt in Benzonitril übergehe,

ertheilten ihm deshalb die Raumformel
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{OH} \end{array},$$
 und danach

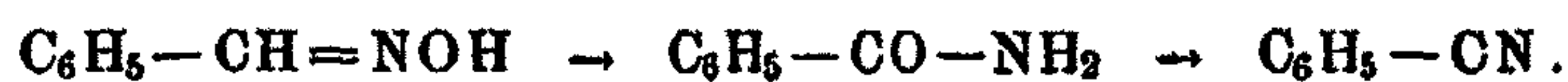
dem α -Benzaldoxim die Formel
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{N} \end{array}.$$
 Nun wurde diese

Thatsache allerdings bald darauf gerade von Beckmann selbst bestritten, worauf sogleich eingegangen wird. Aber fast gleichzeitig entdeckte Goldschmidt, dass von den structuridentischen Phenylcyanat-Additionsproducten der beiden Anisaldoxime nur das der β -Reihe, dieses aber bisweilen freiwillig sich zersetzte unter Bildung von Anisnitril, welche Reaction noch entschiedener für die Richtigkeit unserer Theorie sprach, aber freilich von den Gegnern derselben ebenfalls nicht genügend berücksichtigt wurde.

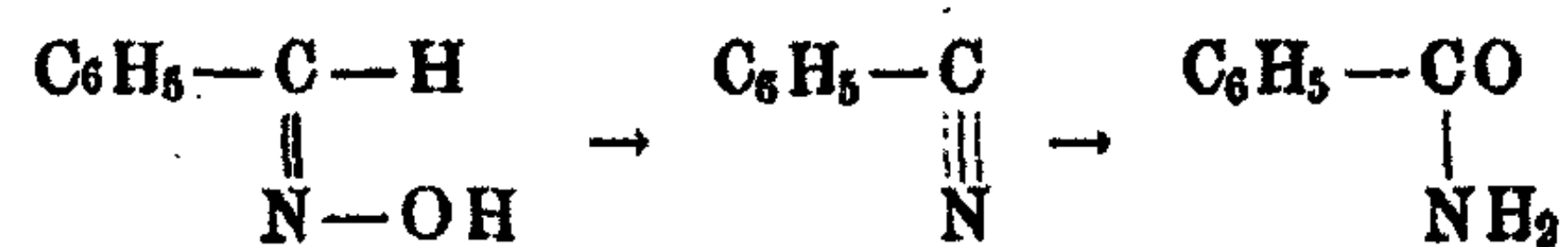
Die inzwischen ausgeführten Untersuchungen haben auch in diesen Fragen Klarheit geschaffen, und, wie zu erwarten, unsere Auffassung in jeder Weise bestätigt.]

Bei dem im speciellen Theile folgenden Abschnitte über die Benzaldoxime wird mit aller Schärfe gezeigt werden, dass die Beobachtungen Beckmann's über die Beziehungen zwischen β -Aldoximen, Nitrilen und Amidn nicht ganz genau, und deshalb seine Annahmen geradezu unrichtig sind, wonach sich das β -Oxim zuvor in das Amid umlagern solle, und das Nitril erst in letzter Instanz aus dem Amid durch Abspaltung von Wasser hervorgehe.

Eine derartige Reihenfolge der Prozesse ist selbst mit Beckmann's Imidformel
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$$
 nur gezwungen, mit der inzwischen nochmals begründeten Hydroxylformel $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{NOH}$ indessen garnicht in Uebereinstimmung zu bringen; sie ist einfach unbegreiflich:

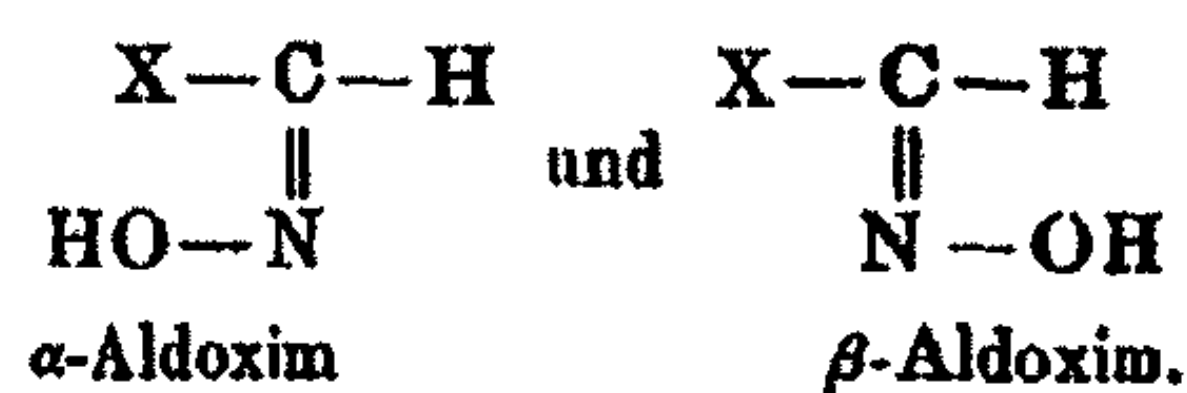


Thatsächlich verläuft der Process, genau entsprechend der oben begründeten Raumformel des Isobenzaldoxims so, dass aus dem Isoxim zuerst Nitril entsteht und erst secundär aus dem Nitril bisweilen Amid erzeugt wird:



ja, es werden überhaupt bei allen normal verlaufenden Processen, selbst bei Anwesenheit von Wasser, aus des Isoximen direct nur Nitrile gebildet; Amide treten nur unter solchen Bedingungen bisweilen auf, unter welchen sie bekanntlich auch sonst aus Nitrilen hervorgehen, also z. B. bei Anwesenheit concentrirter Mineralsäuren. Von der Behauptung Beckmann's¹⁾ die von Hantzsch und Werner für die Entscheidung über ihre Formeln herangezogene, bei der weiteren Umlagerung beobachtete Wasserabspaltung aus den Benzaldoximen, welche nach ihrer Ansicht bei der β -Verbindung leichter als bei der α -Verbindung erfolgt, ist ein secundärer Vorgang, da der Nitrilbildung die Bildung von Amid vorangeht ist also gerade das Umgekehrte richtig.

Allein die β -Aldoxime liefern nicht nur ausschliesslich Nitrile und keine Amide, sondern die β -Aldoxime liefern vor Allem auch unter denselben Umständen schon bei gewöhnlicher Temperatur und vollständig glatt Nitrile, unter welchen aus den isomeren α -Aldoximen auch nicht eine Spur Nitril entsteht, und damit halte ich den Beweis für die bekannten von Werner und mir zuerst aufgestellten Raumformeln der Aldoxime für erbracht:



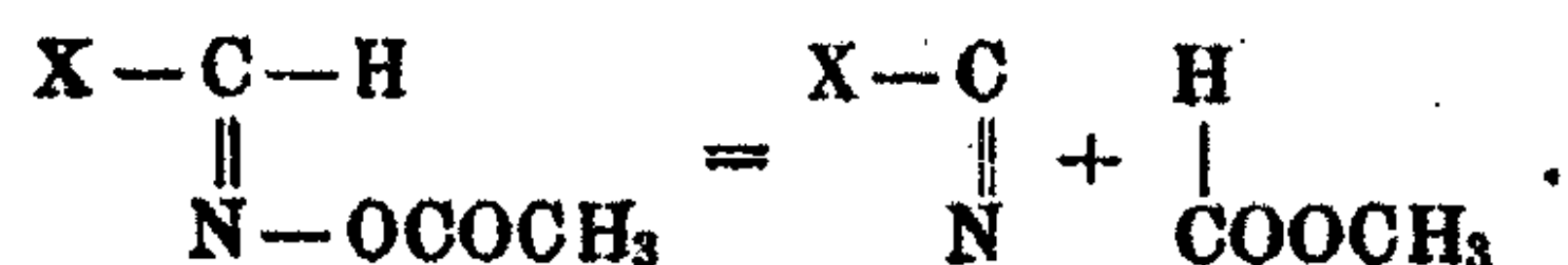
Dieser Beweis ist natürlich von derselben Ordnung, wie alle Schlüsse, welche überhaupt aus chemischen Reactionen auf die räumliche Anordnung der Atome gezogen werden können; die Nitrilbildung bei β -Oximen entspricht in diesem Sinne etwa der Anhydridbildung der maleinoiden oder plansymmetrischen Dicarbonsäuren; ja, die erstere Reaction ist der letzteren insofern noch überlegen, als sie sich unter Umständen schon bei 0° oder wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht.

In Obigem ist der Verlauf des Processes der Einfachheit halber so dargestellt worden, als ob die β -Aldoxime als solche Nitrile bildeten. Dies ist indess nicht der Fall. Die freien β -Oxime sind meist entweder an sich beständig — sie lassen sich z. B., was ihre Unbeständigkeit nur als eine sehr relative erscheinen lässt, sogar aus kochendem Ammoniak sehr schön umkrystallisiren — oder sie gehen in die α -Isomeren über. Die erwähnte wichtige Reaction gilt aber

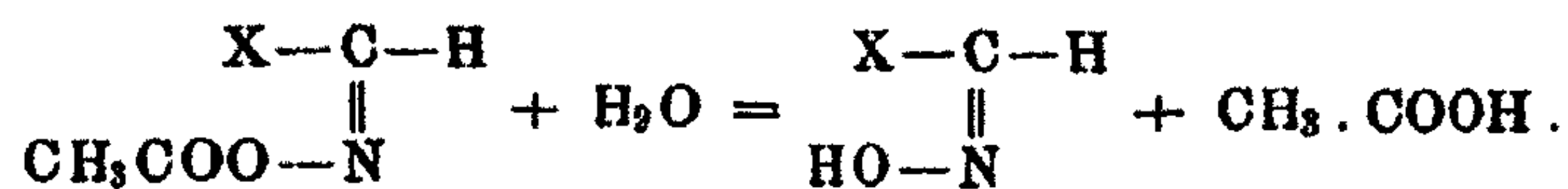
¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1683.

ohne Ausnahme für die Säureester der β -Oxime, und zwar besonders für ihre bereits oben erwähnten Acetyl-derivate¹⁾.

Dieselben β -Acetyloxime, welche sich durch Natron oder Ammoniak zu den ursprünglichen β -Oximen zurückverwandeln lassen, zerfallen mit Alkalicarbonaten in wässriger Lösung langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch bei ganz gelindem Erwärmen, vollständig glatt in Essigsäure und Nitrile:



Die isomeren α -Acetyloxime $\begin{array}{c} \text{X}-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{COO}-\text{N} \end{array}$ sind dagegen viel beständiger; sie liefern unter denselben Bedingungen kein Nitril, sondern gehen durch Alkalicarbonate nur etwas langsamer, als durch freie Alkalien, in die α -Aldoxime über:



Uebrigens ist dieser ausserordentlich leichte Zerfall der β -Acetyl-derivate in Säure und Nitril zwar neu, aber doch durchaus nicht ohne Analogie; man erinnere sich daran, dass das Diacetyl-derivat

des sogen. γ -Benzildioxims $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \text{-----} \text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{NOC}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{OON} \end{array}$

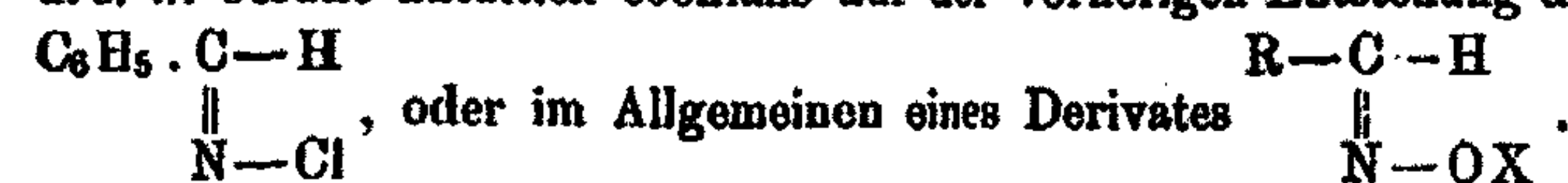
nach V. Meyer und Auwers in alkalischer Lösung verseift in das

Anhydrid $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \text{-----} \text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{N} \end{array}$ übergeht; auch beruht die

Methode von Anschütz zur Darstellung von Säureanhydriden aus den Dicarbonsäuren und Acetylchlorid wohl ebenfalls darauf, dass ein Acetyl-derivat $\begin{array}{c} \text{COOCOCH}_3 \\ \text{R}-\text{C} < \\ \text{COOH} \end{array}$ gebildet wird, welches leichter als die Säure selbst in das Anhydrid zerfällt.

Die Isolirung der reinen β -Acetyl-derivate ist allerdings nicht ohne Ueberwindung gewisser Schwierigkeiten gelungen. Einmal rein dargestellt, sind sie zwar ziemlich beständig, lassen sich unverändert im Exsiccator aufbewahren und sogar aus den meisten indifferenten Lö-

¹⁾ Die Bildung von Nitril aus Aldoxim durch Phosphorpentachlorid u. s. w. beruht natürlich ebenfalls auf der vorherigen Entstehung des Chlorids



sungsmitteln umkrystallisiren. Allein da sie, wie oben schon erwähnt, gegen Säuren überaus empfindlich sind — es genügt z. B., das feste β -Acetylbenzaldoxim mit Salzsäure oder Acetylchlorid anzublauen, um es sich sofort in das ölige α -Derivat verwandeln zu sehen — so entsteht bei der Behandlung eines β -Oxims mit überschüssigem Acetylchlorid direct das Acetylderivat des α -Oxims und muss zur Darstellung des β -Acetylestere Essigsäureanhydrid angewandt und jede Spur von Mineralsäure ausgeschlossen werden. Aber da auch Essigsäure namentlich bei höherer Temperatur langsam in demselben Sinne wirkt und schliesslich auch bei dieser Acetylrung stets eine bestimmte Menge Nitril (nie aber Amid) entsteht, so ergibt sich daraus im Allgemeinen folgende Methode zur Gewinnung der β -Acetylderivate:

Man versetze das β -Oxim mit Essigsäureanhydrid in möglichst geringem Ueberschuss, schüttele oder erwärme sehr vorsichtig, bis Lösung eingetreten ist, kühle dann sofort mit Eis ab, beschleunige die Abscheidung des Acetylderivates durch Reiben, sauge es dann sofort am Thonteller ab und wasche es eventuell mit etwas Benzol aus. Das so erhaltene Product ist in der Regel bereits rein, kann aber nunmehr eventuell aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt werden.

Handelt es sich nur um die Bestimmung der Configuration eines unbekanntes Aldoxims, so kann man das Verfahren abkürzen und von der Isolirung des Acetylkörpers absehen: eine kleine Menge des fraglichen Oxims wird mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid in der eben beschriebenen Weise gelöst und alsdann sofort mit etwas Eiswasser geschüttelt. In der Regel erhält man aldann eine klare Lösung des entstandenen Acetylkörpers in der verdünnten Essigsäure; sollte etwas Oel zurückbleiben (was auf Nitril, also bereits auf ursprünglich vorhandenes β -Aldoxim hindeutet), so filtrirt man und versetzt das klare, auch bei Zusatz von mehr Wasser sich nicht trübende (also kein Nitril mehr enthaltende) Filtrat mit fester Soda im Ueberschuss: alsdann wird ein Oel abgeschieden; dasselbe ist, wenn ein α -Oxim vorgelegen hatte, dessen Acetylderivat, wenn ein β -Oxim vorhanden gewesen war, das zugehörige Nitril, was sich schon durch den Geruch bestimmen lässt; schärfer unterscheidet man die beiden Producte, wenn man nunmehr Natronlauge zufügt: wird das Oel beim Schütteln oder eventuell bei gelindem Erwärmen klar gelöst, so lag ein Acetylderivat vor: das untersuchte Oxim gehörte also der α -Reihe an; wird das Oel unter gleichen Bedingungen nicht verändert und selbst beim Kochen einfach abgetrieben, so lag ein Nitril vor: das untersuchte Oxim gehörte der β -Reihe an.

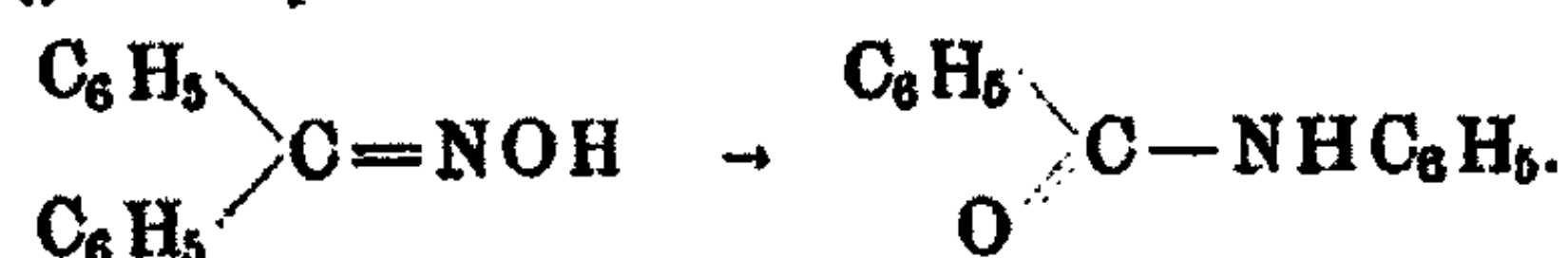
Dass die innige Beziehung der β -Acetyloxime zu den Nitrilen und das gegentheilige Verhalten der α -Acetyloxime durch die Beckmann'schen strukturverschiedenen Formeln ebenso unverständlich

bleibt wie alle übrigen hier besprochenen Reactionen der isomeren Aldoxime, braucht wohl nicht weiter ausgeführt werden; dass diese Beziehungen durch die von V. Meyer und Auwers vertretene Abänderung unserer Raumformeln ebenfalls weniger gut ausgedrückt werden, darauf sei erst am Schlusse dieser Abhandlung hingewiesen.

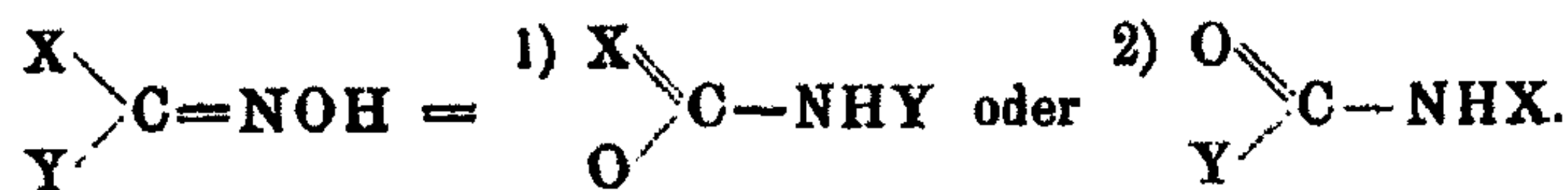
II. Die Configuration der raumisomeren Ketoxime.

(Nach Versuchen des Hrn. Dr. A. Miolati.)

Die räumliche Anordnung der Atome in den Molekülen isomerer Ketoxime ist bisher nur für die Benzilreihe von Werner und mir mit einiger Sicherheit bestimmt worden. Dagegen fehlte es bisher an jedem Anhaltspunkte, die Configuration der stereoisomeren asymmetrischen Monoxime, besonders der asymmetrisch substituirten Oxime des Benzophenons, zu ermitteln. Nur eine einzige bereits seit längerer Zeit bekannte Reaction schien vielleicht den Schlüssel zur Lösung der Frage geben zu können, eine Reaction, deren Verlauf bisher allerdings noch vollkommen räthselhaft geblieben war, trotzdem sie sich vollständig glatt selbst bei Temperaturen unter 0° vollzieht: die von Beckmann entdeckte und nach ihm benannte Umlagerung aromatischer Ketoxime in die isomeren Säureanilide. Dieselbe ist bei asymmetrischen Ketoximen natürlich nur in einem einzigen Sinne möglich: z. B. vermag Benzophenonoxim nichts anderes als Benzanilid zu geben:



Aber asymmetrische Ketoxime konnten vielleicht zwei verschiedene Säureanilide geben, je nachdem das eine oder das andere der beiden ungleichartigen Radicale (X und Y) vom Kohlenstoff zum Stickstoff wandern würde:



Nun ist diese Umlagerung bisher allerdings auch bei asymmetrischen Ketoximen von Beckmann und seinen Schülern stets nur in einem einzigen Sinne beobachtet worden: Acetphenonoxim lieferte nur Acetanilid, Desoxybenzoinoxim nur Phenyllessigsäureanilid, *p*-Chlorbenzophenonoxim nur *p*-Chlorbenzoesäureanilid, *p*-Tolylphenylketoxim nur *p*-Tolylsäureanilid¹⁾.

Allein stereoisomere asymmetrische Ketoxime waren damals eben noch nicht bekannt; es war aber sehr wohl denkbar, ja nach der von Werner und mir aufgestellten Theorie über die Stereochemie des

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 1; diese Berichte XIX, 988 und XX, 1507.

Stickstoffs sogar von vornherein wahrscheinlich, dass stereoisomere Ketoxime sich bei der Beckmann'schen Umlagerung verschieden verhalten würden. Wenn deren Isomerie durch die Raumformeln

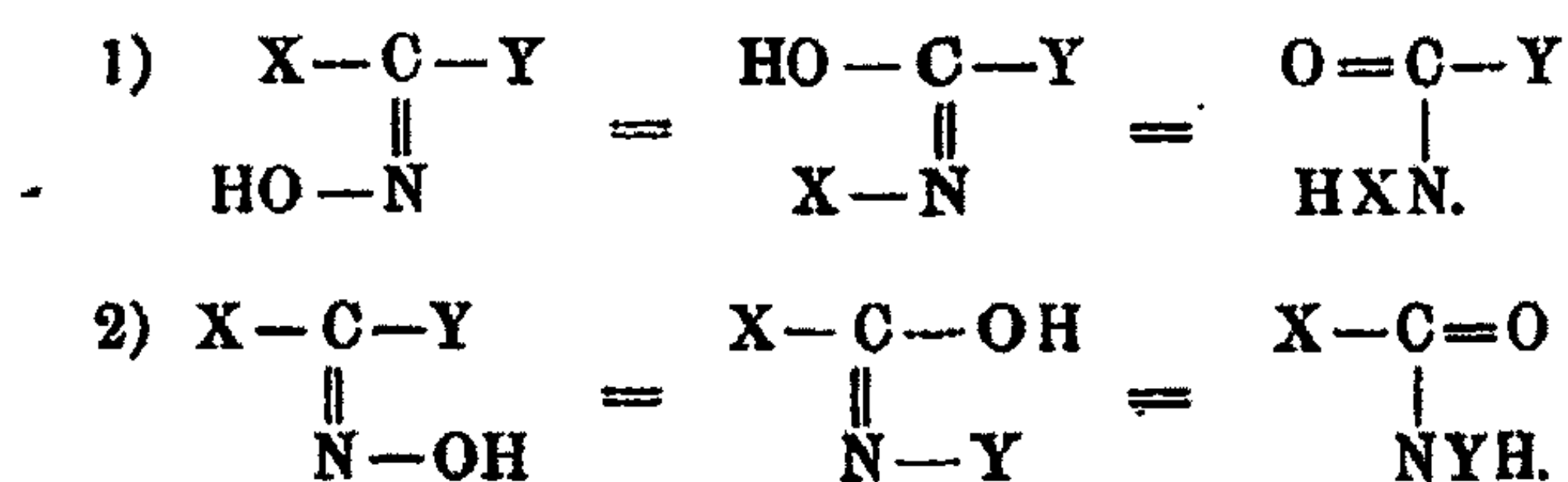


richtig wiedergegeben wird, so sollte beim Ketoxim 1) das Radical X, beim Ketoxim 2) das Radical Y vom Kohlenstoff an den Stickstoff wandern.

Hr. Miolati hat nun festgestellt, dass in der That die Beckmann'sche Umlagerung bei stereoisomeren Ketoximen stets in verschiedenem Sinne und genau entsprechend diesen Voraussetzungen verläuft.

Die Beckmann'sche Umlagerung wird auf diese Weise eine Methode zur Bestimmung der Configuration stereoisomerer Ketoxime.

Denn ganz unabhängig davon, dass der wirkliche Verlauf dieser merkwürdigen Umlagerung noch nicht aufgeklärt ist, und dass tatsächlich wohl überhaupt nicht die freien Oxime, sondern ihre Ester bzw. Chloride reagiren, kann man sich, natürlich nur schematisch und zum Zwecke grösserer Anschaulichkeit, vorstellen, dass die an Kohlenstoff gebundenen Radicale X oder Y mit dem an Stickstoff gebundenen Hydroxyl einfach ihre Plätze wechseln, so dass zunächst die substituirten Säureamide in ihrer tautomeren Form mit der Gruppe $\text{C}(\text{OH})=\text{N}$ entstehen. Bei stereoisomeren Oximen wird sich nun dasjenige Radical mit dem Hydroxyl verschieben, welches sich ihm näher befindet, oder welches, im Sinne der Raumformeln von Werner und mir, auf derselben Seite der Verbindungsaxe zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatom gelegen ist:

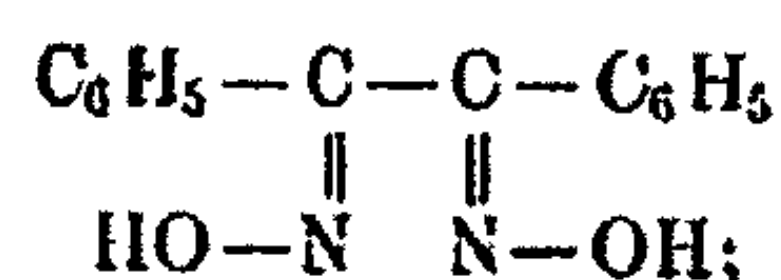


Wenn diese Umlagerung, was am empfehlenswertheften ist, mit Phosphorpentachlorid vorgenommen wird, so hat man natürlich in obigem Schema OH durch Cl zu ersetzen und gelangt so zu der Zwischenstufe des Imidechlorids, welche, wie Beckmann gezeigt hat, dem Endstadium des Säureamids wirklich vorausgeht.

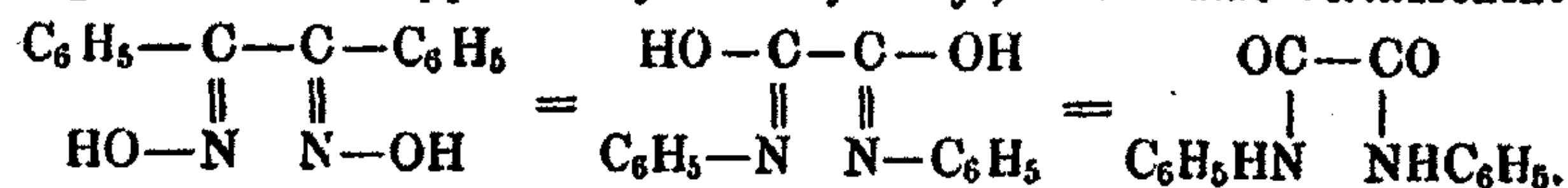
Die Annahme, dass durch die intramolekulare Verschiebung zwischen dem Hydroxyl und dem einen von den beiden Kohlenwasserstoffresten die räumliche Nachbarschaft dieser beiden Gruppen angezeigt wird, ist gewiss für den vorliegenden Fall, trotz der Unkenntnis der Zwischenphasen, ebenso berechtigt, als wie die fast allgemein als berechtigt anerkannte Vorstellung, dass nur dann eine Anhydrid- oder Ringbildung eintritt, wenn sich die betreffenden Hydroxyle oder anderen Radicale in benachbarter, d. h. plansymmetrischer Stellung befinden. Man muss eben, wenn man überhaupt die Stereochemie für berechtigt erachtet, diese Vorstellung von der intramolekularen Reaction räumlich benachbarter Gruppen im Allgemeinen und a priori zum Princip erheben; denn allein auf Grund dieses Principes ist überhaupt die Bestimmung der Configuration möglich; ein Princip, welches natürlich in der Stereochemie dieselbe, aber andererseits auch nur dieselbe Bedeutung besitzt, wie z. B. in der Structurchemie für die Bestimmung der Constitution der Grundsatz, dass bei Substitutionen das eintretende Radical die Stelle des austretenden Radicales einnimmt.

Die Berechtigung dieses Principes und seiner Anwendung auf die stereoisomeren Ketoxime lässt sich aber noch auf einem zweiten Wege nachweisen.

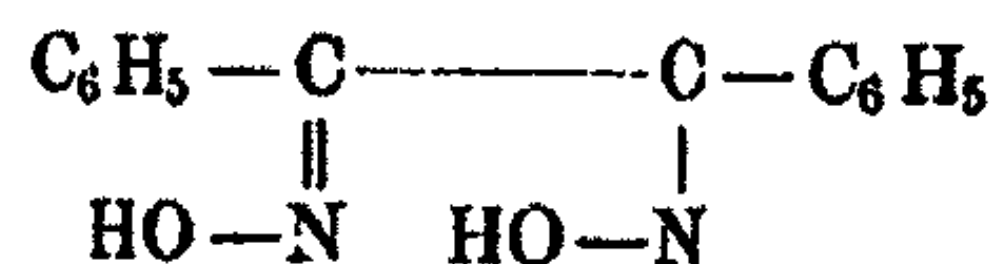
Wie Werner und ich gezeigt haben, besitzt das beständigste der drei stereoisomeren Benzildioxime, das sogen. β -Benzildioxim die Configuration,



dasselbe liefert nun, wie bereits Beckmann¹⁾ fand, bei der Umlagerung Oxanilid; es wird also hierdurch bewiesen, dass wirklich die einander zugewandten Gruppen Phenyl und Hydroxyl, ihre Plätze vertauschen:



Dagegen reagirt das sogenannte α -Benzildioxim, dessen unsymmetrische Configuration

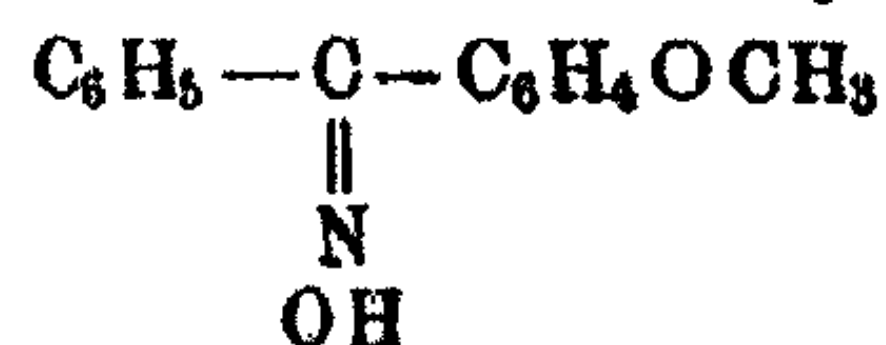


wir bereits festgestellt haben, auch entsprechend der Asymmetrie dieser Raumformel bei der Beckmann'schen Umlagerung; Verhältnisse, auf welche nur deshalb nicht näher eingetreten werde, weil Hr. Beckmann nach einer Privatmittheilung mit dem erneuten Studium derselben beschäftigt ist.

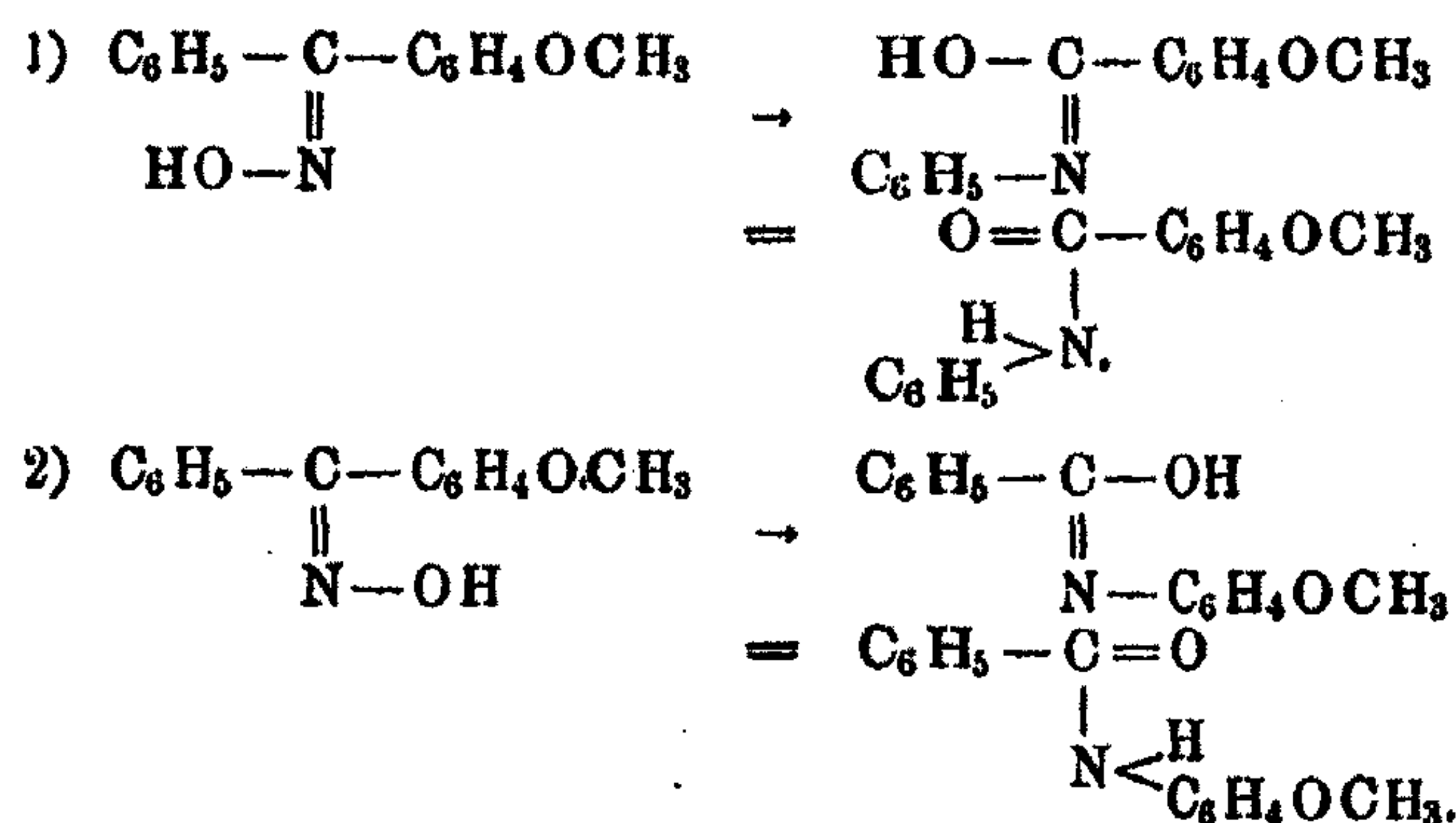
¹⁾ Günther, Ann. Chem. Pharm. 252, 44.

Nach Alledem kann also bei stereoisomeren Ketoximen aus der Natur des gebildeten Säureanilids die Configuration des ursprünglichen Ketoxims festgestellt werden; sein Hydroxyl wird demjenigen Radical zugewandt sein, welches mit ihm seinen Platz vertauscht, also bei der Spaltung des Säureanilids in der entsandenen Aminbase erscheint.

So sind z. B. zwei isomere Oxime des *p*-Methoxybenzophenons,

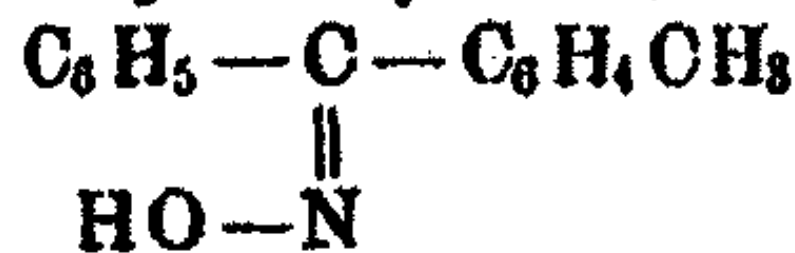


erhalten worden; von denselben giebt das eine bei der Beckmann'schen Umlagerung unter gewissen Bedingungen glatt das Anilinderivat der Anissäure $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{NHC}_6\text{H}_5$, das andere eben so glatt unter gleichen Bedingungen das Anisidinderivat der Benzoesäure $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{NHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$; daraus folgt, dass das Hydroxyl des ersteren Oxims dem Radical C_6H_5 , das des letzteren Oxims dem Radical $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ benachbart ist, und die Umlagerung ist wie folgt zu formuliren:



Dieser einfachste Fall, dass jedes der beiden Oxime ganz glatt jedes der beiden verschiedenen Säureanilide erzeugt, ist allerdings weniger häufig, als ein anderer: in der Regel verwandelt sich bei der Beckmann'schen Umlagerung nur das eine Oxim glatt in ein einziges Säureanilid, das andere stereoisomere Oxim giebt meist das zweite structur-isomere Säureanilid zwar vorherrschend, aber doch von bestimmten Mengen des ersten Anilids begleitet, und in einigen seltenen Fällen entsteht aus dem zweiten Oxim sogar ein kaum trennbares Gemisch der isomeren Säureanilide. Allein dann kann stets nachgewiesen werden, dass bereits unter den Versuchsbedingungen eine partielle Umwandlung des betreffenden Oxims in sein Raumisomeres stattgefunden hat. So verhalten sich z. B. die isomeren Oxime des

Phenyltolylketons. Das bereits von Beckmann dargestellte und auch von Auwers behandelte hochschmelzende Oxim liefert, wie schon Beckmann fand, glatt das Anilid der *p*-Toluylsäure; es besitzt darnach entschieden die Configuration,



mit Nachbarstellung von Hydroxyl und Phenyl:



Das erst von mir aufgefundene, niedrig schmelzende Isomere erzeugt aber ein durch Krystallisation kaum zu trennendes Gemisch des Toluids der Benzoësäure mit dem Anilid der Toluylsäure: dasselbe liefert bei der Spaltung durch Säuren dementsprechend vier Producte: Benzoësäure und *p*-Toluidin, *p*-Toluylsäure und Anilin, von denen die beiden ersteren allerdings vorherrschen. Diese Erscheinungen sind also so zu deuten: Das niedrig schmelzende Tolyphenylketoxim be-

sitzt die Configuration, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{N} - \text{OH} \end{array}$, die ihm schon nach

dem Verhalten des hochschmelzenden Isomeren allein übrig bleibt: es bildet daher als normales Säureanilid das *p*-Toluid der Benzoësäure:



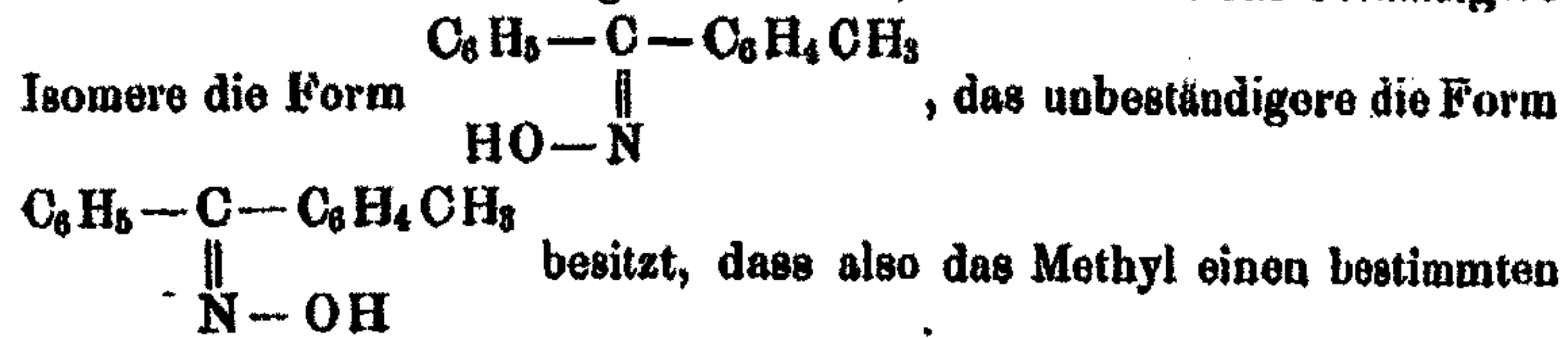
Allein da, wie ich selbst gefunden habe, dieses Isomere sehr leicht, und besonders in Form seiner Säure-(Acetyl)-Derivate in das hochschmelzende Isomere umgelagert wird, so kann es nicht Wunder nehmen, oder vielmehr, es ist ganz natürlich, dass dieser Uebergang auch bei der Beckmann'schen Reaction z. Th. stattfinden wird, welche sich ja stets nur in sauren Lösungen vollzieht, bei welcher also Säurederivate des Oxims gebildet werden müssen. So wird aus dem stereoisomeren Oxim das zweite structur-isomere Anilid entstanden sein.

Aehnlich verhalten sich auch die beiden von Auwers und V. Meyer entdeckten ¹⁾ stereoisomeren Oxime des *p*-Chlorbenzophenons, deren Umlagerung nach Beckmann's Reaction mir die genannten Herren freundlichst überlassen haben, und endlich auch die als Repräsentanten eines Metasubstitutionsproductes untersuchten Oxime des Metachlorbenzophenons.

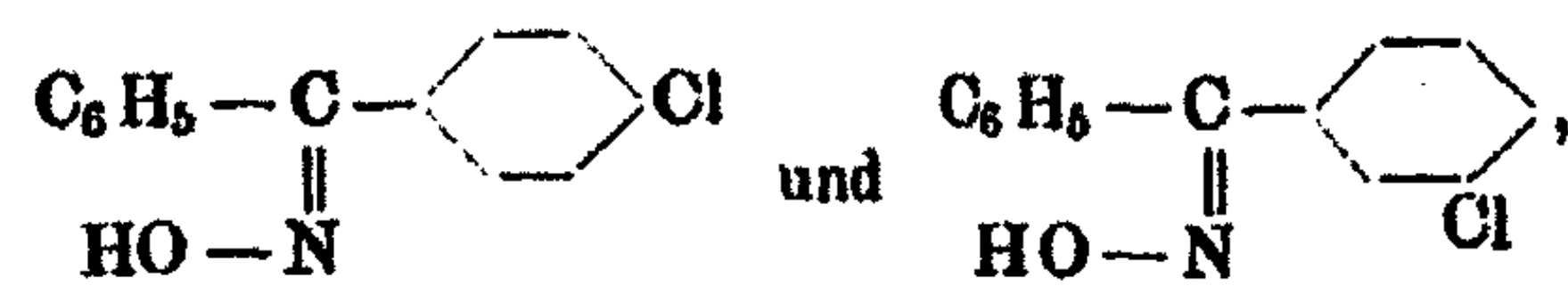
Aus diesen Mittheilungen geht natürlich auch hervor, dass die Beckmann'sche Umlagerung nicht nur die Configuration der stereo-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2063 und 2403.

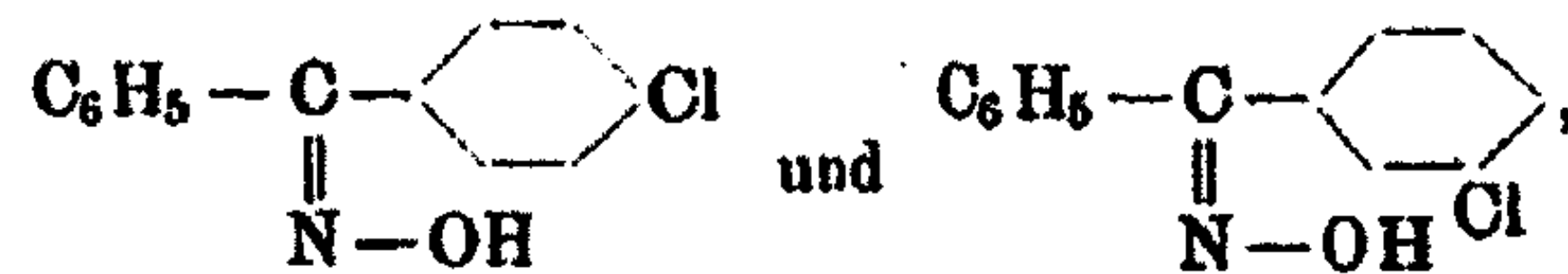
isomeren Ketoxime erkennen lässt, sondern auch zu bestimmen gestattet, welches der beiden stereoisomeren Ketoxime die stabile, und welches die labile Form darstellt. Es wird durch diese Reaction z. B. für die Phenyltolylketoxime bestätigt, was ich bereits vorher für wahrscheinlich gehalten habe, dass nämlich das beständigere



orientirenden Einfluss besitzt: die Configuration, in welcher das Hydroxyl dem Methyl zugeneigt ist, ist die weniger begünstigte. Es ergibt sich ferner auf dieselbe Weise, dass bei den isomeren Oximen des Para- und des Metachlorbenzophenons begünstigt sind die Configurationen:



dass also nicht begünstigt sind die Configurationen:

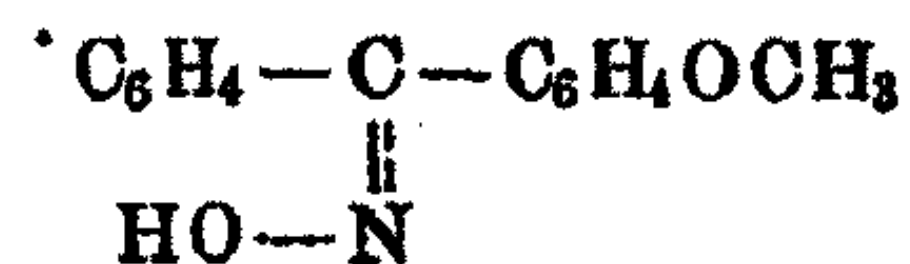


dass also auch hier das Hydroxyl die Nachbarschaft des Substituenten zu vermeiden sucht.

In einzelnen Fällen tritt das Umgekehrte ein. Von den stereoisomeren Oximen des *p*-Methoxybenzophenons giebt zwar, wie oben erwähnt, jedes glatt das entsprechende structurisomere Säureanilid, aber nur bei Temperaturen unter 0°. Bei mittleren Temperaturen reagirt nur dasjenige Isomere einheitlich, welches das Anisid der



besitzt, während das zweite Isomere von der Configuration

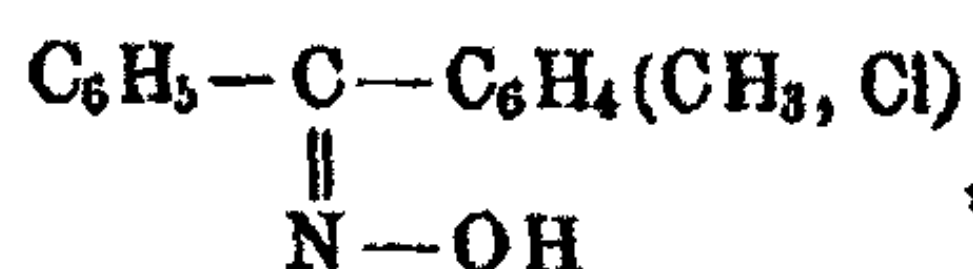


unter diesen Umständen neben dem normalen Anilid der Anissäure auch kleine Mengen des Anisids der Benzoësäure bildet, also während der Umwandlung zum Theil in das erstere übergegangen sein muss. Hier ist also, umgekehrt wie in allen anderen bisher betrachteten Fällen, die Configuration mit Nachbarstellung des Hydroxyls und des substituirten Benzolringes bevorzugt, wenn auch nicht in hervorragendem Maasse.

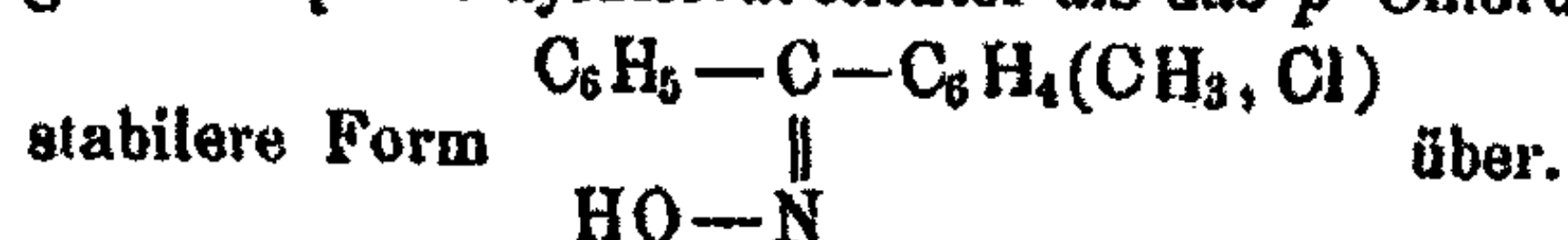
Genau dem Verhalten bei Beckmann's Reaction entspricht auch das Verhalten der Acetylderivate der stereoisomeren Ketoxime: Die bei der Umlagerung beständigen Configurationen sind auch in Form ihrer Acetylderivate stabil, wogegen diejenigen Stereoisomeren, welche unter Umständen zwei structurisomere Säureanilide erzeugen, d. i. zum Theil zuvor in die stereoisomeren Oxime übergehen, sich auch als Acetylderivate in die stereoisomeren Acetylderivate umwandeln lassen; und zwar sind diese beiden Vorgänge allem Anscheine nach nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ vergleichbar — eine Erscheinung, die natürlich im Princip auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist; wie beim Uebergang von β -Aldoximen in α -Aldoxime bei gewöhnlicher Temperatur und beim Uebergange der labilen in die stabilen Ketoxime reagiren eben auch bei der Beckmann'schen Umlagerung nicht die freien Oxime, sondern deren Ester (Chloride, Schwefelsäureester, Essigester u. s. w.).

Nach diesen natürlich noch zu vermehrenden Versuchen hat es sich also ergeben, dass in der Regel diejenige Configuration bevorzugt ist, in welcher das Hydroxyl dem nicht substituirten Benzolring benachbart ist.

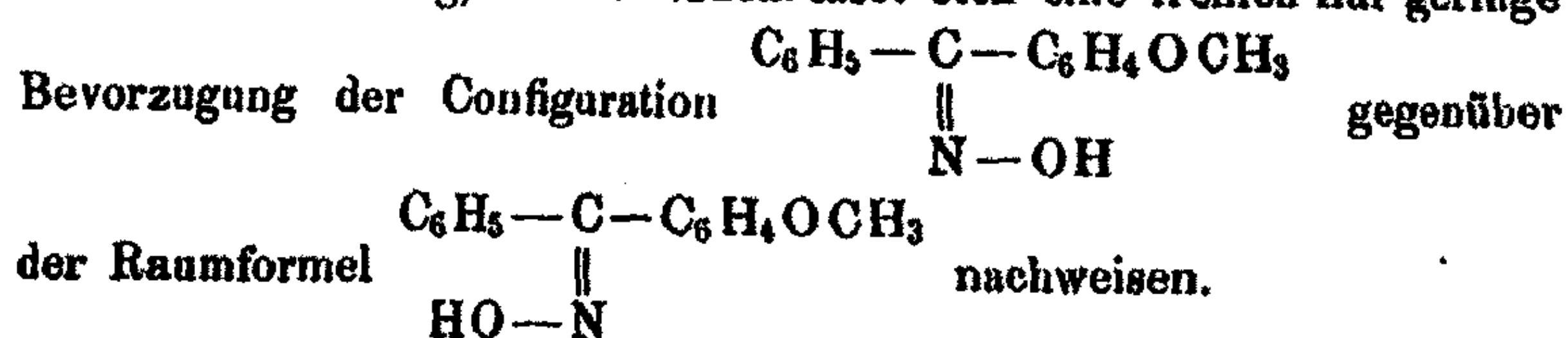
Ein dem Benzol eingefügter Substituent wirkt also nicht mehr oder minder nachtheilig auf die Nachbarstellung des Oximhydroxyls. Dieser Einfluss wird natürlich von der Art und Stellung des Substituenten abhängig sein; er ist z. B. grösser beim Methyl und geringer beim Chlor, d. i. von den stereoisomeren Ketoximen,



geht das *p*-Methylderivat leichter als das *p*-Chlorderivat in die isomere

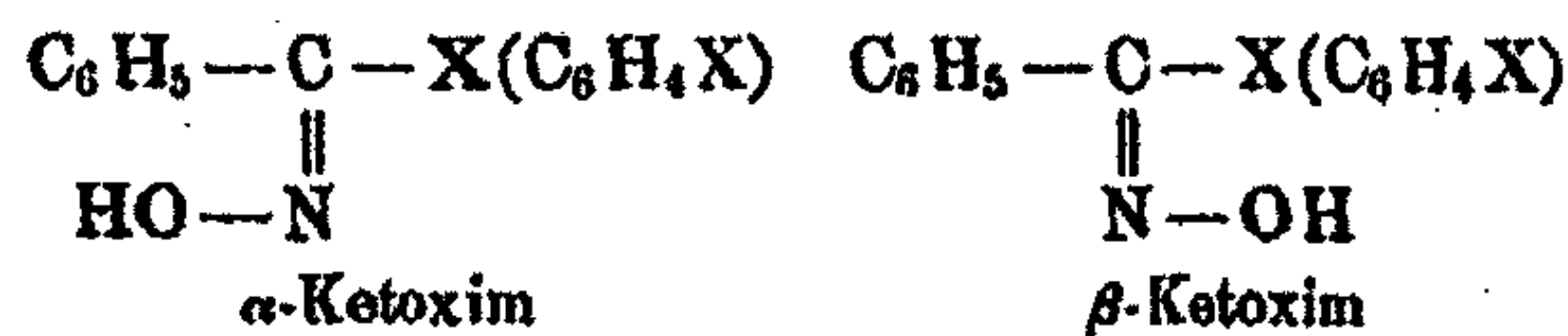


Nur bei den *p*-Methoxyderivaten ist, wie schon angedeutet, das Verhältniss umgekehrt; hier sind beide Oxime und beide Acetylderivate recht beständig, aber trotzdem lässt sich eine freilich nur geringe



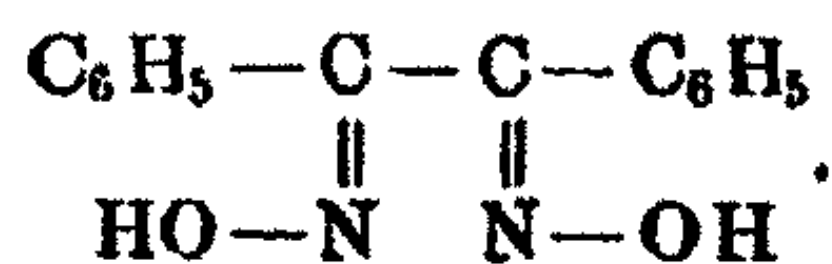
Diese Erscheinungen sind auch bei der Nomenclatur der stereoisomeren Ketoxime zu berücksichtigen, welche bisher noch nach keinem einheitlichen Principe geregelt ist. Da die Stabilität

und Labilität derselben, wie soeben gezeigt wurde, von der Structur stark und bisweilen sogar in umgekehrtem Sinne beeinflusst wird, so schliesst man sich am besten an die bei den isomeren Aldoximen bereits überall und auch bei einigen Ketoximen z. Th. schon eingeführte Bezeichnungsweise an, und unterscheidet die Isomeren mit Nachbarstellung des Hydroxyls und des nicht substituirten Phenyls (oder des entsprechenden anderen Radicales) als α -Ketoxime, die Isomeren mit Nachbarstellung des Hydroxyls und des substituirten Phenyls (oder des entsprechenden anderen Radicales) als β -Ketoxime:

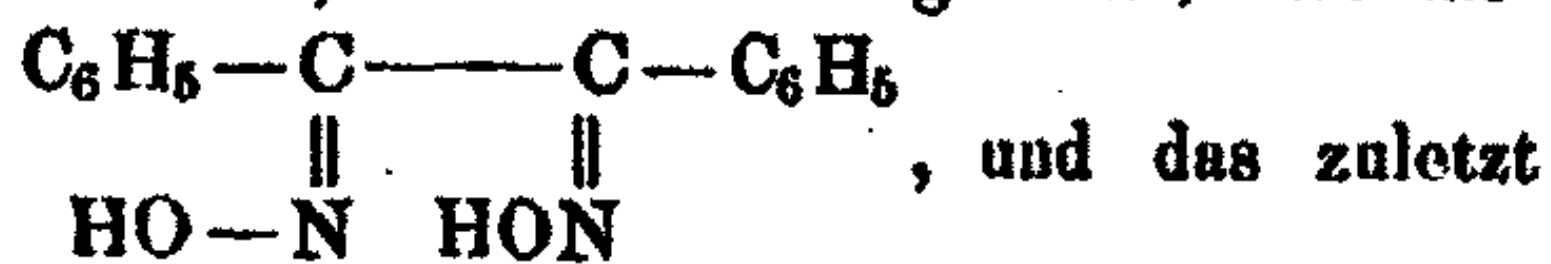


Danach werden also in der Regel die α -Oxime auch hier zu den unter gewöhnlichen Bedingungen stabilen, die β -Oxime zu den labilen Formen; und wenn bisweilen das Umgekehrte bei den Ketoximen eintritt, so mag vorgreifend bemerkt werden, dass auch bei gewissen Aldoximen oft die β -Configuration begünstigt ist.

Während also hiernach z. B. α - und β -Tolylphenylketoxim und auch α - und β -Benzilmonoxim ihre einmal eingeführten Bezeichnungen beibehalten, ist es von diesem Gesichtspunkte aus sehr empfehlenswerth, die Bezeichnungsweise der bisher als α -, β - und γ -Oxim unterschiedenen Benzildioxime abzuändern: Das bisher als β -Dioxim aufgeführte beständigste Isomere enthält seine beiden Hydroxyle den beiden Phenylen zugeneigt; es ist daher $\alpha\alpha$ -Benzildioxim zu nennen:



Das unsymmetrische Isomere, bisher α -Oxim genannt, wird alsdann zum $\alpha\beta$ -Dioxim:



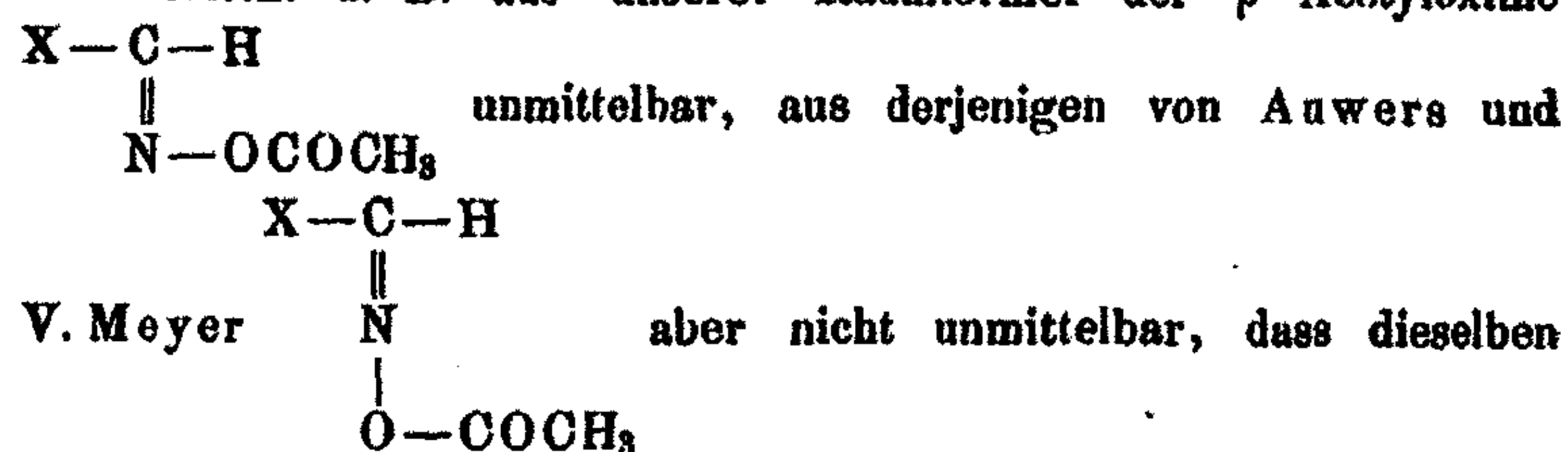
entdeckte, daher als γ -Dioxim unterschiedene Isomere, welches auch hinsichtlich der leichten Abscheidung von Wasser innerhalb des Moleküles an die β -Aldoxime erinnert, wird zum $\beta\beta$ -Dioxim



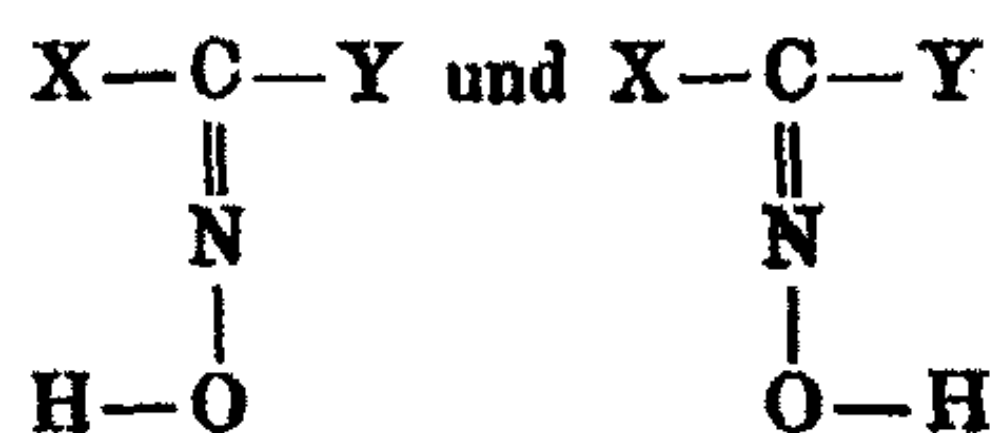
Die beiden Reactionen, durch welche die Configuration der stereoisomeren Aldoxime und Ketoxime bestimmt werden kann, zeigen trotz scheinbar grosser Verschiedenheit sehr bedeutende Analogien.

Unter ähnlichen Bedingungen, durch Berührung mit Phosphorchloriden, concentrirter Schwefelsäure, Eisessig und Salzsäure etc. gehen die Aldoxime erst in Nitrile und dann in Säureamide, die Ketoxime sogleich in substituirte Säureamide über. Die Unterschiede, wonach z. B. die Ketoxime das Stadium der Nitrilbildung überspringen, und die α -Aldoxime nicht die isomeren, sondern die gleichen Säureamide liefern, wie die β -Aldoxime (α -Benzaldoxim giebt eben nicht Formamid, sondern ebenfalls Benzamid), sind zwar thatsächlich sehr bedeutend, beruhen aber weniger auf principieller Verschiedenheit der Reactionen, als auf der Verschiedenheit der chemischen Structur zwischen Aldoximen und Ketoximen. Hierauf braucht wohl nicht näher eingegangen zu werden; eines aber muss noch hervorgehoben werden: dass bei beiden typischen Reactionen stets das Gesamthydroxyl des Oxims und nie der Hydroxylwasserstoff allein betheilligt ist.

In diesen Thatsachen ist nämlich ein gewichtiges Moment gegen die von Auwers und V. Meyer neuerdings vertretene Auffassung der stereoisomeren Oxime enthalten¹⁾. Während nach Werner und mir die Ursache der Isomerie in der asymmetrischen Lage des Gesamthydroxyls enthalten ist, beruhe diese Isomerie nach Auwers und V. Meyer nur auf der asymmetrischen Lage des Hydroxylwasserstoffes. Das Verhalten der stereoisomeren Oxime spricht aber ebenso sehr für die erstere, als gegen die letztere Vorstellung. Man ersieht z. B. aus unserer Raumformel der β -Acetyloxime



direct in Essigsäure und Nitril zerfallen, und das Gleiche gilt für die Formeln der isomeren Ketoxime nach den genannten Forschern:



im Hinblick auf ihr Verhalten bei der Beckmann'schen Umlagerung.

Derartige Formeln geben also ein weniger anschauliches Bild des wirklichen Verhaltens der stereoisomeren Oxime, und entsprechen

¹⁾ Diese Berichte, XXIII, 2405.

damit, abgesehen von den bereits früher gegen sie erhobenen Bedenken allgemeiner Art, auch weniger gut den bekannten Anforderungen, welche an chemische Formeln überhaupt gestellt werden: dass diejenigen Formeln den Vorzug verdienen, welche das Verhalten der Verbindungen am deutlichsten und vollständigsten symbolisch darstellen.

Zürich, im December 1890.

8. A. Hantzsch: Die Configuration asymmetrischer Oxime ohne Stereoisomerie.

(Eingegangen am 29. Decbr. 1890; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die grosse Mehrzahl der asymmetrischen Oxime existirt bekanntlich nicht in zwei isomeren Formen, oder vorsichtiger ausgedrückt, die betr. Isomeren sind bisher noch nicht aufgefunden worden. Die soeben besprochenen Methoden der Configurationsbestimmung stereoisomerer Aldoxime und Ketoxime gestatten nun, auch die wichtige Frage zu entscheiden, ob asymmetrische Oxime ohne Stereoisomerie in der einzigen bisher bekannten und vielleicht auch nur einzig existenzfähigen Erscheinungsform einer der beiden möglichen stereochemischen Formeln entsprechen, ob in ihnen also das Hydroxyl einer der beiden Gruppen (X und Y) zugeeignet ist, oder ob die Isomerie deshalb fehlt, weil das Hydroxyl gewissermaassen eine neutrale Stellung in einem derartigen Molekül $\begin{matrix} X \\ X \end{matrix} > C = N - OH$ einnimmt, oder weil vielleicht, ähnlich wie bei optisch inactiven Substanzen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, gleichmoleculare Gemische der beiden räumlich verschiedenen Configurationen vorliegen.

In Folgendem soll gezeigt werden, dass die erstere Annahme richtig ist. Asymmetrische Oxime entsprechen in der bisher allein existirenden Form einer bestimmten asymmetrischen Raumformel; die Isomerie wird also nur deshalb nicht beobachtet, weil die zweite mögliche Configuration zu labil ist, um bisher isolirt werden zu können, — womit natürlich nur die Aussicht wächst, derartige Isomeren künftig doch noch aufzufinden.

Asymmetrische Oxime ohne Stereoisomerie sind nach meiner neulich gegebenen Zusammenstellung ¹⁾ die Aldoxime und Ketoxime

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2772.

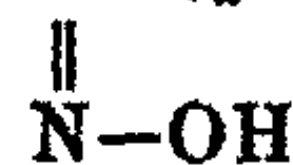
der Fettsäure, sowie überhaupt alle Oxime, welche auch nur ein Alkyl in directer Verbindung mit der Gruppe CNOH enthalten, weiterhin die in Orthostellung substituirten aromatischen Aldoxime und Ketoxime, und endlich gewisse ringförmige Oxime, welche auch als Ketoxime mit besetzter Orthostellung angesehen werden können.

Die Configuration gemischt aromatischer Ketoxime $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot C_nH_{2n+1}$ ist am einfachsten aus bereits bekannten Thatsachen bestimmbar. Diese Oxime lagern sich, wie schon Beckmann fand, stets so um, dass das aromatische und nicht das aliphatische Radical vom Kohlenstoff an den Stickstoff wandert; sie entsprechen also in ihrem allein bekannten Zustande der Configuration, $C_6H_5-C-C_nH_{2n+1}$, sie sind also α -Ketoxime, zu denen die



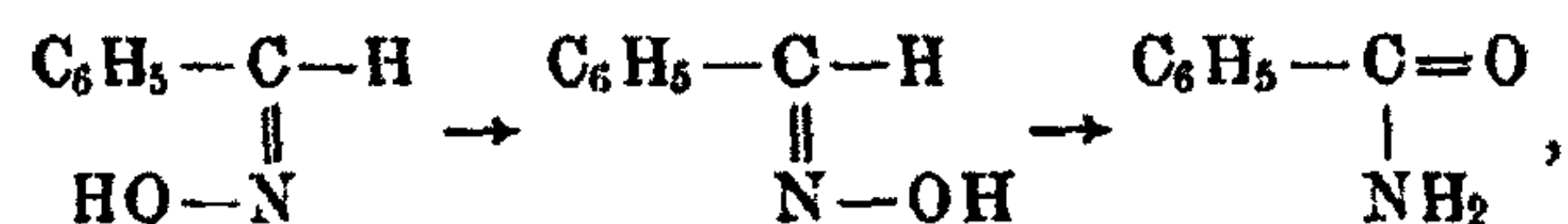
stereoisomeren β -Formen vollständig fehlen. — Diese Verhältnisse beweisen zugleich besonders deutlich die bereits beim *p*-Methylbenzophenonoxim hervortretende merkwürdige Wirkung des Alkoholradicals: dort veranlasst das in der Gruppe $C_6H_4CH_3$ enthaltene, vom Oximradical noch ziemlich entfernte Methyl die Labilität des β -Isomeren; hier, wo das Methyl unmittelbar mit dem Oxim verbunden ist, ver-

nichtet es geradezu die Existenz der β -Form: $C_6H_5-C-C_nH_{2n+1}$

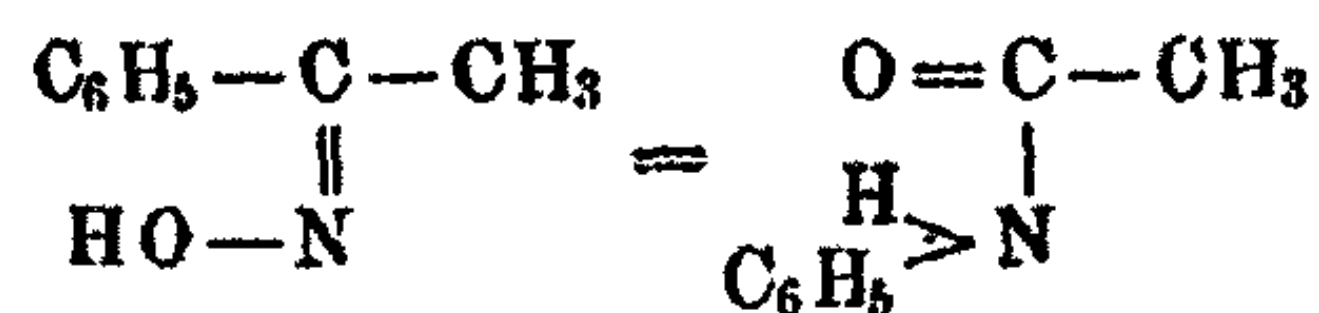


Und ganz ähnlich, wie bei den stereoisomeren Oximen, sieht man den grossen Einfluss des Alkoholradicals auf dem Gebiete der Stereochemie des Kohlenstoffs in den reichhaltigen Untersuchungen Bischoff's immer deutlicher hervortreten.

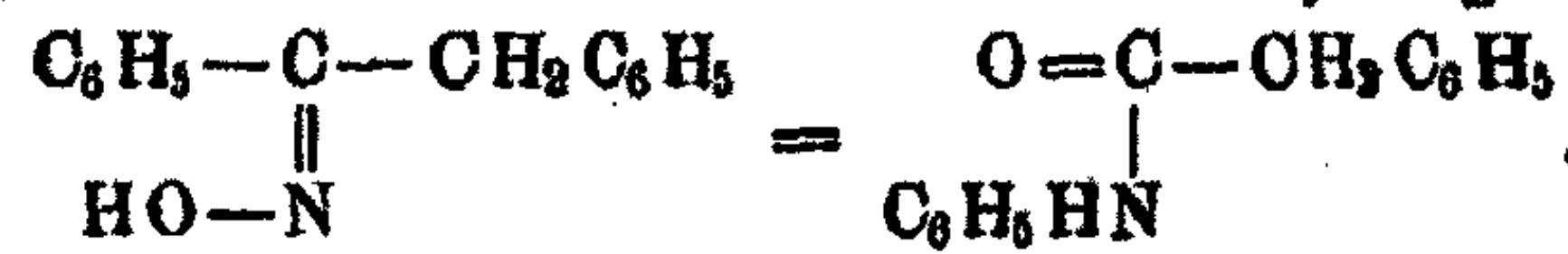
Das einzig bekannte Oxim des Acetophenons ist schon äusserlich dem α -Benzaldoxim ähnlicher. Aber während das letztere unter den Bedingungen der Beckmann'schen Reaction in β -Aldoxim verwandelt wird, und daher nicht Formanilid, sondern Benzamid liefert,



gibt das Acetophenonoxim, eben weil es überhaupt nicht in der β -Form bestehen kann, nicht, wie man nach dem Verhalten des Benzaldoxims hätte erwarten können, methylirtes Benzamid, sondern phenylirtes Acetamid (Acetanilid):



Ganz dasselbe gilt für das Oxim des Desoxybenzofins: es giebt als α -Ketoxim ausschliesslich das Anilid der Phenyllessigsäure¹⁾:




Die Ketoxime der Fettreihe, von welchen bereits einige Versuche V. Meyer's²⁾ vorliegen, sollen auf ihre Umwandlungsproducte hin noch eingehender untersucht werden; desgleichen die Aldoxime der Fettreihe, welche sich bereits durch die von V. Meyer aufgefundene Thatsache, dass sie durch Acetylchlorid sehr leicht in Nitrile übergehen³⁾, wie zu erwarten, den β -Aldoximen der aromatischen Reihe anzuschliessen scheinen: denn auch hier

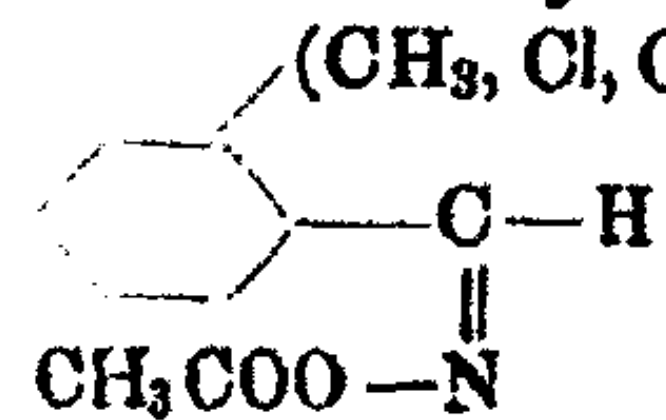
dürfte die Formel $\begin{array}{c} \text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{OH} \end{array}$ in Folge der wiederholt beob-

achteten abstossenden Wirkung des Alkyls auf das Hydroxyl die allein begünstigte Configuration darstellen.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigen die aromatischen orthosubstituirten Aldoxime, welche, wie bereits Beckmann und Goldschmidt und auch Erdmann neulich auch bei den Chlorbenzaloximen beobachtet haben⁴⁾, keine Isomeren aufweisen. Während man nach den bisher besonders bei den Ketoximen zu Tage getretenen Erscheinungen ihnen eher die Configuration der β -Oxime,

 , als die der α -Oxime zuertheilen möchte, so

verhalten sich wenigstens ihre ebenfalls nur in einer Form auftretenden Acetylderivate, gleichviel ob mit Anhydrid oder Chlorid bereitet, dem α -Benzaloxim analog; wenigstens erhielt man aus den Acetylderivaten des Orthoanisaloxims, des Orthochlorbenzaloxims, welches letzteres ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Erdmann zu verdanken habe, ja sogar des Orthotolylaloxims durch Natriumcarbonat keine Nitrile, und durch Natronhydrat die unveränderten Oxime; die betreffenden Acetylderivate besitzen also jedenfalls die α -Configuration:

 . Diese Erscheinungen werden natürlich,

¹⁾ Günther, Ann. Chem. Pharm. 252, 68.

²⁾ Diese Berichte XX, 500.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1613.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 260, 54.

gerade weil sie unerwartet sind, um so mehr verfolgt und auch auf die orthosubstituirten aromatischen Ketoxime ausgedehnt werden.

Von besonderer Bedeutung ist die Frage nach der Configuration der Oxime der Thiophenreihe, weil diese Oxime gewissermaassen vermitteln zwischen den aromatischen Oximen mit deutlich ausgeprägter Raumisomerie und den aliphatischen Oximen, bei welchen dieselbe bisher noch nicht sicher nachgewiesen worden ist.

Das gewöhnliche und einzig bekannte Thiophenaldoxim unterscheidet sich bekanntlich vom gewöhnlichen Benzaldoxim schon äusserlich weit mehr, als irgend zwei andere, meist zum Verwechseln ähnliche analoge Verbindungen beider Reihen. Allein auch hier tritt der Parallelismus sofort hervor, wenn man die äusseren Eigenschaften des Thiophenaldoxims mit dem β -Benzaldoxim vergleicht. Beide sind feste Substanzen von sehr ähnlichem Habitus und fast zusammenfallendem Schmelzpunkte; aber, was wesentlicher ist, auch chemisch verhält sich das Oxim des Thiophenaldehyds genau wie das β -Benzaldoxim: es

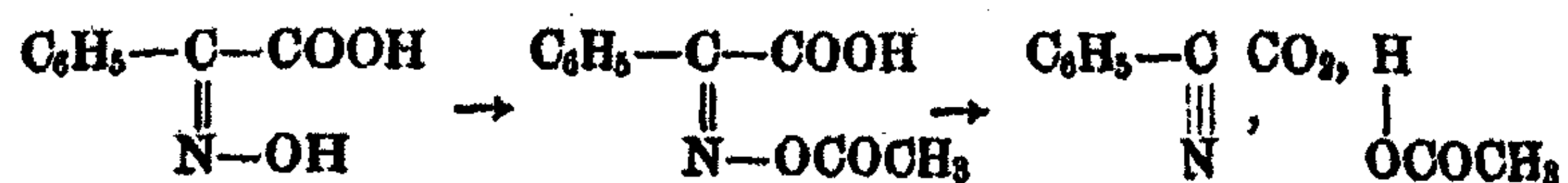
besitzt danach sicher die β -Configuration:
$$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{OH} \end{array} \quad ; \text{ denn das}$$

Acetylderivat, welches bemerkenswerther Weise sowohl durch Anhydrid wie durch Chlorid dargestellt werden kann, also nicht in Isomeren erscheint, giebt bei der Berührung mit Sodalösung schon in der Kälte Thiophennitril. Somit bestehen hier die bemerkenswerthesten Unterschiede zwischen Thiophen- und Benzolreihe darin, dass in ersterer das α -Oxim vorläufig noch fehlt, und darin, dass die einzig stabile Form in der Thiophenreihe der labilen Form in der Benzolreihe entspricht. Dass die Verhältnisse wirklich so liegen, wird noch deutlicher durch den Vergleich der Oxime der Phenylglyoxylsäure mit denen der Thiänylglyoxylsäure.

Die isomeren Oxime der Phenylglyoxylsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOH}$, welche bereits in einer vorläufigen Mittheilung von mir angekündigt wurden, verdienten ursprünglich als Zwischenglieder zwischen stereoisomeren Aldoximen und Ketoximen ein besonderes Interesse: sie enthalten einerseits die Gruppe der Ketoxime, $\text{C}-\text{CNOH}-\text{C}$ und sind doch andererseits die Carbonsäuren der Benzaldoxime. Diese beiden, ebenfalls in einer besonderen Abhandlung ausführlich zu behandelnden Oxime zeigen im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit mit denen des Benzaldoxims, und können auch im Besonderen wie diese in einander umgewandelt werden, allein mit dem Unterschiede, dass die Beständigkeitsverhältnisse gerade umgekehrt sind.

Das bisher bekannte Oxim der Phenylglyoxylsäure gehört, wie aus dem Zerfall seines Acetylderivates mit Sodalösung sicher hervor-

geht, der β -Reihe an — es entspricht dem β -Benzaldoxim und liefert wie dieses Benzonitril:

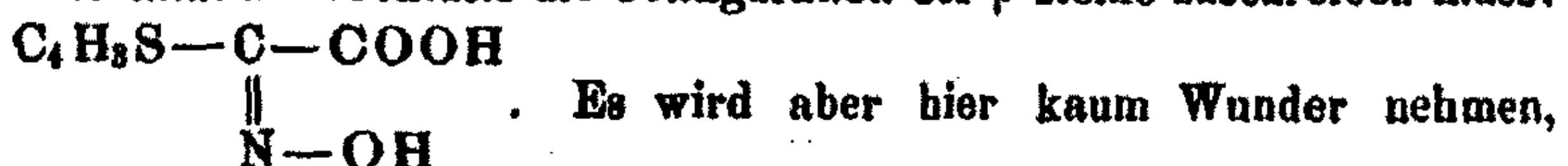


Das neue aufgefundenene Isomere bildet ein besonderes Acetyl-derivat und dieses giebt mit Sodalösung nicht Benzonitril, sondern einfach das unveränderte Oxim; dieses Acetylderivat verhält sich also genau wie das des α -Benzaldoxims, es besitzt daher gleich seinem zugehörigen Oxim die α -Configuration.

Das freie α -Oxim, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{N} \end{array}$ ist aber in freiem Zu-

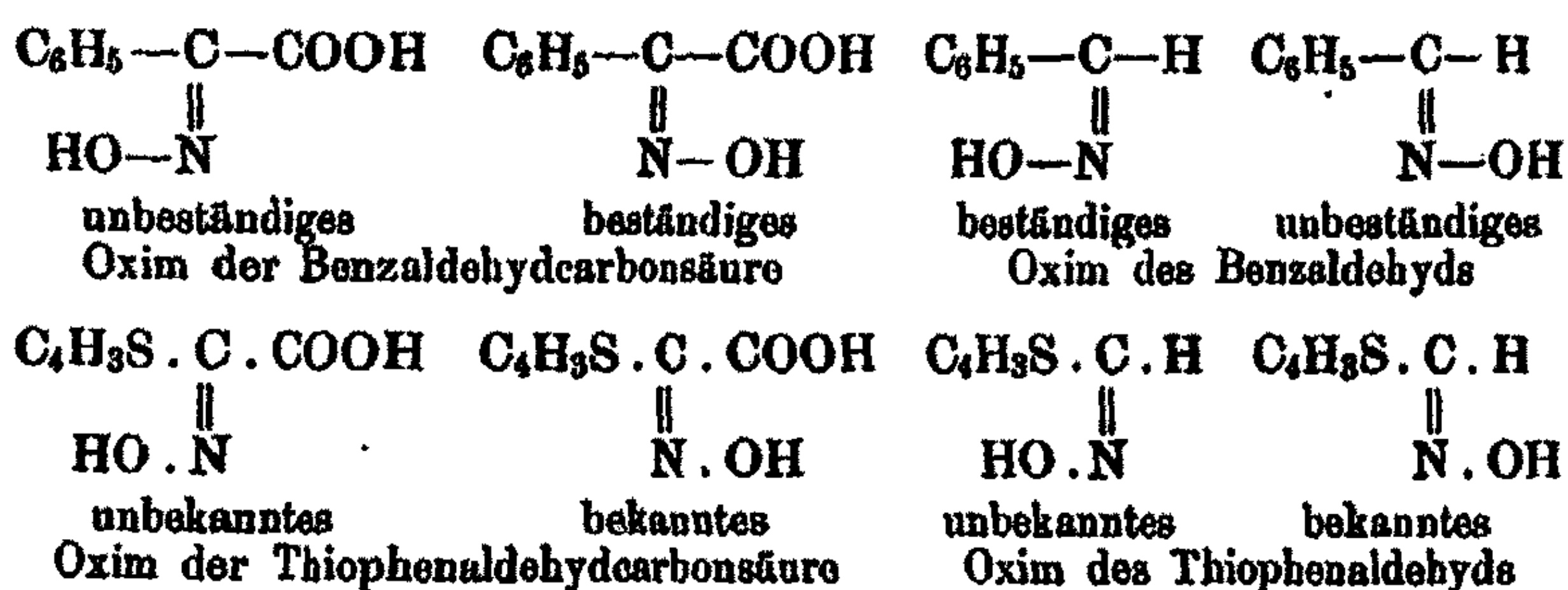
stande so labil, dass es nur mit besonderer Vorsicht, ja, eigentlich nicht einmal in ganz reinem Zustande erhalten werden kann, weil es sich in Lösungen bereits bei gewöhnlicher Temperatur in das β -Isomere umwandelt.

Das entsprechende Oxim der Thiophenreihe, das der Thiönylglyoxylsäure, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}.\text{CNOH}.\text{COOH}$ existirt nun nur in einer Form, wenigstens bis dahin, und diese Form verhält sich in jeder Hinsicht so analog dem beständigeren β -Oxim der Phenylglyoxylsäure, dass man ihr ebenfalls die Configuration der β -Reihe zuschreiben muss:



dass bei den Carbonsäuren der Aldoxime die α -Configuration, welche bereits in der Benzolreihe sehr labil ist, in der Thiophenreihe überhaupt verschwindet.

Dann verschwindet aber auch der scheinbare Widerspruch, dass der Repräsentant des beständigen α -Benzaldoxims in der Thiophenreihe so labil ist, dass er bisher überhaupt noch nicht aufgefunden worden ist. Die allmähliche Verschiebung der Stabilitätsverhältnisse zwischen den Oximen der Benzol- und Thiophenreihe einerseits und zwischen Aldehyden und Aldehydcarbonsäuren andererseits wird in folgender Tabelle übersichtlich dargestellt:



Während also die α -Configuration in der Thiophenreihe,

$$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_5\text{S}-\text{C}-\text{X} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{N} \end{array}$$
 für den Fall, dass $\text{X} = \text{H}$ oder COOH , mindestens

äusserst labil ist, zeigt die bereits früher erwähnte Existenz von zwei stereoisomeren Thiénylphenylketoximen $\text{C}_4\text{H}_5\text{S}-\text{CNOH}-\text{C}_6\text{H}_5$, dass für $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$ die α -Configuration doch zu bestehen vermag, dass also der Thiophenring die Nachbarschaft des Hydroxyls nicht absolut verhindert. Danach erscheint es wenigstens nicht unmöglich, das flüssige α -Thiophenaldoxim vielleicht zu isoliren.

Diese Zustände in der Thiophenreihe leiten also wirklich von den aromatischen Oximen mit Stereoisomerie zu den aliphatischen Oximen ohne Stereoisomerie über. Denn bei den fetten Aldoximen sind nach allen bisherigen Erfahrungen die β -Configurationen allein existenzfähig; so besitzt auch, wie im experimentellen Theile gezeigt werden wird, das Oxim der Acetaldehydcarbonsäure, der Brenztraubensäure, alle Eigenschaften und daher auch die Raumformel der β -Oxime:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{OH} \end{array}$$
 Die α -Configuration ist also stabil bei

den aromatischen Aldoximen, sie wird labil bereits bei deren Carbonsäuren, sie zeigt sich nur noch ausnahmsweise in der Thiophenreihe und ist bei den entsprechenden Fettkörpern überhaupt noch nicht aufgefunden worden.

Dass sich derartige Stereoisomerien feinerer Art nicht doch noch nachweisen lassen könnten, wird damit natürlich nicht behauptet; zeigt doch gerade diese Untersuchung, dass die Stereochemie des Stickstoffs selbst in der Classe der Hydroxylaminderivate nur wegen allzu grosser Unbeständigkeit gewisser Configurationen auf ein verhältnissmässig enges Gebiet beschränkt ist.

Zürich, im December 1890.

4. A. Hantzsch: Ueber Oxime von Aldehyden und α -Ketonsäuren.

(Eingegangen am 29. Decbr. 1890; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Diese Mittheilung enthält den ersten Theil der experimentellen Untersuchung, deren wesentlichste Ergebnisse von allgemeinerer Bedeutung in den vorangehenden Abhandlungen verwerthet worden sind. Sie beschreibt von den vielfach studirten isomeren aromatischen Aldoximen hauptsächlich nur die allerdings sehr merkwürdigen und theo-

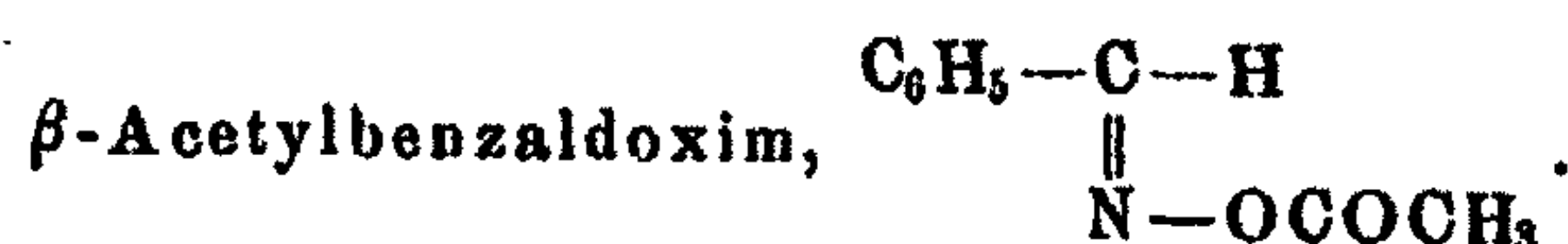
retisch wichtigen Acetyl-derivate und ihre Beziehung zu Nitrilen und Säureamiden, entwickelt sodann die Isomerien beim Oxim der Phenylglyoxylsäure als der Carbonsäure des Benzaldehyds, geht dann auf die entsprechenden Verhältnisse in der Thiophengruppe über und schliesst mit den analogen Erscheinungen bei der Brenztraubensäure.

1. Ueber aromatische Aldoxime und ihre Acetyl-derivate.

a) Oxime des Benzaldehyds.



entsteht als nicht erstarrendes Oel, wenn α -Benzaldoxim mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und in wässriger Suspension durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung gereinigt wird. Ist unlöslich in Alkalicarbonaten, wird aber von Ammoniak und Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher beim Erwärmen zu unverändertem α -Oxim gelöst, ohne eine Spur Benzonitril zu erzeugen. Aber schon Acetylchlorid wirkt auf das α -Oxim complicirter; am glattesten noch in ätherischer Verdünnung; alsdann entsteht, wie später ausführlicher gezeigt werden wird, bei vorichtigem tropfenweisen Zusatze des Chlorids neben dem in Lösung bleibenden α -Acetyl-derivat durch die freiwerdende Salzsäure eine Fällung des salzsauren β -Aldoxims; letzteres wird allerdings durch überschüssiges Chlorid wieder gelöst und dann grösstentheils auch in das α -Acetyl-derivat verwandelt; aber ein Theil des β -Oxims zerfällt unter diesen Umständen, namentlich je höher die Temperatur steigt, in Benzonitril, und so erklärt es sich, dass ziemlich erhebliche Mengen von Benzonitril entstehen, wenn man α -Oxim und Acetylchlorid ohne Verdünnung oder Abkühlung auf einander reagiren lässt. Wegen dieser verwickelten Uebergänge ist das Acetylchlorid hier überhaupt kein so geeignetes Reaktionsmittel als das Essigsäureanhydrid. Ganz ähnlich, nur noch complicirter wird hiernach auch die aus Eisessig, Essiganhydrid und Salzsäure bestehende sogenannte Beckmann'sche Mischung wirken; von diesem Gesichtspunkte aus sind auch die Schlüsse, welche Beckmann aus dem Verhalten der Oxime gegen dieses Gemisch zieht, zu beurtheilen. Es wurde übrigens davon abgesehen, diese Verhältnisse eingehender zu untersuchen, um so mehr, als die factischen Beziehungen zwischen α - und β -Derivaten auf andere Weise sich ganz ungetrübt offenbaren.



Diese durch ihre Labilität sehr merkwürdige Substanz entsteht nur unter besonders günstigen Bedingungen; anfangs vergeblich zu

isoliren versucht, kann sie ohne Schwierigkeit bei genauer Einhaltung folgender Vorschrift gewonnen werden, welche im Wesentlichen auch für die Darstellung der übrigen β -Acetyloxime gilt:

β -Benzaldoxim wird mit Essig-anhydrid in möglichst geringem Ueberschusse zusammengebracht; alsbald verflüssigt sich der dicke Brei unter gelinder Erwärmung; dann wird das Ungelöste möglichst rasch nöthigenfalls unter schwachem Erwärmen und Zugabe von noch etwas Anhydrid in Lösung gebracht, unmittelbar darauf mit Eiswasser gekühlt, gerieben und schliesslich auf flachen Schalen im Vacuum verdunstet. Alsdann hinterbleibt nitrilfreier β -Acetylkörper, welcher nur noch abgepresst und mit Benzol ausgewaschen zu werden braucht, um völlig rein zu sein.

	Berechnet für $C_9H_9NO_2$	Gefunden
N	8.59	8.65 pCt.
C	66.25	66.35 »

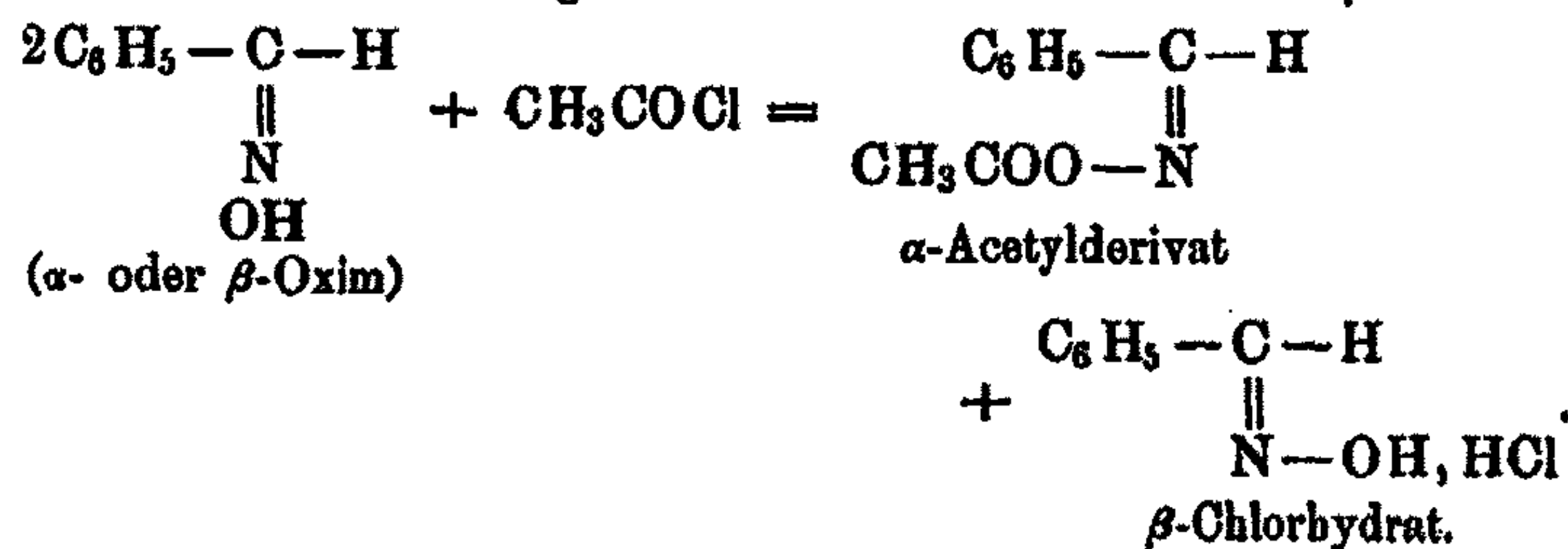
β -Acetylbenzaldoxim bildet sechsseitige, gerade abgeschnittene Säulen, schmilzt bei 55—56°, ist leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, ziemlich schwer in Aether löslich und ist, einmal isolirt, leidlich beständig; es lässt sich aus allen indifferenten Lösungsmitteln, besonders hübsch aus heissem Xylol, umkrystallisiren. Um so empfindlicher ist es gegen saure und alkalische Flüssigkeiten, und zwar verhält es sich vollkommen verschieden erstens gegen freie Alkalien und Ammoniak, zweitens gegen Alkalicarbonate und drittens gegen Säuren und Halogene. Bei der Berührung mit Natronlauge, oder noch deutlicher sichtbar beim Erwärmen mit Ammoniak erweist es sich als Derivat des unveränderten β -Aldoxims: es regenerirt quantitativ β -Benzaldoxim, welches besonders hübsch und direct aus der erkaltenden Ammoniaklösung auskrystallisirt. In Berührung mit Soda- oder Potaschelösung zerfließt das β -Acetylderivat dagegen schon in der Kälte zu einem Oele, welches nunmehr auch von Aetzalkalien nicht mehr aufgenommen wird und sich beim Kochen verflüchtigt, ohne eine Spur von Benzamid zurückzulassen: dasselbe ist reines Benzonitril.

Durch Mineralsäuren, Acetylchlorid, Brom und Jod geht das β -Acetylderivat in das α -Acetylderivat über, und zwar je nach den Umständen mehr oder minder leicht: augenblicklich durch gasförmige Halogenwasserstoffsäuren, Acetylchlorid und Brom; beim Anblasen mit den Dämpfen dieser Substanzen verflüssigt sich das feste Acetylderivat sofort; das entstandene durch kalte Natronlauge nur langsam angreifbare Oel wurde am besten durch Kochen mit Ammoniak in α -Benzaldoxim übergeführt und dadurch als dessen Acetylderivat erkannt. Benzonitril war hierbei auch nicht in Spuren nachzuweisen. Concentrirte wässrige Salzsäure wirkt

fast ebenso rasch; das β -Acetylderivat wird von derselben sofort gelöst und durch unmittelbaren Zusatz von Wasser als α -Acetylderivat ölig gefällt. Verdünnte Säuren reagieren weniger rasch und zwar, wie zu erwarten, um so langsamer, je verdünnter sie sind und je weniger vollständig sie in wässriger Lösung dissociiren. So bleibt z. B. das β -Acetyloxim in doppeltnormaler Salzsäure in der Kälte ziemlich lange intact und verflüssigt sich dauernd erst beim Erwärmen bis ungefähr auf seinen Schmelzpunkt. Wird es mit doppeltnormaler Schwefelsäure angewärmt, bis es eben geschmolzen ist, so erstarrt es beim Abkühlen wieder und wird erst bei anhaltendem Erhitzen auf $70-80^\circ$ in das ölige α -Acetyloxim übergeführt. Dass im letzteren Falle die Umlagerung etwas weniger glatt erfolgt und etwas Nitril gebildet wird, ist wohl selbstverständlich. Auch Jod, in Schwefelkohlenstoff gelöst, wirkt erst nach einigem Stehen der Lösung in demselben Sinne, also ebenfalls nicht so energisch wie Brom.

Wegen der grossen Unbeständigkeit dieses β -Acetylderivates missglückt auch die Darstellung desselben leicht; denn wenn man das β -Oxim mit überschüssigem Essiganhydrid anhaltend erwärmt, so bildet sich, wohl durch freiwilligen Zerfall des β -Acetylderivates, in erheblicher Menge Benzonitril und wenn man andererseits das β -Acetylderivat nicht rasch aus der Lösung durch Auskrystallisiren entfernt, so erzeugt die vorhandene Essigsäure, ähnlich der Salzsäure, nur langsamer, das ölige α -Acetyloxim. Auch das reine β -Acetyloxim lässt sich zwar aus wenig Eisessig oder Essiganhydrid umkrystallisiren, geht aber beim Stehen der Lösung bisweilen in Nitril, bisweilen in das α -Derivat über. Endlich ist es selbstverständlich, dass überschüssiges Acetylchlorid aus β -Aldoxim leicht das α -Acetylderivat entstehen lässt.

Trotzdem wirkt Acetylchlorid eigentlich etwas anders: genau wie aus α -Oxim erzeugt es, der ätherischen Lösung des β -Oxims tropfenweise zugesetzt, aus dem einen Theil des Oxims allerdings das in Lösung bleibende α -Acetylderivat; aber die freiwerdende Salzsäure schlägt den anderen Theil als unlösliches Chlorhydrat nieder, welches sich erst durch überschüssiges Chlorid in α -Acetylderivat umwandelt: Acetylchlorid spaltet also jedes der beiden stereoisomeren Aldoxime zuerst in gleiche Hälften von α - und β -Derivat:



Schon nach diesem Verhalten der Acetyl-derivate konnten die Angaben Beckmann's, dass aus β -Benzaldoxim unter gewissen Bedingungen zuerst Benzamid, und dann erst Benzonitril entstehen solle, unmöglich richtig sein; bei der theoretischen Bedeutung, welche diesem Umstande indess namentlich von Beckmann beigelegt worden ist, sind dessen Versuche nach seinen eigenen Angaben so genau als nur möglich des öfteren wiederholt worden: aber in keinem Falle wurde Benzamid, sondern je nachdem entweder Benzonitril, oder α -Acetylbenzaldoxim oder β -Oximchlorhydrat, oder ein Gemisch dieser Substanzen erhalten.

Nach Beckmann's erster Angabe¹⁾ wurde eine Lösung von 2 g α -Oxim, 2 g Essigätherhydrid und 8 g Eisessig unter Kühlung mit Salzsäure gesättigt, und dann drei Stunden lang am Kühler gekocht; In überschüssige Sodalösung eingetragen, hinterblieb im ätherischen Auszuge ein benzamidfreies Oel; mit Wasserdämpfen ging hauptsächlich Benzonitril über; nach unterbrochener Destillation erwies sich der Rückstand als ein Gemisch von α -Acetyl-derivat und etwas regenerirtem α -Oxim. Bei nochmaliger Wiederholung wurden qualitativ dieselben Resultate erhalten.

Nach Beckmann's zweiter Angabe²⁾ wurden 3 Proben mit je 1 g α -Oxim und aufs Genaueste bereiteter Beckmann'scher Mischung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Hierbei schieden sich allerdings, wie Beckmann angiebt, quadratische Täfelchen ab, welche sich immer mehr vermehrten; sie schmolzen auch, direct abgepresst, nur etwas tiefer, wie Benzamid, allein sie waren nichts anderes, als das Chlorhydrat des β -Benzaldoxims.

Dass in diesen, und besonders in den ersterwähnten Fällen, nicht etwa eine geringe Menge von Benzamid der Beobachtung entgangen war, wurde dadurch bewiesen, dass, nachdem dem Oxim 1 pCt. Benzamid vorher zugefügt worden, dieses eine Procent sich mit grösster Leichtigkeit überall nachweisen liess: es blieb schon beim Verdampfen der Flüssigkeit nach der Reaction auf dem Uhrglase zurück. So unerklärlich also auch die abweichenden Beobachtungen Beckmann's sind, so ist also dennoch nachgewiesen, dass aus den Benzaldoximen unter den angegebenen Bedingungen im günstigsten Falle weit weniger als 1 pCt. Benzamid entsteht. Auch die Meinung Beckmann's, dass das vorhandene Benzonitril unter den Versuchsbedingungen aus Benzamid entstanden sei, wurde dadurch widerlegt, dass das Benzamid bei derselben Behandlung vollkommen unverändert blieb, was übrigens auch umgekehrt beim Benzonitril der Fall war. Benzonitril ist also das primäre und unter diesen Bedingungen einzige Zersetzungsproduct

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 433.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1691.

der Benzaldoxime. Auch nach Lach¹⁾ entsteht durch Erhitzen von gewöhnlichem Benzaldoxim nur Benzonitril; es wird also das α -Acetyl-derivat zwar bei höherer Temperatur in das β -Derivat umgelagert, giebt aber dabei ebenfalls nur Nitril und kein Amid.

b) Oxime des Anisaldehyds und ihre Acetyl-derivate.

Die durch Goldschmidt's und Beckmann's Untersuchungen bereits wohl bekannten Anisaloxime schliessen sich in ihrem Verhalten gegen Acetanhydrid und Chlorid so vollständig an die Benzaldoxime an, dass sie nur ganz kurz behandelt zu werden brauchen. Nur sind alle Umlagerungen hier noch viel besser zu beobachten, weil sowohl Anisnitril als auch α -Acetylanisaloxim feste Substanzen sind.

α -Acetylanisaloxim, aus dem α -Oxim und Acetanhydrid erhalten, erstarrt langsam zu schief abgeschnittenen Prismen, die, aus Aceton umkrystallisirt, nicht ganz scharf bei 48° schmelzen. Ist nicht nur in Alkohol, Aether und Benzol, sondern auch in Xylol sehr leicht löslich.

Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$	Gefunden
N 7.3	7.6 pCt.

β -Acetylanisaloxim. Wird nur nach dem beim β -Benzaldoxim beschriebenen raschen Arbeiten erhalten; denn bei längerem Stehen der Lösung des β -Aldoxims in Essig-anhydrid krystallisirte nur Anisnitril vom Schmelzpunkt $59-60^\circ$.

β -Acetylanisaloxim krystallisirt in vierseitigen, domatisch abgestumpften Säulen, ist im Unterschiede vom α -Acetyl-derivat in Xylol weniger löslich und zeigt, aus dieser Flüssigkeit umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 64° . Ammoniak verseift es zu β -Oxim vom Schmelzpunkt 130° , Natriumcarbonat wandelt es in Nitril vom Schmelzpunkt 60° und Salzsäure oder Acetylchlorid in α -Oxim um, welches zuerst ölig erscheint, aber bald erstarrt und dann bei 48° schmilzt.

Gegen Acetylchlorid verhalten sich beide Anisaloxime genau wie die Benzaldoxime; es werden zuerst gleiche Theile von α -Acetyl-derivat und sich ausscheidendem β -Chlorhydrat gebildet, sodann wird durch überschüssiges Acetylchlorid letzteres in ersteres übergeführt.

2. Die Oxime der Phenylglyoxylsäure.

Ueber die Gründe zur Untersuchung dieser Stereoisomeren sowie über ihre Configuration und gegenseitigen Beziehungen wurde in Kürze schon früher berichtet; es wurde als bemerkenswerth hervorgehoben,

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1571.

dass dieselben zwar im Allgemeinen die Eigenschaften der zugehörigen raumisomeren Benzaldoxime besitzen, als deren Carbonsäuren sie betrachtet werden können, dass aber die bei jenen labile Form hier zur stabilen geworden ist und umgekehrt. Man hat also



α -Phenylloximidoessigsäure, labil β -Phenylloximidoessigsäure, stabil.

Bisher ist unter diesem Namen und der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOH}$ eine aus der Ketonsäure durch Erwärmen mit neutraler Hydroxylaminlösung erhaltene Substanz vom Schmelzpunkt $127-128^\circ$ beschrieben¹⁾. Uebrigens kann es gerade hier am wenigsten auffallen, dass das zweite Isomere nicht eher aufgefunden worden ist, als bis dasselbe durch die Theorie von Werner und mir wahrscheinlich gemacht wurde. Denn dieses dem α -Benzaldoxim entsprechende Oxim ist in freiem Zustande so unbeständig und geht so leicht in das β -Isomere über, dass man es vorher gewiss nur für unreines, vielleicht von etwas unveränderter Phenylglyoxylsäure begleitetes, gewöhnliches Oxim gehalten haben würde.

Das α -Oxim der Phenylglyoxylsäure ist trotzdem das primäre Einwirkungsproduct zwischen der Säure und dem Hydroxylamin; es entsteht bei gewöhnlicher Temperatur, besser noch bei 0° , und zwar sowohl in alkalischer als auch in neutraler oder saurer Lösung. In der Regel wurde das aus freier Säure und salzsaurem Hydroxylamin bei 0° bereitete Gemisch nach 3—4 Stunden ausgeäthert und der Aether im Vacuum verdunstet. Alsdann erscheinen, aber erst nachdem der Aether fast völlig verschwunden ist, ziemlich grosse, vollständig durchsichtige dicke Prismen, welche durch ein Doma stark abgestumpft sind; sie schmelzen, mit Benzol abgepresst und vollständig getrocknet, bei 127° unter völliger Zersetzung, aber ohne jede Bräunung, sind in Wasser, Alkohol und Aether äusserst leicht löslich, weniger in Chloroform und noch weniger in Benzol. Doch wird beim Umkrystallisiren, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, der Schmelzpunkt leicht unscharf.

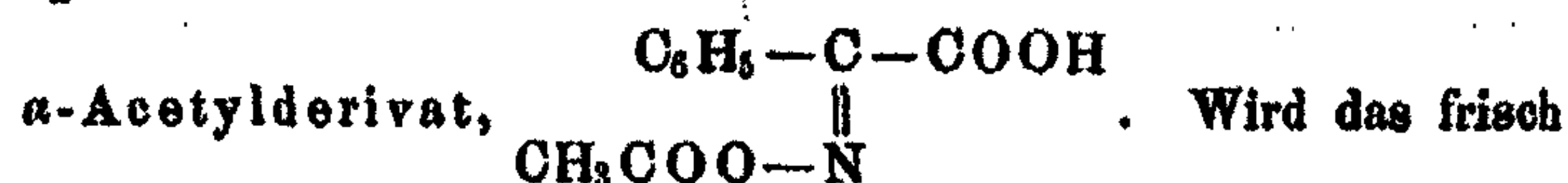
Ber. für $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3$	Gefunden
N 8.5	8.4 pCt.

Die wässrige Lösung giebt mit Mercur- und Bleisalzen weisse Fällungen; besonders für das α -Oxim charakteristisch ist das durch Kupferacetat entstehende dunkelgrüne, voluminöse Kupfersalz.

Wegen des unten näher zu besprechenden leichten Ueberganges in das β -Oxim wurde anfangs die Individualität dieses leicht löslichen

¹⁾ Müller, diese Berichte XVI, 1619.

Oxime bezweifelt. Dieselbe wird jedoch mit aller Schärfe erwiesen durch sein sehr charakteristisches, leicht entstehendes und sehr beständiges



bereitete α -Oxim in Essigäther gelöst, so krystallisieren aus der Lösung allmählich flache, schief abgeschnittene und häufig zwillingsartig verwachsene Prismen aus, welche, direct abgepresst, bei 115° unter Zersetzung schmelzen, aus Alkohol oder Aether, ja selbst aus kochendem Essigäther unverändert wieder erhalten werden können, und, auf diese Weise umkrystallisirt, erst bei $118\text{--}119^\circ$ sich zersetzen. Derselbe Acetylkörper fällt fast augenblicklich krystallinisch aus, wenn man das freie α -Oxim direct oder in ätherischer Verdünnung vorsichtig mit Acetylchlorid versetzt, ein Verhalten, durch welches das α -Oxim leicht nachgewiesen werden kann: eine Probe desselben löst sich in einigen Tropfen Acetylchlorid für einen Moment klar auf, um dann sofort krystallinisch wieder gefällt zu werden. Bei längerem Stehen mit dem überschüssigen Acetylchlorid verschwindet der Niederschlag allerdings wieder: wie sich später herausgestellt hat, wird er dabei wahrscheinlich durch die frei gewordene Salzsäure und unter vorherigem Uebergang in β -Oxim in Essigsäure, Kohlensäure und Benzotrinitril gespalten.

Dieses im Uebrigen sehr stabile Acetylderivat verseift sich mit Ammoniak, Alkalien und Alkalicarbonaten schon bei 0° zu unverändertem α -Oxim; denn nach dem Ansäuern unter Zusatz von Eis gab der ätherische Extract die charakteristischen Prismen mit dem Schmp. 127° und allen übrigen Reactionen. Dadurch, dass dieses Acetylderivat unter genau denselben Umständen wie das des α -Benzaloxims, nicht Benzotrinitril erzeugt, sondern das ursprüngliche Oxim zurückbildet, ist für Oxim und Acetylderivat die α -Configuration, mit Nachbarstellung des Phenyls und des Oximhydroxyls, nachgewiesen. Die Analyse des Acetylderivates ergab:

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4$	Gefunden
N 6.76	6.63 pCt.

β -Oxim der Phenylglyoxylsäure. Wie schon mehrmals erwähnt und wie durch das Verhalten des Acetylderivates bewiesen werden wird, besitzt die stabile Modification des Oxims der Phenylglyoxylsäure die β -Configuration $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{COOH}$



Dieselbe wird, scheinbar direct, thatsächlich aber immer als Umlagerungsproduct des α -Oxims erhalten, wenn Phenylglyoxylsäure mit

Hydroxylamin in alkalischer, neutraler oder saurer Lösung in der Wärme behandelt wird, oder auch nur mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt. Aus der angesäuerten Lösung mit Aether ausgeschüttelt, krystallisiert es aus diesem Extracte viel leichter und früher, als das α -Oxim, und erscheint nie in grossen, durchsichtigen Prismen, sondern meist in kleinen, weissen Nadelchen, die sich bei Vergrösserung als schief abgeschnittene, vierseitige Prismen erweisen. Das β -Oxim ist ferner nicht nur in Aether oder Chloroform, sondern auch in Wasser verhältnissmässig viel schwerer löslich, als das α -Oxim, kann daher vorsichtig aus warmem Wasser umkrystallisiert und aus concentrirter alkalischer Lösung durch Salzsäure gefällt werden — was beides beim α -Oxim nicht gelingt. Völlig rein schmilzt es erst bei 145° unter stürmischer Gasentwicklung; doch wird der Schmelzpunkt durch geringe Verunreinigungen sehr herabgedrückt. Es ist daher auch anzunehmen, dass das von Müller beschriebene Oxim trotz seines für α -Oxim stimmenden Schmelzpunktes wohl das nicht ganz reine β -Oxim gewesen sein dürfte. Das reine β -Oxim wurde vollständig analysirt:

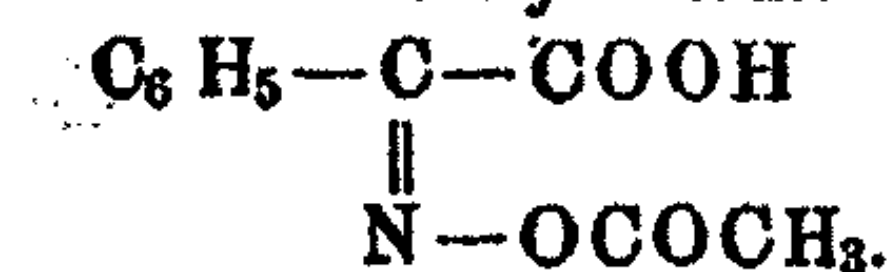
	Ber. für $C_8H_7NO_3$	Gefunden		
C	58.2	57.9	57.7	— pCt.
H	4.2	—	4.7	— „
N	8.5	—	—	8.7 „

Die meisten Metallsalze verhalten sich gegen beide Oxime gleich; nur Kupferacetat erzeugt mit β -Oxim einen hellgrünen Niederschlag, während der der α -Verbindung dunkelgrün ist.

Das β -Oxim ist ferner gegen Mineralsäuren und selbst gegen concentrirte Schwefelsäure beim Erhitzen sehr beständig. In reinem Zustande wird es selbst durch anhaltendes Kochen mit Wasser nicht verändert; aber beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird langsam, und beim Erhitzen mit wässrigem Hydroxylaminchlorhydrat sehr rasch und quantitativ Benzotrinitril erzeugt. Auch unreine Präparate des Oxims zersetzen sich in demselben Sinne leicht in heisser wässriger Lösung, ohne dass bisher die Ursache dieser gesteigerten Zersetzlichkeit erkannt werden konnte.

Vor den Beziehungen der beiden Oxime zu einander werde zum Beweis der β -Configuration des schwer löslichen, stabilen Oxims sein Verhalten gegen Essigäthydrat besprochen.

β -Acetylderivat der Phenylloximidoessigsäure,



β -Oxim löst sich bei gewöhnlicher Temperatur nur schwierig und langsam in Essigäthydrat; nach endlich erfolgter Lösung hinterlässt

die Flüssigkeit beim Verdunsten über Kali oder beim Eintragen in Wasser nur Benzonitril, dessen Reinheit durch Ueberführung in Benzamid erwiesen wurde. Dagegen erhält man folgendermaassen, allerdings auch nur in geringer Ausbeute, das feste Acetylderivat: β -Oxim wird mit der gleichen Gewichtsmenge Anhydrid vorsichtig erwärmt, wobei es sich, allerdings nur unter theilweiser Zersetzung, und unter Entweichen von Kohlendioxyd, langsam löst. Sobald die Gasentwicklung heftiger wird, muss gekühlt, nach Mässigung derselben aber nochmals erwärmt werden, um den Rest der festen Substanz möglichst rasch in Lösung zu bringen. Hierauf stellt man in Eis, reibt, und erhält alsdann den Acetylkörper in sechseckigen Tafeln, welche direct abgepresst und mit Benzol gewaschen bei $124-125^\circ$ unter Zersetzung schmelzen. Die reinen Krystalle lösen sich leicht in heissem Alkohol und Chloroform, schwierig in Aether und werden aus diesen Flüssigkeiten unverändert wiedergewonnen.

Ber. für $C_{19}H_{11}NO_4$

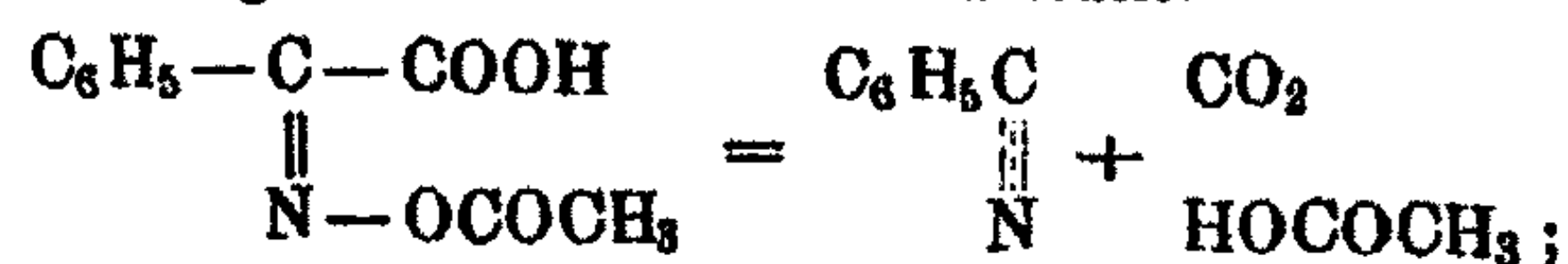
N 6.76

Gefunden

6.75 pCt.

Ammoniak und Natron regeneriren bereits bei 0° die unveränderte β -Oximidosäure; denn aus der sogleich gebildeten Lösung werden durch Salzsäure die weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 145° gefällt oder mit Aether extrahirt.

Schon darin, dass das hochschmelzende Oxim sich nicht wie das niedrighschmelzende Isomere glatt acetyliren lässt, sondern hierbei erhebliche Mengen von Benzonitril bildet, zeigen sich die Eigenschaften der β -Reihe. Dieselben treten in aller Schärfe durch den Zerfall des festen Acetylderivates hervor, welches ganz ähnlich dem des β -Benzaldoxims, durch Alkalicarbonate selbst bei 0° bereits vollständig in Kohlensäure, Essigsäure und Benzonitril zerfällt:



eine Reaction, die mit der Beständigkeit des zugehörigen freien β -Oxims unter gleichen Bedingungen, ja selbst gegen kochende Carbonate auffallend contrastirt, und besonders deutlich darthut, dass die Acetylivate der zum Zerfall geneigten Stereoisomeren weitaus empfindlicher sind, als die freien Oxime.

Wechselseitige Umwandlungen der beiden Oxime der Phenylglyoxylsäure.

Die beiden Benzaldoximcarbonsäuren weisen ganz ähnliche Beziehungen und Uebergänge auf, wie die Benzaldoxime selbst; nur mit dem bemerkenswerthen Unterschiede, dass unter den gewöhnlichen Bedingungen die α -Säure sich in β -Säure zu verwandeln strebt, während bekanntlich umgekehrt β -Benzaldoxim leicht in α -Oxim übergeht.

Die Umwandlung von α - in β -Oximidosäure vollzieht sich am raschesten durch trockene Salzsäure in absolut ätherischer Lösung. Hierbei fällt bisweilen zunächst ein äusserst unbeständiges krystallinisches Chlorhydrat aus, welches bereits beim Trocknen unter Luftabschluss seine Salzsäure verliert und reine β -Oximsäure hinterlässt. Auch als das α -Derivat in concentrirte Schwefelsäure eingetragen und bis zur völligen Lösung und Eintritt schwacher Bräunung erhitzt worden war, wurde durch Eiswasser das bei 145° schmelzende β -Oxim gefällt.

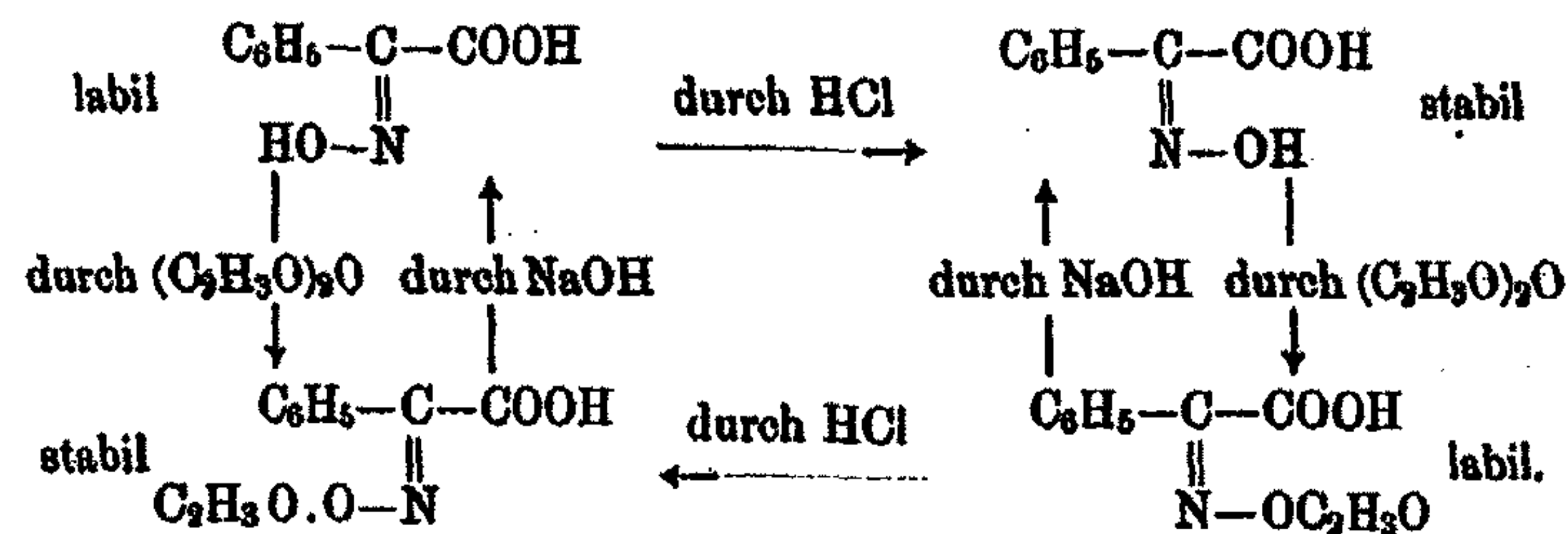
Diese Bildungsweisen der β - aus der α -Oximsäure sind durchaus dieselben, wie die des β -Benzaldoxims aus α -Benzaldoxim. Allein während das β -Aldoxim mit verdünnten Säuren das α -Oxim regenerirt, so lagert sich die α -Carbonsäure in saurer Lösung, ja selbst durch Wasser, ebenfalls nur langsamer, in die β -Säure um: Eine concentrirte wässrige Lösung der α -Säure bleibt etwa 12 Stunden lang klar; alsdann trübt sie sich aber rasch, und erstarrt alsbald zu einer festen weissen Masse der reinen β -Säure. Dieselbe Umwandlung tritt nur noch etwas rascher ein, wenn die ursprüngliche Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt worden ist. Auch durch Alkali wird der Uebergang nicht verhindert, sondern nur etwas verzögert: die alkalisch gemachte Lösung der α -Säure, welche sich beim Ansäuern stets gelblich färbte und etwas nach Benzaldehyd roch, enthielt nach drei Tagen noch α -Oxim, war aber am vierten Tage grösstentheils in β -Oxim übergegangen.

Die Umwandlung von β - in α -Oximidosäure ist somit direct nicht möglich; auch wird die Stabilität der β -Configuration sehr gut dadurch gekennzeichnet, dass auch das Acetylderivat der β -Säure durch wässrige Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu β -Oxim verseift wird, während bekanntlich das Acetylderivat des β -Benzaldoxims hierbei sofort das der α -Reihe liefert. Aber Acetylchlorid bewirkt auch hier die Umwandlung; derselbe beständige, nicht in Benzonitril zerfallende Acetylkörper, welcher aus der α -Oximidosäure durch Essiganhydrid, aber auch durch Acetylchlorid entsteht, wird auch bei vorsichtigem Verfahren aus der β -Oximidosäure und Essigchlorid erzeugt: Man übergiesst die letztere mit viel Acetylchlorid und erwärmt zur Beschleunigung der Lösung vorsichtig; alsdann fallen aus der klaren Flüssigkeit plötzlich die bei 115° , gereinigt bei 118° schmelzenden Nadeln aus, welche bei 0° in Natron gelöst, dann sofort mit eiskalter Salzsäure versetzt und ausgeäthert das bei 127° schmelzende α -Oxim der Säure liefern; es war also aus der β -Säure direct das Acetylderivat der α -Säure entstanden, und damit die Ueberführung indirect vollzogen.

Diese Reaction ist hier sicher ebenso zu deuten, wie beim β -Benzaldoxim: durch Einwirkung überschüssigen Acetylchlorids auf das

β -Oxim der Phenylglyoxylsäure entsteht zunächst das labile β -Acetyl-derivat; durch die hierbei freiwerdende Salzsäure bei Abwesenheit von Wasser wird das letztere in das stabile α -Acetylderivat umgewandelt. Auch ist der Beweis hierfür dadurch geliefert, dass das β -Acetylderivat durch Salzsäuregas in ätherischer Lösung direct in das α -Acetylderivat verwandelt wird.

Die Beziehungen zwischen den beiden stereoisomeren Oximen und ihren beiden stereoisomeren Acetylderivaten werden folgendermassen übersichtlich, wenn auch nicht ganz vollständig, wiedergegeben:



Bei längerem Kochen mit Acetylchlorid zersetzt sich allerdings auch das α -Acetylderivat in Benzonitril, ebenso wie auch die beiden Oxime der Phenylglyoxylsäure mit Phosphorpentachlorid in ätherischer Verbindung gleichartig in Kohlensäure, Wasser und Benzonitril zerfallen; doch entspricht dieses Verhalten natürlich nur dem unter ähnlichen Verhältnissen erfolgenden Zerfall der beiden Oxime des Benzaldehyds, und beruht auch hier darauf, dass aus α -Oxim erst β -Oxim gebildet, und das letztere allein gespalten wird.

3. Die Oxime des Thiophenalddehyds und der Thiönylglyoxylsäure.

a) Oxim des Thiophenalddehyds.

Das bisher einzig bekannte feste Thiophenaldoxim vom Schmelzpunkt 128° entspricht nicht nur in seinen physikalischen Eigenschaften, sondern auch in seinem chemischen Verhalten vollständig dem β -Benzaldoxim; es besitzt demnach die β -Configuration $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{C}-\text{H}$. Ja,



die Bildung des Nitrils tritt hier noch viel leichter ein. Während β -Benzaldoxim nur als Acetylderivat in Benzonitril übergeht, aber im freien Zustande sich selbst beim Erhitzen mit Sodalösung nur klar auflöst, um beim Erkalten unverändert wieder heraus zu krystallisieren, giebt schon das freie Thiophenaldoxim bei mässigem Erwärmen mit concentrirter Sodalösung ein sehr flüchtiges, täuschend wie Benzonitril riechendes Oel; dasselbe ist Thiophennitril, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{CN}$, und nicht Thiophenalddehyd; es enthielt Stickstoff und liess sich vor allem nach

dem Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure durch wenig Wasser vollständig in Gestalt weisser Krystalle ausfällen, welche direct bei 173° umkrystallisirt bei 175° schmolzen, also reines α -Thiophenamid, $C_4H_3S \cdot CO \cdot NH_2$, darstellten.

Dem entspricht das Verhalten bei der Acetylrung. Thiophenaldoxim geht durch Essiganhydrid leicht und unter Erwärmung in ein Acetylderivat über, welches, wie beim β -Benzaldoxim angegeben, erhalten wird und in Form von Prismen, welche durch zwei Flächen stumpf abgeschnitten sind, krystallisirt; es ist leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, schmilzt unter Zersetzung unscharf zwischen $75-80^{\circ}$, und verhält sich wie β -Acetylbenzaldoxim; es zerfällt mit Alkalicarbonat, ja sogar bei längerem Stehen im Vacuum freiwillig in Essigsäure und Thiophennitril, verschwindet also im letzteren Falle schliesslich vollständig.

Dieses Acetylderivat ist also, wie zu erwarten, ebenfalls der β -Reihe angehörig; bemerkenswerther ist es aber, dass auch durch Acetylchlorid aus Thiophenaldehyd dasselbe nitrilbildende Acetylderivat vom Schmelzpunkt $75-80^{\circ}$ entsteht; der Weg, auf welchem in der Benzolreihe stets die β - in die α -Verbindung umgewandelt wird, führte also in der Thiophenreihe nicht zum Ziele, und damit schwand auch die Hoffung, auf diese Weise wenigstens ein Derivat der hier noch völlig fehlenden α -Oxime zu gewinnen.

b) Oxim der Thiénylgyoxylsäure.

Ist zuerst von Peter ¹⁾ und sodann von Bradley ²⁾ beschrieben und in feinen Nadeln vom Zersetzungspunkte 137° erhalten worden. Ich erhielt das Oxim in vortrefflicher Ausbeute aus dem directen ätherischen Auszuge des nach Vorschrift oxydirten Acetothiënon durch Versetzen mit salzsaurem Hydroxylamin; es schmolz bereits als Rohproduct über 140° , und nach dem Umkrystallisiren aus warmem verdünnten Alkohol constant unter Zersetzung bei $145-146^{\circ}$. Dieses Oxim besitzt ebenfalls die β -Configuration: $C_4H_3S-C-COOH$; es



ist gleich dem stabilen Oxim der Phenylgyoxylsäure in Wasser ziemlich schwer löslich, schmilzt auch fast bei derselben Temperatur, und bildet wie dieses, nur noch leichter, das Nitril. Wird das Oxim der Thiophenreihe mit angesäuertem Wasser, oder besser mit salzsaurem Hydroxylamin, gekocht, so geht es nahezu quantitativ in Thiophennitril über, dessen Reinheit auch hier durch seine glatte Ueberführung in α -Thiophenamid festgestellt wurde, während Thiophenaldehyd höch-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 539.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2120.

stens in Spuren entstanden sein konnte. Gegen reines Wasser und gegen Alkalicarbonate ist das reine Oxim dagegen selbst beim Kochen beständig; um so unbeständiger ist sein

Acetylderivat, $C_6H_5S-C-COOH$



Dasselbe gleicht ebenfalls völlig dem β -Acetylderivat des Phenylglyoxylsäure-Oxims. Bereits bei längerem Stehen der Säure mit Essig-anhydrid wird sie vollständig unter Entwicklung von Kohlensäure in Thiophennitril verwandelt, so dass die Lösung im Exsiccator gar keinen Rückstand hinterlässt; das feste Acetylderivat lässt sich überhaupt auf diese Weise noch viel schwieriger isoliren, als das der Phenylglyoxylsäure. Es entsteht aber sehr leicht und glatt durch Acetylchlorid. Genau wie das Oxim des Thiophenalddehyds liefert das der Thiophenalddehydcarbonsäure beim Uebergiessen mit Acetylchlorid unter Salzsäureentwicklung nicht, wie in der Benzolreihe, das α -Acetyl-derivat, sondern das β -Acetylderivat. Das rasch abgepresste und getrocknete Product bildet kleine Prismen, welche bei $85-87^\circ$ unter Aufschäumen schmelzen.

Ber. für $C_8H_7SNO_4$

N 6.6

Gefunden

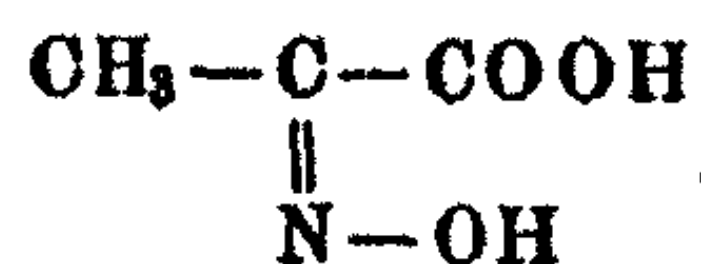
6.9 pCt.

Es zeigt die Unbeständigkeit der β -Acetyloxime im höchsten Grade: es zerfällt nicht nur mit Alkalicarbonaten, sondern sogar bereits in Lösung von Eisessig oder Essiganhydrid und durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in Essigsäure, Kohlensäure und Thiophennitril, und giebt auch, in wenig kaltem Alkohol gelöst, sehr leicht eine stürmische Entwicklung von Kohlendioxyd und alsdann durch Zusatz von Wasser eine ölige Fällung des Nitrils, welches letzteres in Thiophenamid übergeführt wurde. Als dieses Acetyl-derivat bei 0° in Ammoniak gelöst, angesäuert und mit Aether ausgezogen wurde, war, abgesehen von etwas Thiophennitril, nur das ursprüngliche schwer lösliche β -Oxim, und nicht, wie in der Benzolreihe, ein niedriger schmelzendes und leichter lösliches α -Isomere entstanden.

Beim Oxim des Thiophenalddehyds und der Thiophenylglyoxylsäure fehlen also die Vertreter der α -Oxime vollkommen; die Configuration mit Nachbarstellung des Thiophenrestes und des Wasserrestes ist zu labil, um selbst in Form von Acetylderivaten fixirt werden zu können, und die Neigung zur Nitrilbildung der β -Formen so gross, dass dieselben bereits freiwillig in diesem Sinne zerfallen, und dass man auf diese Weise jedesfalls am bequemsten und quantitativ das bisher nur schwierig zugängliche Thiophennitril darstellen kann.

4. Oxim der Brenztraubensäure.

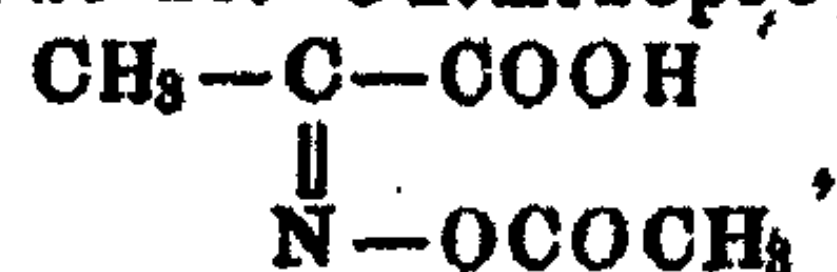
Für das Oxim dieser Säure wird schon nach den eben besprochenen Erscheinungen in der Thiophenreihe und nach dem oben berührten Einflusse des Alkoholradicales von vornherein dieselbe Configuration wahrscheinlich, welche für die Oxime der Thiophenreihe nachgewiesen ist. Auch hier hat es nicht gelingen wollen, die Stereoisomere aufzufinden; die einzig bekannte und nicht umwandelbare α -Oximidopropionsäure zeigt aber bis ins kleinste Detail das Verhalten der β -Verbindungen und speciell das des β -Oxime der Phenylglyoxylsäure; sie existirt daher in der Configuration:



Schon durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und Aether schliesst sie sich an die β -Oxime an; aber auch chemisch theilt sie das Verhalten gegen Essigäthydrid und Chlorid, bez. den leichten Zerfall in Kohlendioxyd und Nitril mit den β -Aldoximen und deren Carbonsäuren. Die α -Oximidopropionsäure ist beim Kochen ihrer wässrigen und alkalischen Lösung ganz beständig; allein beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht auch hier Acetonitril. Letzteres bildet sich aber äusserst leicht unter ganz denselben Umständen, unter welchen das Oxim der Thiophenylglyoxylsäure und das β -Oxim der Phenylglyoxylsäure in Kohlensäure und Nitril zerfallen: Das Oxim der Brenztraubensäure ist sehr schwer in kaltem Essigäthydrid löslich; durch ganz gelindes Erwärmen löst es sich zwar rascher, aber dabei ist eine Gasentwicklung kaum zu vermeiden; ja, als die durch mehrstündiges Stehen in der Kälte erhaltene Flüssigkeit, welche erhebliche Mengen des Oxims aufgenommen hatte, mit Wasser versetzt wurde, ging bereits Kohlensäure fort, und als die wässrige Lösung mit festem Kaliumcarbonat bei 0° übersättigt wurde, stieg Acetonitril auf die Oberfläche.

Der entstandene Acetylkörper zerfällt also unter diesen Umständen sehr leicht und zum Theil schon freiwillig, aber vollständig durch Carbonate in Kohlensäure, Essigsäure und Acetonitril. Ueberhaupt ist derselbe durch Acetylierung mit Essigäthydrid kaum in reinem Zustande zu erhalten. So schied z. B. eine möglichst rasch, d. i. durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen bei nur spurenweiser Entwicklung von Kohlensäure bereitete Lösung des Oxims in Essigäthydrid bei -10° zwar eine erhebliche Menge von Krystallen aus; als dieselben indess, abgepresst und ausgewaschen, erwärmt wurden, zersetzte sich ein Theil derselben bereits gegen 60° , der Haupttheil indess erst gegen 170° ; sie bestanden also aus einem Gemisch des Acetylkörpers und der unveränderten Oximidopropionsäure.

Das Acetylderivat der Oximidopropionsäure,



entsteht weit glatter durch Acetylchlorid, gegen welches es auch bedeutend beständiger ist. Man kann das Oxim durch Kochen, besser durch mehrtündiges Stehen mit Acetylchlorid, in Lösung bringen und erhält beim Verdunsten im Exsiccator einen farblosen, aber leicht sich röthenden Rückstand, welcher ähnlich wie das Oxim krystallisirt, indess, abgepresst und aus Aether umkrystallisirt, bereits bei 60° unter stürmischer Gasentwicklung vollkommen zerstört wird und mit Kaliumcarbonat schon bei 0° in Kohlensäure, Essigsäure und Acetonitril zerfällt, also beim Ausäthern der angesäuerten Lösung keinen festen Rückstand giebt.

Ber. für C ₅ H ₇ NO ₄	Gefunden
N 9.7	9.8 pCt.

Dadurch ist also für das Oxim der Brenztraubensäure, und damit wohl auch für die Oxime der übrigen α-Ketonsäuren der Fettreihe, die β-Configuration erwiesen.

Ueber die Oxime von β-, γ- und δ-Ketonsäuren, sowie über die Oxime orthosubstituirt aromatischer Aldehyde wird demnächst berichtet werden.

Die hier mitgetheilten Versuche sind grösstentheils von Hrn. Dr. C. Hoffmann vollkommen selbstständig ausgeführt worden. Mit meinem besten Danke für seine werthvolle Unterstützung möchte ich nur noch die besondere Anerkennung der Umsicht und Gewandtheit verbinden, mit welcher Hr. Hoffmann die zum Theil nicht unerheblichen Schwierigkeiten bei der Untersuchung dieser bisweilen sehr empfindlichen Substanzen überwunden hat.

Zürich, im December 1890.

5. A. Hantzsch: Ueber stereoisomere Ketoxime.

(Eingegangen am 29. Decbr. 1890; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

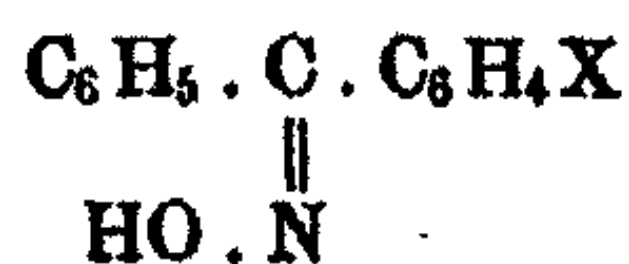
Gleich der vorhergehenden Mittheilung enthält auch die vorliegende nur experimentelle Belege zu der Abhandlung »über die Bestimmung der Configuration stereoisomerer Oxime«, und zwar als zweiter Theil, speciell die Versuche zur Stereochemie der Ketoxime. Sie behandelt verschiedene monosubstituirte Benzophenonoxime in ihren beiden stereoisomeren Formen, und vor Allem hinsichtlich ihres

Verhaltens bei der Beckmann'schen Umlagerung; sie liefert also das Material für die Thatsache, dass durch diese Reaction die Configuration der stereoisomeren Ketoxime bestimmt und zugleich die Entscheidung getroffen werden kann, welche Configuration dem stabilen und welche dem labilen Zustande entspricht.

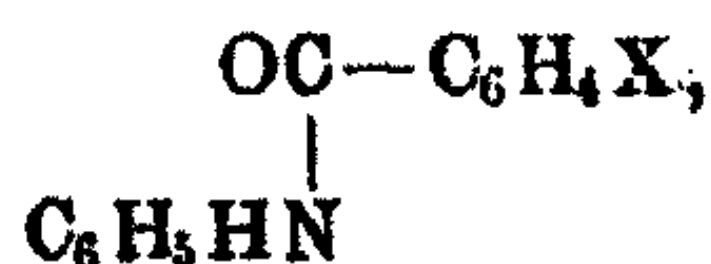
Von den früheren ausführlichen Entwicklungen werden nur die wichtigsten Ergebnisse zum besseren Verständniss des Folgenden nochmals kurz zusammengefasst:

Die stereoisomeren Ketoxime geben bei der Beckmann'schen Umlagerung structurisomere Säureanilide. Hierbei bleibt das vom Oximhydroxyl entfernte Radical an seinem Platze, während das ihm nähere an den Stickstoff wandert. Ferner liefern die stabilen Stereoisomeren stets glatt ein einziges Säureanilid, während die labilen Isomeren nur unter gewissen günstigen Bedingungen ausschliesslich das von dem vorigen verschiedene Säureanilid bilden, häufiger aber zugleich auch gewisse Mengen des aus stabilem Oxim gebildeten Anilids erzeugen. Schliesslich werde auch wiederholt, dass die Stereoisomeren mit Nachbarstellung des nicht substituirten Phenyls und des Hydroxyls als α -Ketoxime und diejenigen mit Nachbarstellung des substituirten Phenyls und des Hydroxyls als β -Ketoxime bezeichnet werden sollen.

α -Ketoxime:



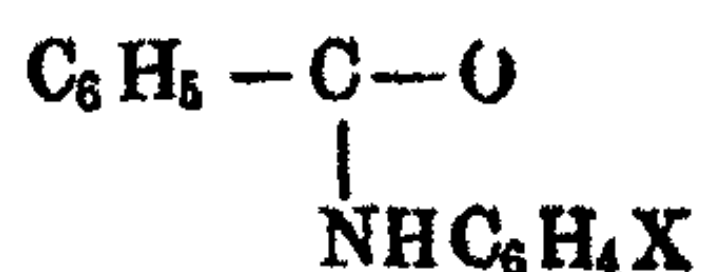
geben also, normal umgelagert, ein Säureanilid von der Form



und bei dessen Spaltung eine substituirte Benzoësäure und Anilin;



unter gleichen Bedingungen ein structurisomeres Säureanilid von der Form



und bei dessen Spaltung Benzoësäure und ein substituirtes Anilin.

Die Beckmann'sche Umlagerung wurde in allen Fällen durch Phosphorpentachlorid in absolut ätherischer Lösung vorgenommen: die starke verdünnte Lösung des betreffenden Oxims wurde mit dem Phosphorchlorid in kleinen Portionen unter Umschütteln ver-

setzt, bis schliesslich ein erheblicher Ueberschuss desselben am Boden blieb; die davon abgegossene Flüssigkeit wurde dann meist, zur Zersetzung des primär gebildeten Imidchlorids, mit Wasser durchgeschüttelt und hinterliess alsdann beim Verdampfen das Säureanilid. Bei diesem Verfahren wahrt man sich den für die Umwandlung der labilen stereoisomeren Ketoxime besonders werthvollen Vortheil, auch bei Temperaturen weit unter 0° die Reaction vollständig glatt ausführen zu können. Die hydrolytische Spaltung der entstandenen Säureanilide wurde stets durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf etwa 160° vollzogen. Aus dem directen Reactionsproducte wurde durch Ausäthern die aromatische Säure, und nach dem Uebersättigen mit Soda das aromatische Amin auf dieselbe Weise ausgezogen.

Begonnen werde mit denjenigen Ketoximen, welche sich bei der Beckmann'schen Umlagerung am einfachsten verhalten, d. i. unter Umstände in den beiden stereoisomeren Formen glatt in die beiden structurisomeren Säureanilide übergehen. Dieses Verhalten zeigen

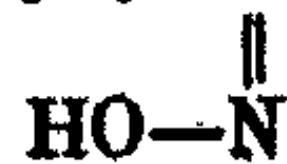
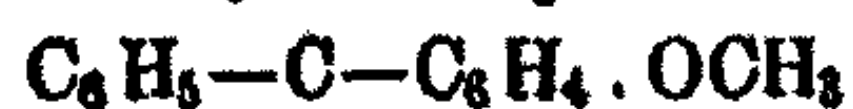
1. Die Oxime des *p*-Methoxybenzophenons,
 $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot C_6H_4OCH_3$.

Das zur Darstellung des Oxims erforderliche Methoxybenzophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4OCH_3$, entsteht sehr glatt nach dem Verfahren von Gattermann¹⁾ durch Condensation von Benzoylchlorid mit Anisol durch Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung. Es ist auch von Rennie²⁾ durch Methylierung von *p*-Oxybenzophenon erhalten worden und zeigte, auch nach dem oben erwähnten, viel bequemeren Verfahren gewonnen, den Schmelzpunkt 61° .

Die Behandlung des Ketons mit Hydroxylamin wurde nach Auwers in wässrig-alkoholischer Lösung und bei Anwesenheit überschüssigen Natrons vorgenommen. Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde mit Essigsäure ausgefällt und das Gemisch der beiden Oxime, genau nach meiner Angabe für die Oxime des Phenyltolylketons, durch fractionirte Fällung der Eisessiglösung mit Wasser getrennt. So wurde schliesslich wenig hochschmelzendes und viel niedrigschmelzendes, in der Regel zunächst ölig ausfallendes Oxim erhalten. Ersteres erwies sich als α -Oxim, letzteres als β -Oxim; ersteres, abweichend von den meisten übrigen α -Oximen, als die labile, letzteres als die stabile Modification. Die physikalischen und chemischen Unterschiede der beiden Stereoisomeren werden hier, wie in den anderen Fällen, tabellarisch gegenübergestellt:

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1204.

²⁾ Chem. Soc. 41, 227.

α -Methoxybenzophenonoxim,

Labiles Isomere

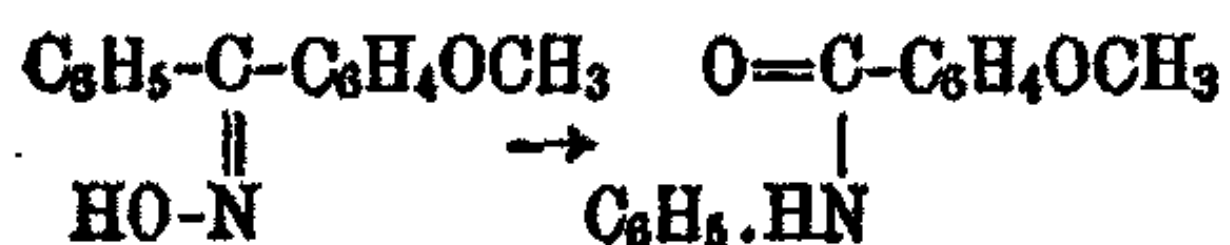
Schmp. 137—138°.

In organischen Flüssigkeiten schwerer löslich. Krystallisiert aus Alkohol in vierseitigen, anscheinend rhombischen Tafeln. Liefert in absolut ätherischer Lösung durch trocknen Chlorwasserstoff rasch eine Fällung des salzsauren Salzes. Dasselbe bildet kleine Nadeln vom Schmp. 123—124° und regeneriert durch Sodalösung das ursprüngliche α -Oxim vom Schmp. 137—138°.

Acetylierung. Nur durch Essiganhydrid bei gewöhnlicher Temperatur wird glatt das α -Acetylderivat vom Schmp. 133—135° erzeugt. Acetylchlorid bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein sehr unscharf, meist gegen 100° schmelzendes Product, ein Gemisch von α - und β -Acetylderivat, denn beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht nur ein bei 52 bis 53° schmelzendes Product, welches aus β -Oxim stets erhalten wird, also das β -Acetylderivat.

Beckmann'sche Umlagerung liefert, in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, indess nur unter —10° glatt, d. i. in einer Ausbeute von über 80 pCt. an völlig reiner Substanz das bereits bekannte

Anilid der Anissäure,

 β -Methoxybenzophenonoxim,

Stabiles Isomere

Schmp. 115—116°.

In organischen Flüssigkeiten leichter löslich. Krystallisiert aus Alkohol anscheinend in Rhomboëdern. Liefert unter gleichen Bedingungen durch Salzsäuregas keine Fällung; die klar gebliebene Flüssigkeit hinterlässt, im Exsiccator eingetrocknet, ein hygroskopisches salzsaures Salz vom Zersetzungspunkte 110°, welches mit Sodalösung ebenfalls das ursprüngliche β -Oxim zurückbildet.

Acetylierung. Sowohl Essiganhydrid als auch Acetylchlorid erzeugen bei gewöhnlicher Temperatur und in der Hitze ein und dasselbe, unveränderliche β -Acetylderivat vom Schmp. 52—53°.

Beckmann'sche Umlagerung liefert unter gleichen Bedingungen glatt, d. i. in einer Ausbeute von über 80 pCt. an völlig reiner Substanz das bereits bekannte

Anisid der Benzoësäure,



Das rohe Anilid schmilzt direct bereits über 160° , nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei $168-169^{\circ}$ und ist auch unter dem Mikroskope ganz homogen.

Die hydrolytische Spaltung durch conc. Salzsäure bei 160° ergab:

1. Anilin, als rein erwiesen durch die völlig glatte Ueberführung in Acetanilid.

2. Phenol, aus der zu erwartenden Anissäure durch Abspaltung von CO_2 und CH_3Cl , welche beide auch nachgewiesen wurden, entstanden. Identificirt durch die glatte Ueberführung in Tribromphenol.

Dass Anissäure unter denselben Bedingungen sich in Chlormethyl, Kohlensäure und Phenol spaltet, wurde durch besonderen Versuch festgestellt.

Die Beckmann'sche Umlagerung erzeugt aus dem β -Oxim unter allen Umständen, aus dem α -Oxim aber nur unter -10° ausschliesslich das betreffende Säureanilid. Behandelt man nämlich das α -Oxim bei gewöhnlicher Temperatur mit Phosphorpentachlorid und darauf mit Wasser, so entsteht ein sehr niedrig schmelzendes Gemisch der beiden structurisomeren Anilide. Dasselbe ist durch fractionirte Krystallisation kaum zu trennen, sondern nur nach vorheriger Spaltung. Hierbei wurden als Basen Anilin und Paramidophenol, und als saure Spaltungsproducte Phenol (für Anissäure) und Benzoëssäure, und zwar alle vier in annähernd gleichen Mengenverhältnissen nachgewiesen.

Die beiden α -Methoxybenzophenonoxime verhalten sich also bei der Beckmann'schen Umlagerung ganz ähnlich wie bei der Acetylierung. Nur das niedrig schmelzende β -Oxim kann stets glatt umgelagert und acetylirt werden; das hoch schmelzende α -Oxim nur bei niederen Temperaturen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt sich das

Das rohe Anilid schmilzt gegen 150° , das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte bei $153-154^{\circ}$.

Die hydrolytische Spaltung durch conc. Salzsäure bei 160° ergab:

1. Paramidophenol, aus dem zu erwartenden Anisidin durch Abspaltung des Methyls als Chlormethyl, welches auch nachgewiesen wurde, entstanden. Identificirt durch alle charakteristischen Farbenreactionen, durch sein charakteristisches Chlorhydrat und durch die völlig glatte Ueberführung in sein Diacetylderivat vom Schmp. 150° .

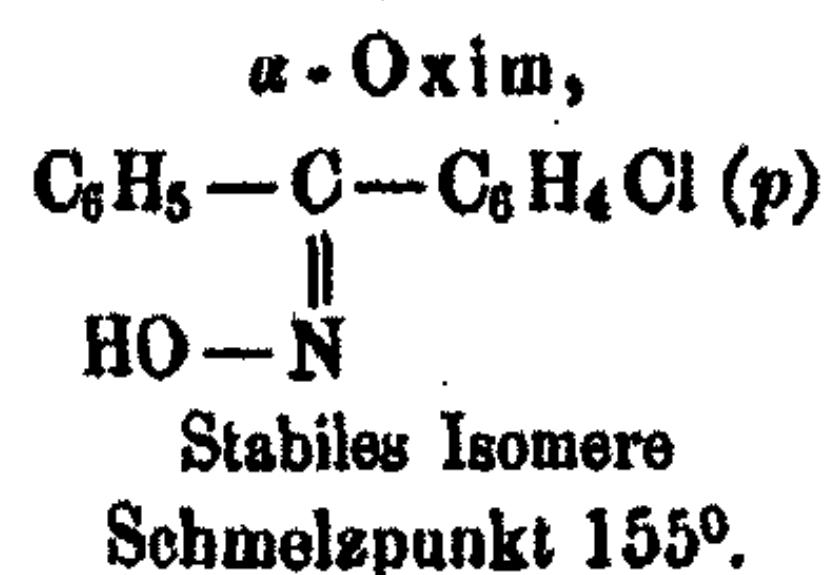
2. Benzoëssäure, bereits aus dem direct erhaltenen ätherischen Auszuge bei 120° schmelzend.

letztere während der Reaction z. Th. in sein Stereoisomeres. Hiermit stimmt auch überein, dass das hochschmelzende Oxim bei der Behandlung des Ketons mit Hydroxylamin schon in alkalischer Lösung immer nur untergeordnet, in saurer Lösung aber überhaupt nicht auftritt.

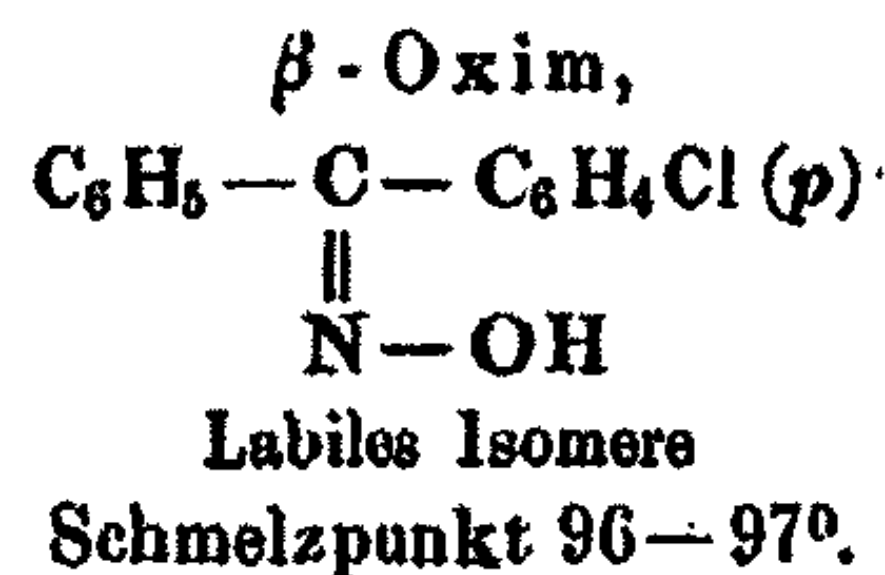
Die α -Configuration ist also in diesem Falle, in welchem der Substituent Methoxyl ist, etwas weniger begünstigt, als die β -Configuration, ein Verhältniss, welches bisher nur bei diesem Oxim allein beobachtet worden ist.

2. Die Oxime des *p*-Chlorbenzophenons

nach V. Meyer dargestellt und getrennt, ergaben durch die Beckmannsche Umlagerung folgendes:



Die Umlagerung erzeugt, wie schon Beckmann fand, sowohl bei -10° als auch bei gewöhnlicher Temperatur, glatt das Anilid der *p*-Chlorbenzoëssäure vom Schmelzpunkt 193° und als dessen Spaltungsprodukte Anilin und *p*-Chlorbenzoëssäure (Ann. 252, S. 8).



Die Umlagerung ergibt das *p*-Chloranilid der Benzoëssäure; indess weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei -10° ausschliesslich, sondern von einer mit der Umwandlungstemperatur wachsenden Menge des isomeren Anilids der *p*-Chlorbenzoëssäure begleitet. Das reine Anilid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO—NHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$, aus Benzoylchlorid und *p*-Chloranilin erhalten, schmilzt bei $183\text{—}184^\circ$; das bei -10° entstandene Umlagerungsproduct des β -Oxims schmolz direkt gegen 160° , aus Alkohol umkrystallisirt gegen 175° , wurde in diesem Zustande direkt gespalten und ergab dabei viel Benzoëssäure neben wenig *p*-Chlorbenzoëssäure und viel *p*-Chloranilin neben wenig Anilin. Erstere wurden durch Krystallisation aus heissem Wasser, letztere in Form ihrer Acetylderivate von einander getrennt.

Hier liefert also, umgekehrt wie bei den methoxylirten Oximen, aber übereinstimmend mit den übrigen substituirten Oximen des Benzo-

phenons, nur die α -Modification ein einheitliches Anilid; sie ist danach die stabile Form. Die β -Modification ist zwar vorwiegend in das strukturisomere Anilid umgewandelt worden, ergibt aber stets auch eine gewisse Menge des aus α -Oxim entstehenden Anilids. Das β -Oxim stellt also die labile Form dar, und diese ist hier noch labiler, als bei den methoxylirten Oximen; denn es ist beim labilen *p*-Chlorbenzophenonoxim überhaupt nicht zu vermeiden, dass sich dasselbe vor der Beckmann'schen Umlagerung z. Th. in das stabile Oxim umlagert. Wie unbeständig hier die β -Configuration ist, zeigt wohl am deutlichsten die Beobachtung von Auwers und V. Meyer¹⁾, dass das niedriger schmelzende Oxim beim Erhitzen quantitativ in das höher schmelzende übergeht.

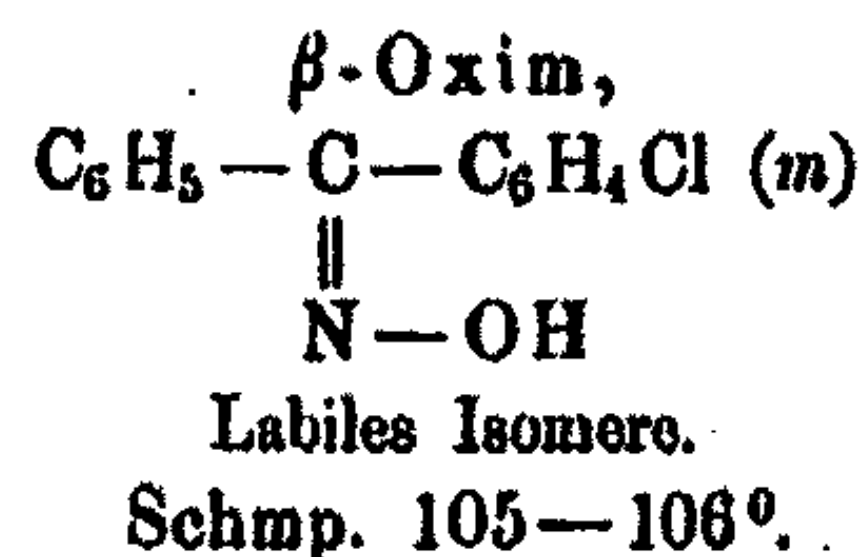
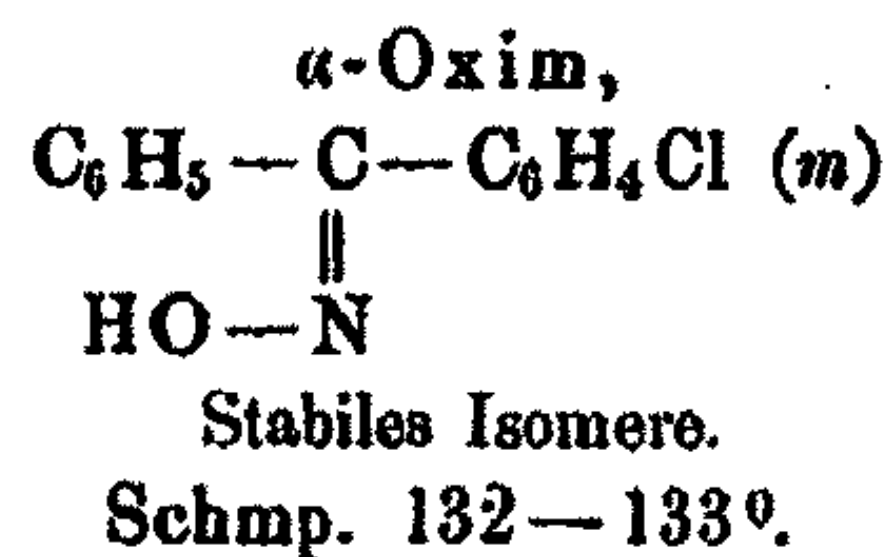
3. Die Oxime des *m*-Chlorbenzophenons,

welche ebenso wenig wie das Keton selbst bisher bekannt waren, wurden deshalb zur Untersuchung herangezogen, um festzustellen, ob erstens ein in Metastellung befindlicher Substituent auf die Existenz der Stereoisomeren einen bestimmten, besonders ungünstigen Einfluss ausübt, und zweitens, ob sich dieser Einfluss auch hinsichtlich der Beständigkeit der beiden Isomeren speciell geltend macht. Die beiden Oxime wurden aufgefunden, waren aber denen des *p*-Chlorbenzophenons im Allgemeinen so ähnlich, dass sich danach die Wirkung des *m*-Chloratoms von der des *p*-Chloratoms nicht wesentlich unterscheidet.

m-Chlorbenzophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl(m)$. Zu seiner Darstellung wurde *m*-Amidobenzoësäure nach Sandmeyer in *m*-Chlorbenzoësäure, letztere in ihr constant bei 225° siedendes Chlorid verwandelt, und dieses mit Benzol durch Aluminiumchlorid auf die übliche Weise condensirt. Das Keton entsteht in erheblicher Menge, und bildet ein in kaltem Alkohol schwer lösliches, undeutlich krystallinisches Pulver mikroskopisch kleiner Nadelchen. Es schmilzt bei 82—83°.

Ber. für $C_{13}H_9ClO$	Gefunden
Cl 16.85	16.42 pCt.

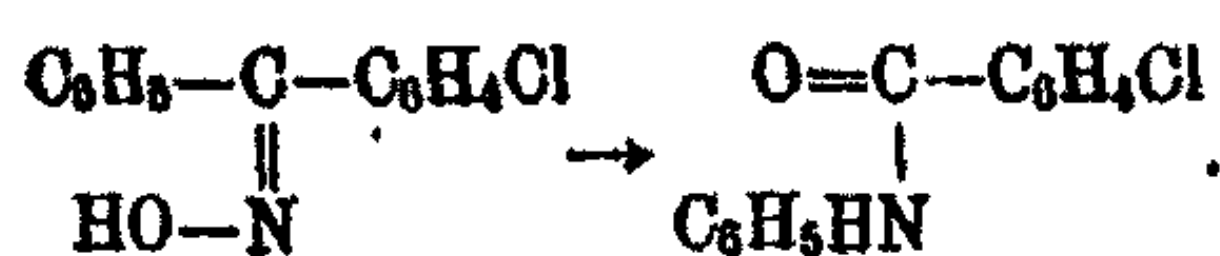
Die in üblicher Weise vollzogene Oximierung und die fractionirte Fällung des direkt erhaltenen Productes in Eisessig-Lösung durch Wasser ergab die Anwesenheit von wenig hochschmelzendem und viel niedrigschmelzendem Oxim:



¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2003.

Berechnet Gefunden
Chlorgehalt 15.5 15.5 pCt.
Undeutlich krystallinisches Pul-
ver, etwas schwerer löslich.

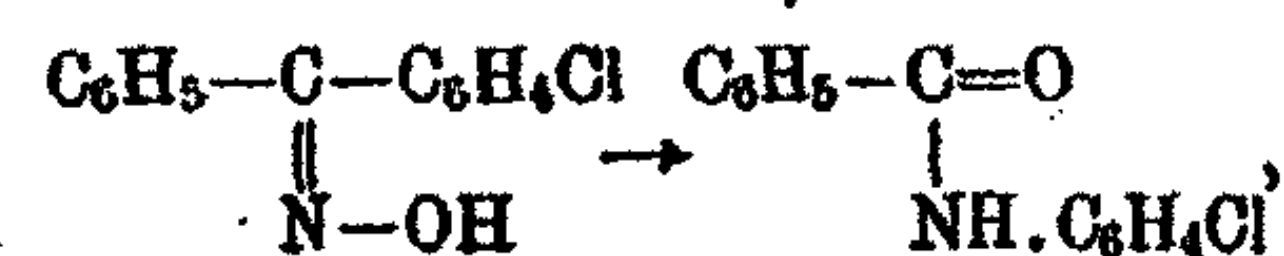
Die Umlagerung, bei -18° vor-
genommen, ergab glatt das Anilid
der *m*-Chlorbenzoesäure:



Dasselbe schmolz direct und nach
dem Umkrystallisiren aus Alkohol
bei $122-125^{\circ}$ und spaltete sich aus-
schliesslich in Anilin (als Acetanilid
fixirt) und *m*-Chlorbenzoesäure.

Berechnet Gefunden
Chlorgehalt 15.5 15.2 pCt.
Undeutlich krystallinisches Pul-
ver, etwas leichter löslich.

Die Umlagerung, bei -20° vor-
genommen, ergab ein unscharf gegen
 115° schmelzendes Product, welches
sich nur schwierig reinigen liess,
aber durch die hydrolytische Spal-
tung als Gemisch des zu erwartenden
m-Chloranilids der Benzoë-
säure,



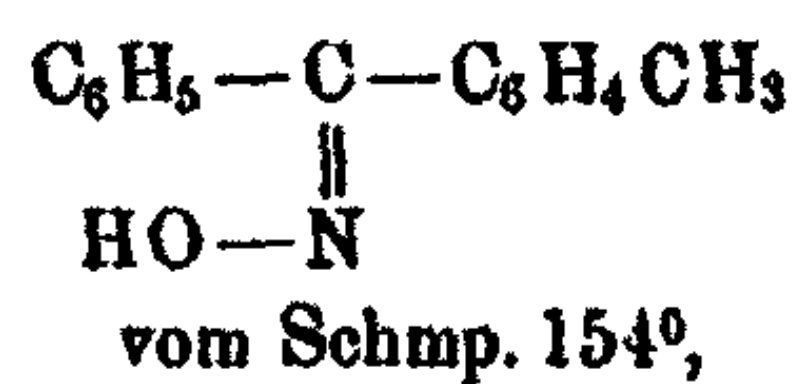
mit erheblichen Mengen des aus dem
 α -Oxim ausschliesslich gebildeten
Anilids der *m*-Chlorbenzoesäure er-
kannt wurde. Das synthetisch aus
m-Chloranilin und Benzoylchlorid
bereitete reine Anilid schmilzt bei
 118° und bildet in Alkohol ziem-
lich leicht lösliche Nadeln.

Die Oxime des *m*-Chlorbenzophenons verhalten sich also fast genau
wie die des *p*-Chlorbenzophenons.

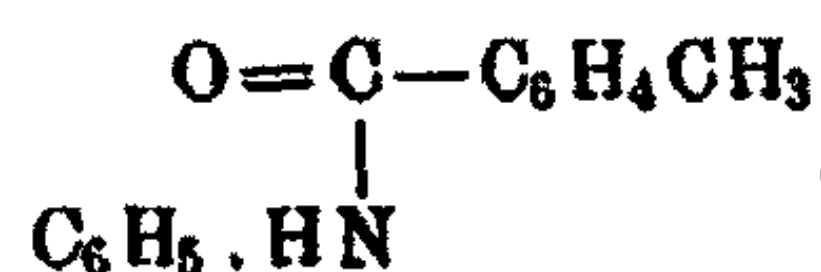
4. Die Oxime des *p*-Tolylphenylketons,

welche bereits beide beschrieben und ziemlich genau untersucht worden sind,
verhalten sich beim Uebergang in die Säureanilide folgendermaassen:

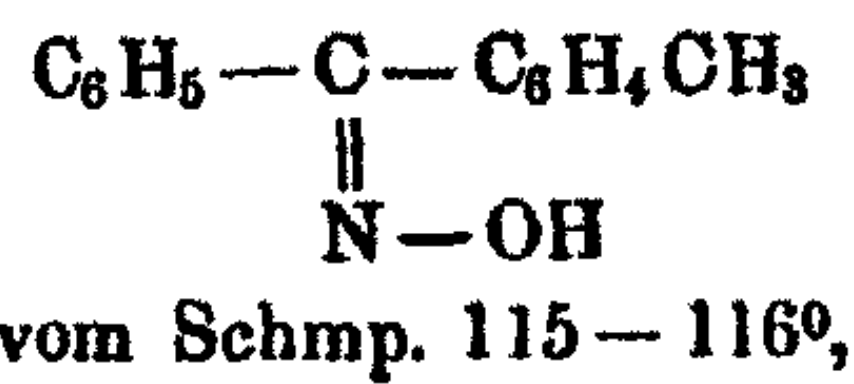
Das α -Oxim,



giebt als stabiles Isomere, wie schon
Beckmann und Wegerhoff für
das allerdings noch nicht ganz reine
Oxim vom Schmp. 140° angegeben
haben¹⁾, glatt das Anilid der Para-
toluylsäure,



Das β -Oxim,

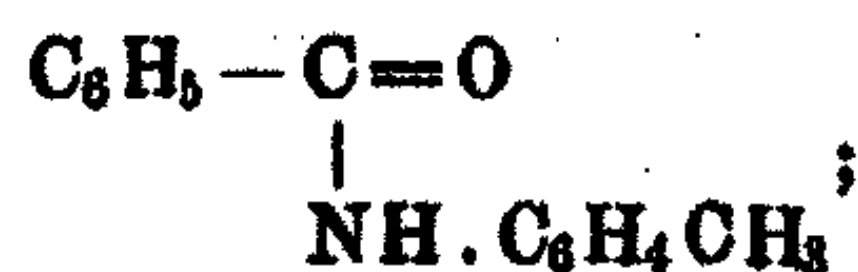


lässt sich selbst bei -20° nur in
ein sehr unscharf zwischen $120-130^{\circ}$
schmelzendes, durch geduldiges Kry-
stallisiren aus Alkohol nicht trenn-
bares Gemisch zweier Anilide ver-
wandeln, was schon durch die mikro-
skopische Beschaffenheit erkannt
wurde. Dieses Gemisch bestand
zu etwa zwei Dritteln aus dem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 11.

Der Schmelzpunkt des letzteren wurde allerdings, wohl wegen der völligen Reinheit des von mir angewandten Oxims, nicht bei 139°, sondern bei 144—145° gefunden.

normalen Umlagerungsproduct, dem *p*-Toluid der Benzoëssäure,



zum letzten Drittel aus dem Anilid der Toluylsäure. Denn bei der hydrolytischen Spaltung wurden etwa $\frac{2}{3}$ Benzoëssäure und $\frac{1}{3}$ Toluylsäure, sowie ca. $\frac{2}{3}$ Toluidin neben $\frac{1}{3}$ Anilin nachgewiesen.

Das β -Tolylphenylketoxim ist also von allen bisher bekannten labilen Modificationen die labilste; bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid geht selbst bei niederen Temperaturen ungefähr ein Drittel desselben in das stabile α -Oxim über. Dieselbe Neigung macht sich, wie ich schon früher fand, auch bei den Acetylderivaten geltend: das α -Acetylderivat ist ganz beständig, das β -Acetylderivat lässt sich beinahe nicht in reinem Zustande isoliren, denn es wandelt sich während der Reinigung bereits allmählich in das α -Acetylderivat um. Damit ist auch nachgewiesen, dass das Methyl, selbst in gewisser Entfernung vom Hydroxyl des Oximids, auf die Nachbarstellung dieser beiden Gruppen einen besonders nachtheiligen Einfluss besitzt. Um so merkwürdiger ist die von Hrn. A. Smith gefundene und von ihm später ausführlich zu besprechende Thatsache, dass von den zwei stereoisomeren Oximen des *p*-Aethylbenzophenons die β -Configuration viel beständiger ist, und unter Umständen sich auch völlig glatt zu dem zu erwartenden Anilid der *p*-Aethylbenzoëssäure umlagern lässt. Damit wird zugleich durch ein zweites Beispiel bestätigt, dass die zwei stereoisomeren Ketoxime an sich glatt die zwei entsprechenden structurisomeren Säureanilide liefern, und dass die Abweichung von diesem einfachsten Falle, wie sie bei den labilen Oximen mehr oder minder leicht beobachtet wird, nur durch partielle Umwandlung des betr. labilen in das betr. stabile Stereoisomere zu erklären ist.

5. Die Oxime des Thiénylphenylketons,



Thiénylphenylketoxim ist von Comley¹⁾ in Gestalt glänzender Prismen vom Schmp. 91—92°, also nur in einer Modification erhalten worden. Neben dieser Form entsteht aber, wenigstens wenn das Thiénylphenylketon nach Auwers in sein Oxim übergeführt und nach

¹⁾ Diese Berichte XVII, 791.

meiner Vorschrift gebrochen gefällt wird, stets, allerdings in geringerer Menge, noch ein hochschmelzendes, zweites Isomere, welches in den üblichen Lösungsmitteln schwerer löslich ist, sich daher in der ersten Fällung der Eisessiglösung durch Wasser befindet und in reinem Zustande scharf bei 113—114° schmilzt.

Der sehr bedeutende Schwefelgehalt wurde nur qualitativ, der Stickstoffgehalt quantitativ bestimmt; es enthielt

Oxim vom Schmp. 113—114° N = 6,9 pCt. Ber. N = 6,9 pCt.
 » » » 92—93° N = 7,0 »

Diesen beiden Isomeren entsprechen auch zwei Acetylkörper, welche auf die übliche Weise durch Essigäthydrid bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wurden. Beide gleichen sich nicht nur in ihrer Krystallform (schief abgeschnittene Platten), sondern schmelzen auch ziemlich nahe bei einander; das Acetylderivat des hochschmelzenden Oxims schmilzt bei 88—89°, das des niedrig schmelzenden Isomeren unscharf zwischen 80 und 84°. Sie sind aber zweifellos verschieden; denn aus dem ersteren konnte durch Behandeln mit Natron das ursprüngliche Oxim vom Schmelzpunkt 113—114°, aus dem letzteren auf dieselbe Weise das zugehörige Oxim vom Schmelzpunkt 92—93° zurückerhalten werden.

Die Beckmann'sche Umlagerung verlief bei keinem dieser beiden Oxime glatt; wohl wegen der Anwesenheit des Thiophenrestes. Daher konnte auch nicht bestimmt werden, welches das α -Oxim und welches das β -Oxim darstellt. Uebrigens ist aber auch die Bestimmung der Configuration beider Oxime in diesem Falle weniger wichtig, als die Thatsache ihrer blossen Existenz. Denn während bei den Oximen des Thiophenaldehyds und der Thiänylglyoxylsäure Stereoisomerie und speciell die α -Configuration noch nicht hat nachgewiesen werden können, zeigt die Existenz der vorliegenden beiden isomeren Ketoxime, dass auch in der Thiophenreihe noch die Stereoisomere der

Oxime und speciell auch die Configuration
$$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{C}-\text{X} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{N} \end{array}$$
 unter Um-

ständen bestehen kann.

Am Schlusse dieser Abhandlung möge nur noch hervorgehoben werden, dass die in einigen Fällen, besonders bei den stereoisomeren methoxylirten Benzophenonoximen nachgewiesene Verschiedenheit der Chlorhydrate mit anderen Worten auch die Existenz stereoisomerer

Ammoniumverbindungen von der Form
$$\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}'' \\ \searrow \text{OH} \\ \searrow \text{H} \\ \searrow \text{Cl} \end{array}$$
 bedeutet, eine

Thatsache, die wohl in Beziehung steht zu den interessanten Beob-

achtungen le Bel's über gewisse Verschiedenheiten einfacherer structuridentischer Ammoniumsalze.

Hrn. Dr. A. Miolati, welcher diese Versuche mit grossem Geschick ausgeführt hat, statue ich auch an dieser Stelle für seine erfolgreiche Unterstützung meinen besten Dank ab.

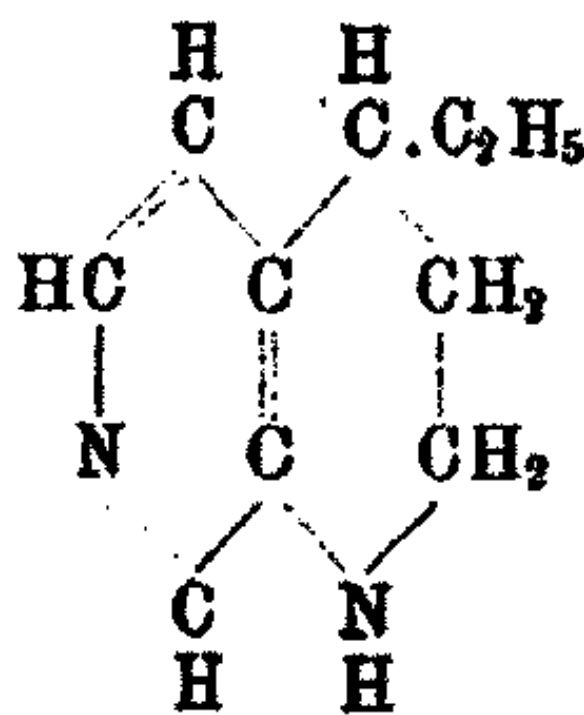
Zürich, im December 1890.

6. A. Pinner und B. Wolfenstein: Ueber Nicotin.

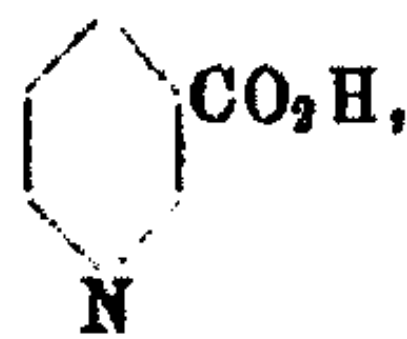
(Eingegangen am 29. Decbr. 1890; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Trotz wiederholter und eingehender Untersuchungen ist die Constitution des Nicotins noch vollkommen unaufgeklärt. Vielleicht nur die eine Thatsache, dass das Alkaloïd ein Derivat des Pyridins ist, kann als sicher festgestellt betrachtet werden, da bei der Oxydation der Base mit verschiedenen stärkeren Oxydationsmitteln stets und in fast berechneter Menge die β -Pyridincarbonsäure, die Nicotinsäure, entsteht. Darüber hinaus ist Alles unsicher. Ob das Nicotin ein hydrirtes Dipyridin ist, oder ob es eine dem Naphtalin ähnliche Constitution besitzt, wie von mancher Seite angenommen wird ¹⁾, ob die beiden Stickstoffatome der Verbindung $C_{10}H_{14}N_2$ wasserstofflos sind oder das eine in Nitrilform, das andere in Imidform vorhanden ist, ist noch unentschieden. Denn die Umwandlung des Nicotins in Hexahydronicotin oder das sogen. Dipiperidyl, $C_{10}H_{20}N_2$, welche mittels

¹⁾ Die in der zweiten Auflage von Beilstein und im Handwörterbuch der Chemie gegebene Constitutionsformel:



ist recht unwahrscheinlich, weil sie der wichtigsten Thatsache, der Entstehung von β -Pyridincarbonsäure,

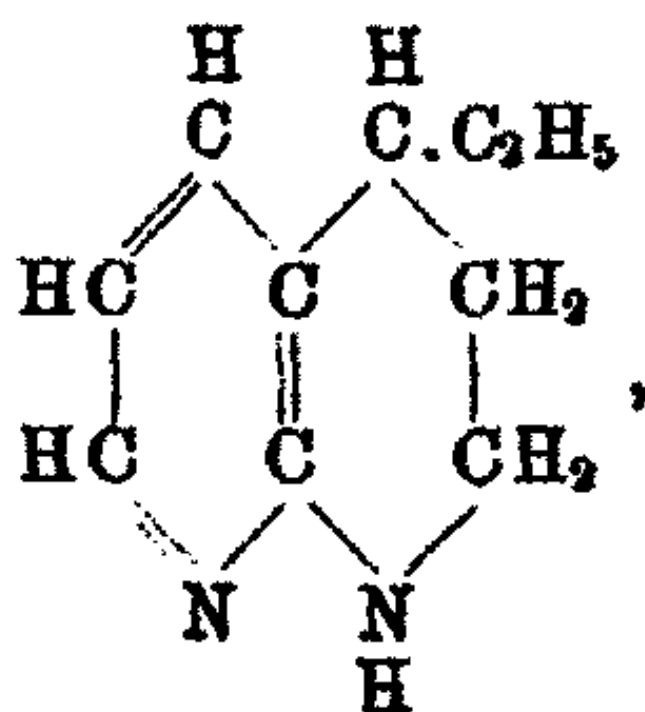


der Ladenburg'schen Reductionsmethode (Natrium und Alkohol) gelingt¹⁾, ebenso die Umwandlung des Nicotins in eine um 4 Wasserstoffatome ärmere Base, in das sogen. Isodipyridin, $C_{10}H_{10}N_2$, welche von Cahours und Etard durch Einwirkung von Ferricyanalkalium bei Gegenwart von Kaliumhydrat auf Nicotin erhalten worden ist²⁾, ist für keine der beiden angenommenen Formeln entscheidend.

In gleicher Weise ist bis jetzt nicht nachgewiesen, ob das Nicotin eine Imidgruppe enthält oder zwei oder gar keine. Betrachtet man die von Will³⁾ angegebene Thatsache, dass das Nicotin in ätherischer Lösung sich sehr leicht mit 2 Molekülen Benzoylchlorid verbindet, so könnte man im ersten Augenblick geneigt sein, zwei Imidgruppen in der Base anzunehmen. Allein die entstandene Verbindung $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2C_7H_5OCl$ ist nicht etwa (wie im Wörterbuche der Chemie von Fehling angenommen ist) das salzsaure Salz des Dibenzoylnicotins, $C_{10}H_{12}N_2 \cdot (C_7H_5O)_2 + 2HCl$, sondern lediglich ein Additionsproduct, dessen Constitution weiterer Erforschung bedarf. Denn wenn thatsächlich die Dibenzoylverbindung des Nicotins sich so leicht bilden würde, so sollte man erwarten, dass man sie nach der Schotten-Baumann'schen Methode durch Benzoyliren in alkalischer Flüssigkeit noch leichter gewinnen müsste. Wir haben uns jedoch überzeugt, dass auf Zusatz von Benzoylchlorid zu einer alkalischen Lösung von Nicotin keine Spur einer Benzoylverbindung entsteht.

Andererseits musste man gerade annehmen, dass beide Stickstoffatome im Nicotin in Nitrilform vorhanden sind. Denn wie Planta und Kekulé⁴⁾, später Stahlschmidt gefunden haben⁵⁾, vereinigt sich Nicotin schon bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Mol. Alkyljodid,

aus dem Nicotin nicht Rechnung trägt. Aber durch eine kleine Aenderung der Formel, etwa in



würde dieselbe mit allen bis jetzt sicher ermittelten Reactionen des Nicotins in Einklang zu bringen sein.

¹⁾ Vergl. Liebrecht, diese Berichte XVIII, 2969.

²⁾ Bull. Soc. Chim. 34, 452.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 118, 206.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 87, 1.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 90, 222.

z. B. $C_{10}H_{14}N_2 \cdot (CH_3)_2$. Aus dem so entstehenden, sehr leicht in Wasser, nicht in Aether löslichen Salz wird durch Kalilauge die Base nicht in Freiheit gesetzt, sondern erst durch frisch gefälltes Silberoxyd, wobei man die Lösung einer stark ätzenden, geruchlosen, nicht krystallisirenden Base erhält, welche jedenfalls das Hydrat des Dimethylnicotins ist. In dieser Lösung zersetzt sich die Base schon beim Verdunstenlassen, ebenso zersetzt sie sich beim Erhitzen, allein die hierbei entstehenden Producte sind nicht weiter untersucht worden.

Augenblicklich scheint man allgemein anzunehmen, das im Nicotin eine Imidgruppe enthalten ist. Worauf sich diese Annahme stützt, ist uns nicht bekannt. Sollte vielleicht die Veranlassung dazu die im Wörterbuch der Chemie und im Dictionnaire von Wurtz ohne Angabe der Literaturstelle befindliche Notiz gegeben haben, dass Essigsäureanhydrid beim Erhitzen mit Nicotin eine braune Masse liefert, aus welcher durch Platinchlorid ein amorphes unlösliches Doppelsalz gefällt wird? Wie die Zusammensetzung dieses Platinsalzes ermittelt worden ist, ist nicht angegeben, aber nur das Platinsalz scheint (wenn überhaupt) analysirt worden zu sein.

Es sind also beim Nicotin noch alle Fragen hinsichtlich seiner Constitution zu erledigen und wir haben eine grössere Versuchsreihe unternommen, um einen Beitrag zur Lösung dieser Fragen zu liefern, und wollen im Folgenden die ersten Ergebnisse unserer Untersuchung mittheilen. Dieselbe ist begonnen worden, weil bei Gelegenheit anderweitiger Reactionen die Beobachtung gemacht worden war, dass Wasserstoffsperoxyd auf Nicotin langsam oxydirend einwirkt und dabei ein bisher unbekanntes Oxydationsproduct liefert. Da aber bei der Kenntnissnahme der bisher über Nicotin ermittelten Reactionen sich immer mehr herausstellte, dass wir darüber sehr wenig wissen, haben wir unsere Untersuchung weiter ausgedehnt, als ursprünglich beabsichtigt worden war.

Es ist fast selbstverständlich, dass diese Arbeit nur langsam fortschreiten kann, die erhaltenen Producte sind meist anfangs harzig, ohne Gewähr der Reinheit und nur allmählich lassen sich die Bedingungen ermitteln, unter welchen man zu analysirbaren Substanzen gelangt.

Oxydation des Nicotins.

Versetzt man Nicotin mit so viel Wasserstoffsperoxyd, dass auf jedes Molekül der Base etwa 3 Atome activen Sauerstoffs kommen (für je 5 g Nicotin 125 g $2\frac{1}{2}$ pCt. Wasserstoffhyperoxyd) und lässt (bei etwa entstandener Trübung nach vorherigem Filtriren) das Gemisch zweckmässig unter Zusatz einer geringen Menge Platinschwamm mehrere Wochen stehen, so verschwindet der Nicotingeruch zuletzt

vollständig. Man prüft das Gemisch, ob die letzten Reste von Nicotin oxydirt sind, indem man eine Probe mit etwas Natronlauge versetzt, mit Aether ausschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Es darf auch hierbei Nicotingeruch nicht mehr wahrnehmbar sein. Dampft man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so färbt sich das bis dahin farblos gebliebene Reactionsproduct dunkelbraun und hinterlässt einen dunklen Syrup, der kaum Neigung zum Krystallisiren zeigt. Dagegen erhält man, wenn die Flüssigkeit im Vacuum bei etwa 40–50° verdampft wird, einen hellgelben Syrup, den man zweckmässig, um die aus dem Wasserstoffsperoxyd stammenden Verunreinigungen zu entfernen, in absolutem Alkohol aufnimmt. Die filtrirte alkoholische Lösung wird wiederum im Vacuum vom Alkohol befreit. So hinterbleibt ein gelber Syrup, der nach mehrtägigem Verweilen im luftleeren Exsiccator krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse ist ausserordentlich hygroskopisch, sodass es nicht möglich war, sie direct der Analyse zu unterwerfen; sie zerfliesst in kürzester Zeit an der Luft, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, nicht aber in Aether. Sie besitzt schwachen Geruch nach Morcheln, ähnlich dem von Cahours und Etard aus Nicotin erhaltenen Isodipyridin. Trotz ihrer schwach sauren Reaction besitzt sie die Eigenschaften einer Base, jedoch sind die meisten ihrer Salze Syrupe, die ebenso wenig wie die Substanz selbst zur Analyse sich eignen. Nur das pikrinsaure Salz und das Platin- und Quecksilberdoppelsalz sind schwer löslich, die beiden ersteren sind ölige Niederschläge, welche allmählich erhärten und krystallisiren, das Quecksilberdoppelsalz ist ein weisser amorpher Niederschlag, welcher amorph bleibt. Näher untersucht wurden das Platindoppelsalz und das pikrinsaure Salz. Hierbei stellte sich beim Platinsalze anfangs die Schwierigkeit entgegen, dass die Zusammensetzung desselben bei verschiedenen Darstellungen grossen Schwankungen unterlag, auch nicht auf einfache Formeln sich berechnen liess, bis wir erkannten, dass bei der Herstellung derselben jede Erwärmung, ebenso jeder Versuch, das Salz zu lösen und wieder zu fällen, zu vermeiden ist, weil die Platinchloriddoppelsalze wenigstens theilweise ausnehmend leicht in Platinchlorürsalze sich verwandeln.

Zur Darstellung des Platinchloriddoppelsalzes setzt man zu der mit wenig Salzsäure versetzten Lösung des syrupösen Rückstandes Platinchlorid im Ueberschuss, lässt den öligen Niederschlag einen bis zwei Tage in der Mutterlauge stehen, filtrirt das nun körnig krystallinisch gewordene, orangerothe Salz ab und trocknet es bei gewöhnlicher Temperatur. In starker Salzsäure ist es ziemlich leicht löslich und wird durch Abstumpfen der Säure mittelst Natronlauge zum Theil jedoch unter gleichzeitiger theilweiser Zersetzung wieder gefällt.

In der Analyse wurden aus verschiedenen dargestellten Producten erhalten:

	Gefunden			Mittel	Berechnet für
					$C_{10}H_{13}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$
C	20.7	20.6	20.05	20.45	20.5 pCt.
H	2.6	2.9	2.8	2.77	2.4 »
N	4.9	4.9	4.8	4.87	4.8 »
Pt	33.6	32.5	32.6	32.90	33.2 »
Cl	—	35.9	—	35.90	36.3 »

Danach ist also das durch Wasserstoffsperoxyd entstehende Oxydationsproduct des Nicotins, welches vorläufig als Oxynicotin bezeichnet werden mag, durch Austausch zweier Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom entstanden und ist $C_{10}H_{12}N_2O$ zusammengesetzt. Diese Zusammensetzung wurde bestätigt durch die Analyse des pikrinsauren Salzes. Obwohl bei letzterem der Wasserstoff etwas zu hoch gefunden worden ist, zweifeln wir doch nicht an der Richtigkeit der hier gegebenen Zusammensetzung, weil nämlich das pikrinsaure Salz im geschlossenen Rohr verbrannt werden musste und daraus der zu hoch gefundene Wasserstoff sich erklärt.

Das pikrinsaure Salz erhält man auf Zusatz einer kalt gesättigten wässerigen Pikrinsäurelösung zur wässerigen Lösung des Oxynicotins als gelbes, anfangs in dem überschüssigen Oxynicotin lösliches und daher wieder verschwindendes Oel. Erst wenn ein Ueberschuss von Pikrinsäure hinzugefügt wird, löst sich der Niederschlag nicht mehr auf. Nach mehrtägigem Stehen in der Mutterlauge erstarrt das Oel zu kleinen gelben Krystalldrusen. Aus heissem Wasser umkrystallisiert bildet das Salz feine, anscheinend rhombische Nadelchen, welche unscharf bei $154-158^{\circ}$ schmelzen, diesen Schmelzpunkt aber bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr verändern. Das Salz hat die Zusammensetzung: $C_{22}H_{18}N_8O_{15}$, d. h. $C_{10}H_{12}N_2O \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$.

	Gefunden				Mittel	Ber. für $C_{22}H_{18}N_8O_{15}$
C	42.1	41.2	42.2	41.3	41.7	41.6 pCt.
H	3.7	3.6	3.5	3.4	3.55	2.8 »
N	17.5	17.7	—	—	17.6	17.6 »

Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz zwar sehr rasch, aber ohne zu verpuffen. Wegen dieser Zersetzlichkeit kann es nur, nachdem es mit vielem Kupferoxyd vermischt ist, analysirt werden.

Um zu erfahren, ob thatsächlich 2 Mol. Pikrinsäure mit 1 Mol. Oxynicotin sich verbinden, haben wir einfach das pikrinsaure Salz des Nicotins selbst in derselben Weise wie oben beschrieben dargestellt.

Auch das pikrinsaure Nicotin hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, es bildet sehr schwer lösliche, bei 218° schmelzende gelbe Nadelchen.

	Gefunden	Ber. für $C_{27}H_{20}N_8O_{14}$
C	42.0	42.6 pCt.
H	3.6	3.2 »
N	18.2	18.1 »

Das Oxynicotin ist nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Als einmal der Versuch gemacht wurde, ob vielleicht durch Destillation mit Kalilauge aus dem Oxynicotin eine Abspaltung von Wasser und Bildung des von Cahours und Etard dargestellten sogen. Isodipyridine $C_{10}H_{10}N_2$ eintritt, und eine Mischung von ca. 5 g Oxynicotin mit 50 g Kaliumhydrat und 850 g Wasser zu mehr als zwei Drittel abdestillirt wurde, gingen nur sehr geringe Spuren eines basischen Körpers über, vielleicht übergerissenes Oxynicotin oder Zeretzungsproducte desselben, in dem Rückstand jedoch war fast die gesammte Menge des Oxynicotins enthalten. Derselbe wurde mit Salzsäure neutralisirt, eingedampft, aus dem Chlorkalium das Oxynicotin mit absolutem Alkohol ausgezogen und zur Charakterisirung desselben das pikrinsaure Salz dargestellt und analysirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O \cdot 2C_6H_3N_2O_7$
C	41.2	41.6 pCt.
H	3.4	2.8 »

Das Oxynicotin besitzt ähnliche, aber ungleich schwächere physiologische Wirkung, wie das Nicotin selbst. Mit Kaliumpermanganat oxydirt, geht es in Nicotinsäure über, welche durch ihren Schmelzpunkt u. s. w. identificirt wurde.

Versuche zur Ermittlung des Vorhandenseins von Imidgruppen im Nicotin. Zunächst wurde versucht, mittels salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung darzustellen. Aequivalente Mengen Nicotin und Natriumnitrit wurden in wenig Wasser gelöst, in einer Kältemischung gut gekühlt und mit rauchender Salzsäure in schwachem Ueberschuss versetzt. Dann wurde die Masse einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Aus der sauren Flüssigkeit, welche klar geblieben war, liess sich mit Aether nur eine geringe Spur harziger Substanz ausschütteln, dagegen konnte nach dem Uebersättigen mit Natronlauge die gesammte in Anwendung genommene Menge Nicotin unverändert mittelst Aether wiedergewonnen werden.

Essigsäureanhydrid liefert sowohl beim Kochen für sich mit Nicotin als auch unter Zusatz von trockenem Acetat keine Acetylverbindung des Nicotins. Vielmehr lässt sich die Base nach dem Alkalischnachen des Reaktionsgemisches durch Aether wieder aus-

ziehen. Erhitzt man dagegen Nicotin mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 150—170°, so tritt Veränderung ein. Die Natur der entstandenen Producte ist jedoch von uns noch nicht aufgeklärt.

Fügt man zu mit verdünnter Natronlauge versetztem Nicotin Benzoylchlorid, so scheidet sich ein bald erstarrender, bei 48° schmelzender Körper aus, der nichts anderes als Benzoesäureanhydrid ist, wie durch die Analyse bestätigt wurde. Uebrigens sei beiläufig erwähnt, dass auch das Oxynicotin $C_{10}H_{12}N_2O$ unter gleichen Bedingungen mit Benzoylchlorid keine Verbindung eingeht. Dagegen erhält man Reactionsproducte, wenn auch anscheinend keine Benzoylverbindungen des Nicotins selbst, wenn man Benzoylchlorid in der Kälte oder in der Wärme des Wasserbades auf Nicotin einwirken lässt. So weit unsere Erfahrungen reichen, sind die hierbei entstehenden Producte verschieden von dem Additionsproduct von 2 Mol. Benzoylchlorid und Nicotin, welches nach Will entsteht, wenn die beiden Substanzen in ätherischer Lösung mit einander vermischt werden. Wir hoffen, bald darüber berichten zu können.

7. W. Markownikoff: Bemerkungen zur Mittheilung von G. Wagner.

(Eingegangen am 16. Decbr. 1890; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem erschien eine Mittheilung von Hrn. G. Wagner¹⁾ über eine interessante Anwendung der Hydroxylierungsmethode mittelst Permanganat auf zwei Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe, auf das Camphen und das Limonen. Die Reaction zwischen Permanganat und ungesättigten Verbindungen ist schon in zahlreichen Fällen angewandt worden, und die Chamäleonlösung hat sich neben dem Brom einen Platz als qualitatives Reagens zum Nachweis von doppelten Bindungen errungen; allein über die bei dieser Reaction stattfindenden Prozesse, über den Chemismus der Reaction waren wir im Dunkeln, bis neulich Hr. Lwoff den Weg zur rationellen Erforschung dieser Frage zeigte.

Ich las mit grossem Interesse Hrn. Wagner's theoretische Auseinandersetzungen über diesen Punkt und sah zu meinem Erstaunen, dass mir dort Ansichten zugeschrieben werden, die ich nie geäußert

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2307.

habe, und dass überhaupt die ganze theoretische Seite der Frage in einer Weise beleuchtet wird, die keineswegs der Wirklichkeit entspricht.

Hr. Wagner schreibt: »Hr. Markownikoff nimmt im Camphen und überhaupt in allen Terpenen sogar zwei Aethylenbindungen an, motivirt aber seine Meinung durch keine thatsächlichen Beweise.« Da es den Anschein hat, als stütze sich dieses in so schroffer Form ausgesprochene Urtheil auf meine Aeusserungen in einer Publication¹⁾, die im Journal der russischen Phys. Chem. Gesellschaft erschienen ist und deshalb fast dem gesammten Leserkreise der Berichte nicht zugänglich ist, sehe ich mich veranlasst, auf die unrichtige Auffassung meiner Worte von Seiten Hrn. Wagner's hinzuweisen und zugleich einige andere Berichtigungen zu machen. Die erwähnte Publication ist in den Sitzungsberichten²⁾ der chemischen Section der Moskauer Naturforschergesellschaft erschienen und bildet ein kurzes Resumé einer ziemlich umfangreichen Mittheilung, die ich der Section am 4./16. Mai 1889 unter dem Titel »Die Naphtenabkömmlinge im allgemeinen System der organischen Verbindungen« machte. In den Sitzungsberichten heisst es in wörtlicher Uebersetzung: »so erscheinen die Terpene oder Camphene als die Repräsentanten der dritten isologen Reihe der Naphtene, in welche sie bei der Reduction leicht übergehen.« Offenbar handelt es sich hier nicht um das krystallinische Camphen, dessen Structur Wagner discutirt, sondern um die Camphene im weiteren Sinne des Wortes³⁾, wie Berthelot, wenn ich nicht irre, die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ zu nennen vorgeschlagen hat, und zwar aus dem Grunde, weil die von ihm erhaltenen krystallinischen Isomeren, die er Camphene nannte, eine beständigere Form repräsentirten, in die, wie man damals annahm, sich alle übrigen Isomeren überführen liessen. Die allgemeinen chemischen Beziehungen der nunmehr ziemlich umfangreichen Klasse der Naphtene besprechend, konnte ich mich schon wegen des Umfanges des Materiales nicht in Einzelheiten einlassen und habe weder in der citirten Publication, noch im mündlichen Vortrage die Frage nach der Structur des krystallinischen Champhens berührt. In meiner Mittheilung wies ich nur auf den Umstand hin, dass unter den Naphtenen (oder Polymethylenen) diejenigen, die den Ring aus sechs Kohlenstoffatomen enthalten, die ersten Glieder der Reihen C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} sind, deren letztes Glied die Benzolreihe C_nH_{2n-6} ist. Der die Terpene berührende Passus lautet in den Sitzungsberichten folgendermassen:

¹⁾ Journ. d. russ. Phys. Chem. Ges. XXI, 1306.

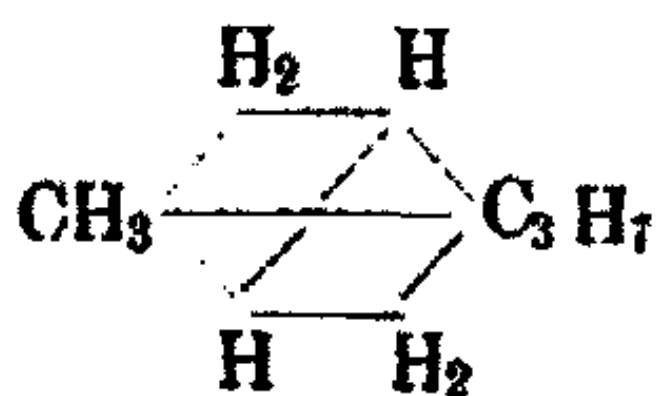
²⁾ Diese Sitzungsberichte werden im Journal der russ. Phys. Chem. Ges. gedruckt.

³⁾ Siehe Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie II, 464.

»Der Autor hält es jedoch für angezeigt, dem Namen »Terpene« eine allgemeine Geltung zu geben, und schlägt vor, unter diesem Namen alle Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4} , die einen beliebigen geschlossenen Ring besitzen, zu begreifen. Die heutigen Terpene stellen bloß einen speciellen Fall der Isomerie eines Gliedes $C_{10}H_{16}$, als eines Homologen in den isologen Reihen, die sich von den Naphtenen par excellence ableiten, dar.«

Ich halte es noch für möglich, in den genauer untersuchten Terpenen die Existenz zweier doppelter Bindungen anzunehmen, da die Versuche über die Unfähigkeit der Pinene, mehr als zwei einatomige Gruppen aufzunehmen, erst einer eingehenden Prüfung unter möglichst verschiedenen Bedingungen unterzogen werden müssen, weil »die scheinbare Atomigkeit der Terpene nicht nur von der Anzahl der doppelten Bindungen, sondern auch von der Structur des Moleküls abhängig ist.« Die Untersuchungen von Tilden und Stehukazeff zeigen, dass unter gewissen Bedingungen die zweiatomigen Pinene vier Atome Brom addiren können. Man muss auch im Auge behalten, dass die Pinene ebenso wie die Limonene vier Atome Wasserstoff mittelst Jodwasserstoff aufnehmen.

In der von mir vorgeschlagenen Klassification, die nur die genetischen Beziehungen im Auge behält, würde auch ein Terpen, das gar keine doppelten Bindungen enthält, z. B.



sich leicht einreihen lassen.

Ueber den Uebergang von den Kohlenwasserstoffen, die heutzutage als Terpene bezeichnet werden, zur Benzolreihe heisst es in den Sitzungsberichten: »Es ist schwierig, jetzt zu entscheiden, ob hier ein einfacher Uebergang aus einer isologen Reihe in die andere, wie es die Benzolformel Kekulé's ausdrückt, stattfindet, oder dieser Uebergang von einer tieferen Veränderung der inneren Bindungen der Kernkohlenstoffatome begleitet wird.« Hierzu bemerke ich heute: dasselbe lässt sich auch von der Ueberführung der Naphtilene in Terpene sagen. Unter gewissen Versuchsbedingungen und bei einer gewissen Structur des Naphtilens C_nH_{2n-2} , kann sich ein Terpen bilden, das sich gegenüber den sogenannten Additionsreagentien verhältnissmässig beständig zeigt; z. B. wäre es denkbar, so ein Terpen zu erhalten, das bloß ein Molekül HCl addirt.

Ebensowenig berechtigt sind die Aeusserungen Wagner's gegen Lwoff. Die ersten eingehenden Untersuchungen, die auf die Möglichkeit hinweisen, zwei Hydroxylgruppen an ungesättigte Körper zu

addiren, rühren bekanntlich von A. Saitzeff und seinen Schülern her. Derselbe macht auch den ersten Versuch einer rationellen Erklärung dieser Reaction. Darauf benutzen andere Chemiker, darunter hauptsächlich Herr Wagner, diese Reaction, bis eine Auffassung ihres Ganges von Herrn Lwoff gegeben wurde.

Die Notiz Lwoff's und die ersten Experimentaluntersuchungen zur Stütze seiner Hypothese erschienen sofort nach der Publication (in russischer Sprache) der interessanten Untersuchungen Wagner's über die Bildung der mehratomigen Alkohole und sind offenbar durch den Umstand hervorgerufen worden, dass Hr. Lwoff Wagner's theoretische Erklärung der Reaction für unzureichend hielt, eine Ansicht, deren Berechtigung man nicht leugnen kann. Obgleich Hr. Wagner von der Auffassung Lwoffs erklärt, sie stütze sich auf unbewiesene Hypothesen, und man überhaupt aus der Darstellung Wagner's schliessen kann, Lwoff habe eine ursprünglich von Wagner ausgesprochene Idee ungeschickt angewandt, so kann doch jeder unbefangene Beobachter nicht im Zweifel darüber bleiben, dass Lwoff seine Ansichten selbstständig formulirt hat¹⁾, dass dagegen der von Wagner angegebene Gang der Oxydation des Aethylens mit Salpetersäure zu Aethylenglycol nichts anderes ist als die Anwendung der Ideen Lwoff's auf die Reaction mit Salpetersäure. Lwoff nimmt an, die freie Uebermangansäure wirke wie $MnO_2 \cdot O \cdot OH$ und Wagner nimmt für Salpetersäure allem Anschein nach $NO \cdot O \cdot OH$ an, obgleich er übrigens diese Formel nicht schreibt. So giebt Wagner jetzt auch zu, dass der Rest MnO_3 im Entstehungsmomente als MnO_2O reagiren kann. Diesen Rest sehen wir aber bei Lwoff für Mangansäure bei der Reaction angeführt. Es scheint mir, dass die Erklärung Lwoff's mehr Analogiefälle für sich hat als alle anderen und der Wahrheit am nächsten kommt.

Was die Meinung Wagner's anbetrifft, die Chamäleonlösung sei dem Brom zum Nachweis der doppelten Bindungen vorzuziehen, so meine ich, dass man zur Entscheidung einer solchen Frage für jeden einzelnen Fall möglichst viele Reactionen in Betracht ziehen muss, begnügt man sich jedoch blos mit der Wahl einer einzigen, so kann man zu irrthümlichen Schlüssen gelangen.

Moskau, $\frac{29. \text{November}}{11. \text{December}}$ 1890.

¹⁾ Allerdings wird der deutsche Leser, dem Lwoff's Originalmittheilung nicht zugänglich ist, nach Durchlesen von Wagner's Abhandlung wohl zur entgegengesetzten Ansicht gelangen.

8. E. Schulze und A. Likiernik: Darstellung von Lecithin aus Pflanzensamen.

(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zu den in den Pflanzen in grosser Verbreitung vorkommenden Stoffen rechnet man bekanntlich auch das Lecithin. Man stützt sich dabei auf die Wahrnehmung, dass die Aetherextracte aus vielen Pflanzentheilen nicht nur phosphorhaltig sind, sondern auch bei der Verseifung Cholin und andere Spaltungsproducte des Lecithins liefern¹⁾. Eine Isolirung des pflanzlichen Lecithins ist aber, so weit Angaben vorliegen, bisher noch nicht erfolgt. Was für Schwierigkeiten es sind, welche der Lösung dieser Aufgabe entgegenstehen, ist leicht ersichtlich. Das Lecithin findet sich in den ätherischen Pflanzenextracten neben Glyceriden, wachsartigen Stoffen, Cholesterin u. s. w. vor und man besitzt zur Zeit kein Mittel, es aus einem solchen Gemenge zu isoliren.

Ein Weg zur Darstellung des pflanzlichen Lecithins eröffnete sich durch die schon vor längerer Zeit von dem Einen von uns²⁾ gemachte Beobachtung, dass bei erschöpfender Behandlung fein gepulverter Pflanzensamen mit Aether das Lecithin nur zum Theil in Lösung geht, dass aber der ungelöst gebliebene Rest sich durch heissen Weingeist leicht ausziehen lässt — eine Beobachtung, welche übrigens mit den an manchen thierischen Objecten gemachten Wahrnehmungen in Einklang steht und sich wohl am leichtesten durch die Annahme erklärt, dass ein Theil des Lecithins in einer beim Kochen mit Weingeist sich zersetzenden lockeren Verbindung mit einem anderen Körper vorhanden ist³⁾. Wenn man die in der beschriebenen Weise gewonnene Lösung eindunstet und den Verdampfungsrückstand mit Aether behandelt, so wird das Lecithin von letzterem aufgenommen. Die so erhaltene Lösung schliesst weder Glyceride noch wachsartige Substanzen, noch Cholesterin ein, da diese Stoffe durch die Behandlung der feingepulverten Samen mit Aether entfernt wurden; sie ent-

¹⁾ Wie insbesondere durch Hoppe-Seyler, Tübinger medicinisch-chemische Untersuchungen I, 141, 215 und 219, nachgewiesen wurde. Vergl. auch Jacobson, über einige Pflanzenfette, Zeitschr. f. physiolog. Chem. 13, 32.

²⁾ Vergl. die Abhandlung von E. Schulze und E. Steiger über den Lecithingehalt der Pflanzensamen, Zeitschr. f. physiolog. Chem. 13, 365.

³⁾ So fand z. B. Hoppe-Seyler, dass die rothen Blutkörperchen, nachdem sie zuvor mit Aether erschöpfend extrahirt wurden, an Weingeist noch Lecithin abgeben (m. vergl. Zeitschr. f. physiolog. Chem. 14, 442). Aehnliches gilt auch für den Eidotter. Hoppe-Seyler (Handbuch d. physiolog. Chem. 781) nimmt an, dass im Eidotter das Lecithin in einer lockeren Verbindung mit Vitellin sich vorfindet.

hält aber andere Verunreinigungen, wie daraus hervor geht, dass der beim Eindunsten dieser Lösung bleibende Rückstand im Phosphorgehalte beträchtlich hinter dem Lecithin zurückbleibt. Diese Verunreinigungen liessen sich aber durch Schütteln der ätherischen Lösungen mit Wasser entfernen. Dabei war jedoch eine Schwierigkeit zu überwinden. Beim Schütteln jener Lösungen mit Wasser bildeten sich nämlich Emulsionen, welche sich auch bei langem Stehen nur sehr unvollständig und in manchen Fällen gar nicht trennten. Es zeigte sich aber, dass eine Trennung dieser Emulsionen bewirkt werden konnte, indem man denselben Kochsalzkrystalle zufügte und dann kräftig durchschüttelte. Es bildeten sich nun klare Lecithinlösungen, welche sich ohne Schwierigkeit von den wässrigen Schichten trennen liessen.

Das Verfahren zur Darstellung von Lecithin aus Pflanzensamen (Wicken und Lupinen) gestaltete sich demnach folgendermaassen: Die auf's Feinste gepulverten Samen wurden mit Aether extrahirt, bis letzterer nur noch minimale Substanzmengen in Lösung brachte; dann extrahirten wir sie bei circa 60° mit Weingeist¹⁾. Die so erhaltenen Extracte wurden in offenen Schalen bei 40—50° eingedunstet, die Verdampfungsrückstände mit kaltem Aether behandelt. Die vom Ungelösten abgegossenen ätherischen Lösungen schüttelten wir so oft mit Wasser, bis letzteres nichts mehr aufnahm (die dabei sich bildenden Emulsionen trennten wir in der oben angegebenen Weise). Die auf diesem Wege gereinigten Lecithinlösungen wurden nun bei gelinder Wärme eingedunstet, die Verdampfungsrückstände bei 50° mit absolutem Alkohol behandelt²⁾. Die so gewonnene Lösung lieferte bei der Abkühlung in einer Kältemischung eine Ausscheidung, welche nach dem Abgiessen der Mutterlauge mit kaltem Weingeist gewaschen und sodann über Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Mutterlauge gab nach gelindem Eindunsten und darauf folgendem Abkühlen eine zweite Ausscheidung, welche ebenso wie die erste behandelt und dann mit dieser vereinigt wurde. Das so gewonnene Product zeigte die Eigenschaften des Lecithins. Es war gelblich gefärbt, löslich in Aether und warmem Weingeist, mit Wasser aufquellend, aber sich darin nicht lösend, zwischen den Fingern knetbar, beim Erhitzen

¹⁾ In einigen Versuchen wurde bei der Extraction ein wenig Alkali zugesetzt, um die in den Samen enthaltenen freien Säuren abzustumpfen.

²⁾ Dabei blieb ein in diesem Lösungsmittel sehr schwer löslicher Rückstand. Derselbe kann aber nur aus Lecithin bestanden haben: er stimmte im Phosphorgehalt mit diesem Stoff überein (gef. 3.91 pCt. P). Ob dieses Lecithin etwa durch die Natur des in ihm enthaltenen Fettsäureradicals schwer löslich in Alkohol gemacht wurde, oder ob andere Umstände seine Löslichkeit beeinflussten, vermögen wir zur Zeit nicht anzugeben. In Aether löste es sich auf.

unter Bräunung sich zersetzend. Krystallisirt vermochten wir es nicht zu erhalten¹⁾. Die ätherisch-alkoholische Lösung gab auf Zusatz von alkoholischem Platinchlorid einen gelblich-weissen Niederschlag, welcher in Aether löslich war. Die Phosphorbestimmung, welche nach der von Hoppe-Seyler²⁾ gegebenen Vorschrift ausgeführt wurde, gab für zwei Präparate folgende Zahlen:

	I.	II.
P	3.67	3.69 pCt.

Zur Vergleichung sei angeführt, dass Diakonow³⁾ im Lecithin aus Eidotter 3.62 pCt. Phosphor fand. Der Theorie nach soll Lecithin, je nachdem es das Radical der Oelsäure, Stearinsäure oder Palmitinsäure einschliesst, 3.86, 3.84 oder 4.12 pCt. Phosphor enthalten.

Es wurden auch noch Phosphorbestimmungen in den beim Verdunsten der in oben beschriebener Weise gereinigten ätherischen Lecithinlösungen bleibenden Trockenrückstand ausgeführt. Dabei wurden ebenfalls Zahlen erhalten, welche hinter dem theoretischen Phosphorgehalt des Lecithins nur wenig zurückbleiben (gef. 3.70 und 3.81 pCt. P.), was man als einen Beweis dafür betrachten kann, dass jene Lösungen neben Lecithin nur noch ganz unwesentliche Quantitäten anderer Substanzen enthielten.

Bei der Verseifung mittelst Barytwassers lieferte unser Product⁴⁾ die gleichen Spaltungsproducte wie das thierische Lecithin, nämlich Cholin, Glycerinphosphorsäure und fette Säuren. Die Trennung derselben geschah nach dem von Hoppe-Seyler angegebenen Verfahren. Das Cholin wurde durch seine Reactionen, durch Darstellung des Platin- und Golddoppelsalzes und durch Platin- und Goldbestimmungen in diesen Salzen identificirt. Die Glycerinphosphorsäure, welche bei der Verseifung in Form eines Barytsalzes erhalten wurde, führten wir in das gut krystallisirende Zinksalz über; eine in letzterem ausgeführte Zinkbestimmung gab ein Resultat, welches der Formel $Zn(C_3H_5PO_6)_2$ entsprach. Was die bei der Spaltung auftretenden fetten Säuren betrifft, so wurden sowohl feste Fettsäuren als Oelsäure erhalten. Daraus geht hervor, dass das von uns gewonnene Product ein Gemenge mehrerer Lecithine war⁵⁾.

¹⁾ Auch Diakonow (Tübinger medicinisch-chemische Untersuchungen II, 221) vermochte das Lecithin nicht in Krystallform überzuführen; dagegen ist es Hoppe-Seyler gelungen, dasselbe krystallisirt zu erhalten.

²⁾ Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 5. Aufl., 168.

³⁾ Vergl. Gmelin's Handbuch der Chem. 7, 2315.

⁴⁾ Es sei bemerkt, dass für diesen Versuch der Gesamtrückstand einer gereinigten ätherischen Lecithinlösung verwendet wurde.

⁵⁾ Auch im Eidotter finden sich nach den darüber vorliegenden Angaben mehrere Lecithine neben einander vor.

Wir sind in unserer Untersuchung also zu dem Resultat gelangt, dass man aus Pflanzensamen eine Substanz abscheiden kann, welche in den wesentlichen Eigenschaften mit dem aus dem Thierkörper gewonnenen Lecithin übereinstimmt und die gleichen Zersetzungsproducte liefert, wie dieses. Der Beweis für das Vorhandensein von Lecithin im Pflanzenorganismus ist dadurch vervollständigt worden.

Die Thatsache, dass bei Behandlung fein gepulverter Pflanzensamen das Lecithin nur theilweise, und zwar aus verschiedenen Mustern der gleichen Samensorte in sehr ungleichem Grade, in Lösung geht, ist bei der quantitativen Bestimmung des Fettgehaltes der Pflanzensamen zu beachten. Bei Ausführung dieser Bestimmung extrahirt man bekanntlich die Pflanzensamen mit Aether, dunstet den Extract ein und wiegt den Rückstand. Dieser Rückstand kann einen grösseren oder geringeren Theil des Lecithins enthalten. Der diesem Umstande entspringende Fehler wird freilich nur ein relativ geringer sein, wenn man es mit einem fettreichen Samen zu thun hat. Anders ist es bei Samen, welche, wie z. B. diejenigen der Wicke und Erbsen, kaum 2 pCt. Aetherextract liefern, aber 1.2 — 1.3 pCt. Lecithin enthalten. Es wird das Gerathenste sein, im Aetherextract eine Phosphorbestimmung auszuführen, aus dem Resultat derselben den Lecithingehalt des Aetherextractes zu berechnen und sodann in Abzug zu bringen, so dass demnach der Aetherextract lecithinfrei in Rechnung gestellt wird.

Eine ausführlichere Mittheilung über die im Vorigen kurz dargelegten Versuchsergebnisse, soll in der Zeitschrift für physiologische Chemie gemacht werden.

Zürich, Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

9. A. Angeli und G. Ciamician: Ueber die Oxydationsproducte gebromter Thiophene.

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

Ciamician und Zanetti¹⁾ haben vor Kurzem gezeigt, dass die Pyrrole durch Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung in die Dioxime der entsprechenden γ -Diketone verwandelt werden. Dabei hat sich ergeben, dass der Pyrrolring bei den verschiedenen

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1787.

Pyrrolen grössere oder geringere Widerstandsfähigkeit besitzt, indem in manchen Fällen eine fast vollständige Umsetzung, in anderen hingegen keine Einwirkung stattfindet. Es lag nahe, diese Reaction, welche bei den Pyrrolen so interessante Ergebnisse geliefert hat und noch liefern wird, auch auf das Thiophen und seine Homologen zu übertragen, indessen blieben, wie dies schon in der obenerwähnten Abhandlung hervorgehoben wurde¹⁾, alle diesbezüglichen Versuche erfolglos.

In der Absicht, auch für die Thiophene eine Reaction ausfindig zu machen, welche gestatten würde dieselben in glatter Weise in Verbindungen mit gleicher Kohlenstoffatomenzahl und offener Kette überzuführen, haben wir versucht, eine andere ebenfalls beim Pyrrol angewandte Reaction für die Thiophene zu verwerthen. Es ist dieselbe, wie die vor einigen Jahren von Ciamician und Silber²⁾ ausgeführte Oxydation gebromter Pyrrole mit Salpetersäure, wodurch diese Körper in Bibrommaleinimid verwandelt werden. Diese Reaction wurde allerdings bei den Pyrrolen nicht zur Ermittlung der relativen Beständigkeit des stickstoffhaltigen Kernes benutzt, weil dabei überhaupt kein Austritt des Stickstoffs erfolgt und ausserdem die Umwandlung oft nicht glatt verläuft. Aus einer in jener Zeit gemachten Anmerkung im Laboratoriumstagebuch konnten wir entnehmen, dass das Tetrabromthiophen ein in sofern abweichendes Verhalten gegen rauchende Salpetersäure zeigt, als es fast vollständig in Bibrommaleinsäure und Schwefelsäure unter Bromentwicklung verwandelt wird. Diese Angabe konnten wir durchaus bestätigen und es hat sich weiter gezeigt, dass α -Tribromthiotolen und β -Tribromthiotolen in ähnlicher Weise aufgespalten werden, indem aus letzterem Monobromcitronsäure $[\text{COOH} \cdot \text{CBr} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}]$ und aus dem Ersteren dementsprechend eine Ketonensäure erhalten wird, die sehr wahrscheinlich als Bibromacetylsäure $[\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot \text{COOH}]$ aufgefasst werden muss. Diese drei durch Oxydation der entsprechenden gebromten Thiophene erhaltenen Säuren besitzen, wie man sieht, dasselbe Kohlenstoffskelet, wie die Verbindungen, aus welchen Thiophen und die beiden Thiotolene durch Ringschliessung und Einführung des Schwefels entstehen, und es handelt sich daher auch in unserem Falle um eine Reaction, die gewissermaassen als eine Umkehrung des synthetischen Aufbaues dieser Körper zu betrachten ist. Wie bei den Pyrrolen die erwähnte Hydroxylaminreaction, so dürfte bei den Thiophenen die Oxydation der gebromten Derivate mit Salpetersäure bei quantitativer Verfolgung des Vorgangs Aufschluss über die Festigkeit des schwefelhaltigen Kernes gewähren.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1792.

²⁾ Diese Berichte XX, 698 und 2594.

Wir werden daher eine grössere Anzahl Thiophenderivate in dieser Richtung untersuchen und möchten jetzt nur über die Resultate, die wir vorläufig erhalten haben, kurz berichten.

Verhalten des Tetrabromthiophens.

Tetrabromthiophen, nach der Vorschrift V. Meyer's aus Thiophen heraitet, widersteht in höherem Maasse der Einwirkung der Salpetersäure als seine Homologen; trägt man z. B. 1 Theil desselben in 10 Theile auf -18° abgekühlter concentrirter Salpetersäure (1,52) ein, so sinkt das Pulver grösstentheils unverändert zu Boden und erst nach einiger Zeit verwandelt sich dasselbe in eine braune halbweiche Masse unter Rothfärbung der Flüssigkeit. Hebt man das Ganze aus der Kältemischung heraus, so findet unter Erwärmung und Entwicklung von Bromdämpfen vollständige Lösung statt. Dieselben Erscheinungen beobachtet man auch beim Eintragen des Tetrabromthiophens in rauchende Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur. Giesst man die vollständig erkaltete Flüssigkeit langsam in Wasser, so bildet sich anfangs eine krystallinische Ausscheidung, welche jedoch alsbald verschwindet. Die so erhaltene wässerige Lösung ist gelb gefärbt und milchig trübe durch die Ausscheidung kleiner Oeltröpfchen. Nach einigen Tagen lösen sich dieselben jedoch vollständig auf und die Flüssigkeit wird klar und farblos. Beim Ausäthern derselben erhält man in grossen Mengen Dibrommaleinsäure. Sie wurde durch Destillation im Kohlensäurestrom in das Anhydrid verwandelt, welches alsbald als Dibromaleinsäureanhydrid erkannt werden konnte.

Verhalten des Tribrom- β -thiitolens.

Das β -Thiolen wurde aus brenzweinsauerm Natrium nach Volhard und Erdmann¹⁾ dargestellt und nach den Angaben dieser Forscher in das Tribromproduct übergeführt. Das letztere zeigte den richtigen Schmelzpunkt 34° . Trägt man es in die zehnfache Menge concentrirter ($d = 1,52$), durch eine Kältemischung abgekühlter Salpetersäure langsam ein, so findet sofort unter Zischen vollständige Lösung statt. Die Säure färbt sich dunkelroth und am Boden des Gefässes sammeln sich Bromtröpfchen an. Man giesst in die circa sechsfache Menge Wasser, neutralisirt die freie Salpetersäure grösstentheils durch Kali und schüttelt mit Aether aus. Beim Abdunsten des Aethers hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit, welche alsbald krystallinisch erstarrt. Im Vacuum über Aetzkalk von den letzten Spuren Salpetersäure befreit, wurde die Verbindung durch Fällen ihrer nicht zu verdünnten Benzollösung mit Petroläther gereinigt. Sie stellt farblose, glänzende Blätter dar, welche bei $100-101^{\circ}$ schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 454.

Die Analyse zeigte, dass das Monobromcitraconsäureanhydrid vorlag:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_3BrO_3$
Br	41.92	41.88 pCt.

und in der That stimmen die von uns beobachteten Eigenschaften dieses Körpers mit den vorhandenen Angaben über dessen Verhalten überein; nur den Schmelzpunkt haben wir um einen Grad höher gefunden, als ihn Fittig und Krusemark¹⁾ angeben, indessen dürfte der kleine Unterschied darauf zurückzuführen sein, dass wir ein Zincke'sches Thermometer anwandten, dessen Skala bei $+40^\circ$ beginnt und dessen Temperaturangaben daher kaum der Fadencorrectur bedürfen.

III. Verhalten des α -Tribromthiotolens.

Das α -Thiotolen wurde nach Paal²⁾ durch Destillation von Lävulin säure mit Schwefelphosphor dargestellt und nach V. Meyer's Angaben in das Tribromderivat umgewandelt. Das von uns verwendete Präparat schmolz bei 86° . Die Behandlung war dieselbe wie im vorigen Falle. Das α -Tribromthiotolen löst sich augenblicklich unter Zischen in der concentrirten (1.52) auf -18° abgekühlten Salpetersäure, wobei sich letztere rothfärbt, aber keine Ausscheidung von flüssigem Brom stattfindet. Beim Einbringen in Wasser erhält man eine gelbe, etwas trübe Lösung, welche, nach vorhergehender Abstumpfung des grössten Theiles der Salpetersäure, ausgeäthert wurde. Der flüssige Aetherrückstand ist nur in warmem Wasser löslich; dabei bleiben jedoch einige Oeltröpfchen ungelöst zurück. Die kalte, filtrirte Flüssigkeit wurde nochmals ausgeäthert und das wiedergewonnene Oel durch Anreiben mit wenig Wasser zum Erstarren gebracht. Die so erhaltene weisse Krystallmasse lässt sich aus wenig Wasser umkrystallisiren, zur vollständigen Reinigung haben wir sie aus ihrer Benzollösung mit Petroleumäther gefällt. Der Schmelzpunkt der reinen in kleinen farblosen Nadeln auftretenden Verbindung liegt bei $78-79^\circ$.

Wie oben erwähnt, führte die Analyse zur Formel der Dibromacetylacrylsäure:



	Gefunden	Ber. für $C_5H_4Br_2O_3$
C	22.26	22.06 pCt.
H	1.70	1.47 >
Br	58.74	58.82 >

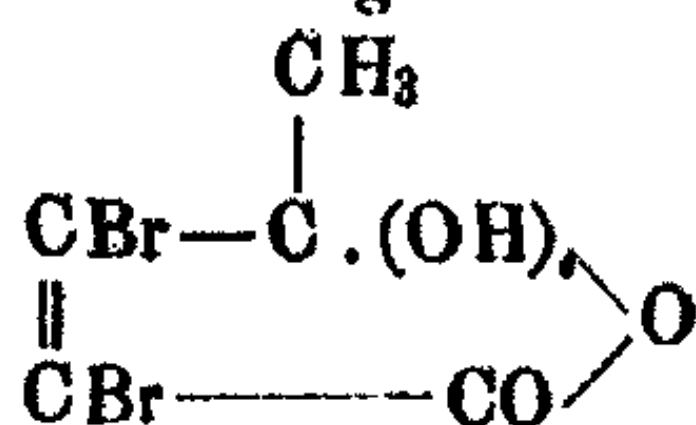
Die neue Säure ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, Aether und Alkohol leicht löslich. Benzol nimmt sie ziemlich leicht

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 19.

²⁾ Die Thiophengruppe. Victor Meyer, S. 38.

auf und die Lösung wird durch Petroläther gefällt. Beim Versetzen ihrer essigsauren Lösung mit Phenylhydrazin entsteht nach einiger Zeit ein gelblicher, aus feinen verfilzten Nadeln bestehender Niederschlag, der sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lässt. Indessen scheint derselbe kein einheitlicher Körper zu sein, da sein Schmelzpunkt zwischen 84° und 100° liegt.

Was die Constitution der Säure anbetrifft, so deutet alles darauf hin, dass hier wirklich die Dibromacetacrylsäure vorliegt, um so mehr als ungefähr vor einem Jahre Hill und Hendrixon¹⁾ die Acetacrylsäure aus Methylbromschleimsäure erhalten zu haben scheinen; allerdings mahnt der sehr niedrige Schmelzpunkt unserer Verbindung noch zur Vorsicht, da die Acetacrylsäure erst bei 125° sich verflüssigt²⁾, und daher eine Formel wie die folgende:



für die von uns erhaltene Verbindung nicht auszuschliessen ist.

Im weiteren Verlaufe unserer Untersuchung werden wir quantitative Bestimmungen der Mengen der gebildeten Producte bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die gebromten Thiophenderivate anstellen und hoffen dadurch die relative Festigkeit dieser Körper, wie bei den Pyrrolen, zahlenmässig ausdrücken zu können.

Bologna, Laboratorio di Chimica generale della Università
31. December 1890.

10. F. W. Semmler: VL. Ueber das in der *Asa foetida* enthaltene ätherische Oel.

[Fortsetzung von: Berichte XXIII, 3530]³⁾.

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

Zusammensetzung der II. Fraction.

Sdp. $80-85^{\circ}$ bei 9 mm.

Spec. Gew. bei $15^{\circ} = 0.9721$. Optisch activ lenkt sie den polarisirten Lichtstrahl $12^{\circ} 30'$ links bei 100 mm Säulenlänge ab.

0.1557 g Substanz gaben 0.2962 g Kohlensäure = 51.89 pCt. Kohlenstoff.

0.1230 » Wasser = 8.78 » Wasserstoff.

0.2865 » » 0.8306 » Baryumsulfat = 39.67 » Schwefel.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 452.

²⁾ Siehe Wolff, ebendasselbst XX, 426.

³⁾ Die ausführliche Arbeit erscheint im Archiv der Pharmacie.

Ein Körper von der Zusammensetzung $C_7H_{14}S_2$ verlangt 51.85 pCt. Kohlenstoff, 8.64 pCt. Wasserstoff, 39.51 pCt. Schwefel.

Die Dampfdichtebestimmungen ergaben die Moleculargröße 165 und 164, $C_7H_{14}S_2$ erfordert 162. Die Fraction ist einheitlich; durch wiederholtes Fractioniren konnte keine neue Verbindung anderer Zusammensetzung erhalten werden. Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck $210-212^\circ$ (uncorr.) unter geringer Zersetzung. Durch Destillation im Vacuum über geringen Mengen Kalium lässt sich dieser Körper $C_7H_{14}S_2$ durchaus farblos erhalten mit dem Siedepunkt $83-84^\circ$ bei 9 mm.

Ein Monosulfid kann der Zusammensetzung nach nicht vorliegen. Da Quecksilberoxyd ohne jede Einwirkung bleibt, kann auch kein Mercaptan anzunehmen sein. Wir haben es mit einem Disulfid zu thun, eine Auffassung, mit welcher auch alle übrigen Reactionen übereinstimmen. Das eine Radical ist ein gesättigtes, das andere ein ungesättigtes. Durch Zinkstaub wird der Molekel ein Atom Schwefel entzogen; es entsteht das Monosulfid $C_7H_{14}S$.

0.1875 g Substanz gaben 0.4447 g Kohlensäure = 64.68 pCt. Kohlenstoff.
 0.1843 » Wasser = 10.92 » Wasserstoff.
 0.3135 » » 0.5645 » Baryumsulfat = 24.70 » Schwefel.

Der Körper $C_7H_{14}S$ erfordert 64.62 pCt. Kohlenstoff, 10.77 pCt. Wasserstoff, 24.61 pCt. Schwefel.

Oxydationsversuche von $C_7H_{14}S_2$ lieferten in geringen Mengen eine zerfliessliche Sulfonsäure, welche jedoch in Reinheit bisher nicht zu fassen war.

Die optische Activität zwingt dazu, entweder im gesättigten oder ungesättigten Radical ein asymmetrisches Kohlenstoffatom anzunehmen.

Quecksilberchlorid giebt in alkoholischer Lösung einen Niederschlag von $C_7H_{14}S_2 \cdot 2HgCl_2$, aus heissem Alkohol in sehr schönen Nadeln krystallisirend.

0.506 g Substanz gaben 0.2285 g Kohlensäure = 12.29 pCt. Kohlenstoff.
 0.091 » Wasser = 1.80 » Wasserstoff.
 0.4551 » » 0.368 » Chlorsilber = 20.00 » Chlor.
 0.399 » » 0.2755 » Baryumsulfat = 9.49 » Schwefel.
 56.42 » Quecksilber.

Der Körper $C_7H_{14}S_2 \cdot 2HgCl_2$ verlangt 11.93 pCt. Kohlenstoff, 1.99 pCt. Wasserstoff, 56.82 pCt. Quecksilber, 20.17 pCt. Chlor, 9.09 pCt. Schwefel.

Es entstehen ausserdem Quecksilberdoppelverbindungen, welche jedoch nicht mehr $Hg:Cl = 1:2$ enthalten, sondern mehr Chloratome aufweisen.

Es ist das Disulfid zu ungefähr 45 pCt. im Rohöl enthalten.

Zusammensetzung der III. Fraction.

Sdp. 120—130° bei 9 mm.

Während alle anderen Fractionen leichter als Wasser sind, zeigt vorliegende ein spezifisches Gewicht von 1.0120 bei 15° C. Optisch activ lenkt diese Fraction den polarisirten Lichtstrahl bei 100 mm Säulenlänge 18° 30' links ab. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Luftdruck zersetzt sich die Substanz unter Entwicklung ganz abscheulich riechender Gase.

0.142 g Substanz gaben 0.3185 g Kohlensäure = 61.17 pCt. Kohlenstoff.
 0.1179 » Wasser = 9.23 » Wasserstoff.
 0.2841 » » » 0.6201 » Baryumsulfat = 29.98 » Schwefel.

Der Körper $C_{11}H_{20}S_2$ verlangt 61.11 pCt. Kohlenstoff, 9.26 pCt. Wasserstoff, 29.63 pCt. Schwefel.

Die Dampfdichtebestimmung, in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt, ergab 7.58 = 219 als Moleculargrösse (verlangt 7.48 = 216 Moleculargrösse.)

Durch Zinkstaub kann $C_{11}H_{20}S_2$ ein Atom Schwefel entzogen werden; es entsteht $C_{11}H_{20}S$.

Analyse:

0.2362 g Substanz gaben 0.6212 g Kohlensäure = 71.70 pCt. Kohlenstoff und 0.2291 g Wasser = 10.77 pCt. Wasserstoff.

Der Körper $C_{11}H_{20}S$ verlangt 71.74 pCt. Kohlenstoff, 10.86 pCt. Wasserstoff.

Hieraus folgt, dass auch im vorliegenden Falle ein Disulfid anzunehmen ist. Die Niederschläge mit Quecksilberchlorid sind verschieden zusammengesetzt; wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkohol sind sie nicht zu trennen.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

Für das Rohöl der *Asa foetida* ist eine durchaus andere Zusammensetzung anzunehmen, als Hlasiwetz in seiner Arbeit angegeben hat. Hauptbestandtheile sind 1) 2 Terpene, 2) ein sauerstoffhaltiger Körper von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{16}O)_n$; derselbe liefert ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$; 3) das Disulfid $C_7H_{14}S_2$; 4) das Disulfid $C_{11}H_{20}S_2$. Beide Disulfide gehen durch Behandlung mit Zinkstaub in die Monosulfide $C_7H_{14}S$ und $C_{11}H_{20}S$ über.

Wegen der Aehnlichkeit, welche die *Asa foetida* im Geruch mit dem Knoblauch und mit der Küchenzwiebel zeigen, könnte man annehmen, dass auch in den ätherischen Oelen ähnliche oder dieselben Bestandtheile vorhanden wären. Vorstehende Untersuchung zeigt aber, dass in der *Asa foetida* keine Spur von Allylsulfid vorhanden ist, welches Wertheim im ätherischen Oel des Knoblauchs nachgewiesen hat. Ich habe nun auch die Oele des letzteren und der Küchen-

zwiebel in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen, um festzustellen, welches die Hauptbestandtheile dieser beiden Oele sind; auch die synthetische Darstellung der schwefelhaltigen Bestandtheile ist in Angriff genommen.

Greifswald, im Januar 1891.

11. W. Kwasnick: Ueber Kuro-moji-Oel.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Pharm. Institut der Universität Breslau.]
(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Kuro-moji-Oel ist das ätherische Oel der *Lindera fericia* Bl., einer in Japan weit verbreiteten Laurinee, dessen Verbrauch seit der vor wenigen Jahren in Europa erfolgten Einführung sich von Jahr zu Jahr steigert. Das Oel wird aus den Blättern des Strauchs gewonnen, es ist von dunkelgelber Farbe, leichter wie Wasser, spec. Gewicht 0.901 bei 18° C., und besitzt einen feinen, kräftig aromatischen Geruch. Seine überaus geringe optische Activität, im Wild'schen Polaristrobometer bei 100 mm Säulenlänge nur 0.4°, wird hervorgerufen durch eine fast vollständige Neutralisation eines rechts und eines links polarisirenden Bestandtheils. Durch fractionirte Destillation und durch Behandlung mit metallischem Natrium wurden zwei Terpene isolirt, von denen das eine zwischen 175—180° siedende den polarisirten Lichtstrahl rechts ablenkte und ein bei 104° schmelzendes Tetrabromid gab, wodurch seine Identität mit dem von Wallach beschriebenen Rechts-Limonen bewiesen war. — Das zweite über 180° siedende Terpen war optisch inactiv, gab ein bei 124° schmelzendes Tetrabromid, ein bei 101° schmelzendes Nitrosochlorid und ein bei 50° schmelzendes Dichlorhydrat, wodurch dieses Terpen als Dipenten charakterisirt war.

Neben diesen beiden Terpenen wurden noch zwei sauerstoffhaltige Bestandtheile nachgewiesen, das optisch inactive Terpeneol und ein links drehendes Carvol. Das erstere, eine angenehm nach Fliederblüthen riechende Flüssigkeit $C_{10}H_{18}O$, siedet bei 218° und wurde durch sein Verhalten gegen Chlorwasserstoff und gegen Brom, sowie durch sein schön krystallisirendes Jodid, welches bei 75—76° schmolz, identificirt. Terpeneol wurde bisher nur im Oel der Cardamomen-Samen und im Kesso-Oel, einer in Japan wachsenden Valeriana, nachgewiesen.

Der andere Sauerstoff enthaltende Bestandtheil war links polarisirendes Carvol $C_{10}H_{14}O$, das bei 225° siedete, die in langen Nadeln krystallisirende Schwefelwasserstoff-Verbindung gab und sich von dem rechts polarisirenden Carvol des Kümmelöls nur durch seine entgegengesetzte optische Activität unterscheidet.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Breslau, im December 1890.

12. Rudolph Fittig: Ueber Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Verbindung mit Buri habe ich vor 9 Jahren (Ann. Chem. Pharm. 216, 171) beobachtet, dass bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Piperinsäure, je nach den Versuchsbedingungen, zwei ganz verschiedene Hydropiperinsäuren entstehen und dass von diesen die eine (α -) durch blosses Kochen mit verdünnter Natronlauge in die andere (β -) übergeführt werden kann. Deshalb bildet sich ausschliesslich die α -Säure, wenn während der Einwirkung des Wasserstoffs die Flüssigkeit beständig möglichst neutral gehalten wird, während regelmässig grössere oder geringere Mengen der β -Säure auftreten, wenn die Hydrirung in warmer alkalischer Lösung stattfindet. Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung, welche Weinstein (Ann. Chem. Pharm. 227, 31) und Regel (diese Berichte XX, 414) übernahmen, hat dann zu dem bestimmten Resultate geführt, dass die α -Säure eine $\beta\gamma$ -, die β -Säure aber eine $\alpha\beta$ -ungesättigte Säure ist, dass demnach beim Kochen mit Natronlauge, nach unserer heutigen Ausdrucksweise, eine Verschiebung der doppelten Bindung stattfindet. Ganz ähnliche Beobachtungen haben vor kurzem Baeyer und Rupe (Ann. Chem. Pharm. 251, 257 und 256, 1) bei den Hydroterephthalsäuren und der Hydromukonsäure gemacht.

Das eigenthümliche Verhalten der Hydrosorbinsäure beim Schmelzen mit Kali hatte mich schon vorher zu der Vermuthung geführt, dass die Umwandlung der $\beta\gamma$ - in $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren beim Kochen mit Natronlauge eine ganz allgemein stattfindende Reaction sei (vergl. Ann. Chem. Pharm. 255, 13) und diese Vermuthung habe ich bei den bisherigen Versuchen ausnahmslos bestätigt gefunden.

Die Cinnamerylpropionsäure, der nach ihrer Entstehungsweise aus Zimtaldehyd die Formel



zukommen sollte, welche aber nach einer sorgfältigen Untersuchung von J. Stern, über welche ich demnächst ausführlich berichten werde, sich in jeder Hinsicht wie die α -Hydropiperinsäure verhält und zweifellos eine $\beta\gamma$ -ungesättigte Säure von der Formel



ist, geht nach den Versuchen des Herrn T. Hoffmann bei längerem Kochen mit Natronlauge in die isomere Säure



über, welche aus Wasser in langen Nadeln, besonders schön, in dicken Tafeln aber aus Aether krystallisirt und bei 102.5° also um 71° höher schmilzt, als die Säure, aus welcher sie entsteht.

Bei der Hydrirung der Cinnamylacrylsäure hängt es von denselben Versuchsbedingungen, wie bei der Piperinsäure, ab, ob man nur die bei 31° schmelzende $\beta\gamma$ -Säure oder zugleich in grösserer oder geringerer Menge die bei 102.5° schmelzende erhält.

Aus der Phenylisocrotonsäure



die sich indess nur sehr schwierig und unvollständig umwandeln lässt, hat Herr Luib die bisher nicht bekannte $\alpha\beta$ -Säure



gewonnen, welche in Blättchen krystallisirt und bei 65° schmilzt.

Aber diese Umwandlung erfolgt nicht nur bei den aromatischen Säuren. Die Hydrosorbinsäure



geht nach den Versuchen des Herrn Baker in gleicher Weise in die isomere Säure



über, welche, zum Unterschied von der Hydrosorbinsäure, bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, aus heissem Wasser in langen glänzenden Nadeln krystallisirt, bei 33.5° schmilzt und bei 216° siedet. — Die Reindarstellung dieser und der andern nicht aromatischen Säuren bietet keine Schwierigkeiten. Die $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren gehen bekanntlich beim kurzen Erwärmen mit mässig verdünnter Schwefelsäure glatt in die isomeren Lactone über, während die $\alpha\beta$ -Säuren dabei nicht verändert werden. Man kann deshalb die neuen Säuren leicht und quantitativ von den unverändert gebliebenen $\beta\gamma$ -Säuren trennen, in dem man letztere in Lactone verwandelt und aus alkalischer Lösung mit Aether ausschüttelt.

Da nun die $\beta\gamma$ - ungesättigten Säuren von beliebiger Constitution, wie ich kürzlich gezeigt habe (Ann. Chem. Pharm. 255, 1) sich verhältnissmässig leicht synthetisch darstellen lassen, so bildet ihre Umwandlung in die entsprechenden $\alpha\beta$ -Säuren auch für diese eine bequeme Darstellungsmethode, welche ich in der nächsten Zeit noch weiter auszubilden beabsichtige.

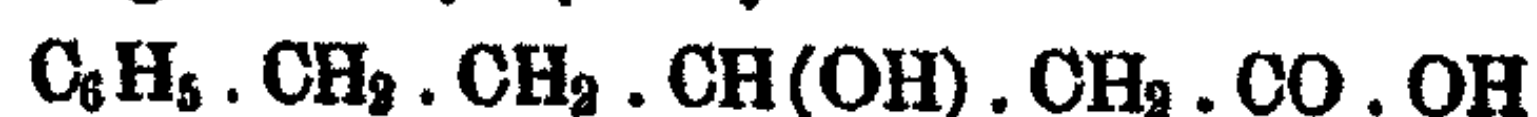
Es liegt die Vermuthung nahe und ich habe sie auch schon früher (Ann. Chem. Pharm. 227, 47) ausgesprochen, dass bei dieser Umwandlung der ungesättigten Säuren sich intermediär gesättigte β -Oxysäuren bilden, welche dann wieder Wasser abspalten. In der That haben wir bei unsern neueren Versuchen auch diese Oxysäuren aufgefunden und von ihnen sind die aromatischen durch grosse Krystallisationsfähigkeit, Leichtlöslichkeit in Wasser und Schwerlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether sehr gut charakterisirt.

Die Phenyl- β -oxybuttersäure



aus Phenylisocrotonsäure krystallisirt in schönen platten Nadeln und schmilzt bei 98° .

Die homologe Phenyl- β -oxyvaleriansäure



aus Cinnamethylpropionsäure bildet glänzende Prismen, die bei 131° schmelzen.

Trotzdem ist es mir etwas zweifelhaft geworden, ob diese Oxysäuren wirklich die intermediären, die Umwandlung vermittelnden Körper sind, denn wir haben bei der Cinnamethylpropionsäure wiederholt die Beobachtung gemacht, dass die Oxysäure nur bei lange fortgesetztem Kochen mit Natronlauge in erheblicher Menge sich bildet, dass dagegen, wenn man schon nach etwa 6 Stunden das Kochen unterbricht, ein wesentlicher Theil (etwa $\frac{1}{3}$) der ursprünglichen Säure in die isomere umgewandelt, aber noch keine nachweisbare Menge der Oxysäure entstanden ist. In Uebereinstimmung damit steht die weitere Beobachtung, dass die neue $\alpha\beta$ -Säure bei längerem Kochen mit Natronlauge in die Oxysäure übergeht. Danach scheint es fast, als ob die Oxysäuren nicht intermediär, sondern erst durch weitere Einwirkung von Natronlauge auf die zuerst gebildeten $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren entstehen.

Die Oxysäuren zeigen auch eine überraschende Beständigkeit. Die Phenyl- β -oxybuttersäure kann viele Tage lang mit Natronlauge gekocht und nachher ohne erheblichen Verlust aus der Lösung wieder gewonnen werden. Es entsteht dabei etwas harzige Substanz, aber bis jetzt ist es uns nicht gelungen, die Bildung der ungesättigten Säure dabei sicher nachzuweisen. Allerdings sind die Versuche bisher nur mit kleinen Mengen ausgeführt worden. Noch merkwürdiger aber ist

es, dass diese Oxyssäure sich sogar theilweise überdestilliren lässt. Wir haben nach langsamer Destillation fast 10 pCt. der angewandten Säure aus dem Destillat unverändert wieder gewinnen können. Daneben waren ungefähr gleiche Mengen von Phenylisocrotonensäure und der neuen $\alpha\beta$ -Säure entstanden. Auch die Bildung der Phenylisocrotonensäure, einer $\beta\gamma$ -ungesättigten Säure bei der Destillation einer β -Oxyssäure ist eine ganz ungewöhnliche Erscheinung, die vielleicht hier dem Einfluss des Benzolringes zuzuschreiben ist.

Aber ausser den angeführten Thatsachen giebt es noch manche andere, welche erst durch ein eingehenderes Studium dieser Reactionen ganz klar gestellt werden können. Die im Gang befindliche, auf eine grössere Anzahl von $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren ausgedehnte Untersuchung wird wohl darüber Aufschluss geben, sie wird auch die Hauptfrage sicher entscheiden, ob die neuen Säuren wirklich, wie ich im Augenblick annehme, die den $\beta\gamma$ -Säuren entsprechenden $\alpha\beta$ -Säuren sind.

Dass die α -Hydropiperinsäure, die Cinnamerylpropionsäure und die Hydrosorbinsäure $\beta\gamma$ -Säuren sind und alle drei die Kette



enthalten, kann nach meinen Versuchen kaum noch in Zweifel gezogen werden. Sie entstehen aber durch Hydrirung von Säuren, welche sehr wahrscheinlich die Kette



enthalten. Für die Piperinsäure habe ich schon vor 17 Jahren (Ann. Chem. Pharm. 172, 166) aus meinen und Mielck's Versuchen die Formel



abgeleitet und als diejenige bezeichnet, welche mit allen beobachteten Thatsachen am besten harmonire.

Der Cinnamerylacrylsäure aber kommt nach ihrer Bildung aus Zimmtaldehyd und essigsaurem Natrium die Formel



zu und für die Sorbinsäure, habe ich, weil sie sich diesen aromatischen Säuren in jeder Beziehung analog verhält und zweifellos eine normale Kohlenstoffkette enthält, seit lange die Formel



für die wahrscheinlichste gehalten.

Für diese Formeln hat Doebner (diese Berichte XXIII, 2372) vor Kurzem durch die Beobachtung, dass alle drei Säuren bei vor-

sichtiger Oxydation Traubensäure liefern, eine eben so wichtige, wie interessante Bestätigung geliefert. Sind nun aber diese Formeln der richtige Ausdruck für die Constitution der drei Säuren, so bestätigt ihr Verhalten in sehr schöner Weise den von Baeyer aus seinen Versuchen gezogenen Schluss, dass die Kette



bei der Hydrirung in



übergehe.

Ueber eine andere Untersuchung, welche auch seit einiger Zeit in Angriff genommen ist, möchte ich noch ein paar Worte sagen. In der ausführlichen Abhandlung, welche vor kurzem in Liebig's Annalen publicirt ist, habe ich gezeigt, dass die so leicht darstellbaren Paraconsäuren durch Behandlung ihrer Ester mit Natriumäthylat fast glatt in die mit ihnen isomeren ungesättigten zweibasischen Säuren, die Itaconsäuren, umgewandelt werden können. Mich interessirte es nun, zu erforschen, ob die merkwürdigen Isomerieverhältnisse zwischen Ita-, Citra- und Mesaconsäure auch bei den homologen Säuren noch in gleicher Weise stattfinden, oder — worauf Manches hindeutet — ob sie beim Aufsteigen in der Reihe allmählich aufhören oder nur unter bestimmten, mit der Constitution im Zusammenhang stehenden Bedingungen auftreten. Der Weg zu dieser Untersuchung ist ja durch die bereits publicirte Arbeit gebahnt, aber sie selbst ist noch nicht sehr weit vorgeschritten.

Dass die Methylitaconsäure sich noch, ganz analog der Itaconsäure, in Methylcitraconsäure und Methylmesaconsäure umwandeln lässt und zwischen diesen isomeren Säuren die gleichen genetischen Beziehungen, wie bei den niedrigeren Homologen existiren, habe ich bereits mitgetheilt (s. Ann. Chem. Pharm. 255, 33).

Hr. Glaser hat jetzt aus der Aethylparaconsäure die Aethylitaconsäure $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ dargestellt. Er konnte diese durch Destillation in das Anhydrid der Aethylcitraconsäure verwandeln und aus der letzteren Säure auch die Aethylmesaconsäure gewinnen. Die drei Säuren unterscheiden sich in annähernd gleicher Weise von einander, wie die Ita-, Citra- und Mesaconsäure.

Die Aethylitaconsäure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer und auch in Aether, Chloroform u. s. w. schwer löslich, sie krystallisirt leicht und schön und schmilzt bei $162-167^\circ$ unter Wasserabspaltung und Gelbfärbung.

Die Aethylcitraconsäure ist in kaltem Wasser, Aether und Chloroform sehr leicht löslich, krystallisirt ebenfalls gut und schmilzt,

rasch erhitzt, bei 93—95°, spaltet sich aber langsam schon bei 70° in ihr Anhydrid und Wasser. Dieselbe Spaltung erleidet sie beim Kochen mit Wasser, sie destillirt deshalb mit Wasserdämpfen über und kann so quantitativ von der nicht flüchtigen Aethylitaconsäure getrennt werden. Durch Erhitzen ihrer concentrirten wässrigen Lösung auf 150° geht sie glatt wieder in Aethylitaconsäure, beim Eindampfen ihrer Lösung mit Salpetersäure in die Aethylmesaconsäure über. Auch wenn man ihre klare Lösung in reinem, wasserfreiem Chloroform mit Brom (1 Mol.) versetzt und am Lichte stehen lässt, scheidet sich bald ein Krystallbrei ab, der bromfrei ist und aus reiner Aethylmesaconsäure besteht.

Die Aethylmesaconsäure ist in Wasser leichter löslich, als die Aethylitaconsäure, aber viel schwerer als die Aethylcitraconsäure, in Aether ist sie leicht, in Chloroform schwerer löslich. Sie schmilzt bei 174—175° ohne Zersetzung.

Auch die Salze der drei Säuren zeigen grosse Verschiedenheiten. Mit Natriumamalgam aber geben alle drei Säuren die gleiche, bei 91 bis 92° schmelzende Propylbernsteinsäure.

Während somit im Wesentlichen auch hier die bekannten Beziehungen wiederkehren, zeigt sich doch schon eine grössere Beständigkeit der Itaconsäure und eine geringere Neigung derselben, in die entsprechende Citraconsäure überzugehen, denn das durch Destillation der Itaconsäure erhaltene Anhydrid, welches nach wiederholtem Rectificiren bei gewöhnlichem Druck zwischen 243° und 245° siedete und dessen Analyse Zahlen gab, die mit der Formel $C_7H_8O_3$ übereinstimmten, lieferte mit kaltem Wasser neben Aethylcitraconsäure noch etwa 25 pCt. Aethylitaconsäure. Es muss demnach noch zu einem wesentlichen Theile aus dem Anhydrid der Aethylitaconsäure bestehen und dieses auch unter gewöhnlichem Druck theilweise unverändert überdestilliren.

Ueber die homologen Säuren werde ich berichten, sobald die Untersuchung derselben weiter fortgeschritten ist.

Strassburg, den 30. December 1890.

18. Léo Errera: Zur Frage nach den Beziehungen zwischen
Atomgewicht und Magnetismus.

(Eingegangen am 8. Januar.)

In einem von der belgischen Akademie der Wissenschaften am 2. Februar 1878 in Verwahrung genommenen versiegelten Schreiben, dessen Inhalt sie im März 1881 veröffentlichte¹⁾, suchte ich zu zeigen, dass der Magnetismus der Elemente von dem Atomgewichte periodisch abhängt, und zwar derart, dass die Elemente der ungeraden Reihen Mendelejeff's diamagnetisch, die der geraden paramagnetisch sind. Die verschiedenen Angaben über das magnetische Verhalten einfacher Körper finden sich a. a. O. (p. 314—317) ausführlich zusammengestellt und in die bekannte Mendelejeff'sche Tabelle eingetragen. Etwaige Ausnahmen habe ich damals schon berücksichtigt und bis zu einem gewissen Grade deren Möglichkeit zugegeben.

Unabhängig von mir kam auch Carnelley²⁾ im September 1879 zu demselben Schlusse wie ich.

Was die Intensität der paramagnetischen und diamagnetischen Kräfte betrifft, so wies ich schon damals darauf hin³⁾, dass auch sie in gewissem Zusammenhang mit dem periodischen Systeme stehe, wie besonders für die Elemente der 4., der 7., der 11. Reihe u. s. w. leicht zu bemerken ist. Bei unserer sehr unvollkommenen Kenntniss von der Grösse jener Kräfte konnte ich aber eine durchgreifende Gesetzmässigkeit in dieser Hinsicht nicht aufdecken. Und ebenso wenig gelang dies Carnelley.

In neuerer Zeit hat nun Bachmetieff⁴⁾ eine solche allgemeine Regel zu finden geglaubt. Er nimmt an, dass man eine unregelmässig geschlängelte, abwechselnd auf- und absteigende Curve erhalte, wenn man die Atomgewichte als Abscissen, die Intensitäten des positiven oder negativen Magnetismus als Ordinaten aufzeichnet. Diese Curve wäre zum grossen Theil mit der von mir und Carnelley angegebenen Regel in Widerspruch. Bei einiger Aufmerksamkeit bemerkt man jedoch, mit welcher Willkür der russische Physiker dabei verfahren ist. So behauptet er, K sei nach Lamy (Ann. chim. et physique, 3. sér., t. 51, 1857, p. 305) diamagnetisch, während dieser

¹⁾ Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 1881, 3, p. 318.

²⁾ Diese Berichte, 1879, p. 1958.

³⁾ Loc. cit., p. 322.

⁴⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. XXI, 4, 1889, physik. Abth., p. 39 (russisch). Hr. Toscheff, Student an der Brüsseler Universität, hatte die Liebenswürdigkeit, die Arbeit für mich zu übersetzen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danken möchte.

Forscher genau das Gegentheil sagt. Ti, Pd, Os, Pt werden sämmtlich bei Bachmetieff, seiner Curve zu Liebe, als diamagnetisch hingestellt, trotzdem Faraday sie paramagnetisch fand. Für Pt be- ruft sich Bachmetieff allerdings auf eine Angabe von Kokscharoff (1867), aber gerade für diesen Körper dürfte Faraday's Beobachtung gewiss zutreffend sein: denn spätere Versuche von Mouton (1878)¹⁾ bestätigen das paramagnetische Verhalten des Platins. Und da das von Mouton angewandte Metall von Stas bereitet und für rein und eisenfrei erklärt worden war, so darf man wohl behaupten, dass der Paramagnetismus des Platins nach jetzigen Kenntnissen vollkommen feststeht. Dadurch wäre die Unrichtigkeit von Bachmetieff's Curve hinlänglich dargethan. Dieselbe entspricht jedenfalls den sicher bewiesenen Thatsachen weit weniger, als jene muthmassliche Regel, welche Carnelley und ich aufstellten.

Brüssel, 5. Januar 1891.

14. L. W. Winkler: Die Löslichkeit der Gase in Wasser.
(Erste Abhandlung.)

[Vorgelegt in der K. ung. Akademie d. Wissensch. von Hrn. Klassen-Präsi- denten Prof. C. v. Than, am 20. October 1890.]

(Eingegangen am 29. Decbr. 1890; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Löslichkeit der Gase in Wasser haben bekanntlich Bunsen und seine Schüler bestimmt; die Resultate sind in Bunsen's »Gasometrischen Methoden« niedergelegt.

Neue Messungen haben aber von Bunsen's Angaben verschiedene Werthe gegeben²⁾, so dass es wünschenswerth erschien, die Bestim- mungen zu wiederholen. Ich beginne mit Vertrauen diese Arbeit, da Hr. Prof. C. v. Than die Freundlichkeit hatte, die Leitung zu über- nehmen, und mir mit seinem werthen Rathe an die Hand zu gehen versprach.

Die Löslichkeit der Gase kann auf physikalischem oder chemi- schem Wege bestimmt werden. Wenn eine gute analytische Methode

¹⁾ Stas, Types en platine etc., Proc. verbaux du Comité intern. des Poids et Mesures, séances de 1878, Paris, 1879, p. 14.

²⁾ Petterson und Sondén, diese Berichte XXII, 1439. — Roscoe und Lunt, diese Berichte XXII, 2717. — Timofejew, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 141. — Winkler, diese Berichte XXII, 1764.

zu Gebote steht, so ist das chemische Verfahren unbedingt das genauere; da aber die meisten Gase gegen chemische Reagentien sich indifferent verhalten, so kann man nur ausnahmsweise auf chemischem Wege die Löslichkeit bestimmen. Die physikalischen Methoden haben dagegen den Vorzug, allgemeiner anwendbar zu sein.

Die physikalischen Methoden können in zwei Gruppen getheilt werden; man entfernt entweder das gelöste Gas auf geeignete Art aus der Flüssigkeit und misst es direct, oder man bringt die gasfreie Flüssigkeit mit überschüssigem Gas in innige Berührung und folgert aus der zurückbleibenden Gasmenge auf die absorbirte.

Auf letzterem Principe beruhende Apparate sind von mehreren construirt worden; am bekanntesten ist der Bunsen'sche. Trotzdem glaube ich keine überflüssige Arbeit gethan zu haben, indem ich auch einen solchen Apparat construirte.

Im Folgenden ist die Construction des Apparates und der Arbeitsmodus gegeben.

Der wichtigste Theil des Apparates — das eigentliche Absorptiometer — ist ein grösserer Glasballon, an welchen eine längere gebogene Röhre *b* angeschmolzen ist (Fig. 1). Der innere Durchmesser der Röhre *b* ist ungefähr 15 mm und ihre Länge vom Punkte *a* bis zum Ende ungefähr 850 mm. Die *b*-Röhre versehen wir vor dem Anschmelzen mit einer Millimeter-Eintheilung und bestimmen den kubischen Inhalt der einzelnen Intervalle vermittelst Quecksilbercalibrirung. Den Rauminhalt des ganzen Apparates bestimmen wir dadurch, dass wir den Apparat zuerst trocken und dann mit destillirtem Wasser bis gegen das Ende der Millimeter-Skala gefüllt auf geeigneter Wage genau wägen. Die Temperatur des Wassers, die Temperatur des Arbeitsraumes und den Luftdruck berücksichtigend berechnen wir den Inhalt des Apparates bis zum Nullpunkte der Skala. Bei anderer Temperatur bekommen wir den Inhalt des Apparates, wenn wir den Ausdehnungscoefficienten des Glases (0.000025) mit in Rechnung ziehen.

Der Rauminhalt des Apparates variirt auch in dem Falle, wenn der innere und äussere Druck nicht gleich ist, und deshalb ist auch die durch den Druck verursachte Volumveränderung zu bestimmen, was mit genügender Genauigkeit auf folgende Art geschehen kann.

Man füllt den Apparat vollständig mit warmem Wasser, verbindet ihn mittelst Kautschukschlauch und Stöpsel mit einem mit Quecksilber gefüllten Trichter, darauf achtend, dass keine Luftblasen zurückbleiben. Nun lässt man das Wasser vollständig abkühlen, wobei in die Röhre *b* bis zu einer gewissen Höhe Quecksilber eindringt. Die durch den Druck verursachte Volumveränderung kann man nun leicht bestimmen, indem man den Trichter hebt oder senkt und dabei die Bewegung des Quecksilbers in der Röhre *b* an der Skala abliest, so

auch die Aenderung des Druckes beobachtet. Der durch den Druck verursachte Unterschied im Volum des Wassers kann seiner Kleinheit halber vernachlässigt werden.

Nach diesen Vorbereitungen schreiten wir zur Zusammensetzung des Apparates.

Den Glasballon füllen wir mit sorgfältig destillirtem Wasser, kochen dann das Wasser ohne Unterbrechung, bis ungefähr $\frac{1}{5}$ verdampft ist. Nun schliessen wir, während das Wasser fortsiedet, mit einem Kautschukstöpsel bekannten Gewichtes die Röhre und lassen

Fig. 1.

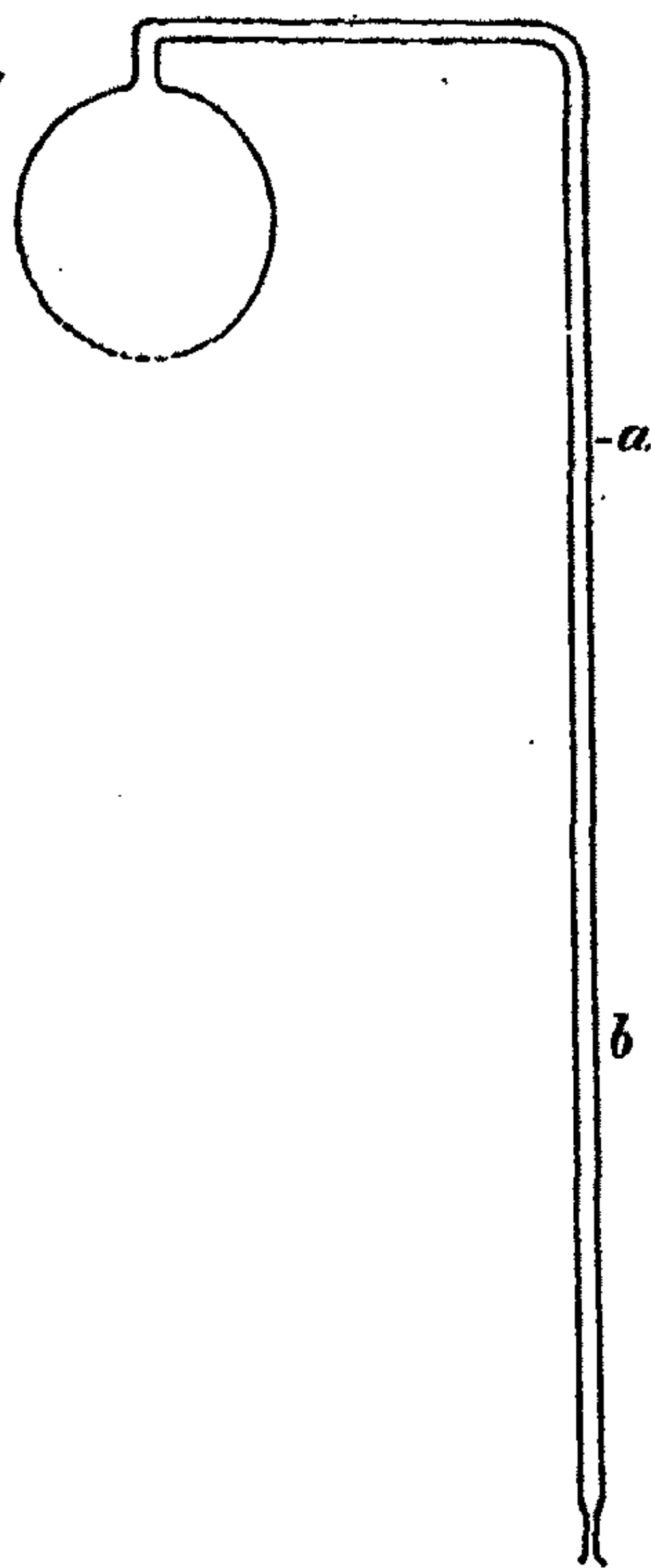
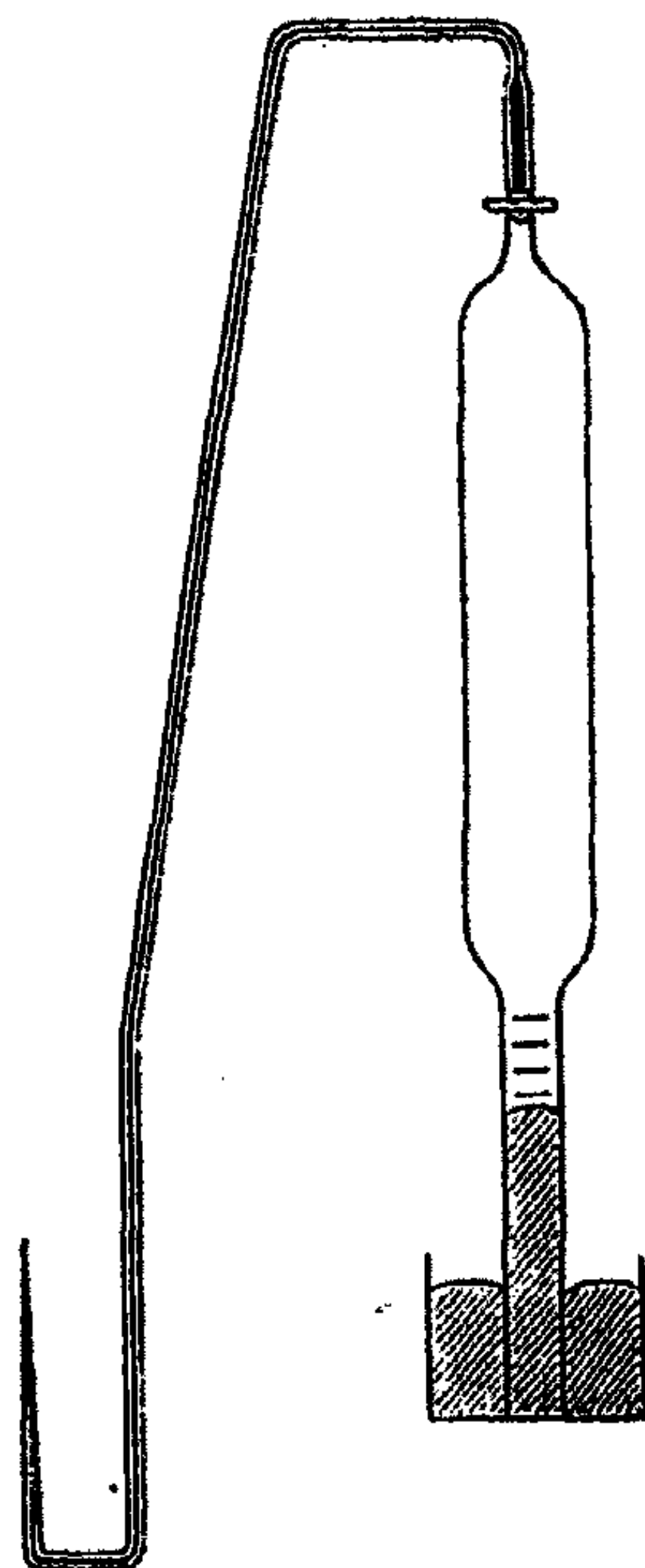


Fig. 2.



den ganzen Apparat auf gewöhnliche Temperatur abkühlen. Nachdem der Apparat von Neuem abgewogen, berechnen wir das darin enthaltene Wasserg quantum.

Den luftleeren Apparat versetzen wir darauf in das weiter unten abgebildete und beschriebene Wasserbad und öffnen den Stöpsel unter Quecksilber.

Nach längerer Zeit kann man annehmen, dass die Temperatur des Wasserbades angenommen wurde, dann bestimmt man die Höhe

des Barometers und die Höhe der Quecksilbersäule im Apparat: Die Differenz der beiden muss die der Temperatur des Wasserbades entsprechende Tension des Wasserdampfes geben.

Bei den meisten Versuchen verblieb gar keine Luft im Apparat, manchmal betrug ihr Druck einige Zehntel Millimeter; in diesem Falle wurde das zurückgebliebene Luftvolum auf Normal-Volum reducirt und die erhaltene Zahl bei den Berechnungen als Correction in Betracht gezogen.

In diesen sowie in allen übrigen Fällen wurde die Höhe der Quecksilbersäulen mittelst Kathetometer gemessen und mit den durch Regnault bestimmten Ausdehnungscoefficienten des Quecksilbers auf 0° reducirt. Zur Temperaturbestimmung verwendete ich aus Jenensor Normalglas verfertigte und ausprobierte Thermometer.

Das auf seine Löslichkeit zu prüfende Gas wurde in dem in Fig. 2 abgebildeten Messrohre bei constanter Zimmertemperatur abgemessen. Das Volum des Gases las ich an der Skala ab, den Druck berechnete ich aus dem Barometerstand und der Höhe der Quecksilbersäule, die Temperatur zeigte ein daneben angebrachtes Thermometer an. Es wurde dafür gesorgt, dass in der Messröhre eine kleine Menge Wasser war, damit das Gas seiner Temperatur entsprechend mit Wasserdampf gesättigt war.

Das abgemessene Gas muss nun ohne Verlust in das Absorptiometer gebracht werden. Dies können wir bewerkstelligen, indem wir das Messrohr unter Quecksilber mittelst eines Kautschukstöpsels schliessen, in dessen Bohrung ein Glasrohr sich befindet, welches durch einen Kautschukschlauch mit einem Quecksilber enthaltenden Gefässe in Verbindung steht.

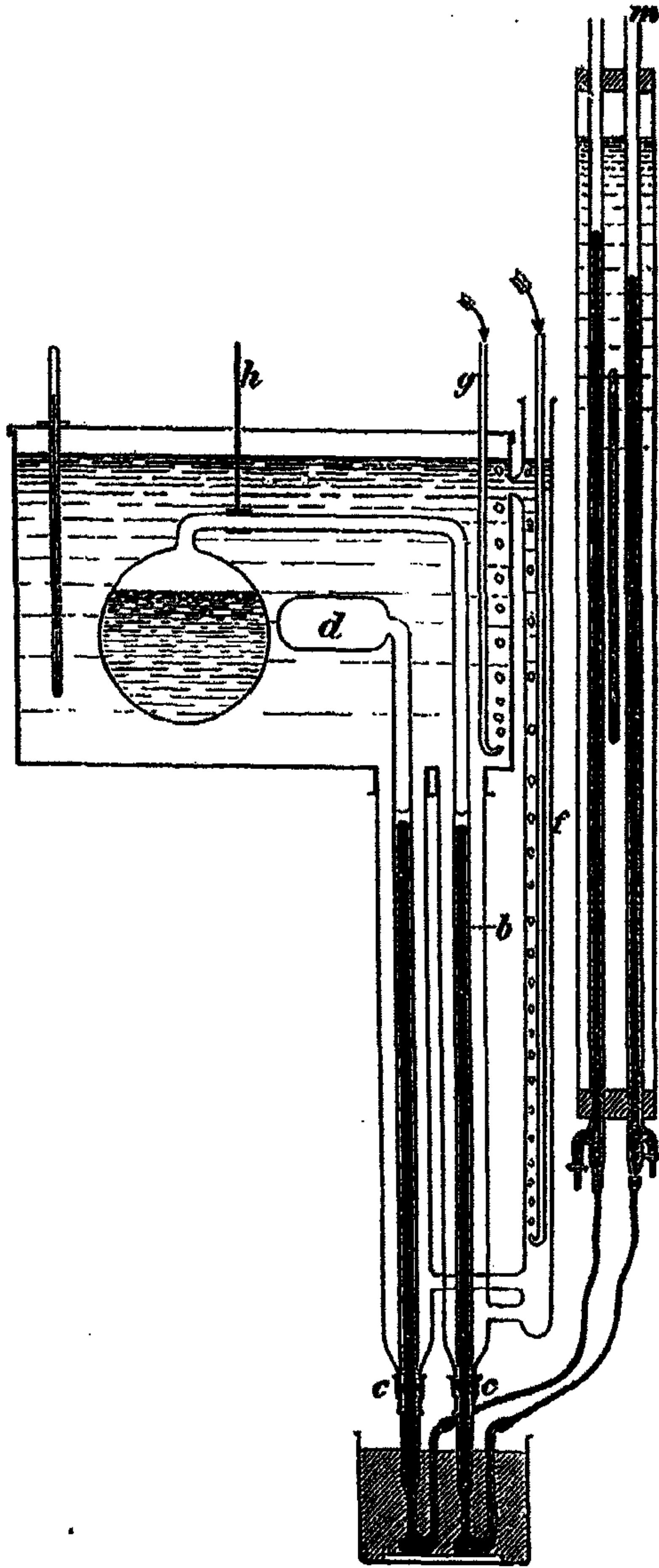
Die lange capillare Spitze des Messrohres schiebt man nun möglichst hoch unter Quecksilber in die Röhre des Absorptimeters, öffnet den Hahn und lässt das Gas in kleinen Blasen in das Absorptiometer eintreten.

Vor dem Einleiten des Gases muss man das ganze Absorptiometer auf $70-80^{\circ}$ erwärmen, da, wenn das Gas in den luftleeren Raum tritt, die ersten Bläschen sich so energisch ausdehnen, dass das hinaufgeschleuderte Quecksilber den Apparat zertrümmern würde; das genügend erwärmte Wasser hat aber eine bedeutende Tension, so dass das Gas nicht in einen luftleeren, sondern mit Wasserdampf angefüllten Raum tritt und dementsprechend auch mit genügender Ruhe.

Nachdem das Gas in das Absorptiometer gebracht ist, verschliessen wir dessen Oeffnung mittelst eines hermetisch schliessenden Kautschukstöpsels, in dessen Bohrung eine gebogene Glasröhre angebracht ist (s. Fig. 3), welche mit einem Asphaltkautschukschlauch mit einer längeren Glasröhre *m* communicirt.

Es ist selbstverständlich, dass das Glas- und Kautschukrohr vorher mit Queckelber vollständig angefüllt wird, so dass keine Luft-

Fig. 8.



blase zurückbleibt; nun wird dasselbe mittelst eines Quetschhahnes verschlossen, welchen wir nur nachdem die Röhren mit dem Absorp-

tiometer verbunden sind, öffnen. Das ganze System ist berufen, die Rolle eines Manometers zu spielen.

In einem mit Gas erfüllten Raume ist wie bekannt die Tension kleiner, als wie im luftleeren. Je grösser nun der Druck des Gases und je höher die Temperatur, um so grösser ist die absolute Differenz. Da bei diesen Messungen die Differenz zweier grösserer Gasvolumina die absorbirte Menge ergibt, so ist es unbedingt nöthig, den Druck des Wasserdampfes genau zu kennen.

Zu diesem Zwecke wurde im Wasserbade der Tensions-Messapparat *d* eingesetzt. Derselbe ist genau calibriert und ist gleich dem Absorptiometer an seiner herabgebogenen Röhre mit Millimeter-Scala versehen. Der Apparat wird luftleer gemacht und dann eine bestimmte Menge Wasser (1--2 ccm) hineingelassen; dann wird das auf dem Quecksilber befindliche Wasser so lange erwärmt, bis ungefähr die Hälfte in das Gefäss *d* hinauf destillirt ist. Darauf lässt man von demselben Gase, welches auf seine Löslichkeit geprüft werden soll, so viel in den Apparat eintreten, dass der Druck desselben ungefähr dem des im Absorptiometer enthaltenen Gases gleich ist. Endlich wird der Tensions-Messapparat in gleicher Weise, wie das Absorptiometer mit einem Manometerrohr verbunden.

Das ungefähr 50 L Wasser enthaltende Bad ist aus starkem Zinkblech gearbeitet, in dessen Boden zwei weitere Glasröhren eingepasst sind, in welchen das Rohr des Absorptiometers und des Tension-Messapparates hinabreichen. Unten ist der Verschluss vermittelst darüber gezogener Kautschukröhren *c* hergestellt. Um in den Röhren die gleiche Temperatur mit dem Wasserbade herzustellen, wurden die breiteren Röhren mit einer dritten Röhre *f* unten verbunden, die oben wieder mit dem Bade in Verbindung stand. Am Boden der Röhre *f* wird Luft eingeleitet; die aufsteigenden Luftblasen versetzen das Wasser in genügend starke Circulation. In das Wasserbad reicht ebenfalls eine Röhre *g*, durch die ein kräftiger Luftstrom geleitet wird, wodurch gesichert ist, dass das Wasser überall dieselbe Temperatur hat.

Die Manometer-Röhren werden ebenfalls mit Wasser umgeben, ein darin angebrachtes Thermometer zeigt die Temperatur des in den Röhren befindlichen Quecksilbers an.

Das im Bade befindliche Wasser wurde je nach Umständen mit Eiwasser gekühlt oder vermittelst Bunsenlampe erhitzt. Selbstverständlich musste während des Versuches die Temperatur Stunden hindurch constant erhalten werden.

Die Messungen selbst werden folgendermaassen ausgeführt:

Zuerst wird das Volum des in dem Tensionsmesser enthaltenen Gases bestimmt, wobei die Temperatur des Wasserbades auf den Grad gebracht wird, bei welchem das in den Absorptiometer gefüllte ge-

messen wurde. Auch das Volum des in dem Tensionsmesser befindlichen Gases wurde so gewählt, dass dessen Druck annähernd so gross war, als der des eingefüllten Gases. Bei der Abmessung des im Absorptiometer befindlichen Gases wurde die Tension des Wasserdampfes so in Rechnung gezogen, als ob der Raum luftleer gewesen wäre. Auch nun wird dieselbe Tension von dem ganzen beobachteten Drucke abgezogen, und indem die Temperatur auch noch in Betracht gezogen wurde, berechnete man das normale Volum des Gases. Wie evident, wird in beiden Fällen das Gas fehlerhaft abgemessen, da aber der Fehler in beiden Fällen gleich gross ist, so geschah das Abmessen relativ ganz richtig. Bei bei anderen Temperaturen vorgenommenen Messungen wird zu gleicherzeit auch der gesammte Druck des im Tensionsmessapparat enthaltenen Gases und Dampfes bestimmt und berechnet, welchen Druck das trockene Gas bei der Versuchstemperatur haben würde. Wenn dieser Werth von dem Gesamtdruck abgezogen wird, bekommen wir die Tension relativ richtig. Da aber im Tensions-Messapparat und im Absorptiometer der Gasdruck nur ausnahmsweise ganz gleich ist, so muss der erhaltene Werth noch in dem Sinne corrigirt werden, dass man annimmt, dass die absolute Abweichung von der Tension im luftleeren Raume mit dem Druck proportional ist. Es muss ferner noch eine Correction angebracht werden, da auch das im Tensionsmessapparat befindliche Wasser Gas absorbirt. Bei Temperaturen unter dem Grade, bei welchem das Gas, welches sich im Tensions-Messapparat befindet, abgemessen wurde, wird die Tension scheinbar grösser, bei höherer Temperatur kleiner gefunden, als sie im luftleeren Raum wäre. Bei höherer Temperatur beträgt die Differenz einige Millimeter, so dass wir bei Vernachlässigung dieses Factors den Gasabsorptions-Coëfficienten ganz falsch bekommen würden.

Gute Dienste leistet dieser Tensions-Messapparat auch darum, weil einige kleinere Fehler eliminirt werden, z. B. das Thermometer ist unrichtig und ungenügend empfindlich, der Ausdehnungscoëfficient des Gases ist bei verschiedenem Drucke nicht ganz gleich. Alle diese Factoren würden kleine Fehler verursachen, welche bei Benutzung des Tensions-Messapparat von selbst wegfallen.

Das in Absorption befindliche Gas und die Flüssigkeit bringen wir dadurch in innige Berührung, dass wir das Absorptiometer vermittelst einer Klemme »h« fassen und um die Röhre »b« als Achse in kleinen Kreissegmenten heftig hin und her bewegen.

Den Druck des Gases vergrössern wir bei Beginn des Versuches, indem wir in die Manometerröhre Quecksilber aufgiessen; nun wird der Apparat so lange geschüttelt, bis man keine Volumveränderung mehr wahrnehmen kann. Darauf lassen wir aus dem Manometer

wieder Quecksilber ausfließen, wodurch der Druck des Gases vermindert wird. Das Wasser ist nun mit Gas übersättigt. Nun schüttelt man, bis selbst nach einer halben Stunde keine Volumvergrößerung mehr constatirbar ist, zum Zeichen, dass das Gleichgewicht vollständig ist. Jetzt liest man das Volum und den Druck des im Absorptiometer enthaltenen Gases, ferner die Temperatur, das Barometer und den Druck des Tensions-Messapparates ab; nachdem dies einigemal wiederholt wurde, ist eine Messung beendet. Trotzdem das Wasser in den beiden abwärtsgehenden Röhren ziemlich rasch circulirt, ist die Temperatur doch unten nicht ganz dieselbe wie im Bade. Diese Differenz ist zwar nicht gross, trotzdem habe ich alle Messungen so bewerkstelligt, dass in den absteigenden Röhren möglich wenig Gas sich befand. Von dieser Regel bin ich nur dann abgewichen, wenn die Temperatur des Bades von der Zimmertemperatur nicht wesentlich differirte.

Was die Berechnung betrifft, so ist dieselbe relativ sehr einfach. Da man das Gewicht und die Temperatur des im Absorptiometer enthaltenen Wassers kennt, kennt man auch dessen Volum. Ebenso ist das Volum des Absorptiometers, bis zu dem Theilstrich, bis zu welchem die Quecksilbersäule reicht, bekannt. Wenn man das Volum des Wassers von diesem Volume abzieht, bekommt man das Volum des Gases. Von dem abgelesenen Drucke des Gases wird die durch den Tensions-Messapparat bestimmte Tension abgezogen, wodurch man den Druck des trockenen Gases erfährt. Indem man die Temperatur in Betracht zieht, wird dasselbe auf 0° und 760 mm Druck reducirt. Der so erhaltene Werth wird von der ursprünglichen Menge des Gases abgezogen und man bekommt die absorbirte Gasmenge. Zum Druck des trockenen Gases addiren wir den halben Druck des absorbirenden Wassers und berechnen endlich den Absorptionscoefficienten, d. h. wie viel 1 ccm bei 760 mm Druck absorbiren würde.

I. Wasserstoff in Wasser.

Das zu dem Versuche verwendete Wasserstoffgas wurde aus verdünnter Schwefelsäure und reinem Zink aus einem Apparat mit möglichst kleinem schädlichen Raume entwickelt. Erst nach längerem Entwickeln wurde es in ein Quecksilbergasometer geleitet und einige ccm concentrirter Kaliumhydroxydlösung zugelassen.

Das so dargestellte Gas war vollständig geruchlos und änderte feuchtes Silbernitratpapier selbst nach längerem Einwirken nicht. Mit überschüssigem Sauerstoff im Bunsen'schen Eudiometer verpufft, ergaben 100 Raumtheile Wasserstoff, 150.00 und 150.01 Contraction.

Die Messungen wurden mit zwei Absorptiometern von ungefähr 2 und 2½ L Inhalt durchgeführt. Im kleineren waren 1666.20 g

Wasser und 332.69 ± 0.02 ccm Gas; im grösseren 2070.78 g Wasser und 383.57 ± 0.02 ccm (bei 0° und 760 mm Druck) Wasserstoff. Die Höhe des Wassers im kleineren Absorptiometer betrug 120, im grösseren 130 mm. Als Ausdehnungscoefficient des Wasserstoffes wurde der Werth 0,00366 benutzt.

Die Messungen ergaben folgende Resultate:

t	gel. Gas	Wasser-Volum	Druck	Absorp.-Coëffio.
0.50 ^o C.	40.73 ccm	2079.98 ccm	695.10 mm	0.12141
0.58 »	40.55 »	2079.97 »	694.33 »	0.02134
0.62 »	40.21 »	2079.96 »	689.22 »	0.02132
10.07 »	38.72 »	2080.34 »	723.17 »	0.01956
9.85 »	38.65 »	2080.30 »	719.98 »	0.01961
10.00 »	38.44 »	2080.32 »	720.78 »	0.01948
20.00 »	37.90 »	2083.38 »	756.17 »	0.01828
20.03 »	37.53 »	2083.40 »	754.22 »	0.01815
20.00 »	37.37 »	2083.38 »	751.00 »	0.01815
30.01 »	28.46 »	1673.28 »	764.08 »	0.01692
30.00 »	26.20 »	1673.27 »	701.68 »	0.01696
29.98 »	24.54 »	1673.26 »	667.08 »	0.01671
30.00 »	37.27 »	2088.62 »	792.13 »	0.01712
30.00 »	37.30 »	2088.62 »	791.97 »	0.01714
30.00 »	34.24 »	2088.62* »	730.14 »	0.01706
39.96 »	29.25 »	1679.08 »	802.86 »	0.01649
39.89 »	29.02 »	1678.96 »	801.67 »	6.01639
39.88 »	28.84 »	1678.95 »	798.17 »	0.01636
40.00 »	37.70 »	2095.81 »	831.58 »	0.01644
40.00 »	37.49 »	2095.81 »	826.39 »	0.01645
40.00 »	37.45 »	2095.81 »	824.27 »	0.01648
50.02 »	30.00 »	1686.10 »	843.61 »	0.01603
49.85 »	30.00 »	1686.01 »	840.60 »	0.01609
49.98 »	29.82 »	1686.08 »	835.38 »	0.01609
50.10 »	39.13 »	2104.74 »	874.59 »	0.01616
50.03 »	38.94 »	2104.67 »	875.04 »	0.01607
49.90 »	38.89 »	2104.54 »	874.40 »	0.01606

Die Mittelwerthe sind die folgenden:

1) 0.57° C.	0.02131
2) 9.97 »	0.01955
3) 20.01 »	0.01819
4) 30.00 »	0.01699
5) 39.96 »	0.01644
6) 49.98 »	0.01608

Bei noch höherer Temperatur können die Messungen mit grosser Genauigkeit nicht mehr ausgeführt werden, da die Versuchsfehler immer bedeutender werden, weil hauptsächlich die Tension und das Volum des Wassers rapid zunimmt. Ueber 60° bis 100° konnte ein Abnehmen des Absorptionscoefficienten nicht mehr nachgewiesen werden; der Absorptionscoefficient schwankte um den Werth 0.0160. Wir sind also genöthigt, den Absorptionscoefficienten des Wasserstoffes in Wasser zwischen 60 und 100° als constant zu betrachten, mit dem Bemerkem, dass der mitgetheilte Werth 0.0160 noch mit einem Fehler von 1—2 pCt. behaftet sein kann.

Die nicht direct bestimmten Absorptionscoefficienten für dazwischen liegende Grade wurden durch Interpoliren erhalten.

Mathematisch richtig wäre die Interpolationsformel, wenn man dieselbe aus soviel Gliedern zusammensetzen würde, als Daten zur Verfügung stehen. So würde man im vorliegenden Falle eine Formel von 6 Gliedern anwenden müssen, in welcher die Exponenten 1, 2, 3, 4 und 5 wären; diese Formel ist aber hauptsächlich wegen der Grösse der Exponenten ungemein schwerfällig.

Die Formel kann man abkürzen, indem man nur von einander entfernter liegende Daten in Betracht zieht; die auf diese Art bekommenen Resultate nähern sich aber nur im günstigen Falle den bei der Berechnung nicht in Betracht gezogenen Zahlen.

Bunsen vereinfacht die Formel, indem er den Mittelwerth einiger Temperaturgrade und deren entsprechenden Absorptionscoefficienten nimmt und die so bekommenen Mittelwerthe als Grund seiner Berechnungen benutzt. Bunsen's absorptiometrische Versuche waren nicht so genau, dass auf die Berechnung weniger Gewicht gelegt werden durfte. Im vorliegenden Falle ist z. B. der Mittelwerth der unter 2, 3 und 4 angeführten Versuche nicht identisch mit dem unter 3 erhaltenen Werthe u. s. w.

Mittelwerth aus 2, 3, 4 bei 20° = 0.01824, gefunden 0.01819	
» » 3, 4, 5 » 30° = 0.01721, » 0.01699	
» » 4, 5, 6 » 40° = 0.01654, » 0.01644.	

Wie man sieht, ist die Differenz grösser als die Versuchsfehler. Im Uebrigen ist dieser Fall noch relativ günstig, da mit Zunahme der Temperatur der Absorptionscoefficient nur langsam abnimmt. Es ist

einleuchtend, dass die Berechnungen auf diese Art nicht bewerkstelligt werden konnten, ich wählte darum folgendes Verfahren.

Aus 1, 2, 3 — 2, 3, 4 — 3, 4, 5 und 4, 5, 6 wurde je eine dreigliedrige Interpolationsformel berechnet. Dieselben sind die folgenden:

$$\text{Gültig } 0-20^\circ \beta = 0.02148 - 0.0002215 t + 0.00000285 t^2$$

$$\text{» } 10-30^\circ \beta = 0.01955 - 0.000144(t-10) + 0.0000008(t-10)^2$$

$$\text{» } 20-40^\circ \beta = 0.01819 - 0.0001525(t-20) + 0.00000325(t-20)^2$$

$$\text{» } 30-50^\circ \beta = 0.01699 - 0.0000645(t-30) + 0.00000095(t-30)^2$$

Wie ersichtlich, berechnen wir die Absorptionscoefficienten zwischen 10° und 40° mit zwei verschiedenen Formeln, dementsprechend sind dieselben auch etwas verschieden. In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerthe angegeben. Indem ich auf diese Art interpolirte, glaube ich am richtigsten vorgegangen zu sein; einerseits können wir eine beliebige Anzahl von Daten verwenden, andererseits stehen die berechneten Werthe der Wahrheit am nächsten.

Aus dem Absorptionscoefficienten wurde die Löslichkeit¹⁾ mit der Formel $\beta' = \beta \frac{760-f}{760}$ berechnet. Die Resultate der Berechnungen gebe ich in folgender Tabelle:

t	Absorpt.- Coëffic.	Löslich- keit	t	Absorpt.- Coëffic.	Löslich- keit	t	Absorpt.- Coëffic.	Löslich- keit
0	0.02148	0.02135	34	0.01672	0.01585	68	0.0160	0.01150
1	2126	2112	35	1666	1574	69	»	1130
2	2105	2090	36	1661	1564	70	»	1109
3	2084	2068	37	1657	1554	71	»	1087
4	2064	2047	38	1652	1544	72	»	1065
5	2044	2026	39	1648	1535	73	»	1041
6	2025	2006	40	1644	1525	74	»	1017
7	2007	1987	41	1640	1515	75	»	0992
8	1989	1968	42	1635	1504	76	»	0966
9	1972	1950	43	1631	1493	77	»	0939
10	1955	1932	44	1627	1482	78	»	0912
11	1940	1915	45	1624	1475	79	»	0883
12	1925	1899	46	1620	1460	80	»	0853
13	1911	1883	47	1617	1449	81	»	0822
14	1897	1867	48	1614	1437	82	»	0790

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1772.



t	Absorpt.- Coëffio.	Löslich- keit	t	Absorpt.- Coëffio.	Löslich- keit	t	Absorpt.- Coëffio.	Löslich- keit
15	0.01883	0.01851	49	0.01611	0.01425	83	0.0160	0.00757
16	1869	1836	50	1608	1413	84	»	0723
17	1856	1821	51	1607	1402	85	»	0688
18	1844	1806	52	1606	1392	86	»	0652
19	1831	1792	53	1606	1381	87	»	0614
20	1819	1777	54	1605	1369	88	»	0575
21	1805	1761	55	1604	1356	89	»	0535
22	1792	1746	56	1603	1343	90	»	0494
23	1779	1730	57	1602	1329	91	»	0451
24	1766	1715	58	1602	1316	92	»	0407
25	1754	1700	59	1601	1302	93	»	0361
26	1742	1685	60	1600	1287	94	»	0315
27	1731	1670	61	»	1272	95	»	0266
28	1720	1656	62	»	1256	96	»	0216
29	1709	1642	63	»	1240	97	»	0164
30	1699	1630	64	»	1223	98	»	0111
31	1692	1618	65	»	1206	99	»	0056
32	1685	1606	66	»	1188	100	»	0000
33	1679	1596	67	»	1169			

Der Absorptionscoëfficient des Wasserstoffes verkleinert sich also mit Zunahme der Temperatur und wird erst gegen 60° constant. Bunsen fand nämlich den Absorptionscoëfficienten des Wasserstoffes in Wasser zwischen 0 und 20° innerhalb der Versuchsfehler constant.

Im Laufe meiner Versuche erschien von Timofejew¹⁾ eine Abhandlung, in welcher ebenfalls von den Löslichkeitsverhältnissen des Wasserstoffes in Wasser die Rede ist. Timofejew bestimmte mit einem Absorptometer, welches nach einer Idee Ostwald's construirt wurde, den Absorptionscoëfficienten des Wasserstoffes in Wasser zwischen 0° und 25°.

Die Resultate Timofejew's, verglichen mit den meinigen, sind in folgender Tabelle angeführt.

t	β nach Timofejew	β nach meinen Messungen	Differenz
1.40° C.	0.021295	0.021176	+ 0.000119
8.35° »	0.020044	0.019830	+ 0.000214
13.00° »	0.019174	0.019110	+ 0.000064
18.45° »	0.018629	0.018381	+ 0.000248
25.70° »	0.017789	0.017456	+ 0.000333

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. VI, 141.

Die Differenz ist, wie man sieht, keine bedeutende, im Allgemeinen sind die Zahlen Timofejew's etwas grösser.

Gegenwärtig befasse ich mich mit der Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse der Gase Sauerstoff und Stickstoff in Wasser vermittelst des beschriebenen Apparates; nach Beendigung der Versuche werde ich nicht säumen, das Resultat zu publiciren.

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

15. A. Fock: Zur Erklärung der optischen Activität.

(Eingegangen am 3. Januar.)

Nach dem Vorgange Landolt's¹⁾ kann man diejenigen Körper, welche optisch activ sind, d. h. die Polarisationsebene des Lichtes drehen, in drei Klassen bringen.

Die erste Klasse wird gebildet von denjenigen Substanzen, welche nur in krystallinem Zustande drehen, diese Eigenschaft aber sofort verlieren, wenn sie durch Lösung oder Schmelzung in den amorphen Zustand übergeführt werden.

Zur zweiten Klasse gehören alle diejenigen Verbindungen, welche das Drehungsvermögen nur im flüssigen oder gelösten (amorphen) Zustande zeigen, nicht aber in der Form von Krystallen.

Die dritte Klasse besteht schliesslich aus denjenigen Körpern, welche sowohl im amorphen als auch im krystallisirten Zustande drehen.

Die letzte Klasse umfasst indessen nach unseren heutigen Kenntnissen nur eine einzige Substanz, nämlich das schwefelsaure Strychnin. Im Allgemeinen spricht nun wohl diese geringe Zahl für die bisherige Anschauung, dass die Erscheinungen der Circularpolarisation bei den Krystallen und bei den Flüssigkeiten zwei ganz verschiedene Dinge sind. Andererseits darf aber bei Beurtheilung dieser Frage auch nicht ausser Acht gelassen werden, dass diejenigen Verbindungen, welche optisch activ sind, nur ausnahmsweise dem regulären, tetragonalen oder hexagonalen System angehören, und nur in diesen Fällen ist eine Circularpolarisation möglich, denn die zweiaxigen Krystalle können diese Eigenschaft nicht zeigen.

Die Circularpolarisation der Krystalle wird als Folge eines schraubenförmigen Aufbaues (Structur) der Krystalle aus den Ele-

¹⁾ Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, Braunschweig 1879, S. 9.

menten (Molekülen) hingestellt; die Circularpolarisation der Flüssigkeit wird dagegen auf die Natur des chemischen Moleküls zurückgeführt. Die erstere glaubt man wohl allgemein genügend erklären zu können; bei der letzteren begnügt man sich damit, dargethan zu haben, dass den betreffenden Verbindungen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom inne wohnt. Es ist damit wohl, wie mir scheint, der Angriffspunkt für eine Erklärung gegeben, diese selbst fehlt aber noch. Bevor ich indessen dazu übergehe, eine solche zu versuchen, möchte ich noch einiges über die Circularpolarisation der Krystalle bemerken.

Man kann dieselbe bekanntlich durch die Reusch'sche Glimmercombination nachahmen. Schichtet man Glimmerblättchen in der Weise über einander, dass jedes folgende gegen das vorhergehende um 120° gedreht ist, und wählt man die einzelnen Blätter hinreichend dünn bezw. die Anzahl derselben genügend gross, so zeigt eine solche Combination alle Erscheinungen der Circularpolarisation. In ähnlicher Weise denkt man sich nun die Circularpolarisation der Krystalle zu Stande gekommen, indem man bei denselben eine schraubenförmige Anordnung der Moleküle voraussetzt. — Ich kann indessen eine solche Erklärungsweise nicht für annehmbar halten und zwar aus folgenden Gründen:

1. Es wird bei dieser Erklärung gefordert — um zunächst bei einem hexagonalen Krystall zu bleiben —, dass die dünnsten Schichten parallel zur Basis nach verschiedenen Richtungen hin eine verschiedene optische Elasticität besitzen. Eine solche Annahme ist aber bei wirklich einaxigen, nicht pseudoeinaxigen, Krystallen unvereinbar mit der Symmetrie des Systems. Auch bei den entsprechenden Sohncke'schen Punktsystemen mit schraubenförmiger Structur vermag man nicht einzusehen, wie auf Grund derselben z. B. einer Netzebene parallel zur Basis die Eigenschaft einer zweiaxigen Lamelle d. i. in verschiedener Richtung verschiedene optische Elasticität zukommen kann. Erst wenn man die Fortpflanzung des Lichtes nicht als eine rein circular-transversale, sondern als eine circular-fortschreitende Schwingungsbewegung auffassen wollte, könnte man allenfalls einer Erklärung nahe kommen; dazu fehlt es aber an jeder Berechtigung. In noch ungünstigerer Weise liegen die Verhältnisse aber, wie leicht ersichtlich, bei den regulären und tetragonalen Krystallen.
2. Die Existenz von Krystallen mit einer schraubenförmigen Structur ist garnicht wahrscheinlich. Eine sichere Entscheidung lässt sich freilich in dieser Beziehung nicht treffen, doch scheinen mir die von Wulff¹⁾ gegen die Annahme

¹⁾ Zeitschr. f. Kryst. 13, S. 508.

derartiger Gebilde vorgebrachten Gründe wohl Beachtung zu verdienen.

3. Die allgemeinen Gesetze der Circularpolarisation sind die gleichen, sowohl bei den Krystallen als bei den Flüssigkeiten; auch drehen diejenigen Körper, welche im Lösungszustande optisch activ sind, ebenso im amorphen festen Zustande; es empfiehlt sich deshalb, beide Erscheinungen von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus zu beurtheilen.

Zur einheitlichen Auffassung der genannten beiden Erscheinungen sowie überhaupt zur Erklärung derselben scheint mir nun ein Fingerzeig in dem Umstande gegeben zu sein, dass alle im amorphen Zustande optisch activen Substanzen, sobald sie in den krystallisirten Zustand übergehen, hemiëdrische bezw. hemimorphe Formen annehmen. Demgemäss muss es sich darum handeln, beide Thatsachen anschaulich in Connex zu bringen und zwar derart, dass die eine als Ursache, die andere als Folge erscheint.

Was nun die optische Activität betrifft, so kommt nach dem heutigen Stande der Wissenschaft die Drehung der Polarisationssebene in der Weise zu Stande, dass der eintretende Lichtstrahl in dem activen Mittel in zwei circular und nach entgegengesetzten Richtungen schwingende Strahlen zerlegt wird, von denen der eine sich schneller als der andere fortpflanzt. Beim Verlassen der betreffenden Substanz setzen sich die beiden circularen Strahlen zu einem einzigen linearpolarisirten zusammen, dessen Polarisationssebene aber dann natürlich gegen die ursprüngliche, d. h. diejenige des eintretenden Lichtstrahls gedreht erscheinen muss.

In den activen Substanzen findet also hiernach eine wirkliche Doppelbrechung statt. Für die Krystalle war dies auch längst experimentell festgestellt, für die Flüssigkeiten dagegen wurde der gleiche Beweis erst vor wenigen Jahren durch Fleischl erbracht.

Handelt es sich um die Erklärung der Activität, so muss also in erster Linie die Doppelbrechung verständlich gemacht werden, und das ist für eine völlig structurlose Flüssigkeit wohl keine leichte Aufgabe. Die van't Hoff'sche Hypothese kann deshalb, meiner Ansicht nach, die optische Activität auch durchaus nicht erklären, aber, wie bereits gesagt, es ist damit der richtige Angriffspunkt gegeben.

Was nun andererseits das Wesen der Hemiëdrie¹⁾ betrifft, so besteht dasselbe sozusagen in einer polaren Differencirung des Krystalles, die sich freilich in ihren Wirkungen schwer einfach und exact definiren lässt. Für eine richtige Auffassung in dieser Beziehung scheinen

¹⁾ Es wird hier fernerhin nur von der Hemiëdrie, nicht aber der Hemimorphie die Rede sein, da im Lichte der neuesten Forschung zwischen diesen beiden Eigenschaften kein principieller Unterschied existirt.

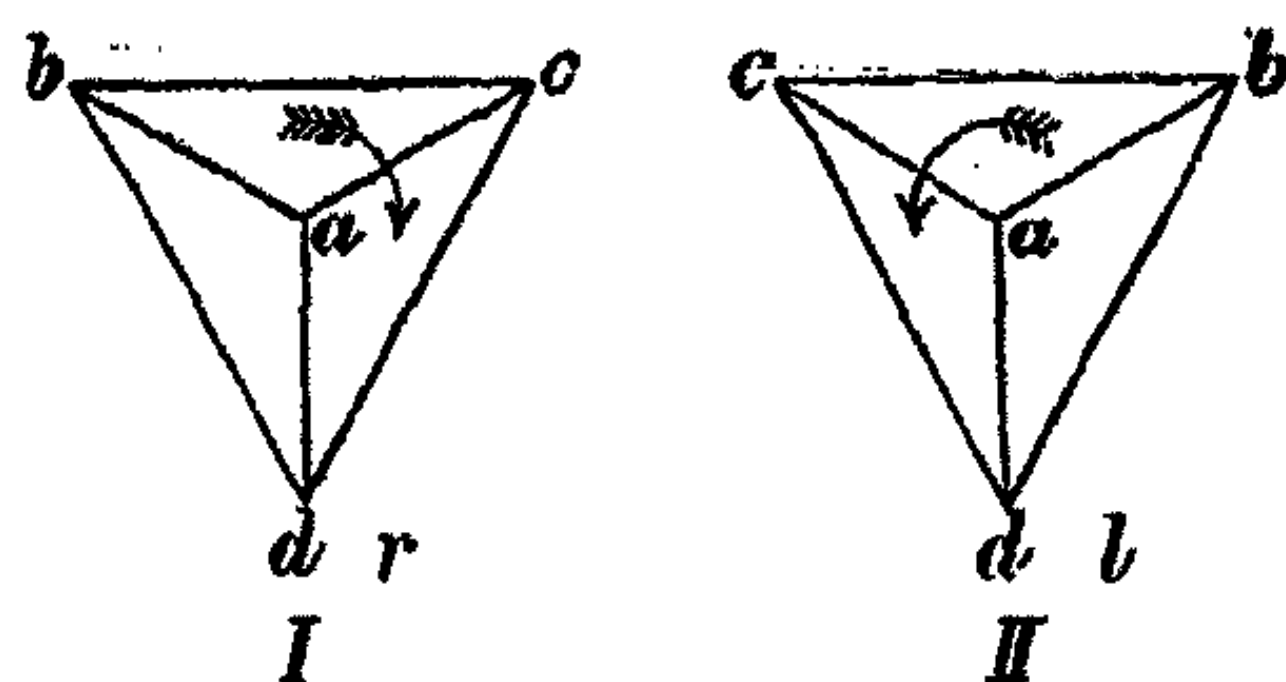
mir aber besonders die modernen Theorien über Krystalstructuren beachtenswerth.

Bekanntlich beruht das eigenthümliche Verhalten eines Krystalles gegenüber den amorphen Körpern, wie allgemein angenommen wird, auf einer regelmässigen Anordnung der kleinsten Theilchen. Man hat nun schon frühzeitig versucht, die sämtlichen möglichen regelmässigen Anordnungen aufzufinden und es hat sich herausgestellt, dass deren überhaupt nur 14 (die 14 Raumgitter) existiren können. Dieselben verwirklichen zwar vollständig die Symmetrieverhältnisse der sämtlichen empirisch aufgefundenen Krystalssysteme, aber nur in ihren holoëdrischen Formen. Zur Erklärung der hemiëdrischen Formen müssen die Vertreter der Raumgittertheorie wie Bravais, Malard etc. den Krystallmolekülen selbst bereits eine Art von Hemiëdrie zuschreiben.

Sohncke ist es andererseits zwar gelungen, durch die Aufstellung seiner regelmässigen unendlichen Punktsysteme, welche schliesslich nichts anderes als in einander gestellte Raumgitter sind, auch die hemiëdrischen Formen verständlich zu machen, aber er muss zu dem Zwecke den Krystallmolekülen gleichfalls eine gewisse Polarität vindiciren. Für die hier in Frage stehende Aufgabe führen also die beiden verschiedenen Theorien zu demselben Ziel, d. i. den Molekülen der hemiëdrisch krystallisirenden Substanzen, muss eine Polarität zugeschrieben werden.

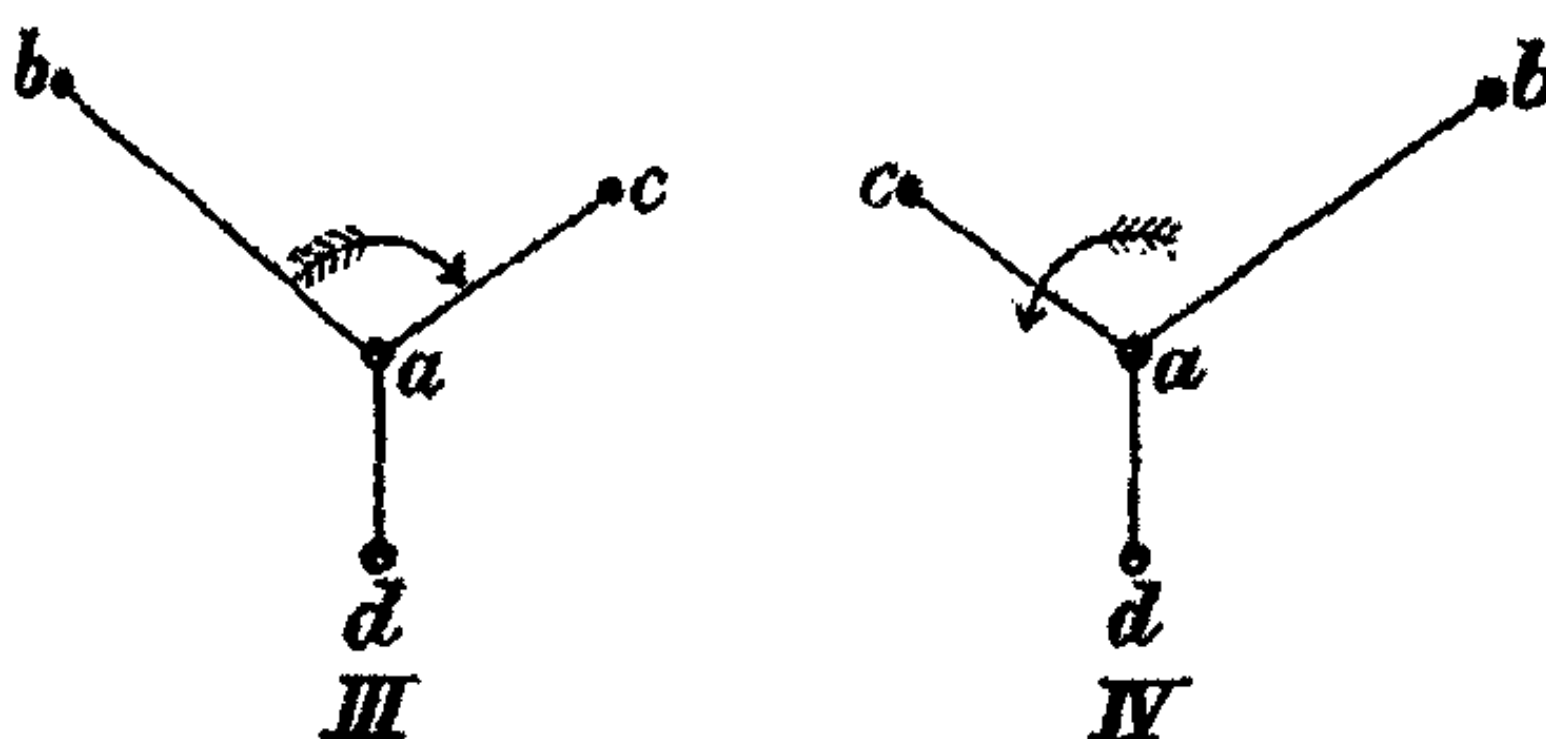
Zu den hemiëdrisch krystallisirenden Körpern gehören nun aber ohne Ausnahme diejenigen, welche optisch activ sind, und es tritt damit die Frage auf, wie ist bei diesen eine Polarität des Moleküls denkbar. Auf den ersten Blick scheint die Beantwortung derselben nicht leicht. Zieht man aber in Betracht, dass die Activität einstweilen nur bei den Kohlenstoffverbindungen beobachtet wurde und hier überdies nicht an den Eintritt eines bestimmten anderen chemischen Atoms gebunden ist, sondern einzig allein an die Asymmetrie der Verkettungen; erwägt man ferner, dass nach den heutigen Anschauungen wir uns die Eigenschaften eines Kohlenstoffatoms unter der Form eines Tetraëders versinnbildlichen müssen, so glaube ich, bleibt nichts anderes übrig, als dass man als bevorzugte Richtung, als Axe der Polarität die Drehungsaxe des Moleküls hinstellt, welche bestimmt ist — um bei einem Molekül mit einem einzigen asymmetrischen Kohlenstoffatom stehen zu bleiben — einerseits durch den Schwerpunkt des Tetraëders, andererseits durch diejenige Ecke desselben, welche das Atom bezw. den Atomcomplex mit grösster Masse (Atomgewicht) bindet. Eine solche Auffassung dürfte mit den modernen kinetischen Moleculartheorien durchaus in Einklang stehen, uns aber überdies zu einem anschaulichen Verständniss der optischen Activität verhelfen können.

Die nebenstehenden Figuren I und II sollen ein rechtes bzw. ein linkes asymmetrisches Kohlenstoffatom darstellen, und zwar die Projection des bezüglichen Tetraeders auf die Ebene senkrecht zur



Drehungsaxe, welch' letztere durch den Schwerpunkt und das schwerste Atom a gegeben ist.

Stellen wir uns nun ferner bezüglich der übrigen Atome b c und d , deren Verschiedenheit bereits durch die Asymmetrie gefordert wird, vor, es sei $b > c > d$, so wird das Molekül I bei einer Drehung rechts herum im Sinne des angebrachten Pfeiles weniger Widerstand finden als bei einer Drehung links herum. Das umgekehrte Verhältniss besteht dagegen bei dem Molekül II. Als widerstrebendes Medium wird hier natürlich der Aether angenommen. Dieser hat bekanntlich die Eigenschaften eines festen Körpers — denn nur in einem solchen sind Transversalschwingungen möglich. Würde das widerstrebende Medium die Eigenschaft einer Flüssigkeit besitzen, so wären die Erscheinungen nicht verständlich. Man kann sich diese Verhältnisse wohl noch anschaulicher machen, wenn man die Grösse der Moleküle b , c und d durch den Abstand derselben von der Drehungsaxe zum Ausdruck bringt (s. Fig. III und IV).



Hiernach gelangen wir zur Ansicht, dass bei den optisch activen Substanzen die Rotationsbewegungen der Moleküle vorwiegend, wenn nicht ausschliesslich, in einem bestimmten Sinne erfolgen.

Damit ist freilich zunächst noch Nichts erklärt. Wir müssen aber des Weiteren annehmen, dass die Rotationsachsen der Moleküle alle denkbar möglichen Lagen haben, und dementsprechend gestalten sich

die Verhältnisse, wenn wir eine bestimmte Richtung xy in der Flüssigkeit ins Auge fassen, folgendermassen:

Für eine gewisse Anzahl von Molekülen fällt die Rotationsaxe mit dieser Richtung xy zusammen, die Rotationsaxen der übrigen Moleküle bilden dagegen mehr oder minder grosse Winkel mit jener Richtung. Da aber diese Verhältnisse sich nach allen Seiten gleich gestalten, so müssen die Wirkungen, welche von den sämtlichen Molekülen mit geneigter Rotationsaxe auf einen in der Richtung xy verlaufenden Process z. B. eine Lichtbewegung ausgeübt werden, sich schliesslich aufheben bezw. es kann nur eine Resultante übrig bleiben, welche in demselben Sinne wirkt als diejenigen Moleküle, deren Rotationsaxe mit der Richtung xy zusammenfällt. Bei der weiteren Beschränkung können wir uns demgemäss auf diese beschränken. Von denjenigen Molekülen, deren Rotationsaxe mit jener Richtung xy zusammenfällt, wird aber ferner — wir denken hierbei an die Tetraederform — die eine Hälfte dem Beobachter die Spitze a zukehren, die andere Hälfte dagegen die Fläche bcd : d. h. von demselben Standpunkt aus wird die eine Hälfte sich rechts herum, die andere dagegen links herum drehen. Hiernach sind also in jeder Richtung innerhalb einer activen Flüssigkeit eine gleiche Anzahl rechts und links rotirender Moleküle vorhanden und dadurch wird natürlich die Erscheinung der Doppelbrechung, d. i. die Entstehung zweier circular und entgegengesetzt schwingender Lichtstrahlen verständlich, denn nach den Fundamentalversuchen von Fizeau¹⁾ wissen wir, dass bewegte Materie die Lichtbewegung beeinflusst. Nicht erklärt ist dagegen einstweilen die Drehung der Polarisationssebene, d. h. der Umstand, dass die beiden circular polarisirten Strahlen in dem Medium eine verschiedene Geschwindigkeit besitzen.

Bei näherer Betrachtung der obwaltenden Verhältnisse findet man aber, dass sich auch ein Unterschied hinsichtlich der Fortpflanzungsbedingungen der beiden Lichtstrahlen herausstellt.

Besteht z. B. eine active Flüssigkeit aus lauter Molekülen von der Beschaffenheit der Fig. I, so trifft der für den Beobachter rechts herum, d. i. im Sinne eines Uhrzeigers schwingende Lichtstrahl stets zuerst auf die Spitze der rechts rotirenden tetraederähnlich gedachten Moleküle, und nur durch die Einwirkung der rechts rotirenden, d. i. dem Beobachter die Spitze zukehrenden Moleküle kann derselbe entstehen. Der für den Beobachter links schwingende Lichtstrahl trifft dagegen stets zuerst auf die Fläche bcd des links rotirenden Tetraeders. Es will mir nur scheinen, dass hiernach die Annahme, dass ein Durchgang des Lichtstrahls in der einen Richtung weniger Widerstand findet bezw. schneller vor sich geht, als in der entgegengesetzten

¹⁾ Compt. rend. 33, 349.

Richtung, wohl plausibel ist und damit wäre denn auch schliesslich die Drehung der Polarisationssebene verständlich geworden.

Handelt es sich nicht um Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatome, sondern um solche, welche deren zwei enthalten, so begegnen sich sogar unsere Anschauungen mit denen, welche von Seiten der modernen Stereochemie gefordert werden. So gelangt man z. B. auf beiden Wegen zur Ansicht, dass bei der Weinsäure eine Rotation der Moleküle um die Verbindungsaxe der beiden Kohlenstoffatome besteht.

Der Werth einer Hypothese — als solche dürfte die soeben geschilderte Anschauungsweise wohl zu bezeichnen sein — richtet sich bekanntlich vorwiegend nach der Zahl der Erscheinungen, welche dieselbe zusammenfassend verständlich macht.

Es will mir nun so scheinen, als ob auf Grundlage der obigen Hypothese auch noch einige andere Vorgänge erklärt werden könnten.

Aus der Veränderlichkeit der spezifischen Drehung gelöster Körper folgt wohl, dass eine vollständige Indifferenz der inactiven Moleküle gegen die activen nicht besteht, sondern dass gewisse Einwirkungen stattfinden.

Es tritt damit die Frage auf, wie hat man sich diese zu denken. Auf Grund der obigen Hypothese glaube ich nun kommt man sicherer und bequemer ans Ziel als mit den bisherigen Erklärungsversuchen.

Bekanntlich zeigen ausser den optisch activen Substanzen noch eine grosse Anzahl anderer Verbindungen im krystallisirten Zustande hemidrische Formen. Consequenter Weise muss man also auch den Molekülen der letzteren eine gewisse Polarität zuschreiben und als Richtung derselben eine Rotationsaxe hinstellen. Im Lichte der modernen Moleculartheorien würde das nichts anderes heissen als: Von der kinetischen Energie der Moleküle ist ein gewisser Theil in der Form von Rotationsenergie vorhanden. Gegen eine solche Annahme lässt sich aber, da keine ein- bzw. zweiatomigen Gase in Betracht kommen, kaum etwas einwenden.

Durch eine Rotationsbewegung der Moleküle kann nun nach der vorgetragenen Hypothese eine Drehung der Polarisationssebene noch nicht ohne Weiteres zu Stande kommen; es müssen vielmehr ausserdem noch zwei Bedingungen erfüllt werden.

1. Die Polarität der Moleküle muss sich in der Weise äussern, dass ein Lichtstrahl in der einen Richtung der Drehungsaxe grösseren bzw. kleineren Widerstand findet als in der anderen.
2. Die Rotation der Moleküle muss entweder rechts herum oder links herum stattfinden.

Die erstere Eigenschaft, glaube ich, kann man folgerichtig allen polardifferenzirten Molekülen zuschreiben, denn es will mir nicht klar

werden, weshalb z. B. ein symmetrisches Tetraëder sich in dieser Beziehung anders verhalten soll als ein asymmetrisches.

Die zweite Eigenschaft darf dagegen nur bei denjenigen Molekülen angenommen werden, welche in der Art eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms aufgebaut sind. Dementsprechend kann sich bei allen denjenigen Verbindungen, deren Moleküle keinen asymmetrischen Aufbau besitzen, die Drehung der Polarisationssebene des Lichtes nicht verwirklichen und zwar auch dann nicht, wenn man eine Doppelbrechung d. i. eine Zerlegung in zwei circular und entgegengesetzt schwingende Strahlen annimmt.

Tritt aber bei diesen Körpern ein Factor hinzu, welcher die Rotation der Moleküle in dem einen oder anderen Sinne begünstigt, so muss eine Drehung der Polarisationssebene auftreten. Als derartige Factoren können angesehen werden eine active Substanz und ein Elektromagnet bezw. der elektrische Strom. Da aber bei der elektromagnetischen Drehung der Polarisationssebene in Lösungen einseitigen meines Wissens eine Doppelbrechung noch experimentell nicht erwiesen ist, so möchte ich mich hier auf die Erörterung des ersten Falls beschränken.

Durch die Gegenwart activer Moleküle muss die Rotationsbewegung der inactiven Moleküle nach den Prinzipien der Mechanik in dem Sinne beeinflusst werden, dass schliesslich von diesen eine grössere Anzahl in dem durch die activen Moleküle gekennzeichneten Sinne rotirt, als in dem entgegengesetzten Sinne. Die Folge davon wird aber sein, dass die Drehung der Polarisationssebene sich grösser gestaltet oder allgemein gesprochen, die Beeinflussung des specifischen Drehungsvermögens durch inactive Körper beginnt verständlich zu werden.

Bei näherer Betrachtung der Verhältnisse wird man sogar finden, dass nicht allein eine Verstärkung sondern auch eine Verminderung, ja selbst eine völlige Umkehrung des Drehungsvermögens durch eine inactive Substanz möglich erscheint.

Ob eine Verminderung oder eine Vermehrung des specifischen Drehungsvermögens eintritt, wird allgemein davon abhängen, ob bei entsprechender Stellung der Pole der inactiven und der activen Moleküle die gleichen oder die entgegengesetzten Richtungen der Rotationsachsen dem Durchgang der Lichtstrahlen den bezüglichlichen grössten Widerstand entgegensetzen.

Im ersten Falle wird eine Verstärkung, im letzteren dagegen eine Verminderung des Drehungsvermögens eintreten.

Im Allgemeinen wird ferner der Einfluss eines inactiven Körpers wohl desto grösser sein, je höher sich derjenige Procentsatz der gesammten Molecularenergie gestaltet, der in der Form von Rotationsenergie vorhanden ist. Ist dieser Procentsatz bei der inactiven Sub-

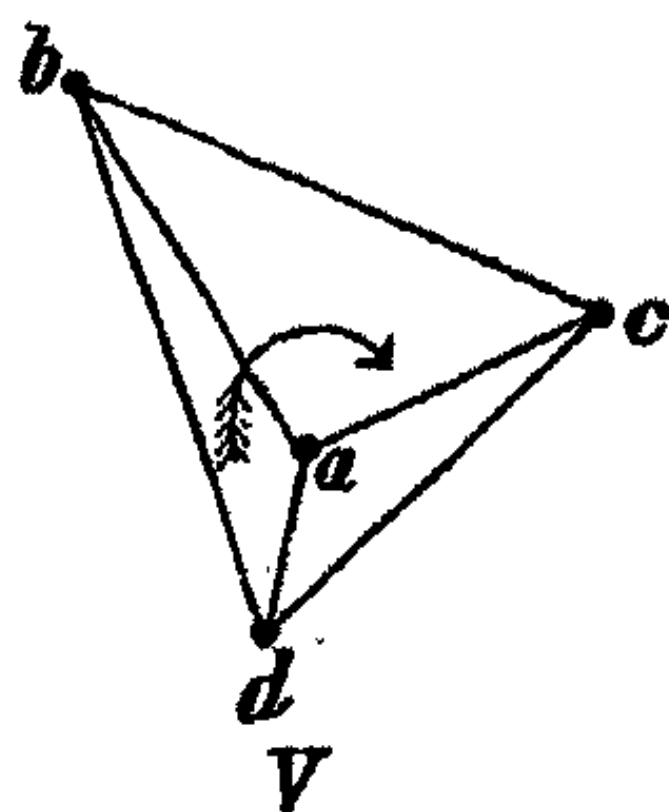
stanz sehr gross, bei der activen dagegen gering, so scheint mir auch sehr wohl eine völlige Umkehrung des Drehungsvermögens plausibel. Die bisherigen Beobachtungen über die Veränderungen des specifischen Drehungsvermögens dürften damit ohne Ausnahme verständlich geworden sein.

Von erhöhtem Interesse dürfte die entwickelte Hypothese indessen wohl erst dann werden, wenn man auf Grundlage derselben auch zu einem Verständniss der Circularpolarisation bei den Krystallen gelangen könnte. Auch dieses erscheint mir durchführbar. Für eine streng logische Lösung dieser Aufgabe wird aber eine eingehende Diskussion, sowie eine gewisse Erweiterung der bisher aufgestellten Structurformen der Krystalle erforderlich, so dass sich dieselbe nicht in dem Rahmen einer Abhandlung wiedergeben lässt. An dieser Stelle möchte ich mich deshalb auf einige diesbezügliche Bemerkungen beschränken.

Die optische Activität eines flüssigen bzw. gelösten Körpers geht nach unseren bisherigen Erfahrungen bei dem Uebergang in den festen Zustand nur dann verloren, wenn es sich speciell um den krystallisirten Zustand handelt. Im amorphen festen Zustand, so z. B. beim Rohrzucker, bleibt das Drehungsvermögen dagegen bestehen. Auf die hier obwaltenden Verhältnisse kann die obige Hypothese wohl ohne jede Aenderung übertragen werden. Handelt es sich dagegen um Krystalle, so treten in dieser Hinsicht manche Schwierigkeiten auf. Es muss gleichzeitig verständlich werden, wie einerseits das Drehungsvermögen einer activen Substanz bei dem Uebergang in den krystallisirten Zustand verloren gehen kann, und wie andererseits ein inactiver Körper im krystallisirten Zustande activ wird. Ferner ist hierbei zu beachten, dass das Drehungsvermögen bei den activen regulären Krystallen in allen Richtungen besteht, bei den einaxigen dagegen nur in einer einzigen Richtung.

Die grösste Aehnlichkeit mit dem Drehungsvermögen der Flüssigkeiten finden wir also bei den regulären Krystallen, und bei ihnen gestaltet sich dementsprechend ein Erklärungsversuch am einfachsten. Bei den einaxigen Krystallen dagegen muss man schon annehmen, dass die Rotationsachsen der Moleküle sämmtlich parallel der optischen Axe galagert sind. Die Hauptschwierigkeit entsteht aber, wenn es sich darum handelt zu erklären, warum beim Uebergang in den krystallisirten Zustand das eine Molekül seine Activität verliert, während ein anderes diese Eigenschaft dadurch erst erlangt. Zieht man indessen in Betracht, dass in dem amorphen bzw. flüssigen Zustande die Elasticität, die Cohäsion u. s. w. einer Substanz nach allen Richtungen gleich sind, im krystallisirten Zustande dagegen mit der Richtung variiren, so dürfte auch jene Aufgabe als löslich erscheinen.

Bei dem asymmetrischen Kohlenstoffatom z. B. (s. Fig. V) wird die bestimmte Rotation in dem Sinne des angebrachten Zeigers nur dann verständlich, wenn sich b c und d in einer Ebene bewegen und das wird ja auf Grund der Tetraëderform vorausgesetzt. Würden sich b c und d nicht in einer Ebene bewegen, würde also bei dem Fortschreiten nicht so zu sagen c aus den Fusspuren von d ferner b aus denjenigen von c Vortheil ziehen, indem sich das Ganze keilförmig



durcharbeitet, so müsste die Rotation in dem umgekehrten Sinne als ebenso leicht angesehen werden.

Zur Erklärung der Thatsache, dass ein inactives Molekül bei dem Uebergang in den krystallisirten Zustand activ wird, scheinen mir demgemäss allgemein drei Möglichkeiten gegeben:

1. Durch die Annahme, dass die Rotationsaxe der Moleküle in krystallisirten Medium durch die sich hier äussernden richtenden Kräfte eine Verschiebung erleidet.
2. Durch die Auffindung derartiger Structuren, welche die Activirung eines Moleküls auch ohne eine Aenderung der Rotationsaxe verständlich machen.
3. Durch die Construction besonderer Krystallmoleküle, welche die Rotation erst als möglich erscheinen lassen.

In allen drei Fällen wird es aber erforderlich, bestimmte Voraussetzungen über die Form der Moleküle zu machen. Einstweilen ist man aber bekanntlich einzig bei den Kohlenstoffverbindungen in dieser Beziehung vorgegangen.

Einfacher liegen die Verhältnisse, wenn es sich um die Erörterung der Frage handelt, warum die activen Substanzen im krystallisirten Zustande das Drehungsvermögen verlieren. Ob es in Wirklichkeit Substanzen giebt, die im Lösungszustande drehen, im krystallisirten Zustande dagegen nicht und dabei doch einaxig sind, scheint mir noch nicht absolut sicher zu sein, wenngleich ich es wohl für möglich halte; denn ebenso wie durch eine bestimmte Structur erst ein Drehungsvermögen geweckt wird, könnte dasselbe natürlich auch durch eine andere Structur vernichtet werden. Was dagegen diejenigen activen Körper betrifft, welche optisch zweiaxige Formen an-

nehmen, so ist bei ihnen eine eigentliche Circularpolarisation überhaupt nicht gut möglich. Denkbar würde dieselbe auf Grund unserer Hypothese nur dann sein, wenn die Rotationsachsen der Moleküle mit den Richtungen der optischen Axen zusammenfielen, eine solche Annahme ist aber aus anderen leicht ersichtlichen Gründen höchst unwahrscheinlich.

Zeigen die Rotationsachsen der Moleküle dagegen eine andere Lage, so könnte sich in Hinsicht auf die allgemeine Doppelbrechung, in der betreffenden Richtung im günstigsten Falle nur eine elliptische Polarisation bemerkbar machen, und dass eine solche Erscheinung mit der Zeit noch aufgefunden wird, halte ich sehr wohl für möglich. Dieselbe dürfte indess nur bei sehr schwacher Doppelbrechung und starker ursprünglicher Circularpolarisation zu beobachten sein, denn bei dem schwach doppelt brechenden Quarz ist diese Erscheinung bereits bei einer Neigung von 20° gegen die Axe völlig verschwunden.

Schliesslich möchte ich mir noch die nach gewisser Richtung hin vielleicht nicht ganz überflüssige Bemerkung erlauben, dass, wenn man in der hier beliebten Weise auf räumliche Molekularvorstellungen eingeht, hierzu wohl nur die begrenzte Natur unseres Erkenntnisvermögens ein Recht verleiht. Ein Spiel mit Worten hat sich stets als schädlich, ein Spiel mit Anschauungen dagegen, wenn auch nicht immer als fruchtbar, so doch kaum je als gefährlich erwiesen.

16. L. Claisen: Ueber eine Synthese der Chelidonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 10. Januar.)

Im Folgenden berichte ich über eine neue Synthese der Chelidonsäure, welche, wie mir scheint, die Frage nach der Constitution dieser Säure definitiv und zwar im Sinne der von Lieben und Hatinger aufgestellten Formel entscheidet. Da hierdurch die Geschichte der Chelidonsäure zu einem gewissen Abschluss gelangt, mag es gestattet sein, vorerst das Wichtigste, was über die chemische Natur dieser Pflanzensäure und ihre vielfältigen Beziehungen zu anderen Gruppen bekannt ist, kurz und übersichtlich zusammenzustellen.

Die Chelidonsäure, 1839 von Probst¹⁾ im Schöllkraut entdeckt, ist später (von 1846 ab) von Lerch und im letzten Jahrzehnt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 29, 116. Die übrige Literatur findet sich an folgenden Stellen: Lerch, Ann. Chem. Pharm. 57, 273; Hutstein, Chem. Central-

(1883—1886) von Lieben und Haitinger eingehender untersucht worden; kleinere Beiträge zu ihrer Kenntniss wurden von Lietzenmayer, Wilde und Sandow geliefert. Zunächst wurde man auf das eigenthümliche Verhalten der Säure den Basen gegenüber aufmerksam; man fand, dass sie ausser farblosen neutralen Salzen, $C_7H_5O_6Me_2$, auch gelbe basische Salze, $C_7H_5O_7Me_4$, bildet, welche sich von einer wasserreicheren, vieratomig-zweibasischen Säure, der Xanthochelidonsäure, $C_7H_6O_7$, ableiten; letztere Säure ist in freiem Zustande wenig beständig und geht, wenn man sie aus ihren Salzen abzuscheiden versucht, durch spontane Wasserabspaltung wieder in Chelidonsäure über. Wichtig für die Erkenntniss der Constitution wurde die Beobachtung Lerch's, dass die Säure durch Erhitzen mit Alkalien in Aceton und Oxalsäure gespalten wird; Lieben und Haitinger studirten diese Zersetzung näher und stellten durch quantitative Versuche fest, dass dabei ein glatter Zerfall in 2 Moleküle Oxalsäure und 1 Molekül Aceton stattfindet:



Zu interessanten Ergebnissen führte ferner das Studium des Verhaltens der Säure beim Erhitzen; es gelang, successive ein und zwei Moleküle Kohlensäure abzuspalten und so einerseits die einbasische Komansäure, $C_6H_4O_4$, und andererseits das neutrale Pyron (Pyrokoman), $C_6H_4O_2$, darzustellen, dieselben Körper, welche Ost¹⁾ durch Abbau aus der Mekonsäure erhalten hatte.

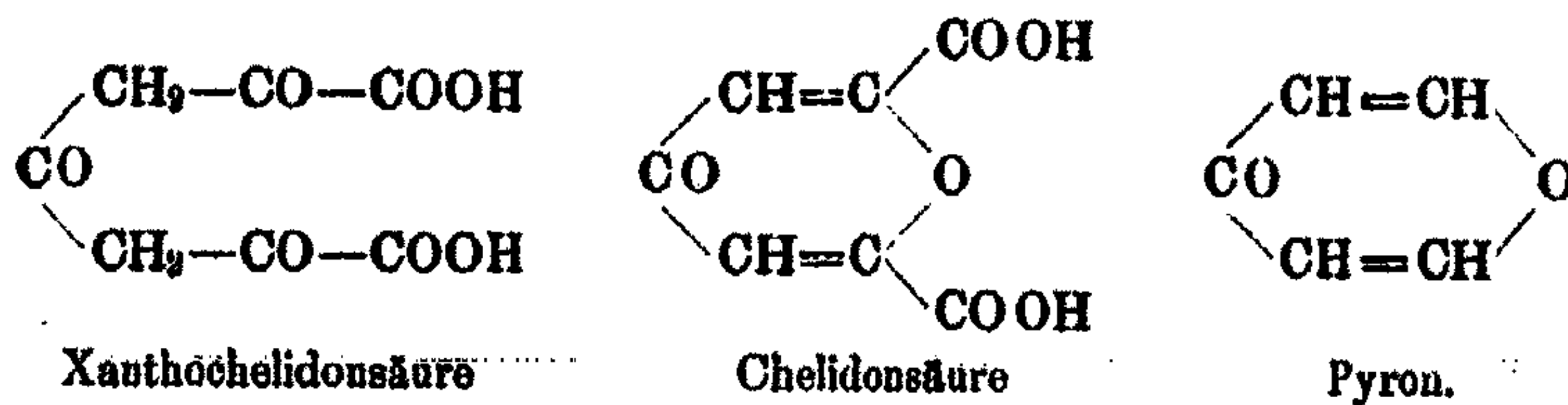
Auch mit der Pyridinreihe konnte die Chelidonsäure durch einen wichtigen und seitdem typisch gewordenen Uebergang in Zusammenhang gebracht werden. Lietzenmayer hatte durch Behandlung der Säure mit Ammoniak eine zweibasische stickstoffhaltige Säure $C_7H_7O_6N$ ($= C_7H_5O_5N + H_2O$) erhalten, und von dieser, der Ammonchelidonsäure, wiesen Lieben und Haitinger später nach, dass sie sich beim Erhitzen wie die Chelidonsäure selbst verhält: sie verliert zwei Moleküle Kohlensäure und verwandelt sich in einen Körper C_5H_5ON , welcher über Zinkstaub destillirt Pyridin liefert und daher als ein Oxypyridin (Pyridon) betrachtet werden muss. Fast gleichzeitig zeigte Ost, dass die aus der Mekonsäure erhältliche

blatt 1851, 400; Wilde, Ann. Chem. Pharm. 127, 164; Sandow, Inaug.-Diss. Jena 1872; Lietzenmayer, Inaug.-Diss. Erlangen 1878; Lieben und Haitinger, diese Berichte XVI, 1259; Monatshefte f. Chem. IV, 278 und 339, V, 339, VI, 279; Lerch, ibidem V, 367; V. Meyer, diese Berichte XVII, 1061; Claisen und Stylos, ibidem XX, 2191. Ueber Acetondiessigsäure, Propionondicarbonsäure und deren Identität mit Hydrochelidonsäure vergl. Volhard, Ann. Chem. Pharm. 253, 233 und Marckwald, diese Berichte XX, 2811 und XXI, 1398.

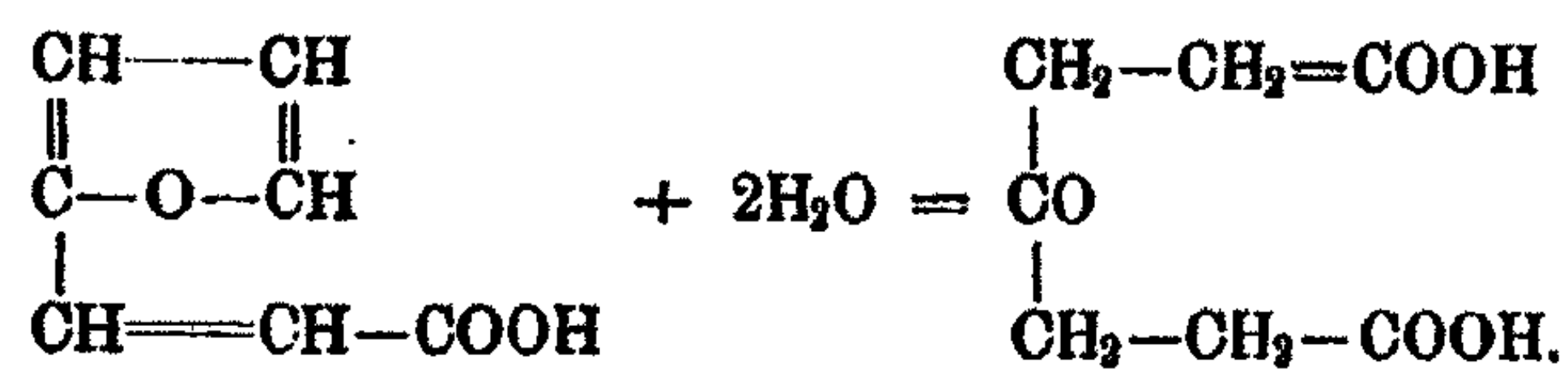
¹⁾ Journ. für prkt. Chem. 29, 62.

Komansäure, wenn man sie mit Ammoniak behandelt, in eine Oxypicolinsäure übergeht, welche beim Erhitzen in Kohlensäure und dasselbe Pyridon zerfällt.

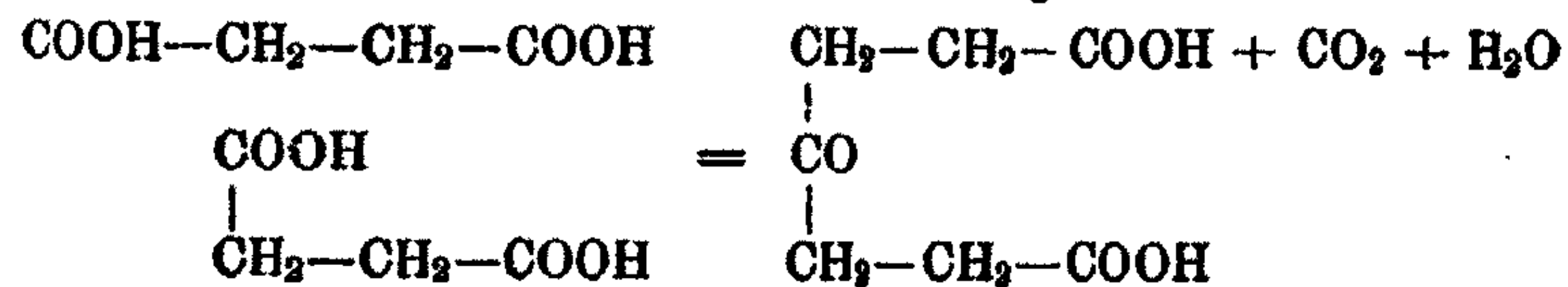
Diese Verhältnisse erklären sich in einfacher und übersichtlicher Weise aus den folgenden Formeln, welche Lieben und Haitinger für die Chelidonsäure und deren Muttersubstanz, das Pyron, aufstellten:



Diese Formeln haben seitdem noch eine weitere Stütze erhalten durch die Beziehungen, welche man zwischen der Chelidonsäure und einem Furfuranderivat, der Furfuracrylsäure, auffand. Letztere Säure kann, nach einer Beobachtung von Marekwald, durch Wasseranlagerung und damit verbundene Aufspaltung des Furfurankerns in eine zweibasische Ketonsäure, die Propionondicarbonsäure, verwandelt werden:

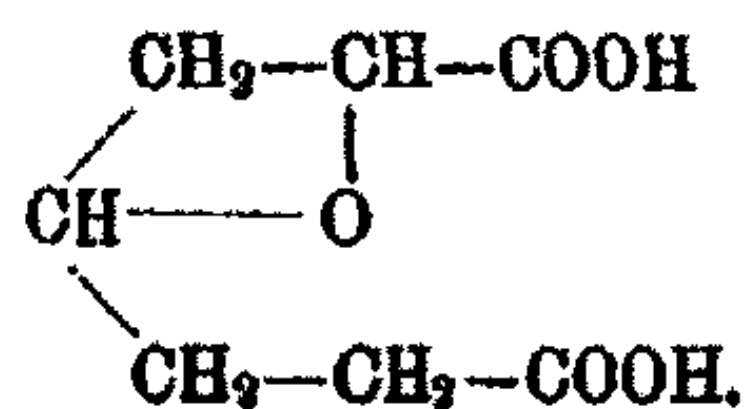


Diese Säure ist nun, wie Volhard kürzlich gezeigt hat, identisch sowohl mit der von Lieben und Haitinger dargestellten Hydrochelidonsäure¹⁾ wie auch mit der aus der Bernsteinsäure beim Erhitzen sich bildenden Acetondiessigsäure. Da nun die Bildung der letzteren nicht wohl anders als durch das folgende Schema:



dargestellt werden kann, so wird man durch diese Volhard'sche

¹⁾ Lieben und Haitinger gaben der Hydrochelidonsäure die weniger wahrscheinliche Formel

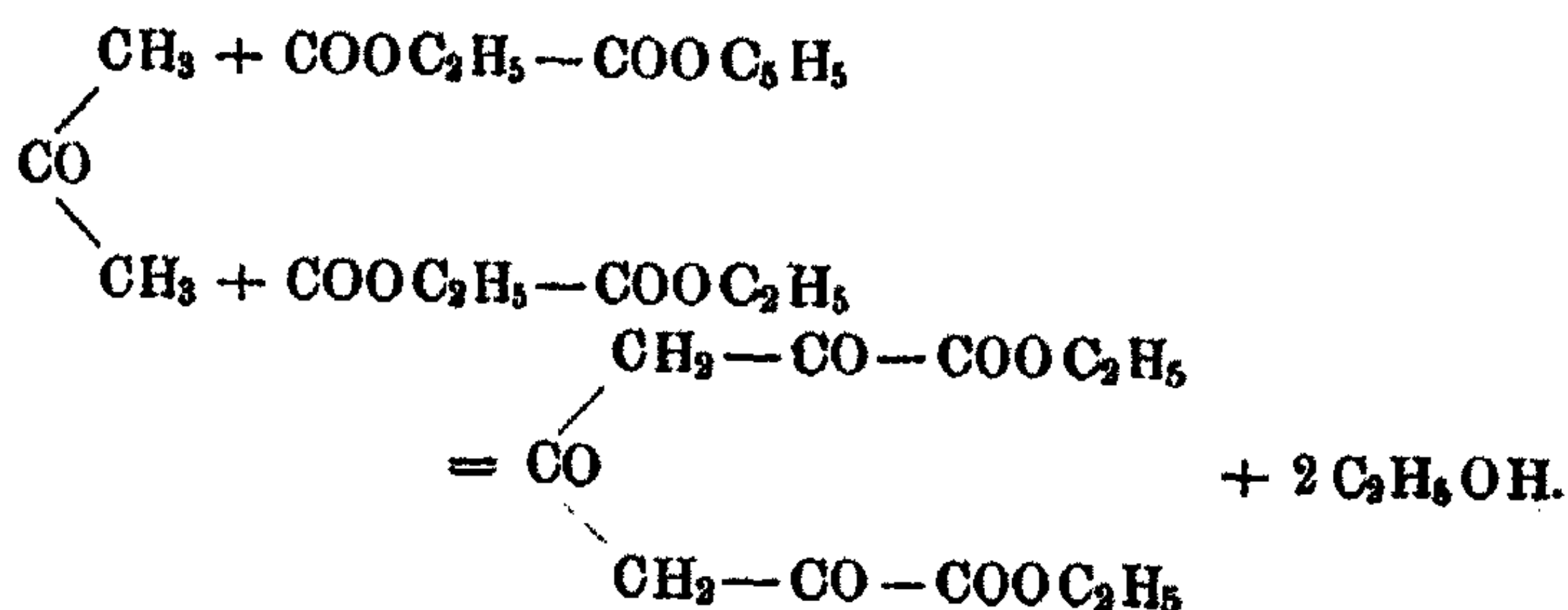


Arbeit wenigstens die Constitution der Hydrochelidonsäure als sicher erwiesen betrachten müssen.

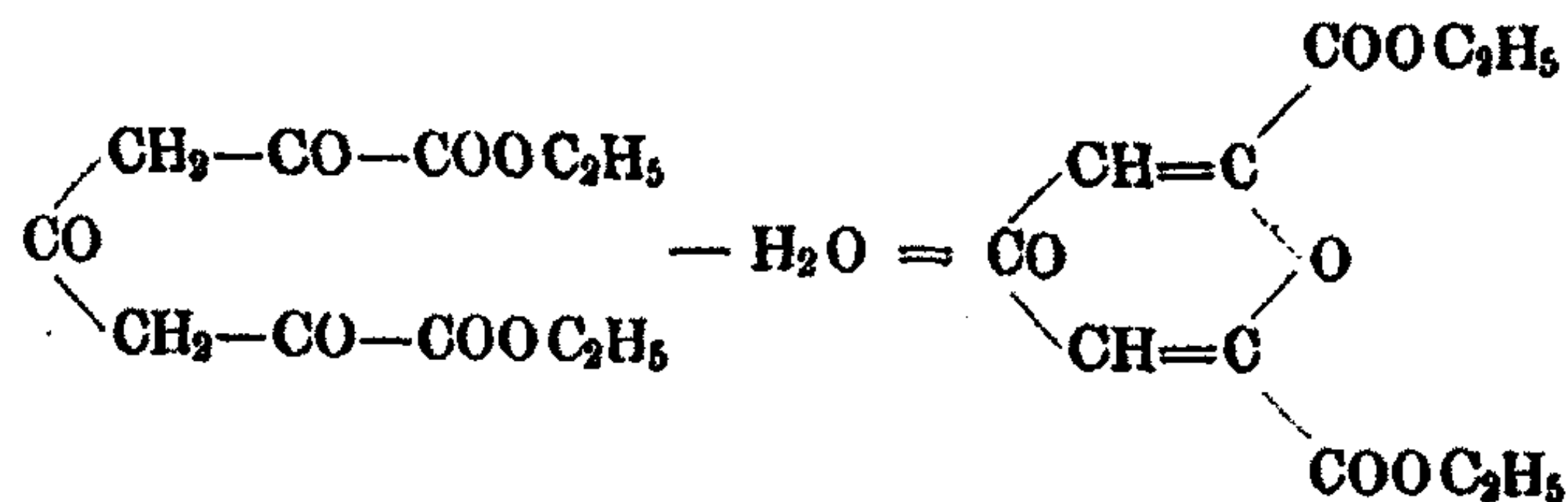
Andere Formeln, auf welche ich wegen ihrer geringeren Wahrscheinlichkeit nicht weiter eingehe, sind von Lerch für die Chelidonsäure und deren Abkömmlinge aufgestellt worden. Auch Victor Meyer glaubt wegen der von ihm nachgewiesenen Indifferenz der Chelidonsäure gegen Hydroxylamin sich gegen die Auffassung dieser Säure als einer Ketonensäure aussprechen zu sollen.

Diesem Einwand dürfte es wohl zuzuschreiben sein, dass die meisten Lehrbücher, z. B. die von Richter und Beilstein, die Lieben-Haitinger'sche Formel, trotzdem sie die Spaltungen der Säure und deren Beziehungen zu den verschiedenen Gruppen in einleuchtender Weise erklärt, mit einem Fragezeichen begleiten. Nach der folgenden Synthese kann man diese Bedenken fallen lassen, da durch dieselbe gerade der strittigste Punkt, das Vorhandensein einer Keton-carbonylgruppe in der Chelidonsäure mit Sicherheit festgestellt wird.

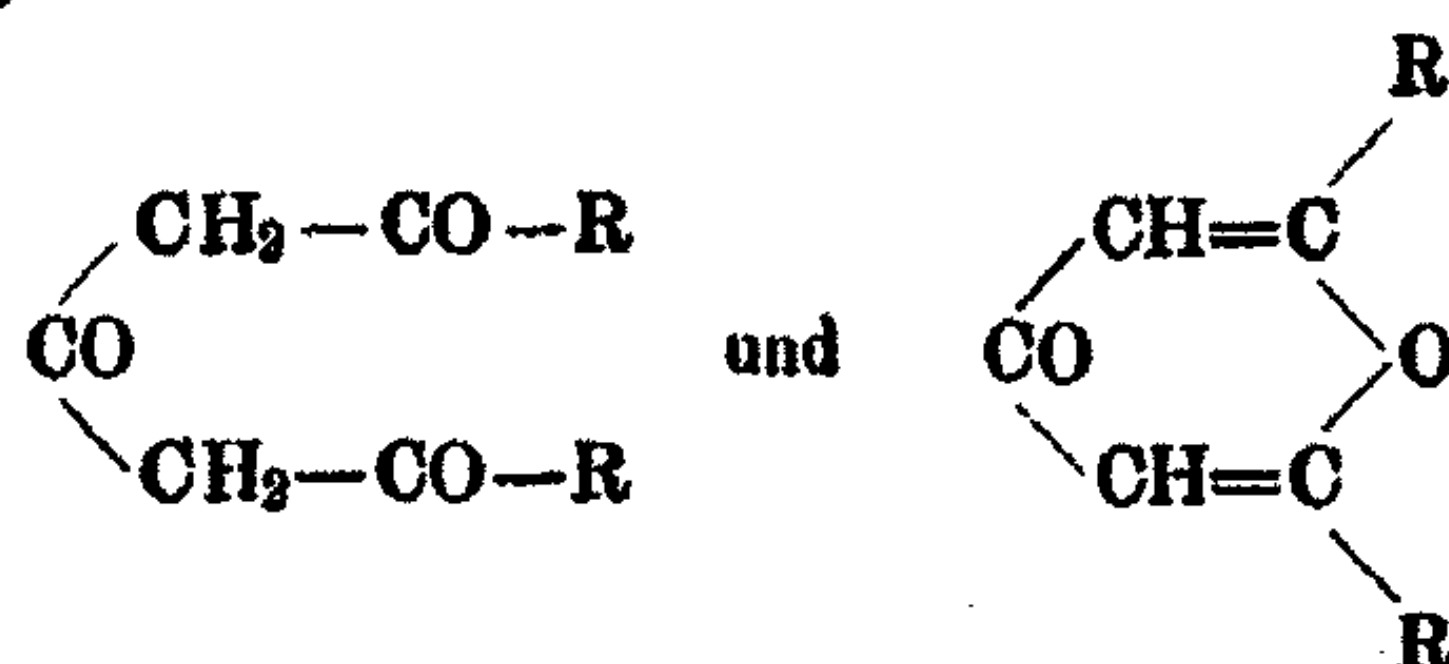
Diese Synthese kann bewirkt werden, indem man auf Aceton überschüssigen Oxaläther bei Gegenwart von Natriumäthylat einwirken lässt. Dabei wird zunächst (vergl. die früheren Mittheilungen) das Natriumsalz des Acetonoxaläthers, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO—CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, gebildet, welches sich bei fortgesetzter Behandlung mit Natriumäthylat und Oxaläther in das Dinatriumsalz des Acetondioxaläthers verwandelt:



Letztere Verbindung ist, wie leicht ersichtlich, nichts anderes als der Aether der Xanthochelidonsäure; sie ist zwar beständiger als die für sich kaum isolirbare freie Säure, kann aber doch durch wasserentziehende Mittel leicht in den wasserärmeren Chelidonsäureäther oder auch direct in Chelidonsäure übergeführt werden:

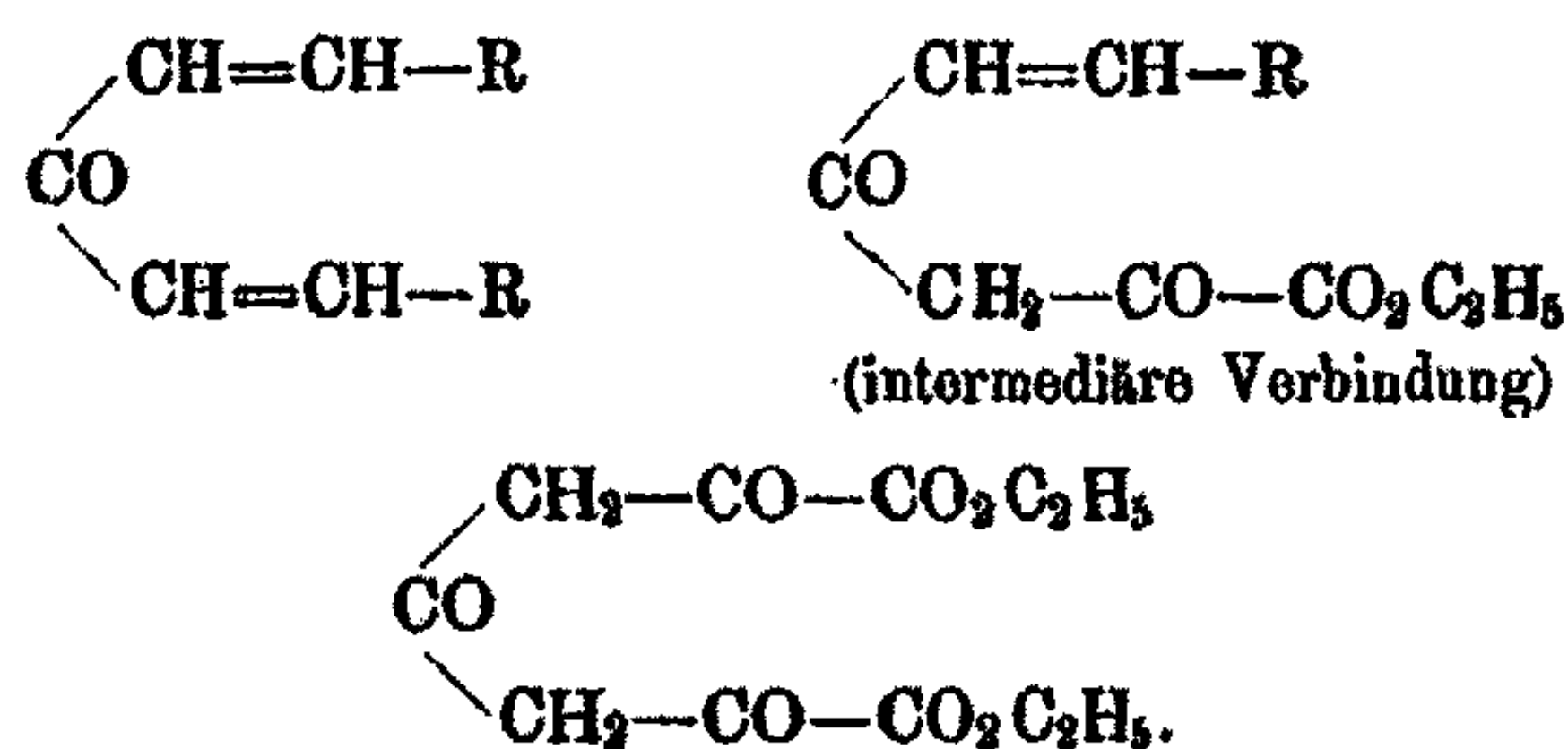


Bemerkenswerth ist, dass bei der Behandlung des Acetonoxaläthers mit Oxaläther der Oxalätherrest in die Methylgruppe und nicht in die doch sonst ihren Wasserstoff so leicht austauschende Gruppierung $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ eintritt¹⁾ (über das andersartige Verhalten des Acetonoxaläthers gegen Aldehyde vergleiche weiter unten). Sehr wahrscheinlich werden sich auch andere Säureäther, wenn man sie im Ueberschuss auf Aceton einwirken lässt, mit diesem zu Pyron- und Xanthopyronderivaten

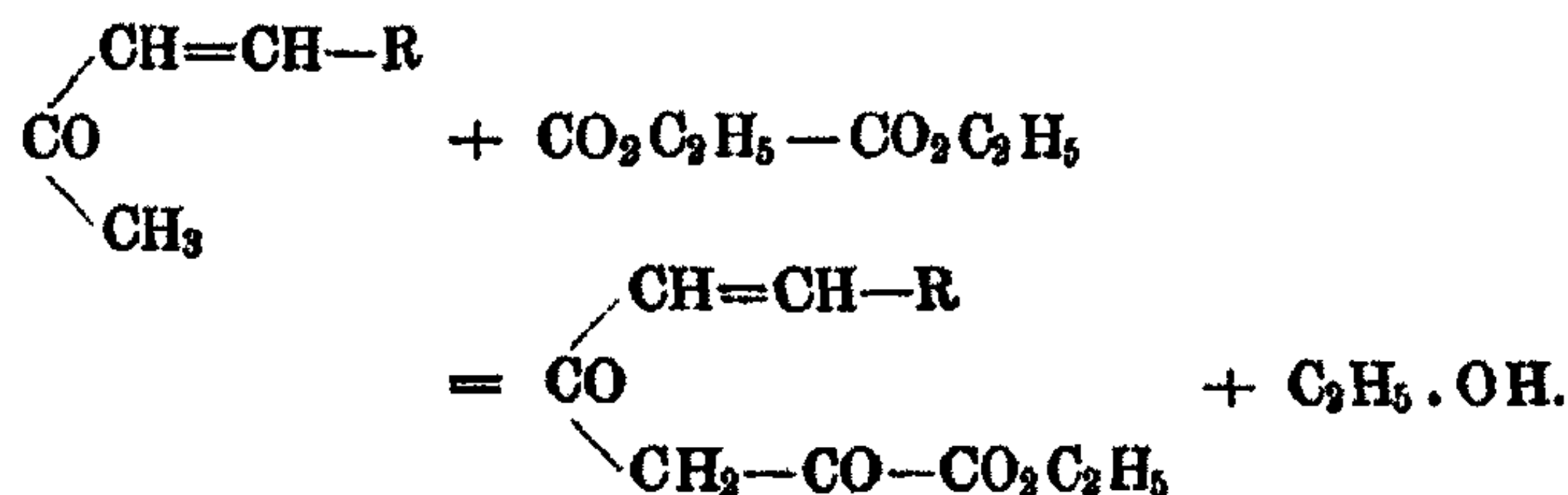


verbinden, und aus letzteren wird man durch Behandlung mit Ammoniak zahlreiche neue Pyridinabkömmlinge darstellen können.

Acetonoxaläther und Acetondioxaläther entsprechen den Mono- und Dialdehydderivaten des Acetons, z. B. dem Mono- und Dibenzalacetone. Mit Leichtigkeit können nun auch Verbindungen dargestellt werden, welche zugleich einen Aldehyd- und Oxalätherrest enthalten:



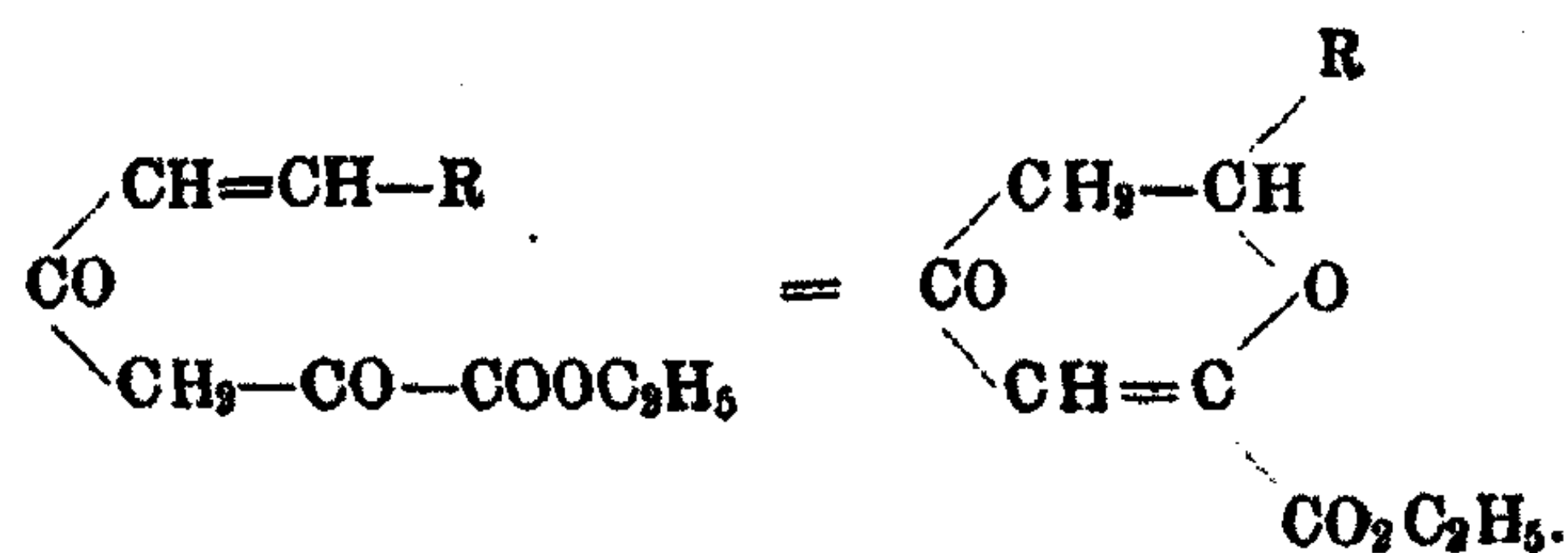
Solche der mittleren Formel entsprechende Acetonderivate hat Hr. Kerstiens erhalten, indem er auf Aceton erst einen Aldehyd und dann Oxaläther einwirken liess:



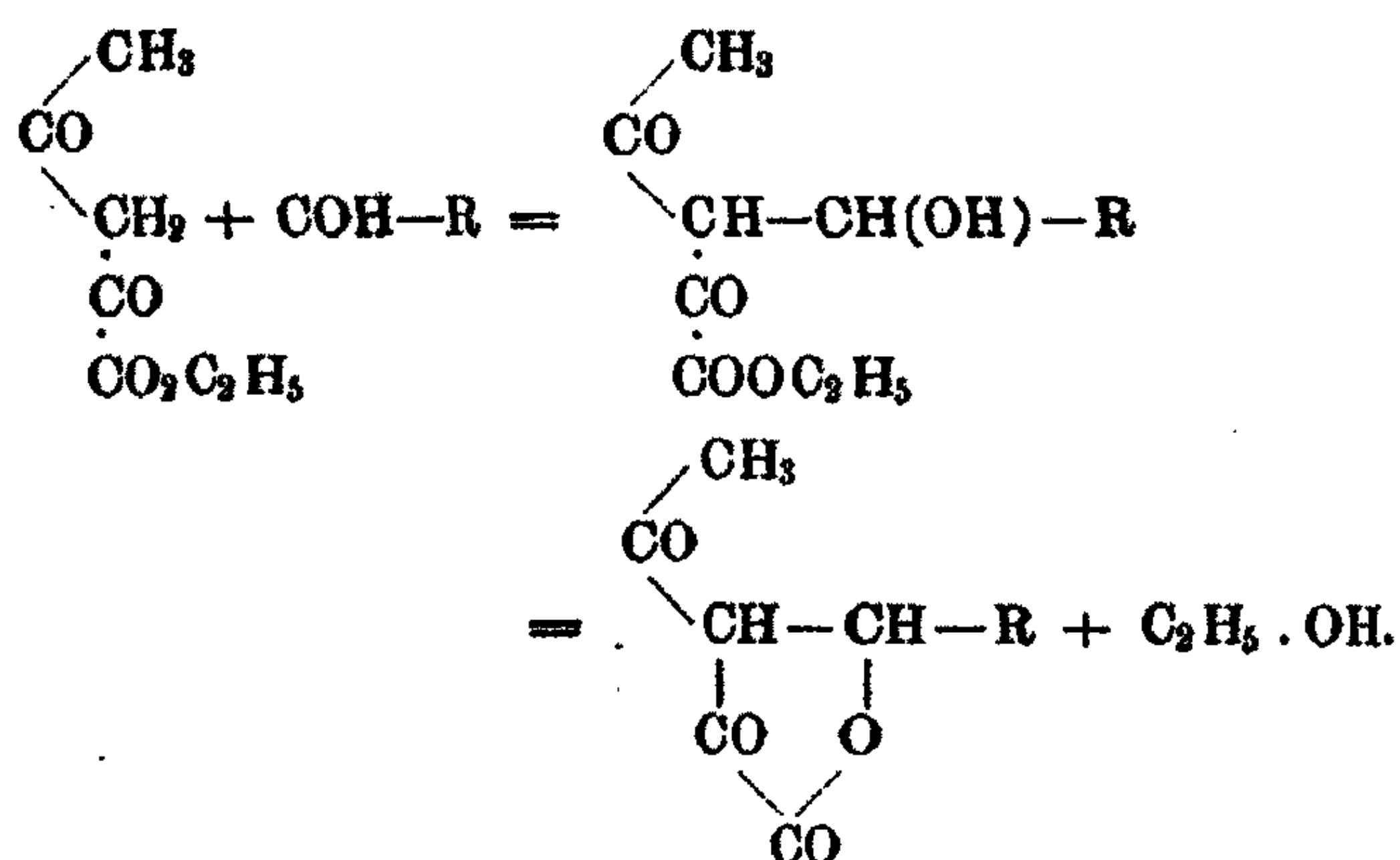
Auch diese Körper sind ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie in Pyronderivate übergehen; durch blosses Erhitzen

¹⁾ Vergl. die Bemerkung diese Berichte XXI, 1141.

können sie in ringförmig geschlossene isomere Aether verwandelt werden, welche Abkömmlinge eines Dihydropyrone darstellen:

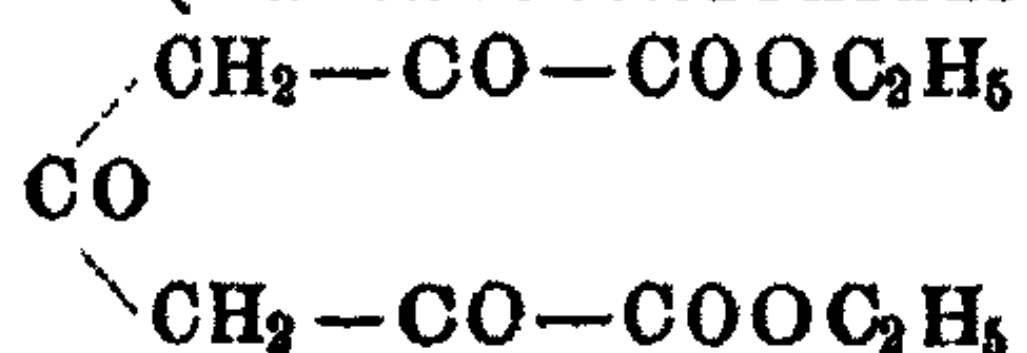


Verfährt man dagegen umgekehrt, lässt man auf Aceton erst Oxaläther und dann einen Aldehyd einwirken, so treten beide Reste, der des Aldehyds und des Oxaläthers, in dieselbe Methylgruppe ein; es entstehen lactonartige Verbindungen, deren Bildung sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:



Ueber diese letzteren Gruppen von Verbindungen werde ich in einer späteren Abhandlung berichten und beschränke mich im Folgenden auf den Acetondioxaläther und dessen Umwandlungsproducte.

Acetondioxaläther (Xanthochelidonsäurediäthyläther),



Zur Darstellung dieses Aethers wurden je 5 g Natriumacetonoxaläther (1 Mol.) in überschüssigem Oxaläther (8 g) durch Erhitzen über freier Flamme so gut als möglich gelöst und noch heiss mit einer Lösung von 2 g Natriumäthylat (1 Mol.) in 10 ccm Alkohol versetzt. Die Mischung färbte sich unter Aufkochen dunkelbraun und erstarrte dann meist zu einer intensiv gelbgefärbten Masse, welche da, wo sie in dünneren Schichten an der Wandung des Gefässes vertheilt

war, eine lebhaft grüne Fluorescenz zeigte; bei einigen Portionen musste, um sie zum Erstarren zu bringen, nach dem Zusammenmischen noch kurze Zeit über freier Flamme erwärmt werden. Nach dem Erkalten wurde Salzsäure und eine zur Auflösung des Chlornatriums hinreichende Menge Wasser zugefügt, worauf man den als bröckliche gelbbräunliche Masse abgeschiedenen Aether absaugte und an der Luft trocknen liess. 350 g Natriumacetonoaläther lieferten 320 g rohen Acetondioaläther, von welchem ein Theil für die Analyse durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol gereinigt wurde.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_7$		Gefunden	
C	51.16	51.07	50.95 pCt.
H	5.43	5.53	5.51 »

Der Acetondioaläther krystallisirt in feinen, bei $103-104^\circ$ schmelzenden Prismen, welche in reinem Zustande farblos zu sein scheinen, gewöhnlich aber durch kleine Beimengungen anderer Körper schwach gelb oder bräunlich gefärbt sind. In heissem Alkohol, Methylalkohol und Benzol ist die Substanz ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus concentrirteren Lösungen beim Erkalten zum Theil wieder aus. Bei längerem Kochen scheint indess eine partielle Umwandlung in Chelidonsäureäther stattzufinden; wenigstens wurde beim Umkrystallisiren einer grösseren Menge des Aethers aus siedendem Alkohol eine beträchtliche Quantität von syrupdicker Mutterlauge erhalten, welche nur langsam und unvollständig erstarrte und wohl grösstentheils aus dem niedriger schmelzenden und daher schwieriger krystallisirenden Anhydroäther bestand. Für die Darstellung der Chelidonsäure dürfte es daher rathsam sein, auf das Umkrystallisiren des rohen Aethers überhaupt zu verzichten und denselben durch Erhitzen mit Salzsäure direct in die genannte Säure überzuführen. — In verdünnten Alkalien löst sich der Aether mit intensiv gelber Farbe; auch von siedendem Wasser wird er und zwar gleichfalls mit gelber Farbe gelöst. Die alkoholische Lösung des Aethers wird durch Eisenchlorid intensiv braun, durch Eisenvitriol tiefdunkelgrün gefärbt; durch Kupferacetat wird ein grünlich gelbes Kupfersalz, durch Bleiacetat ein goldgelbes Bleisalz als voluminöser Niederschlag gefällt.

Ueberführung des Acetondioaläthers in Chelidonsäure.

Durch Erwärmen mit concentrirten Mineralsäuren, am besten mit rauchender Salzsäure, wird der Acetondioaläther unter gleichzeitiger Abspaltung der beiden Aethylgruppen glatt in Chelidonsäure verwandelt. Erhitzt man im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 100° , so besteht der Röhreninhalt nach dem Erkalten aus 2 Schichten, einer unteren bräunlich gefärbten Chelidonsäurelösung und einer aufschwimmenden farblosen und leichtbeweglichen Schicht, welche beim Oeffnen

des Rohres verschwindet, während das entweichende Gas beim Anzünden mit grünesäuerter Flamme brennt. Bequemer kann die Säure durch mehrmaliges Eindampfen des Acetondiozaläthers mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade gewonnen werden; der Aether löst sich zunächst auf und nach kurzer Zeit beginnt sich die Chelidonsäure als krystallinisches Pulver abzuscheiden. Die Säure ist in diesem Falle nur wenig gefärbt und einmaliges Umkrystallisiren des eingetrockneten Rückstandes aus siedendem Wasser unter Zufügen von etwas Thierkohle genügt, dieselbe in feinen farblosen Nadelchen zu erhalten. Die lufttrockene Substanz ergab bei der Analyse folgende mit der Zusammensetzung der wasserhaltigen Chelidonsäure ($C_7H_6O_7 = C_7H_4O_6 + H_2O$) übereinstimmende Zahlen:

	Ber. für $C_7H_6O_7$	Gefunden
C	41.58	41.55 pCt.
H	2.97	3.15 »

Der Wasserverlust der lufttrockenen Säure beim Erhitzen bis zur Gewichtsconstanz auf 100° betrug:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	8.91	8.54 pCt.

Die getrocknete Säure zeigte die Zusammensetzung der wasserfreien Chelidonsäure, $C_7H_4O_6$:

	Ber. für $C_7H_4O_6$	Gefunden
C	45.65	45.62 pCt.
H	2.17	2.31 »

Auch in den Eigenschaften stimmte die Säure mit der Chelidonsäure überein. Sie zeigte die für jene Säure charakteristische Unlöslichkeit in Aether und Schwerlöslichkeit selbst in siedendem Alkohol. In Alkalicarbonaten löste sie sich ohne Färbung, auf Zusatz von kautischem Alkali trat starke Gelbfärbung ein. Bleiacetat fällte aus der wässerigen Lösung der freien Säure einen gelben Niederschlag; Eisenchlorid brachte in der Kälte keine Färbung hervor, beim Kochen fand starke Braunfärbung statt; in gleicher Weise bewirkte Kupferacetat erst beim Erhitzen die Abscheidung eines grünlichen Kupfersalzes. Nur im Schmelzpunkt zeigte sich ein Unterschied, indem die synthetische Säure unter Schwärzung und Gasentwicklung bei 262° schmolz, während die natürliche Säure aus dem Schöllkraut bei 220° schmelzen soll. Diese Abweichung kann indeessen nicht ins Gewicht fallen, da die Aether der beiden Säuren sich in krystallographischer Hinsicht als völlig identisch erwiesen.

Umwandlung des Acetondiozaläthers in Chelidonsäureäther.

Der Chelidonsäurediäthyläther ist bereits von Lieben und Haitinger durch Aetherificiren der Chelidonsäure mit Alkohol und Salzsäure dargestellt worden. Bequemer kann er direct aus dem synthe-

tischen Xanthochelidonsäureäther erhalten werden, indem man in dessen heisse alkoholische Lösung Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet. Nach dem Erkalten giesst man in Eiswasser, nimmt mit Aether auf, wäscht den ätherischen Auszug mit Sodalösung und lässt ihn verdunsten. Durch Umkrystallisiren des festen Rückstandes aus Alkohol wurden glänzende derbe Prismen erhalten, welche in Uebereinstimmung mit Lieben's und Haitinger's Angabe bei 63° schmolzen und bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_6$		Gefunden
C	55.00	54.86 pCt.
H	5.00	5.16 »

Die Identität dieses Aethers mit dem Aethylchelidonat ergibt sich aus der folgenden krystallographischen Beschreibung, welche ich der Freundlichkeit meines Collegen Hrn. Prof. Arzruni verdanke.

»Nach der Axe c langgestreckt, zeigen die Krystalle eine mangelhafte Ausbildung der Endflächen. Es konnten indess an ihnen alle von V. von Zepharovich¹⁾ angegebenen Gestalten bis auf $q \{201\}$ festgestellt werden, nämlich

$$a \{100\}, b \{010\}, c \{001\}, p \{110\}, o \{111\} \text{ und } r' \{\bar{1}01\}$$

Auch die Messungen, an drei Krystallen ausgeführt, ergaben befriedigende Uebereinstimmung mit den jedenfalls genaueren Zahlen von Zepharovich.

Berechnet von Zepharovich		
$a : c (100) : (001)$	$70^{\circ} 15'$	$70^{\circ} 15' 27''$
$a : b (100) : (010)$	$85^{\circ} 31'$	$85^{\circ} 31' 24''$
$r' : a' (\bar{1}01) : (\bar{1}00)$	$91^{\circ} 10'$	$91^{\circ} 17' 11''$
$p : a (110) : (100)$	$53^{\circ} 14'$	$53^{\circ} 13' 8''$
$p : b (110) : (010)$	$32^{\circ} 23'$	$32^{\circ} 18' 16''$
$o : a (111) : (100)$	$57^{\circ} 47'$	$57^{\circ} 47' 10''$
$o : b (111) : (010)$	$61^{\circ} 19'$	$61^{\circ} 7' 25''$

Es wurde auch die Spaltbarkeit nach $b \{010\}$ bestätigt, ebenso wurden schiefe Auslöschungen auf $\{100\}$ und $\{010\}$ beobachtet. Es liegt demnach die von V. von Zepharovich beschriebene Substanz vor.«

Wie schon angedeutet, werden sich auf demselben Wege, durch Einführung zweier Säureradiale in das Aceton, wohl auch andere

¹⁾ Zeitschrift für Krystallographie XI, 374.

Pyronderivate synthetisch darstellen lassen; zur Zeit bin ich mit Versuchen beschäftigt, aus Acetonoxaläther und Ameisenäther resp. aus Acetessigaldehyd und Oxaläther die Komansäure aufzubauen. Auch auf die Mekonsäure, welche eine Oxypyrondicarbonsäure darstellt, werde ich mein Augenmerk richten und versuchen, durch Synthese dieser Säure die Stellung der Seitenketten in derselben festzustellen.

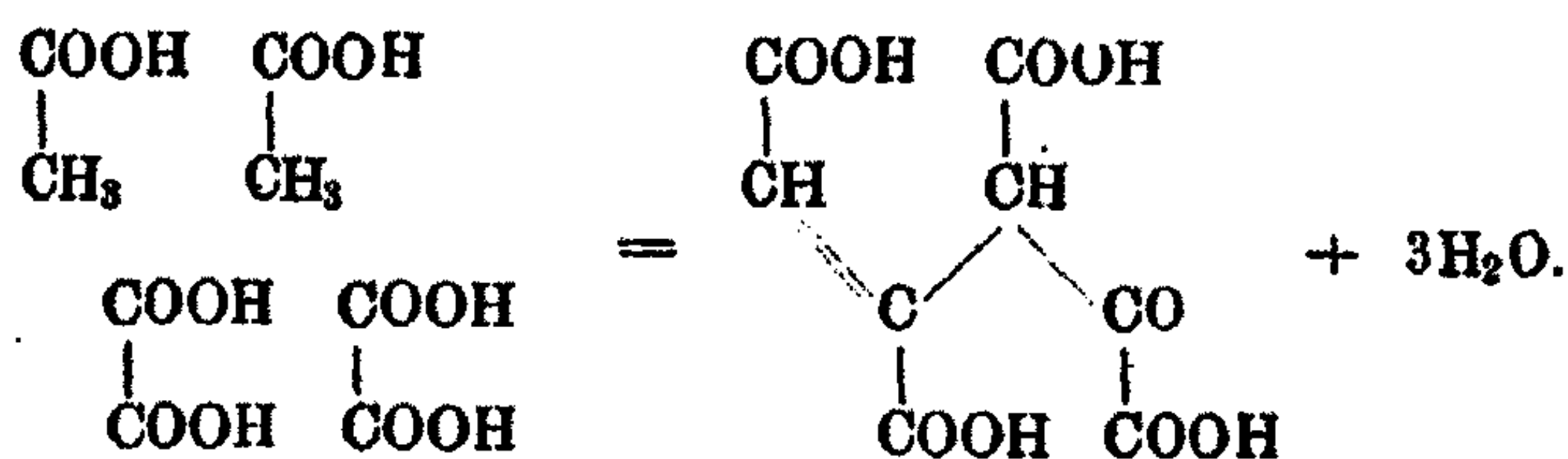
Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Zedel, spreche ich für seine eifrige und gewandte Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit meinen besten Dank aus.

17. L. Claisen und E. Hori: Ueber eine Synthese der Aconitsäure.

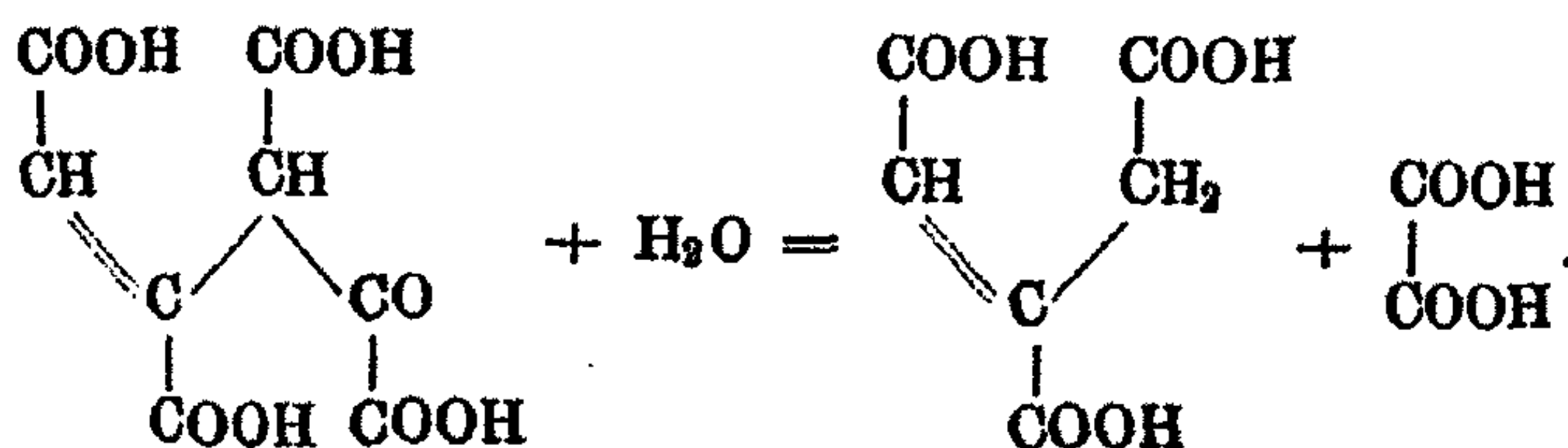
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Januar.)

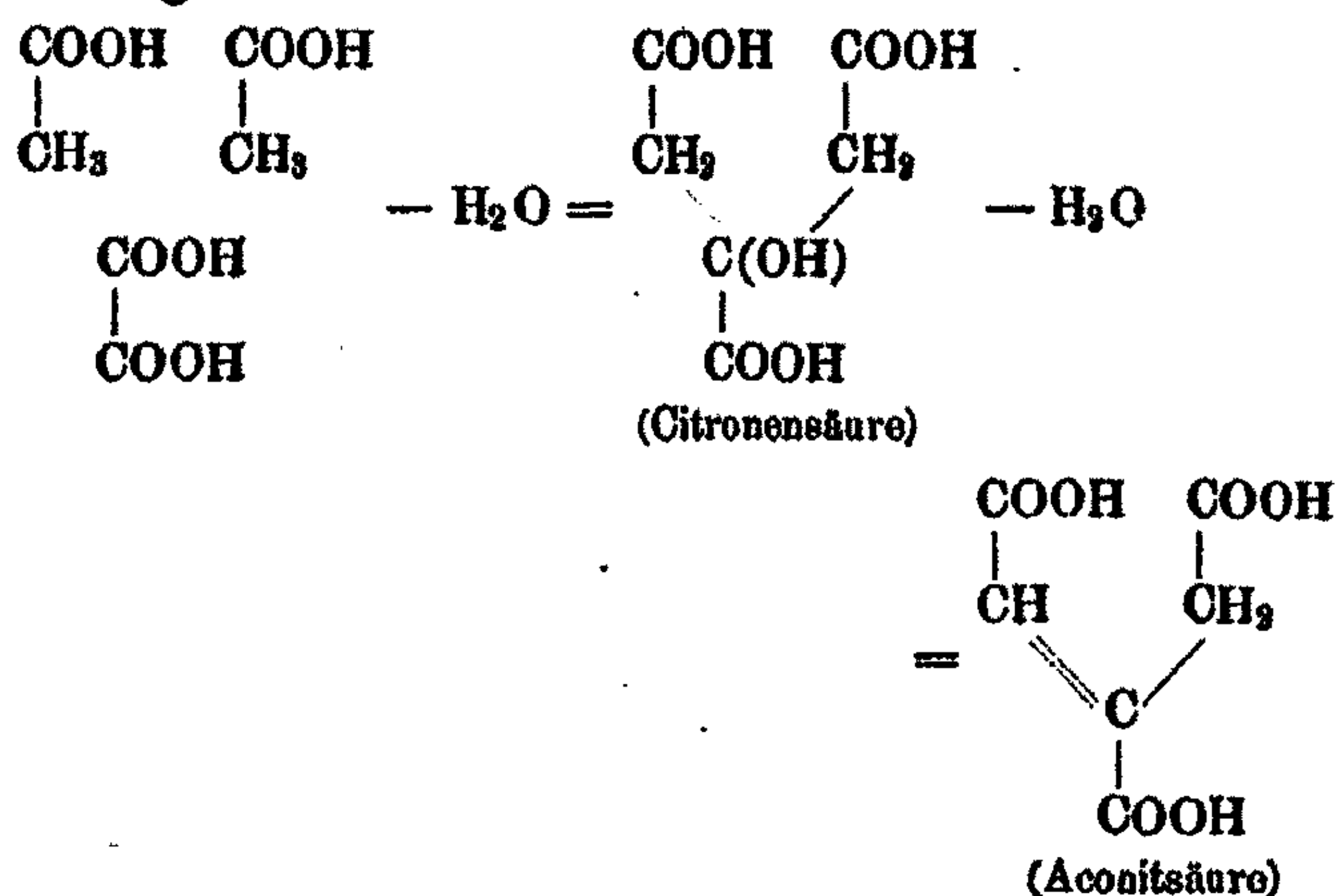
Die im Folgenden beschriebene Synthese der Aconitsäure läuft, wenn man von einigen unwesentlichen Complicationen, wie z. B. der Anwendung der Aether anstatt der freien Säuren, absieht, auf eine Vereinigung von Essigsäure und Oxalsäure in folgender Weise hinaus:



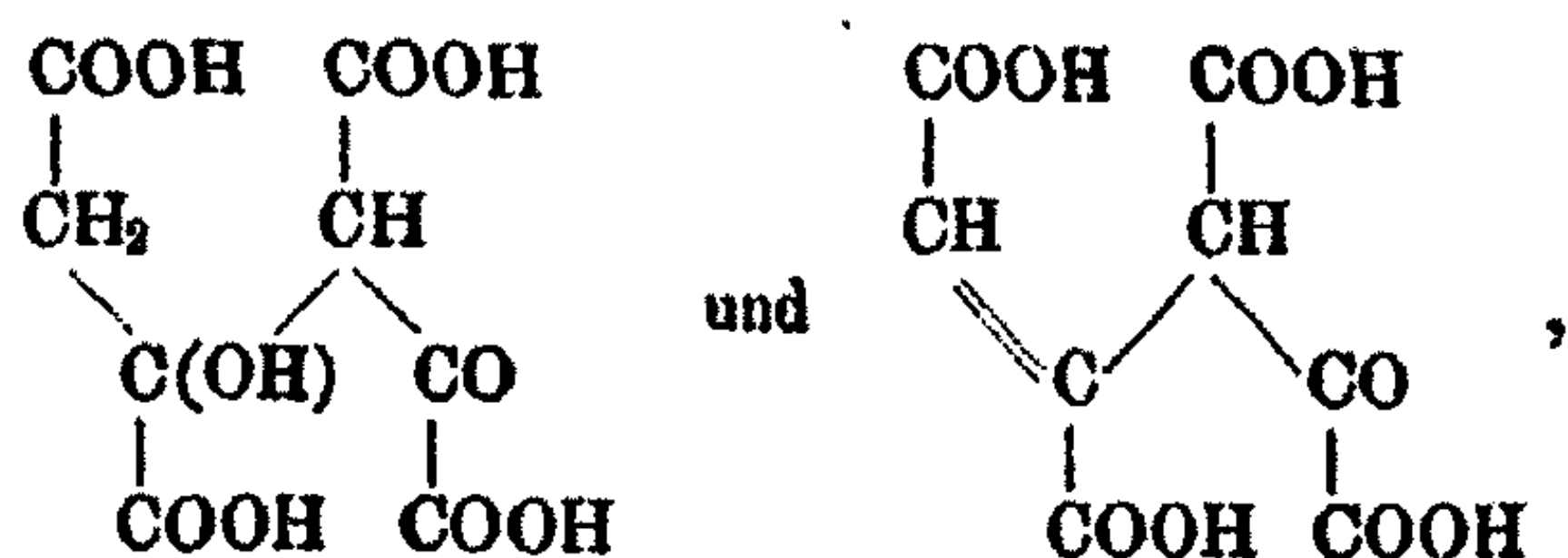
Zwei Moleküle Essigsäure verbinden sich also mit 2 Molekülen Oxalsäure zu einer einbasischen Säure, welche man nach ihrer Entstehung als Anhydrodiessigdioxalsäure oder nach ihrem Verhalten als Aconitoxalsäure bezeichnen kann, da sie durch Alkalien leicht in Oxalsäure und Aconitsäure zerlegt wird:



Diese Synthese erfolgt sehr leicht; sämtliche Phasen derselben vollziehen sich bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur, so dass man fast glauben möchte, dass auch in der Natur die Bildung der Aconitsäure sowohl wie der ein Molekül Wasser mehr enthaltenden Citronensäure auf ähnliche Weise zu Stande kommt. Salze der Essigsäure und Oxalsäure finden sich ja in den meisten Pflanzensäften; beide Säuren könnten sich entweder direct mit einander in folgender Weise verbinden:



oder sie könnten, was wohl wahrscheinlicher ist, zunächst zu Oxal-essigsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, zusammentreten, aus welcher dann durch weitere Umwandlung die anderen Pflanzensäuren hervorgehen. Die Oxal-essigsäure, so könnte man annehmen, wird durch die in der Pflanze stattfindenden Reductionsprocesses zum Theil in Aepfelsäure¹⁾, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{COOH}$, verwandelt, welche ihrerseits den Generator des Asparagins und — nach den von v. Pechmann erforschten Vorgängen — den Baustein zu verschiedenen Pflanzenalkaloiden abgibt. Zum anderen Theil unterliegt die Oxal-essigsäure einer weiteren Condensation zu den Säuren



¹⁾ In ähnlicher Weise kann auch die Entstehung anderer Oxysäuren erklärt werden; die Bildung der Weinsäure z. B. kann als Condensation von Glycol-säure und Oxalsäure mit nachfolgender Reduction gedacht werden:

1. $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2(\text{OH}) + \text{COOH} \cdot \text{COOH} = \text{COOH} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{COOH} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} + \text{H}_2 = \text{COOH} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{COOH}$.

welche sich durch Abspaltung von Oxalsäure in Citronensäure und Aconitsäure umwandeln. Auch diese letzteren Säuren werden — gemäss den von v. Hofmann und Ruhemann studirten Reactionen — beim Zusammentreffen mit Ammoniak in Pyridinderivate übergehen und sich so am Aufbau der Pflanzenalkaloide betheiligen; die Aconitsäure wird ausserdem zum Theil zu Tricarballoylsäure reducirt werden, deren Vorkommen in Pflanzensäften von E. v. Lippmann nachgewiesen worden ist.

Bezüglich der Frage, welche Mittel der Pflanze zu Gebot stehen, um einen solchen Aufbau complicirterer Säuren aus essigsauren und oxalsauren Alkalien zu bewirken, darf nicht übersehen werden, dass der eine Component, das Alkaliacetat, schon an sich ein sehr kräftiges Condensationsmittel darstellt. Als solches ist es von Lieben bei zahlreichen Aldehydcondensationen mit Erfolg benutzt worden und auch wir haben gefunden, dass der wesentlichste Schritt unserer Aconitsäuresynthese, die Condensation von Oxallessigäther zu Aconitoxaläther, durch einfaches Stehenlassen des Oxallessigäthers mit wässerigem Kaliumacetat bei gewöhnlicher Temperatur glatt und leicht bewirkt werden kann. Es fragt sich nun, ob nicht auch bei dem ersten Schritte, der Synthese des Oxallessigäthers aus Essigäther und Oxaläther, das Natriumäthylat durch Natriumacetat ersetzbar ist resp. ob man nicht direct aus essigsaurem und oxalsaurem Alkali Oxallessigsäure oder deren Umwandlungsproducte Citronensäure und Aconitsäure erhalten kann. Versuche in dieser Richtung dürften um so aussichtsvoller sein, als nach Liebig's Beobachtung — der ersten, welche über die Constitution der Citronensäure einige Andeutungen gab — diese Säure durch schmelzendes Alkali glatt in 2 Moleküle Essigsäure und 1 Molekül Oxalsäure zerlegt wird. Da nun nach früheren Auseinandersetzungen ¹⁾ die Spaltung eines Körpers durch Alkalien den besten Wink dafür giebt, aus welchen Bruchstücken man ihn durch Einwirkung alkalischer Condensationsmittel wieder aufzubauen hat, so dürften Versuche zu einer directen Synthese der Citronensäure aus Salzen der Essigsäure und Oxalsäure wohl einige Aussicht auf Erfolg haben und möchten wir uns solche vorbehalten.

Als Ausgangspunkte bei unserer Synthese dienen Essigäther und Oxaläther, welche sich, wie Wislicenus jr. ²⁾ fand, bei Gegen-

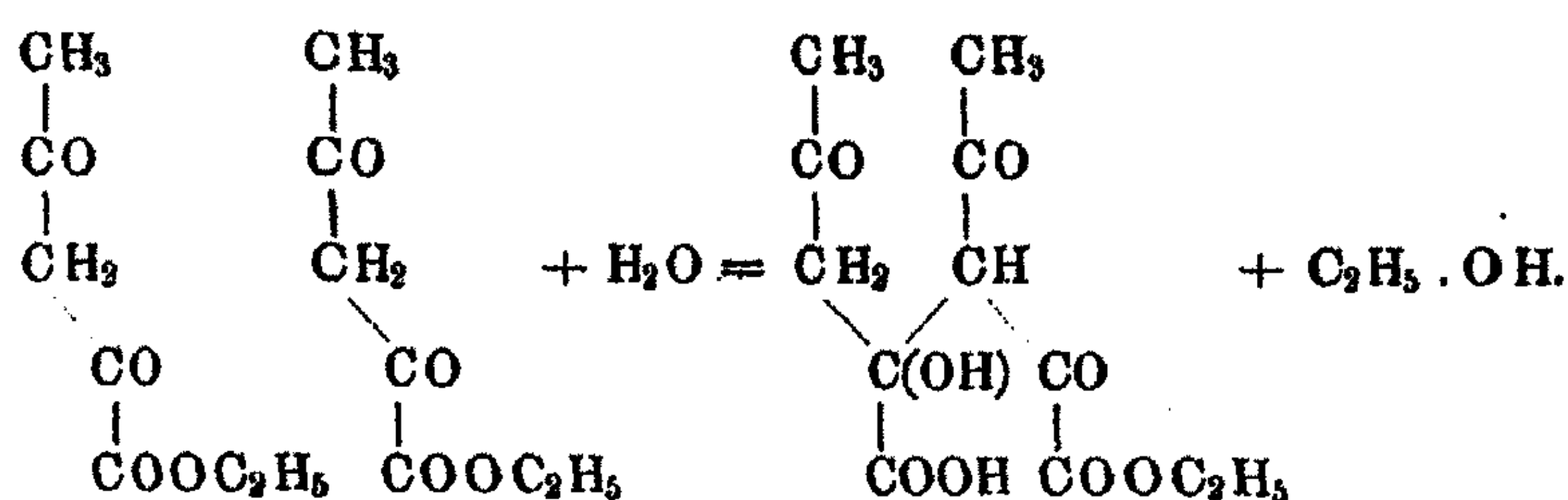
¹⁾ Beyer und Claisen, diese Berichte XX, 2179; einen weiteren Beweis für die Richtigkeit dieses Satzes liefert die im vorigen Aufsätze beschriebene Synthese der Chelidonsäure, welche, durch Alkalien leicht in Aceton und Oxalsäure zerfallend, durch alkalische Condensationsmittel ebenso leicht aus diesen Componenten wieder aufgebaut werden kann.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 315.

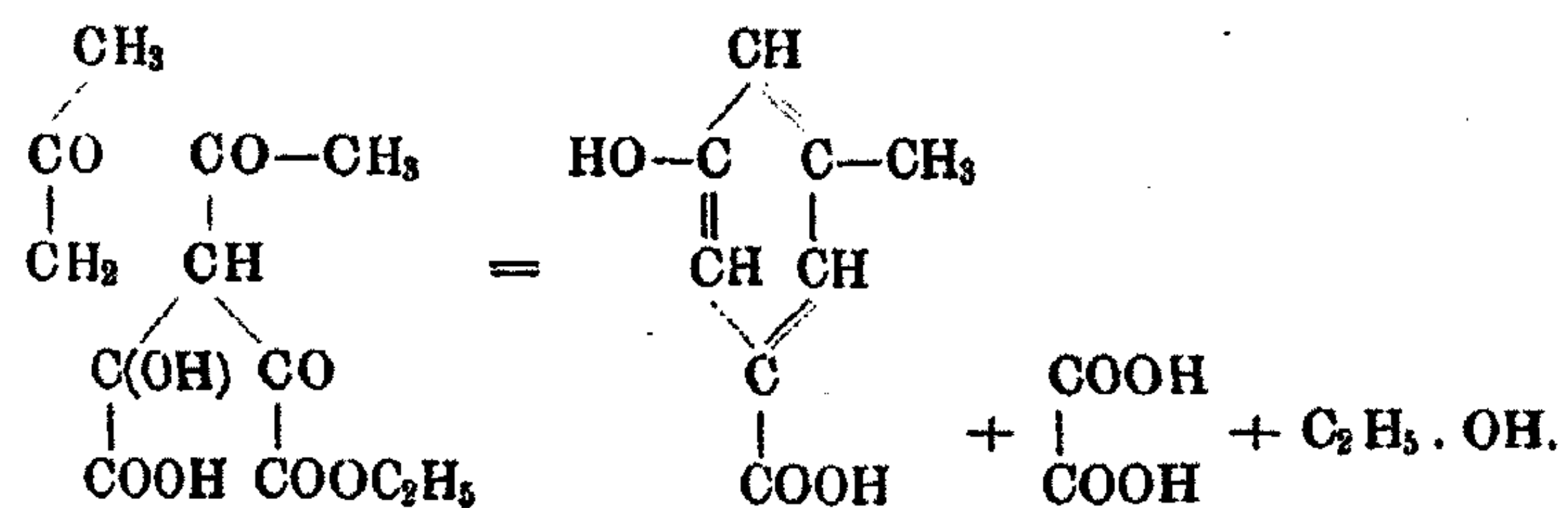
wart von Natriumäthylat zu Oxalessigäther verbinden. Wenn man letzteren mit einer concentrirten Lösung von Kaliumacetat einige Zeit stehen lässt, so löst er sich auf unter Bildung des Kaliumsalzes einer einbasischen Säure $C_{14}H_{18}O_9$, welche sich nach folgender Gleichung aus dem Oxalessigäther bildet:



Zum Verständniss dieses Vorganges ist es nothwendig, an die ganz analoge Umwandlung zu erinnern, welche der Acetonoxaläther $CH_3-CO-CH_2-CO-COOC_2H_5$ unter den gleichen Bedingungen (auch beim Auflösen in wässrigem essigsaurem Alkali erleidet¹⁾. 2 Moleküle des Aethers verbinden sich unter Austritt von 1 Molekül-Alkohol zu der einbasischen Säure $C_{12}H_{16}O_8$, deren Entstehung durch folgende Gleichung interpretirt wurde²⁾.



Dass die Vereinigung wirklich in dieser Weise stattfindet, ergibt sich daraus, dass die letztere Säure beim Erwärmen mit Barytwasser in Oxytoluylsäure und Oxalsäure zerfällt:

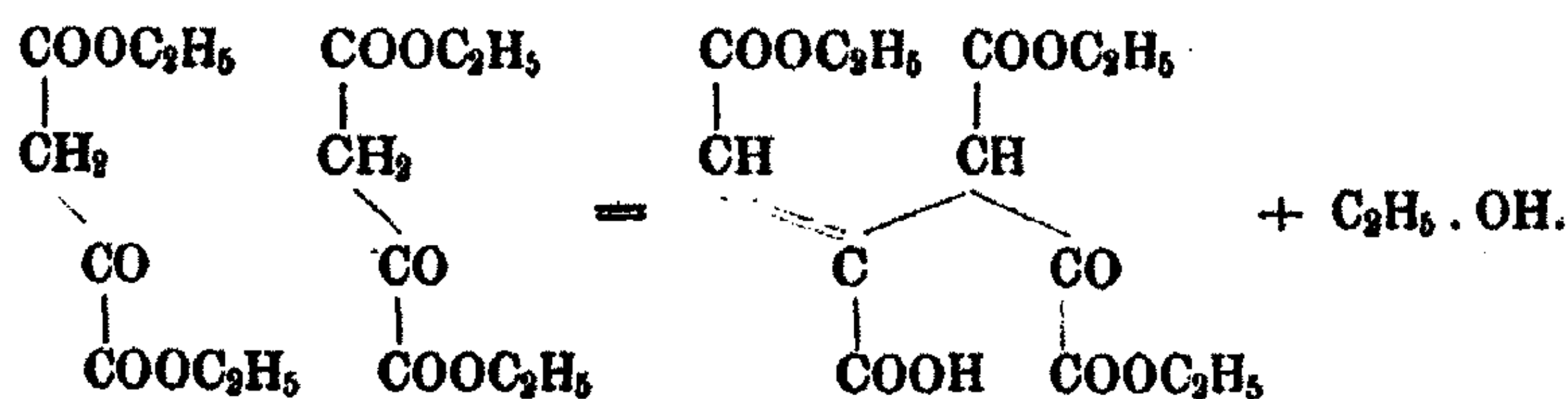


Dem ersteren dieser Vorgänge entspricht nun die Bildung der Säure $C_{14}H_{18}O_9$ aus dem Oxalessigäther, mit dem einzigen Unterschied, dass hier die Reaction einen Schritt weiter geht, indem die

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3271.

²⁾ Ueber die gleichzeitig versoifende Einwirkung des Alkaliacetats auf die eine Carboxäthylgruppe vergleiche die folgende Mittheilung.

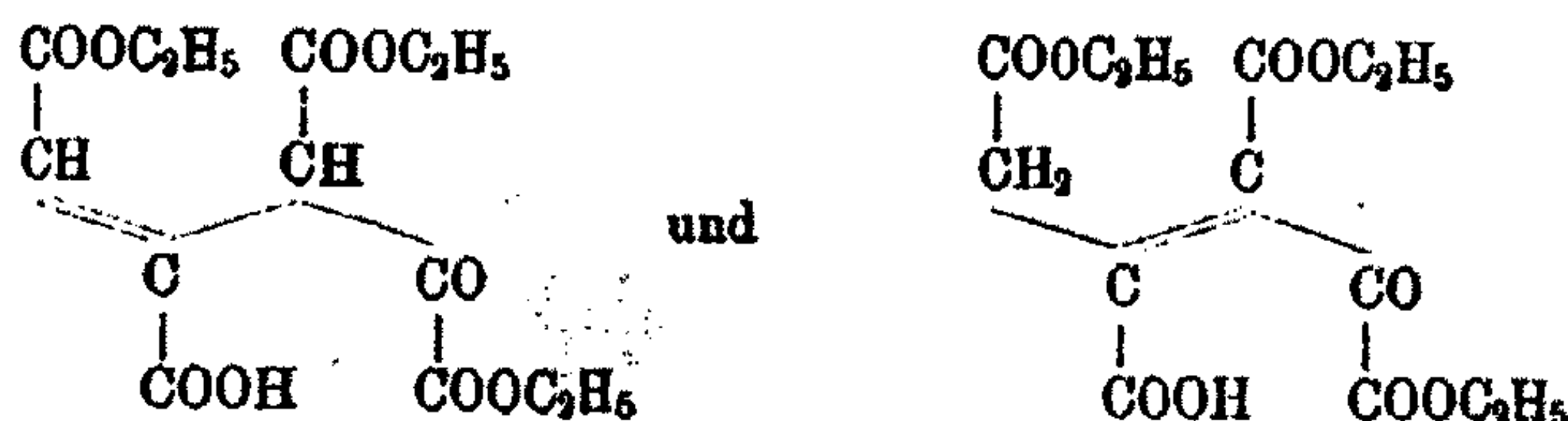
intermediär entstehende aldolartige Verbindung noch 1 Molekül Alkohol abgibt:



Die Säure stellt also den Triäthyläther der einbasischen Aconitoxalsäure dar. Zu ihrer Bereitung wurden je 37 g Oxallessigäther mit einer Lösung von 20 g Kaliumacetat in 20 ccm Wasser unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, wobei nach einiger Zeit gelinde Erwärmung und klare Mischung der beiden Schichten eintrat; zugleich färbte sich in Folge von Nebenreactionen die Flüssigkeit blau bis blaugrün¹⁾. Beim Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure schied sich die Säure als Oel ab, welches entweder durch Abheben oder durch Ausschütteln mit Aether von der oberen wässrigen Schicht getrennt wurde. Nach Abdunsten des Aethers und längerem Verweilen im Vacuum bildet die Säure ein farbloses, glycerindickes Liquidum, welches in Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether leichtlöslich ist (die Wislicenus'sche Oxallessigäthyläthersäure, $\text{COOC}_2\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{COOH}$, ist fest und in Wasser sehr leicht löslich). Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefdunkelrothe (etwas gelbstichige) Färbung²⁾.

¹⁾ Ueber diese intensiv blau gefärbten Salze, welche sich wohl von einem Condensationsproduct des Oxallessigäthers ableiten, soll in einer späteren Abhandlung berichtet werden; sie scheinen den aus dem Acetonoxaläther erhaltenen prachtvoll blauviolett und rothviolett gefärbten Metallsalzen zu entsprechen.

²⁾ Eben auf Grund dieser Eisenchloridreaction glauben wir von den beiden möglichen Formeln der Säure



die erstere bevorzugen zu sollen; eine Säure von der letzteren Constitution sollte mit Eisenchlorid keine Rothfärbung geben, da sie nicht die Atomgruppierung $-\text{CO} - \text{CH} - \text{CO}-$ enthält.

Ein Theil der Säure wurde durch Ueberführung in das sehr charakteristische Baryumsalz gereinigt und ergab dann bei der Analyse die folgenden mit der Formel $C_{14}H_{19}O_9$ übereinstimmenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	50.91	50.59 pCt.
H	5.45	5.57 „

Ebenso ergab die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult einen der obigen Formel ziemlich nahekommenen Werth:

Lösungsmittel Benzol (Moleculare Erniedrigung = 49).

I.	0.0927 g Subst. gaben in 13.5662 g Lösungsmittel	Procent auf 100 = 0.6686	Erniedrigung 0.107	Molecular- gewicht 313
II.	0.1854 g Subst. gaben in 13.5058 g Lösungsmittel	1.0025	0.152	323

Das berechnete Moleculargewicht ist 330.

Sicherer noch ergibt sich die Zusammensetzung der Säure aus den Analysen des Baryum- und Bleisalzes, deren Formeln zugleich zeigen, dass man es mit einer einbasischen Säure zu thun hat.

Das Baryumsalz, $(C_{14}H_{17}O_9)_2Ba + 2H_2O$, kann leicht erhalten werden, indem man Oxallessigäther in der oben beschriebenen Weise in wässrigem Kaliumacetat auflöst, die Mischung nach einstündigem Stehen mit dem 30fachen Volumen Wasser verdünnt und Baryumchloridlösung zusetzt. Es scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, welchen man absaugt, mit Wasser gut auswäscht und aus siedendem Wasser, worin er allerdings sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt. Aus 37 g Oxallessigäther erhält man etwa 30 g Baryumsalz, ein Beweis, dass die Umsetzung ziemlich glatt erfolgt; aus concentrirteren Lösungen als der obigen fällt das Salz als voluminöser, anscheinend amorpher Niederschlag, der sich aber beim Kochen mit Wasser in die krystallinische Form umwandelt. Das Salz bildet feine, lockere Nadelchen, welche ihr Krystallwasser bei 100° oder auch schon beim längeren Verweilen über Schwefelsäure im Vacuum verlieren; der Wasserverlust betrug bei verschiedenen Proben:

4.46, 4.23, 4.33, 4.46 pCt.,

während sich für Abgabe zweier Moleküle Krystallwasser 4.33 pCt. berechnen. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

Ber. für $(C_{14}H_{17}O_9)_2Ba$	Gefunden		
C 42.26	41.83	—	— pCt.
H 4.28	4.20	—	„
Ba 17.23	17.28	17.23	17.15 „

Das Bleisalz, $(C_{14}H_{17}O_9)_2Pb$, ist in Wasser noch viel schwerer wie das Baryumsalz löslich und scheidet sich daher als weisser krystallinischer Niederschlag ab, wenn man die Lösung des letzteren in siedendem Wasser mit Bleinitrat versetzt. In heissem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich; fügt man zu einer solchen Lösung das doppelte Volumen Wasser, so krystallisirt das Salz beim Erkalten in hübschen kurzen Nadelchen aus. Die Analyse der so gereinigten Verbindung ergab folgende, mit der Formel des wasserfreien Salzes übereinstimmenden Zahlen:

Ber. für $(C_{14}H_{17}O_9)_2Pb$		Gefunden	
C	38.87	38.90	— pCt.
H	3.93	4.13	— „
Pb	23.88	23.67	23.93 „

Die Umwandlung der Säure in Aconitsäure ist eine ziemlich subtile Operation, da mit überschüssigem Alkali (mit wässrigem leichter als mit alkoholischem) eine partielle Rückspaltung in Essigsäure und Oxalsäure stattfindet; trotz vielfach abgeänderter Versuche haben wir meist nur 30—40 pCt. der theoretisch erhältlichen Aconitsäuremenge gewinnen können. Am besten haben wir es gefunden, die in etwas Alkohol gelöste Säure mit so viel dreiprocentigem alkoholischem Kali zu versetzen, dass auf 1 Mol. Säure 6 Mol. Kali vorhanden waren (theoretisch würden 5 Moleküle erforderlich sein). Die Lösung färbt sich sogleich gelb und erstarrt nach ca. halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade zu einem dicken gelben Brei. Nach dreistündigem Erwärmen wurden zwei Drittel des Alkohols abdestillirt und der Rückstand mit so viel Wasser versetzt, dass sich Alles klar löste. Das Erhitzen wurde dann so lange fortgesetzt, bis eine mit Essigsäure angesäuerte Probe mit Eisenchlorid keine Rothfärbung mehr gab. Zur Entfernung der Oxalsäure säuerten wir dann das Ganze mit Essigsäure an, fügten Calciumacetat zu und filtrirten von dem Niederschlage ab; von letzterem wurde eine Probe bei 200° getrocknet und durch die Analyse festgestellt, dass er ausschliesslich aus oxalsaurem Calcium bestand (gefunden 31.36 Ca, berechnet 31.25). Das im Filtrat gelöste Kalksalz zersetzten wir mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirten von dem Calciumsulfat ab und entzogen der Lösung die Aconitsäure durch 10- bis 20maliges Ausschütteln mit Aether. Die mehrmals umkrystallisirte Säure schmolz bei 191° , während in den Lehrbüchern der Schmelzpunkt der Aconitsäure zu 186° angegeben wird¹⁾; die Analyse liess keinen Zweifel, dass in der That die vermuthete Säure vorlag:

¹⁾ Eine uns von Hrn. Buchner überlassene Probe Aconitsäure zeigte nach dem Umkrystallisiren denselben Schmelzpunkt 191° .

Ber. für $C_6H_6O_6$	Gefunden
C 41.38	41.02 pCt.
H 3.45	3.58 „

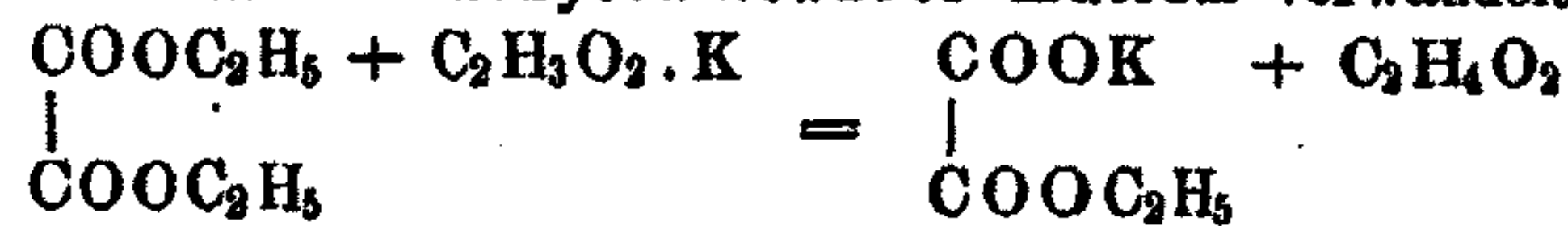
Lovén¹⁾ hat vor Kurzem gefunden, dass bei der Darstellung der Acetylendicarbonensäure aus Dibrombernsteinsäure Aconitsäure als Nebenproduct erhalten wird und dass diese Säure sich auch bildet, wenn man Acetylendicarbonensäure mit weingeistigem Kali behandelt. Die Vermuthung Lovén's, dass hierbei zunächst Oxallessigsäure entsteht, welche sich mit noch unveränderter Acetylendicarbonensäure zu einem Aconitsäure liefernden Condensationsproduct verbindet, wird in ihrem ersten Theile durch die vorliegende Untersuchung in willkommener Weise bestätigt.

18. L. Claisen: Notiz über die Verseifbarkeit organischer Säureäther durch essigsaure Alkalien.

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

(Eingegangen am 10. Januar.)

Durch Einwirkung von wässrigem essigsaurem Kalium auf Oxal-essigäther wird, wie ich in der vorigen Abhandlung mittheilte, der Triäthyläther der Aconitoxalsäure und nicht, wie man erwarten sollte, deren Teträthyläther gebildet. Ebenso wird aus Acetonoaläther unter den gleichen Bedingungen statt des Diäthyläthers der Monäthyläther der Diacetondioxalsäure erhalten. In beiden Fällen also wirkt das essigsaure Alkali nicht bloß condensirend, sondern auch verseifend ein. Um festzustellen, ob auch andere einfachere Säureäther durch Alkaliacetate so leicht verseift werden, hat Hr. Dr. Zedel auf meinen Wunsch die Einwirkung einer wässrigen Kaliumacetatlösung auf Oxaläther untersucht und gefunden, dass letzterer schon bei gelindem Erwärmen in äthyloxalsaures Kalium verwandelt wird:



Auf 1 Molekül Oxaläther wurde 1 Molekül Kaliumacetat (das Salz in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst) angewandt und die Mischung unter Durchschütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit vereinigten sich die beiden Schichten, und als nach

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3053. Vergl. auch Buchner, ibidem XXII, 2929.

dem Erkalten Alkohol zugesetzt wurde, schied sich ein Salz ab, welches sich durch seine charakteristische Form (Schuppen und Blättchen) sowie durch den Kaliumgehalt als äthyloxalsaures Kalium zu erkennen gab:

	Berechnet	Gefunden
K	25.00	24.67 pCt.

Oxalsaures Kalium, dessen Bildung bei der üblichen Darstellungsweise des Kaliumäthyloxalats mittelst alkoholischen Kalis schwer zu vermeiden ist, schien nicht entstanden zu sein; ob es bei der Einwirkung von 2 Molekülen Kaliumacetat gebildet wird, wurde nicht untersucht, da es mir für einen speciellen Zweck nur auf eine bequeme Gewinnungsweise des äthyloxalsauren Kaliums ankam¹⁾.

Vielleicht mag sich dieses Verfahren eignen, um auch die Aether anderer mehrbasischer Säuren in die entsprechenden Aethersäuren überzuführen. Crum Brown und Walker²⁾ haben vor Kurzem eine hübsche Methode aufgefunden, aus den Aethersäuren der Oxalsäurereihe durch Elektrolyse die höheren Homologen dieser zweibasischen Säuren aufzubauen; ich habe daher nicht säumen wollen, die genannten Fachgenossen auf dieses für ihre Zwecke vielleicht ganz brauchbare Verfahren zur Darstellung solcher Aethersäuren aufmerksam zu machen.

19. L. Claisen: Ueber gefärbte Abkömmlinge des Acetonoxaläthers.

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

(Eingegangen am 10. Januar.)

In einer früheren Mittheilung³⁾ habe ich auf eine schöne und eigenthümliche Farbenreaction des Acetonoxaläthers aufmerksam gemacht, welche eintritt, wenn das an sich farblose Natriumsalz dieses Aethers mit Eisessig gekocht wird; die Flüssigkeit nimmt dann eine prächtige dunkelrothviolette Färbung, ganz ähnlich der einer concentrirten Chamäleonlösung, an. Nach Untersuchungen, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Theobald angestellt habe und über welche ich später eingehend berichten werde, beruht diese Reaction auf der

¹⁾ Ueber Darstellung der Aethyloxalsäure vergleiche auch Anschütz, *Ann. Chem. Pharm.* 254, 6.

²⁾ *Ibidem* 261, 107.

³⁾ Diese Berichte XXI, 1141.

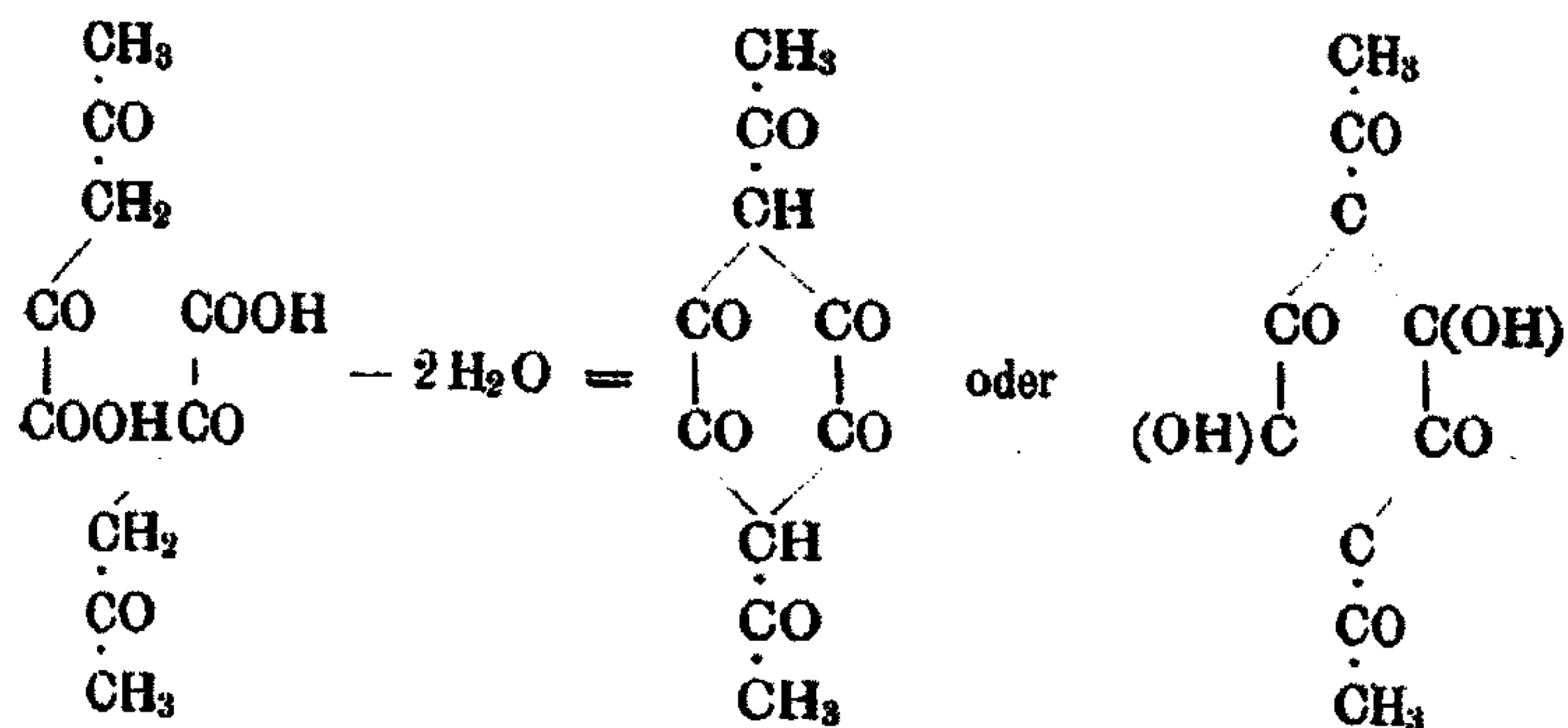
Bildung eigenthümlicher gefärbter Metallderivate, welche die empirische Zusammensetzung $C_5H_3O_2Me$ besitzen; dieselben leiten sich also von einer Substanz $C_5H_4O_3$ ab, welche ein Molekül Wasser weniger wie die Acetonoxalsäure enthält:



Von der Acetonoxalsäure aus können diese Salze auch am leichtesten erhalten werden, indem man die Säuren mit entwässertem Natrium- oder Kaliumacetat und Essigsäureanhydrid einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Es bilden sich dann unter intensiver Violettfärbung der Mischung die Alkalisalze der neuen Säure, aus welchen man durch Wechselersetzung mit Baryumchlorid, Silbernitrat u. s. w. andere Metallderivate darstellen kann. Die meisten derselben sind schönkrystallinisch; theils sind sie in Wasser leicht löslich wie die Kalium- und Natriumverbindung, theils schwerlöslich wie das Baryum-, Strontium-, Calcium- und Silbersalz. In wässriger Lösung sind sie intensiv dunkelrothviolett gefärbt, in festem Zustande tiefblauviolett, mit etwas stärkerem Stich ins Röthliche als Indigoblau; in compacteren Krystallen erscheinen sie fast schwarz; die Alkalisalze zeigen beim Zusammendrücken einen kupferartigen Oberflächenschimmer.

In ihrem Verhalten erinnern diese Körper einigermaßen an die Ptaleine; überschüssiges Alkali, zu den Lösungen der Alkalisalze gefügt, bringt die Färbung zum Verschwinden resp. verwandelt sie in hellgelb, auf Zusatz von Mineralsäuren kehrt die Violettfärbung wieder zurück und verschwindet erst bei starkem Ueberschuss der Säure. Auch durch schweflige Säure werden die Salze entfärbt.

Leider habe ich bis jetzt noch keine geeigneten Derivate zur Feststellung des Moleculargewichts erhalten können; es muss also dahingestellt bleiben, ob diesen Salzen die Formel $C_5H_3O_2Me$ oder ein Multiplum derselben zukommt. Am ersten möchte ich glauben, dass bei der Bildung der neuen Säure zwei Moleküle Acetonoxalsäure in folgender Weise zusammentreten:



Es läge dann also ein diacetylrtes Dioxychinon vor, und es ist wohl denkbar, dass ein so constituirter Körper starkgefärbte Salze bildet.

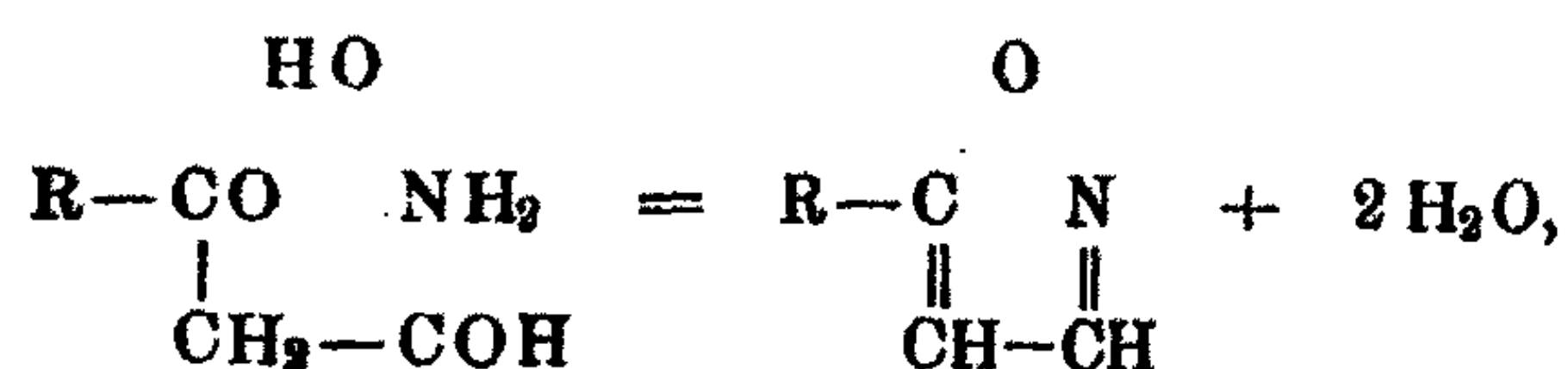
Auch Oxalessigäther giebt bei ähnlicher Behandlung blaugefärbte Salze, welche aber weniger beständig zu sein scheinen als diejenigen aus dem Acetonoxaläther. Ferner hat Hr. Bishop die Beobachtung gemacht, dass ein Gemenge von Acetamid, Oxaläther und Natriumäthylat beim Erhitzen zu einer indigoblauen Masse erstarrt; in diesem Falle ist die Färbung noch viel ephemerer, da sie durch zutretende Feuchtigkeit (schon beim Liegen der Substanz an der Luft) rasch verschwindet. Ueber die Bildung von schöngefärbten Salzen bei der Condensation von Essigäther und Phtalsäureäther durch Natriumäthylat sind schon von Wislicenus jr.¹⁾ einige Mittheilungen gemacht worden.

20. L. Claisen und R. Stock: Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf den Benzoylaldehyd $C_6H_5-CO-CH_2-COH$.

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

(Eingegangen am 10. Januar.)

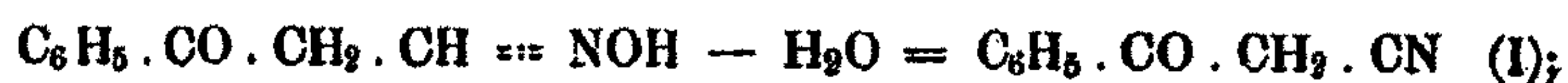
Um festzustellen, ob auch die 1.3-Ketoaldehyde $R-CO-CH_2-COH$ zur Bildung von Isoxazolen befähigt sind:



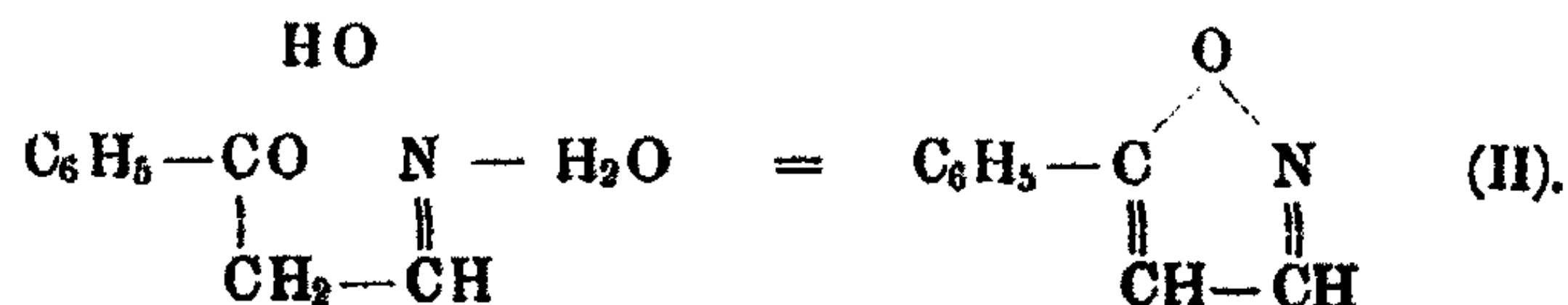
haben wir uns mit der Einwirkung des Hydroxylamins auf den Benzoylaldehyd, $C_6H_5-CO-CH_2-COH$, beschäftigt und gefunden, dass die dabei stattfindenden Vorgänge sich in mancher Hinsicht von denen bei der Einwirkung des Hydroxylamins auf die 1.3-Diketone $R-CO-CH_2-CO-R$ unterscheiden. Als erstes Product erhielten wir das ziemlich beständige Monoxim des Benzoylaldehyds $C_6H_5-CO-CH_2-CH=NOH$, während bei den Diketonen, wie früher erwähnt, die Reaction einen Schritt weiter geht und unter Eliminirung von 2 Wassermolekülen direct das betreffende Isoxazol

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 76.

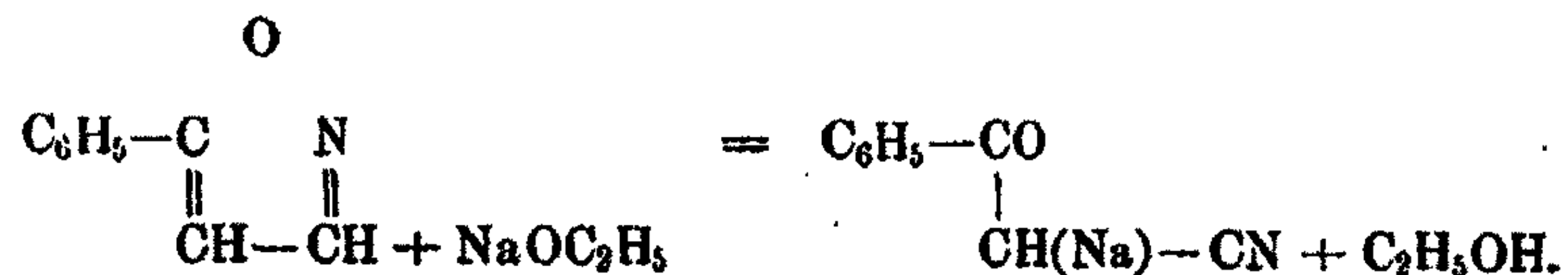
erzeugt wird. Bei Versuchen, dem Monoxim des Benzoylaldehyde Wasser zu entziehen, zeigte sich, dass diese Wasserabspaltung, je nach den Bedingungen, in verschiedener Weise erfolgen kann; durch gewisse Agentien wird die Gruppe $-\text{CH}=\text{NOH}$ in die Cyangruppe verwandelt, so dass nach folgender Gleichung Cyanacetophenon entsteht:



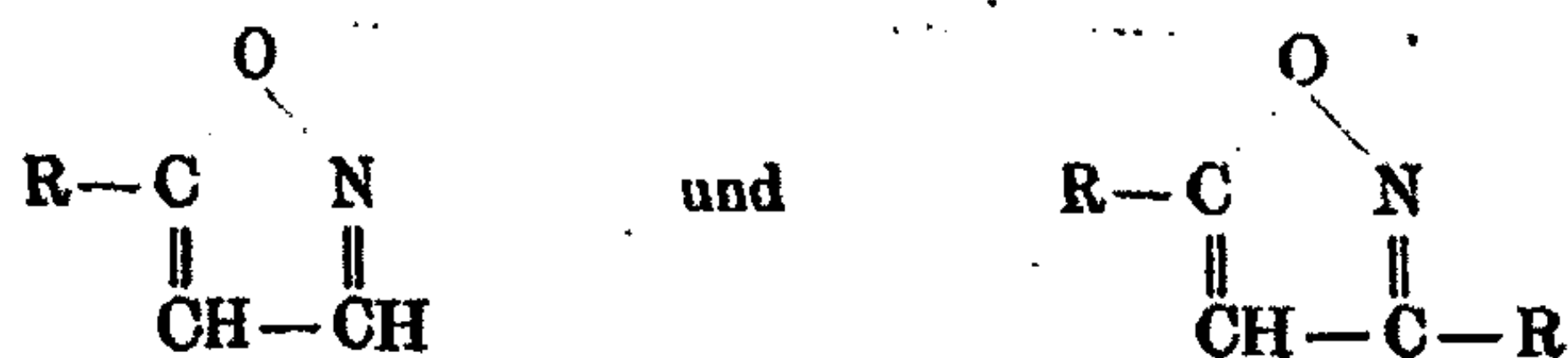
unter anderen Verhältnissen dagegen findet die Bildung des entsprechenden Isoxazols statt:



Auch darin zeigt sich ein Unterschied, dass das nach letzterer Gleichung (II) entstandene Isoxazol (Phenylisoxazol) viel weniger beständig ist als die Isoxazole aus den Diketonen; durch wässrige Alkalien wird es allmählich, durch alkoholisches Natriumäthylat augenblicklich und schon in der Kälte in das Natriumsalz des isomeren Cyanacetophenons zurückverwandelt:



Ein Blick auf die folgenden Formeln



Isoxazol aus den Ketoaldehyden

Isoxazol aus den Diketonen.

lässt leicht erkennen, dass eine solche Umlagerung zu einem Cyanketon bei den Isoxazolen aus den Diketonen nicht möglich ist, weil das Wasserstoffatom, dessen Verschiebung im ersteren Falle die Umlagerung bedingt, bei diesen durch einen Alkylrest ersetzt ist.

Auf dem angegebenen Wege kann man also von den Ketonen leicht zu Cyanketonen gelangen, indem man in erstere durch Behandlung mit Ameisenäther zunächst den Formylrest einführt und diesen durch Hydroxylamin in die Cyangruppe umwandelt:

1. $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}_3$
2. $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{COH}$
3. $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{NOH}$
4. $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CN}.$

Dieser Weg ergänzt in gewissem Sinne die hübsche Synthese von Cyanketonen, welche E. v. Meyer¹⁾ vor einiger Zeit auffand und welche darin besteht, dass man auf Alkylcyanide Natrium einwirken lässt. Es findet dann nach einem Vorgange, der in gewisser Hinsicht der Acetessigätherbildung vergleichbar ist, eine Condensation zweier Moleküle in folgender Weise statt:



es werden also Imidoverbindungen der Cyanketone gebildet, aus welchen sich durch Ersatz von NH gegen O die Cyanketone selbst darstellen lassen.

Oxim des Benzoylaldehyds, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{NOH}$.

Je 8.5 g des feingepulverten Natriumsalzes des Benzoylaldehyds werden in der 7 fachen Menge Wasser von 0° gelöst und mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 3.5 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Sofort entsteht eine starke milchige Trübung und an den Wänden setzen sich ölig-harzige Tropfen an, von denen man zweckmässig abgiesst. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einer fast reinweissen krystallinischen Masse, welche, wenn keine weitere Ausscheidung mehr bemerkbar ist, sofort abgesaugt, getrocknet und aus heissem Benzol umkrystallisirt wird. Aus 8—9 g Natriumbenzoylaldehyd wurden in der Regel gegen 3 g rohes Oxim erhalten. Die Analyse der gereinigten Verbindung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$
C	66.26	—	66.26 pCt.
H	5.53	—	5.52 „
N	8.62	8.68	8.59 „

Das Oxim krystallisirt in farblosen Prismen, welche (nicht ganz scharf) bei 86—87° schmelzen. In Alkohol, Methylalkohol, Aether und Chloroform ist es leicht, in Ligroin und Schwefelkohlenstoff schwer löslich. Von heissem Benzol und heissem Wasser wird es ziemlich leicht gelöst und beim Erkalten grösstentheils wieder abgeschieden; die wässrige Lösung trübt sich dabei zunächst milchig und lässt dann nach einigem Stehen den Körper in büschelförmig vereinigten, feinen Prismen ankrystallisiren. Die Lösung des Oxims in Alkalien ist hellgelb und wird durch Kohlensäure gefällt; andererseits aber wird das Oxim auch von Alkalicarbonaten nicht unbeträchtlich gelöst. — In der alkoholischen Lösung erzeugt Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, welche auf Zusatz von Natriumacetat in eine tief dunkelblaue übergeht; wenn genügend Natriumacetat vorhanden ist, scheidet sich nach einigem Stehen ein fast schwarzes Eisenoxysalz ab.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 38, 336 und spätere Mittheilungen.

Cyanacetophenon, $C_6H_5-CO-CH_2-CN$. — Diese zuerst von Haller ¹⁾ auf anderem Wege dargestellte Verbindung kann direct aus Natriumbenzoylaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin erhalten werden, wenn man die Einwirkung in der Wärme und bei Gegenwart überschüssigen Aetznatrons vornimmt. Auch hier dürfte wohl zunächst das Oxim gebildet werden, das sich dann unter dem Einflusse des überschüssigen Alkalis in das Natriumsalz des Cyanacetophenons umlagert:



Um Cyanacetophenon auf diese Weise darzustellen, werden je 17 g Natriumbenzoylaldehyd (1 Mol.) in 100 ccm Wasser gelöst und 4 g Aetznatron (1 Mol.) in 20 ccm Wasser zugefügt; nach Zusatz einer concentrirten wässerigen Lösung von 7 g Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) wird das Ganze einen Tag auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich röthlich-gelblich, auch bemerkt man den Geruch und die Abscheidung von etwas Acetophenon, welches durch Blausäureabspaltung aus dem Cyanacetophenon gebildet wird. Nach beendeter Einwirkung lässt man erkalten, entfernt das wenige am Boden angesammelte Oel und versetzt mit Essigsäure, wodurch ein reichlicher, anfangs ölig, aber rasch erstarrender Niederschlag bewirkt wird. Die zunächst noch gelblich gefärbte Substanz kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein und farblos erhalten werden.

	Gefunden	Berechnet für Cyanacetophenon C_9H_7NO
C	74.73	74.48 pCt.
H	5.16	4.83 >
N	9.47	9.66 >

Cyanacetophenon krystallisirt aus heissem Wasser, wovon es ziemlich reichlich gelöst wird, beim Erkalten in farblosen, flachen, benzoësäureähnlichen Prismen und Blättchen, deren Schmelzpunkt in Uebereinstimmung mit Haller zu 80—81° gefunden wurde. In Alkohol ist es leicht löslich und giebt darin mit Eisenchlorid keine Färbung (Unterschied von dem Oxim). Von verdünnten Alkalien, auch von Alkalicarbonaten, wird es leicht gelöst und durch Kohlensäure nach längerem Einleiten wieder abgeschieden; die alkalischen Lösungen sind farblos, nicht gelb wie die des Oxims.

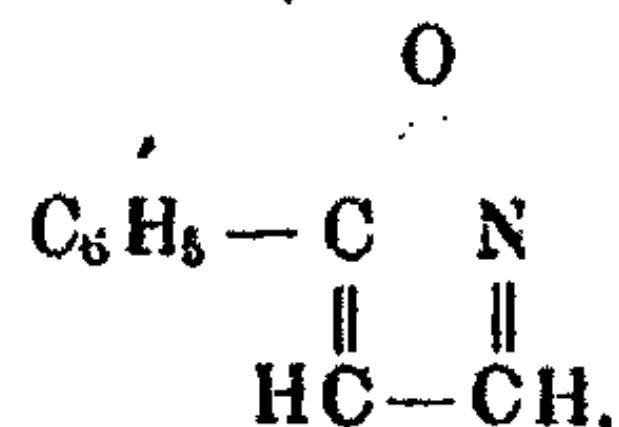
Die Umwandlung des Oxims in Cyanacetophenon kann auch durch Essigsäureanhydrid bewirkt werden. Als wir das Oxim mit der gleichen Gewichtsmenge des Säureanhydrids übergossen, trat gelinde Erwärmung und in manchen Fällen auch Abscheidung einer

¹⁾ Bulletin Soc. chim. 45, 271; 48, 23. Vergl. auch E. v. Meyer, Journ. f. prakt. Chem. 42, 267.

festen, gelben Substanz, wohl einer Acetylverbindung, ein. Die Mischung wurde dann über freier Flamme erwärmt, wobei unter Dunkelfärbung eine lebhafte Reaction stattfand. Das nunmehr ölförmige Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen und Natronlauge (ca. 3 Mol. Natronhydrat auf 1 Mol. angewandten Oxims) zugefügt. Das Oel löste sich dabei nicht direct, sondern erst allmählich nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade auf, und diese Beobachtung macht es wahrscheinlich, dass als primäres Reactionsproduct nicht Cyanacetophenon, sondern das isomere Isoxazol entstanden war, welches, wie aus dem späteren ersichtlich, durch Erwärmen mit Alkalien in das Cyanketon übergeführt wird. Nach Auflösung des Oels wurde die zuvor durch ein genässtes Filter filtrirte Lösung mit Essigsäure gefällt; wie im vorigen Falle schied sich ein anfangs öliges, aber rasch erstarrender Niederschlag ab, welcher aus siedendem Wasser amkrystallisirt wurde und sich dann durch seinen Schmelzpunkt (80—81°) sowie durch die folgende Stickstoffbestimmung als Cyanacetophenon zu erkennen gab:

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₇ ON
N	9.97	9.66 pCt.

Phenylisoxazol,



Nach diesem Isomeren des Cyanacetophenons haben wir längere Zeit vergeblich gefahndet, da wir im Vertrauen auf die Beständigkeit desselben gegen Alkalien die Producte, welche wir aus dem Oxim durch Wasserentziehung erhielten, zur Entfernung anderer Beimengungen immer mit Alkalien in der Wärme behandelten und so das Isoxazol zerstörten. Schliesslich ist es uns gelungen, auf folgendem Wege die Verbindung darzustellen.

Das Oxim des Benzoylaldehyds wurde mit etwa der gleichen Gewichtsmenge Acetylchlorid übergossen, wobei eine lebhafte, von Aufkochen und Salzsäureentwicklung begleitete Reaction eintrat. Das überschüssige Acetylchlorid wurde dann aus dem Wasserbade abdestillirt und der ölige Rückstand in kalte verdünnte Natronlauge gegossen. Das ungelöst gebliebene Oel nahmen wir mit Aether auf, trockneten mit Chlorcalcium und unterwarfen den nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibenden Rückstand der Destillation. Das Product siedete der Hauptsache nach ohne Zersetzung bei 246—248°¹⁾,

¹⁾ Das isomere Cyanacetophenon ist nicht destillirbar und zersetzt sich beim Erhitzen.

und das ölige Destillat erstarrte beim Einstellen in Eiswasser zu einer krystallinischen Masse. Durch nochmaliges Rectificiren im Vacuum konnte die vordem noch gelblich gefärbte Verbindung farblos erhalten werden und ergab dann bei der Analyse die folgenden mit der Zusammensetzung des Isoxazols übereinstimmenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₇ NO
C	74.51	74.48 pCt.
H	4.81	4.83 „
N	9.40	9.66 „

Das Phenylisoxazol ist eine farblose krystallinische Masse, von eigenthümlichem, an Benzonitril erinnernden Geruch, bei 22—23° schmelzend, in Alkohol leicht löslich und in dieser Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung gebend.

In Wasser und verdünnten kalten Alkalien ist es unlöslich, in der Wärme dagegen (bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade) wird es von letzteren allmählich gelöst und in das isomere Cyanacetophenon verwandelt. Es ist dies der bequemste Weg, sich völlig reines Cyanacetophenon zu verschaffen, da bei der ersterwähnten Darstellungsweise das Cyanketon nur schwierig von dem beigemengten, in den Eigenschaften sehr ähnlichen Oxim getrennt werden kann. Das aus dem Isoxazol erhaltene Cyanketon schmolz, wie das anderweitig erhaltene bei 80—81° und ergab bei der Stickstoffbestimmung folgende Zahlen:

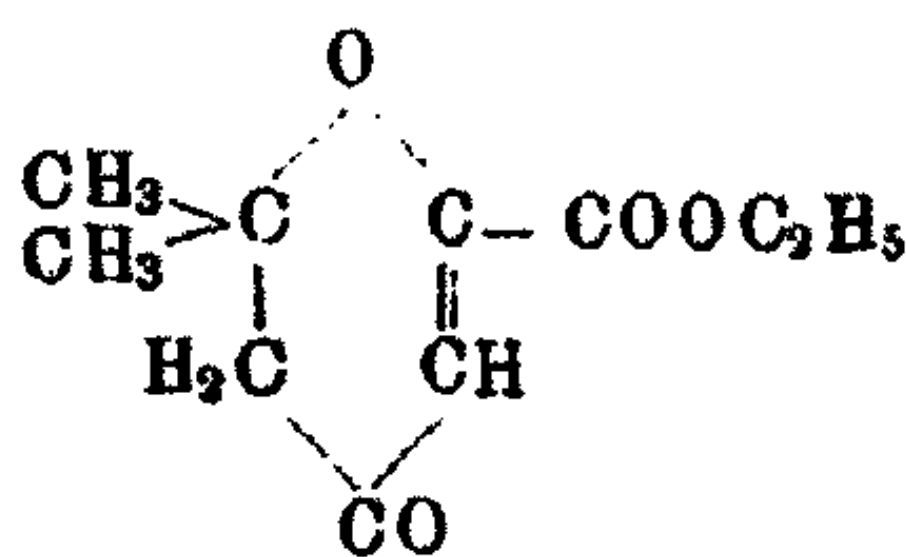
	Gefunden	Berechnet für Cyanacetophenon
N	9.66	9.66 pCt.

Viel leichter wie durch wässrige Alkalien und fast momentan kann diese merkwürdige Umlagerung durch alkoholisches Natriumäthylat ¹⁾ bewirkt werden, wie dies gelegentlich eines Versuches be-

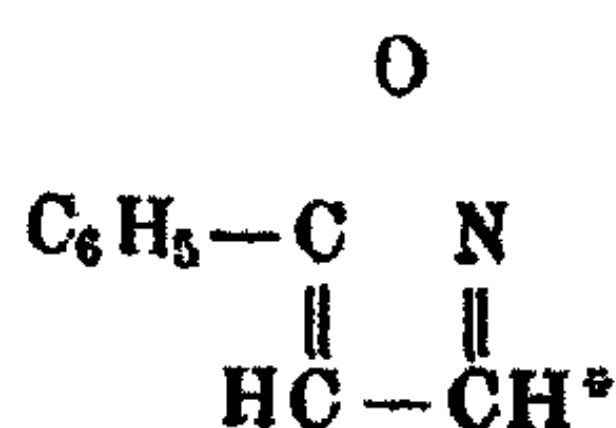
¹⁾ Einem ganz ähnlichen Falle von momentan und schon in der Kälte erfolgender Sprengung einer Ringbildung durch Natriumäthylat bin ich bei einer anderen Untersuchung begegnet, welche ich mit den HHrn. Tingle und Kerstiens ausführte und welche sich auf die Condensationsproducte aus Mesityloxyd und Oxaläther bezog. Die letzteren Körper verbinden sich leicht zu Mesityloxydoxaläther



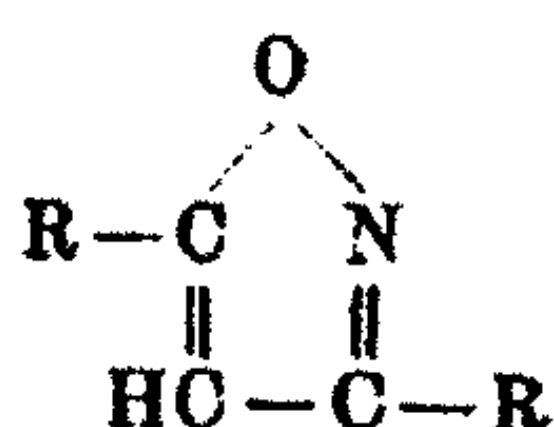
welcher unter gewissen Bedingungen in den ringförmig geschlossenen Dimethyldihydropyroncarbonsäureäther



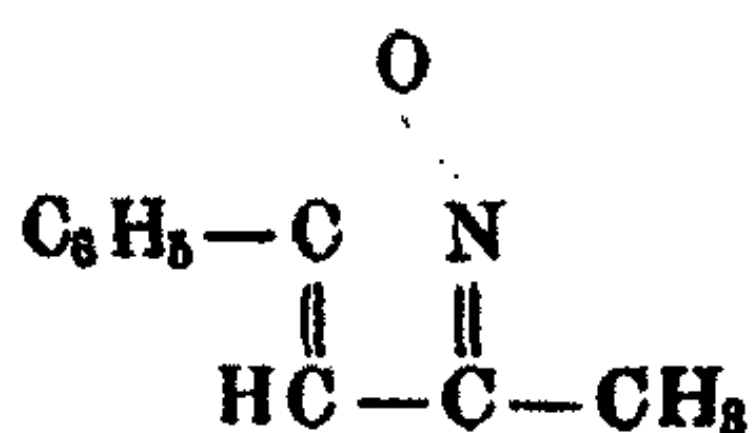
obachtet wurde, der ursprünglich in anderer Absicht angestellt worden war. Anfänglich glaubten wir nämlich die beim Erwärmen mit Alkalien allmählich eintretende Auflösung des Isoxazols darauf zurückführen zu sollen, dass in dem Complex



das mit einem Sternchen bezeichnete Wasserstoffatom durch Natrium ersetzbar sei. In den Isoxazolen aus den Diketonen



ist dieses Wasserstoffatom durch einen Alkylrest ersetzt, woraus sich die Beständigkeit dieser letzteren Körper gegen Alkalien leicht erklären würde. Wenn diese Ansicht richtig war, so hätte man durch successive Einwirkung von Natriumäthylat und Jodmethyl auf das Phenylisoxazol zu demselben Phenylmethylisoxazol



gelangen müssen, welches Claisen und Lowman¹⁾ früher durch directe Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoylacetone erhalten hatten. Es zeigte sich nun, dass schon bei der Zugabe des alkoholischen Natriumäthylats zu dem Phenylisoxazol das Ganze sofort zu einem hellgelben, krystallinischen Brei, offenbar einem Natriumsalze, erstarrte, welches sich nach dem Absaugen der Mutterlange klar in Wasser auflöste. Aus dieser Lösung fällte Essigsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher sich durch seinen Schmelzpunkt (80°) und den Stickstoffgehalt als Cyanacetophenon erwies.

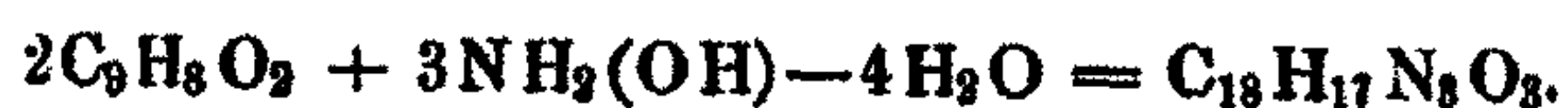
	Gefunden	Berechnet für Cyanacetophenon
N	9.69	9.66 pCt.

übergeht. Löst man letzteren Aether in alkoholischem Natriumäthylat, so wird er glatt und schon in der Kälte in den ersteren Aether mit offener Kette zurückverwandelt.

Claisen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1149.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass, wenn man gleiche Moleküle Benzoylaldehydnatrium und salzsaures Hydroxylamin in der Kälte aufeinander einwirken lässt, fast ausschliesslich das Oxim $C_6H_5-CO-CH_2-CH=NOH$ erhalten wird. Fügt man überschüssiges Aetznatron hinzu und operirt in der Wärme, so entsteht Cyanacetophenon $C_6H_5-CO-CH_2-CN$. Wieder ein anderes Resultat wird erhalten, wenn man, wie im ersten Falle (also in neutraler Lösung) arbeitet, aber statt abzukühlen, erwärmt. Es bildet sich dann ein complicirteres Condensationsproduct $C_{18}H_{17}N_3O_3$, dessen Entstehung aus 2 Molekülen Benzoylaldehyd und 3 Molekülen Hydroxylamin durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



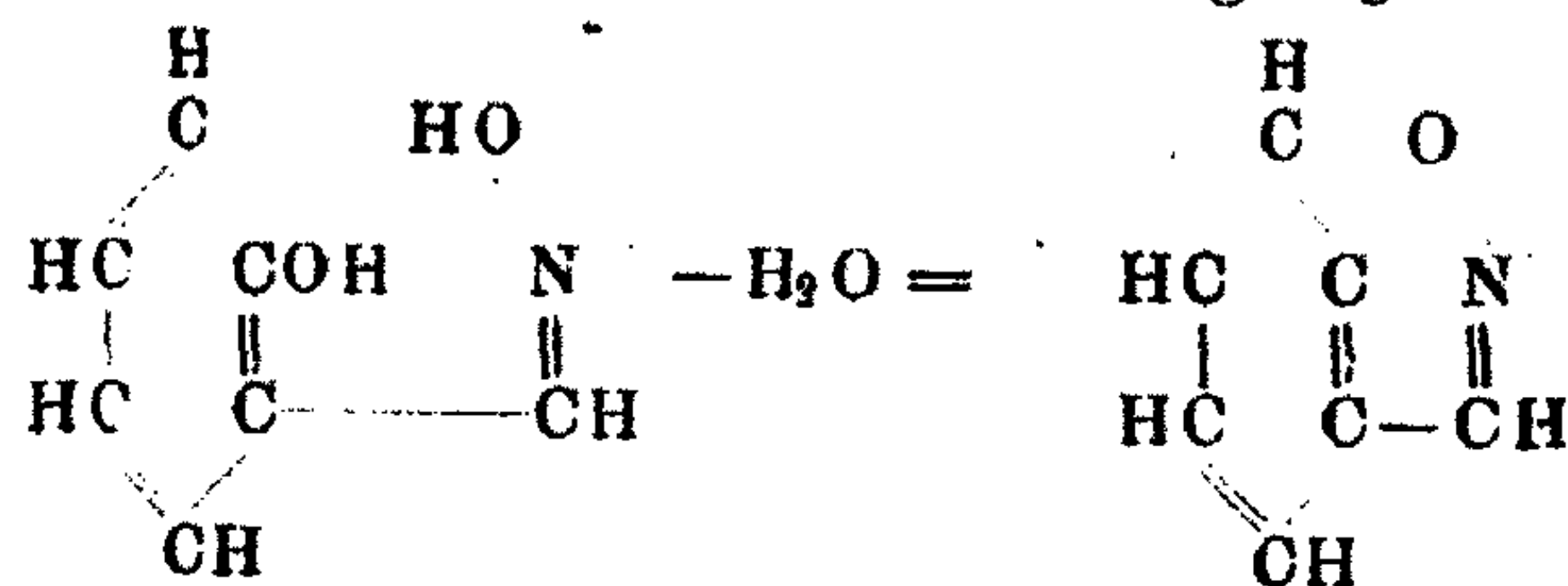
Diese letztere Verbindung kann leicht erhalten werden, indem man Benzoylaldehydnatrium (1 Mol.) mit ungefähr der sechsfachen Menge Wasser übergiesst, 1 Molekül salzsaures Hydroxylamin zufügt und das Ganze 6—8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheidet sich dann am Boden des Kolbens ein Oel ab, welches beim weiteren Erhitzen allmählich zu einer gelbbraunlichen Masse kurzer Prismen erstarrt. Diese Substanz ist in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln — Alkohol, Aether, Ligroin, Chloroform, Aceton, Essigäther, Benzol u. s. w. — schwer- oder gar unlöslich; man kann sie daher leicht reinigen, indem man die abgesaugten Krystalle mit etwas Alkohol digerirt oder besser noch das gesammte Reactionsproduct, inclusive der überstehenden wässerigen Lösung, mit Aether ausschüttelt, wodurch das anhaftende Oel gelöst und die Krystallmasse rein weiss wird. Durch schliessliches Umkrystallisiren aus siedendem Amylacetat erhält man die Verbindung in hübschen weissen Nadelchen, welche bei 197—198° schmelzen und in Natronlauge selbst beim Erwärmen ganz unlöslich sind.

	Gefunden ¹⁾			Ber. für $C_{18}H_{17}N_3O_3$
C	66.98	66.64	—	66.87 pCt.
H	5.44	5.61	—	5.27 „
N	12.99	12.94	13.02	13.00 *

Die Constitution dieser Verbindung muss, Mangels jeglichen Anhaltspunkts, vorläufig dahingestellt bleiben.

¹⁾ Die Substanz ist äusserst schwer verbrennlich und muss sorgfältig mit Bleichromat vermischt werden.

Im Anschluss an die vorigen Versuche haben wir noch das Verhalten des Oxims des Salicylaldehyds gegen Acetylchlorid studirt, in der Hoffnung, auch hier zu einem Isoxazol zu gelangen:



Das erwähnte Oxim ist schon von Lach¹⁾ dargestellt und untersucht worden. Nach seinen Angaben wird der Körper durch Essigsäureanhydrid in acetylrtes Salicylonitril $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$ verwandelt; es war also noch festzustellen, wie er sich gegen Acetylchlorid verhält. Es zeigte sich, dass bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe Einwirkung stattfand; es wurden daher gleiche Gewichtstheile des Oxims und des Säurechlorids im geschlossenen Rohre einige Stunden auf 100° erhitzt. Dabei löste sich Alles zunächst zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher sich bei weiterem Erhitzen in reichlicher Menge eine hellgelbe, anscheinend krystallinische Substanz²⁾ abschied. Das auf Thontellern getrocknete Reactionsproduct löste sich in verdünnter Natronlauge, konnte daraus mit Essigsäure wieder gefällt und durch Umkrystallisiren aus heissem Chloroform leicht gereinigt werden. Die Substanz stellte dann farblose Blättchen und Täfelchen dar, welche bei 138—139° schmolzen und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine prächtige blauviolette Färbung gaben. Diese Eigenschaften und die nachfolgende Analyse lassen keinen Zweifel, dass nicht das erwartete Isoxazol, sondern Salicylamid³⁾, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CO} - \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, entstanden war.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$
C	61.30	61.31 pCt.
H	5.47	5.11. >
N	10.12	10.22 >

¹⁾ Lach, diese Berichte XVI, 1782 und XVII, 1572.

²⁾ Dieses directe Einwirkungsproduct ist nicht Salicylamid; es schmilzt höher, zwischen 160 und 170° und dürfte wohl eine Acetylverbindung sein, die durch die nachherige Behandlung mit Natronlauge in Essigsäure und Salicylamid zerfällt.

³⁾ Ueber Eigenschaften des Salicylamids vergl. Spilker, diese Berichte XXII, 2768.

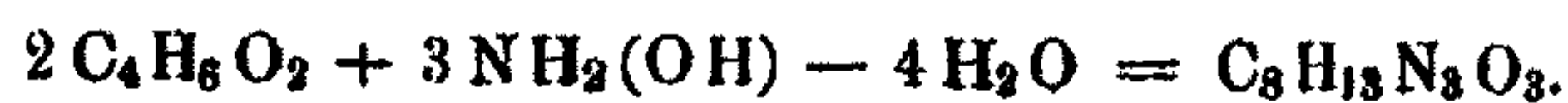
21. L. Claisen und E. Hori: Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf den Acetessigaldehyd $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—COH}$.

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

(Eingegangen am 10. Januar.)

Nach den in der vorigen Abhandlung mitgetheilten Resultaten würde man bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf den Acetessigaldehyd die Entstehung folgender Verbindungen zu erwarten haben: 1) des Oxims $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH=NOH}$, 2) des Cyanacetons $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CN}$, 3) des Methylisoxazols

$\text{CH}_3\text{—C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \text{—CH—CH=N}$, 4) der complicirteren Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$, welche aus 2 Molekülen Acetessigaldehyd und 3 Molekülen Hydroxylamin nach folgender Gleichung gebildet wird:



Bei den wenigen Versuchen, die bisher über diesen Gegenstand angestellt wurden, haben wir nur die letztere Verbindung isoliren können; doch soll die Untersuchung fortgesetzt und namentlich auf das Cyanacetou gefahndet werden, dessen Darstellung neuerdings wieder von mehreren Chemikern angestrebt worden ist¹⁾.

Die erwähnte Verbindung konnte ziemlich leicht auf folgende Weise erhalten werden: 40 g rohes Acetessigaldehydnatrium wurden in 60 ccm Wasser von 0° gelöst und eine Lösung von 26 g salzsaurem Hydroxylamin in 20 ccm Wasser zugegeben, wobei einiges Aufbrausen zu bemerken war. Die schwach gelblich gefärbte klare Flüssigkeit wurde nun einige Tage in den Exsiccator über Schwefelsäure gestellt, wobei sich eine krystallinische Substanz abschied, welche abgesaugt und zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Analyse²⁾ der exsiccatorgetrocknenen Verbindung ergab Zahlen, welche ziemlich nahe mit der Formel $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$ übereinstimmen.

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$
C	47.73	47.82	48.24 pCt.
H	6.62	6.75	6.53 »
N	21.13	21.10	21.11 »

¹⁾ Vergl. namentlich E. v. Meyer und Holtzwardt, Journ. für prakt. Chem. 39, 239 und Hantzsch, diese Berichte XXIII, 1472 und 1816.

²⁾ Diese Substanz ist ebenso schwer verbrennlich wie die entsprechende Verbindung aus Benzoylaldehyd und muss innig mit dem Bleichromat vermischt werden.

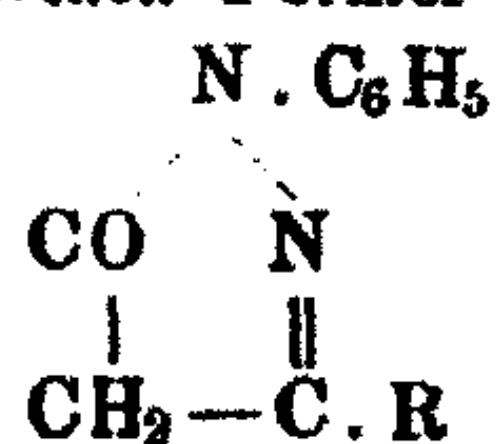
Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet die Substanz kleine weisse Nadelchen, welche bei 174° schmelzen und in den gebräuchlicheren Lösungsmitteln — Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin — schwer löslich sind; von siedendem Alkohol wird die Verbindung ziemlich reichlich gelöst und beim Erkalten zum Theil wieder abgeschieden. In seinen Eigenschaften erinnert der Körper einigermaassen an das von Glutz¹⁾ zuerst dargestellte und neuerdings wieder von Hantzsch und Obrégia²⁾ untersuchte Polycyanaceton, dessen Schmelzpunkt von letzteren zu 176° angegeben wird; bezüglich der Zusammensetzung dagegen weichen beide Verbindungen weit von einander ab.

. 22. L. Claisen und W. Zedel: Ueber Phenylisoxazolone.

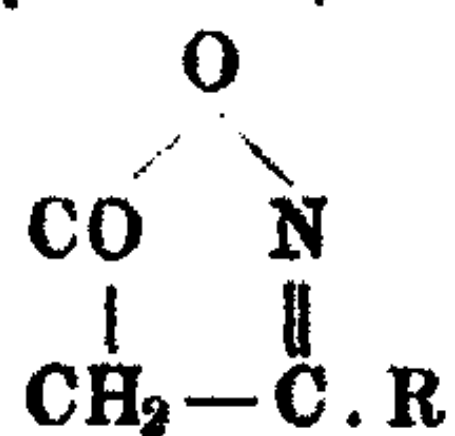
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Januar.)

Knorr³⁾ hat bekanntlich gezeigt, dass durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Keton säureäther vom Typus des Acetessigäthers Pyrazolone von der allgemeinen Formel



gebildet werden, welche sich von den Pyrazolen durch ihre Alkalilöslichkeit und viel grössere Reactionsfähigkeit unterscheiden. Wenn nun die Einwirkung des Hydroxylamins auf Diketone der des Phenylhydrazins analog verläuft, so dürfte man erwarten, dass ersteres sich auch gegen Keton säureäther ähnlich wie letzteres verhalten und dass man so zu einer neuen Körperklasse, den Isoxazolonen



gelangen würde.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 1. 39.

²⁾ loc. cit.

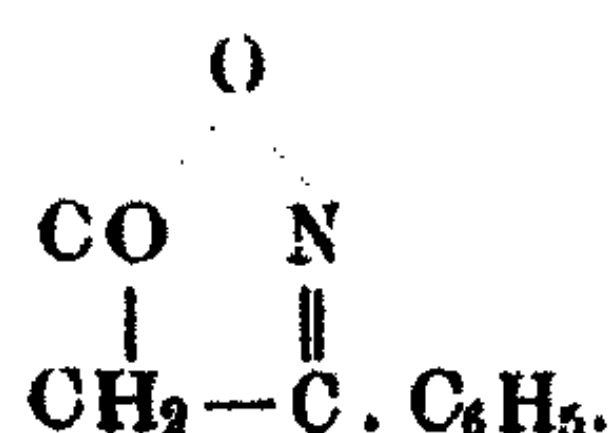
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 288, 137; diese Berichte XX, 2545.

Die Einwirkung des Hydroxylamins auf Acetessigäther ist schon von Westenberger¹⁾ untersucht worden, welcher fand, dass beide Körper sich zu β -Nitrosobuttersäureäther



vereinigen. Bei den wenig erfreulichen Eigenschaften dieser Verbindung haben wir es vorgezogen, das Verhalten des Benzoylessigäthers gegen Hydroxylamin zu studiren, und in diesem Falle gelang es denn auch leicht, die Reaction noch einen Schritt weiter bis zur Bildung des entsprechenden Isoxazolons (Phenylisoxazolons) durchzuführen.

Phenylisoxazon,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde in folgender Weise verfahren. Benzoylessigäther (1 Molekül) wurde in der 8—9-fachen Menge Eisessig gelöst, feingepulvertes salzsaures Hydroxylamin (1 Molekül) zugefügt und nun so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Hydroxylaminsalz sich gelöst hatte. Hierauf wurde noch circa 30 Minuten gekocht, der grösste Theil des Eisessigs abdestillirt und der Rest desselben durch Eindunsten auf dem Wasserbade entfernt. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten und längeren Stehen zu einer bräunlichen krystallinischen Masse, welche auf Thontellern getrocknet und durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt wurde. Die Ausbeute betrug nur circa 25 pCt. vom Gewicht des angewandten Benzoylessigäthers; die Umsetzung verläuft also viel weniger glatt als die mit Phenylhydrazin. Die Analysen liessen keinen Zweifel, dass in der That das erwartete Oximanhydrid, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, entstanden war:

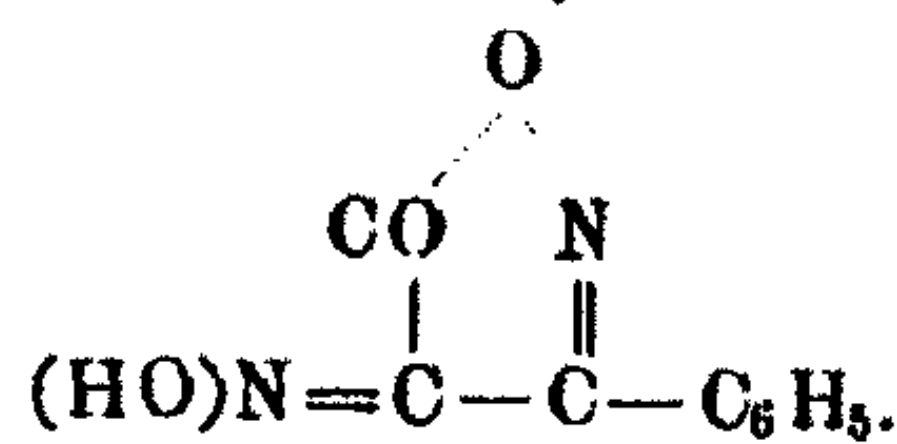
	Gefunden	Berechnet
C	66.90	67.08 pCt.
H	4.68	4.35 „
N	8.81	8.69 „

Der Körper schmilzt (unter Zersetzung) bei 147° . In Aether und kaltem Alkohol ist er nur wenig, in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in weissen oder ganz schwach gelb gefärbten Nadelchen ab. Von Wasser wird er selbst in der Siedehitze nur spärlich gelöst.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2996.

In seinem chemischen Verhalten zeigt er grosse Aehnlichkeit mit dem entsprechenden Pyrazolon¹⁾, nur ist er eine viel stärkere Säure; während das Pyrazolon nach Knorr zur völligen Lösung mehr als 10 Moleküle Aetzkali bedarf, löst sich das Isoxazolon mit grösster Leichtigkeit selbst in sehr verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten und wird aus diesen gelbgefärbten Lösungen durch Einleiten von Kohlensäure nicht gefällt. Die alkoholische Lösung, mit ammoniakalischem Silbernitrat versetzt, scheidet bei gelindem Erwärmen metallisches Silber ab; durch Eisenchlorid wird eine tintenartige braunschwarze Färbung erzeugt. Auch gegen salpetrige Säure und Diazobenzolchlorid verhält sich der Körper genau wie das Pyrazolon und wird dadurch in eine Isonitroso- und Benzolazoverbindung übergeführt.

Isonitroso-Phenylisoxazolon,

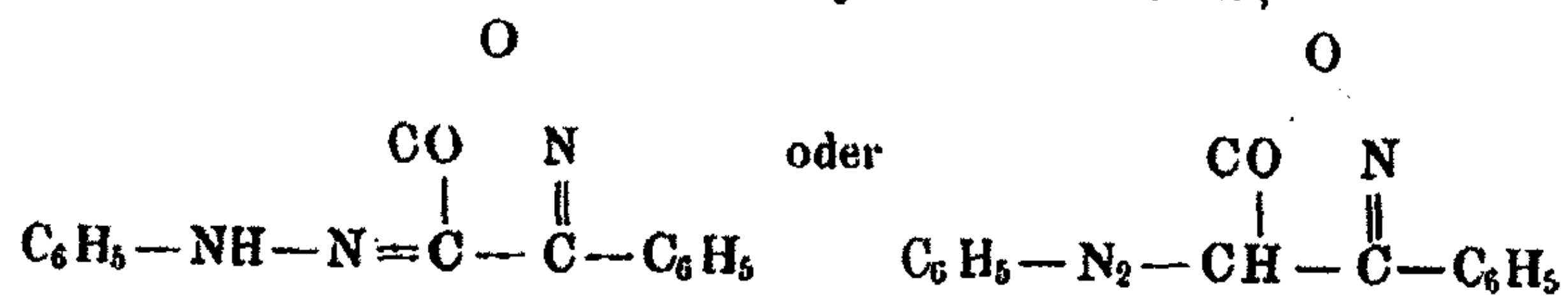


Einige Gramm Phenylisoxazolon wurden in etwas mehr wie der berechneten Menge Normalalkalilauge gelöst, überschüssiges Natriumnitrit zugegeben und die Flüssigkeit in abgekühlte verdünnte Schwefelsäure eintropfen gelassen. Es schied sich ein voluminöser hellgelber Niederschlag ab, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurde.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$
N	15.00	14.74 pCt.

Die Substanz, welche bei 143° unter Zersetzung schmilzt, ist in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich; auch von siedendem Wasser wird sie ziemlich reichlich aufgenommen und beim Erkalten in feinen Nadeln wieder abgeschieden. Von Alkalien und Alkalicarbonaten wird sie leicht und mit hellrosenrother Farbe gelöst.

Benzolazo-Phenylisoxazolon,



Phenylisoxazolon wurde in der berechneten Menge Normalkalilauge gelöst und unter Eiskühlung eine Lösung von Diazobenzolchlorid zufließen gelassen. Sofort schied sich der Azokörper in orangegelben Flocken ab, welche abfiltrirt und mit Wasser gut ausgewaschen

¹⁾ Knorr, diese Berichte XX, 2546.

wurden. Die aus heissem Alkohol umkrystallisirte Verbindung ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{11}N_2O_2$
N	15.93	15.90	15.85 pCt.

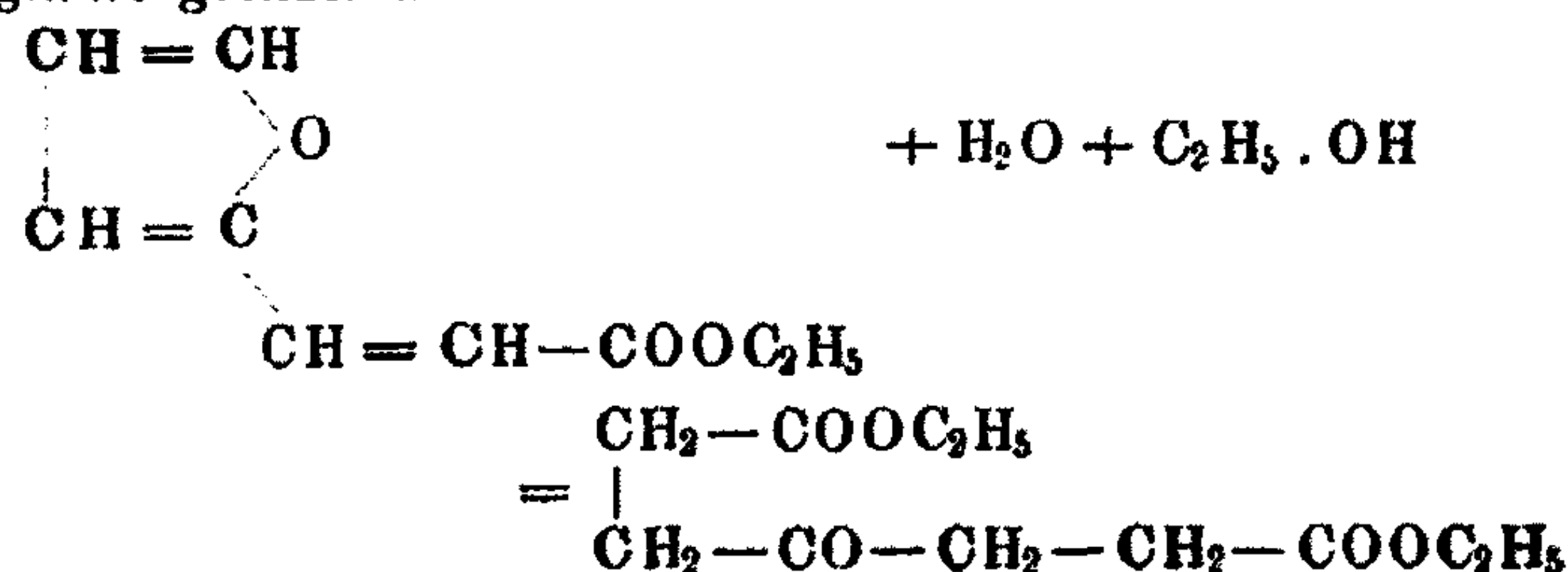
Die Azoverbindung schmilzt bei 166° ; sie ist leicht löslich in Aether, Eisessig und heissem Alkohol; aus letzterem scheidet sie sich beim Erkalten in orangegelben feinen Prismen ab. In wässerigen Alkalien ist sie nicht direct löslich; löst man sie aber zuvor in Alkohol und fügt Natronlauge hinzu, so kann die gelbe Lösung beliebig mit Wasser verdünnt werden, ohne dass sich der Körper abscheidet; erst durch Zusatz von Essigsäure wird er als feinkrystallinischer gelber Niederschlag wieder gefällt.

23. L. Claisen: Notiz über die Darstellung von Furfuracrylsäureäther.

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

(Eingegangen am 10. Januar.)

Der Furfuracrylsäureäther kann nicht oder nur schwierig aus der freien Furfuracrylsäure nach den gewöhnlichen Methoden der Aetherificirung erhalten werden, da nach einer interessanten Beobachtung Marckwald's ¹⁾ hierbei der Furfurankern durch Addition von Wasser und Alkohol geöffnet und der Diäthyläther der Acetondiessigsäure gebildet wird:



¹⁾ Marckwald, diese Berichte XX, 2813 u. XXI, 1398. Vergl. auch Volhard, Ann. Chem. Pharm. 258, 235. Der Aethyläther entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Furfuracrylsäure mit Alkohol und Schwefelsäure; der Methyläther wurde von Gibson und Kahnweiler (Americ. Chem. Journ. XII, 315) aus furfuracrylsaurem Silber und Jodmethyl dargestellt.

Sehr leicht kann dagegen Furfuracrylsäureäther nach einem ähnlichen Verfahren gewonnen werden, wie ich es vor Kurzem¹⁾ für die Darstellung des Zimmtsäureäthers in Anwendung gebracht habe. Zu überschüssigem reinem Essigäther (etwa 6 Moleküle) bringt man unter Eiskühlung drahtförmiges Natrium (1 Atom) und lässt die berechnete Menge (1 Molekül) Furfurol allmählich zutropfen, indem man durch fortgesetztes Kühlen und öfteres Umschwenken des Kolbens den Eintritt einer lebhafteren Reaction möglichst zu vermeiden sucht. Wenn alles Natrium verschwunden ist, lässt man die dunkelbraun gefärbte Mischung noch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, fügt dann die äquivalente Menge Eisessig (1 Molekül) und darauf Wasser hinzu. Die aufschwimmende Schicht wird abgehoben, mit Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Durch 2—3maliges Destilliren erhält man den Furfuracrylsäureäther als ein schwachgelbliches Oel, welches ohne Zersetzung bei 233—235°²⁾ siedet. Die Ausbeute an einmal destillirtem Aether (Sdp. 228—235°) betrug 25 g aus 40 g Furfurol.

Die aus dem Aether durch Verseifung dargestellte Säure schmolz, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Marckwald, Jaffé und Cohn³⁾, bei 139—140° und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_3$
C	60.68	60.87 pCt.
H	4.52	4.35 >

Noch mag bemerkt werden, dass Condensationen der vorbeschriebenen Art sich glatt nur beim Essigäther vollziehen und dass bei dessen Homologen die Ausbeute in dem Maasse abnimmt, wie das Moleculargewicht der betreffenden Säure steigt.

24. R. Ebert und Ed. Kleiner: Ueber Disulfhydrate und Dirhodanate des Naphtalins.

(Eingegangen am 10. Januar.)

Mit dem Studium der aus den Disulfonsäuren (resp. aus ihren Dichloriden) des Naphtalins sich ableitenden Disulfhydrate und Dirhodanate beschäftigt, bemerke ich, dass sich im Heft No. 12 dieser Berichte XXIII eine Abhandlung von L. Grosjean befindet (p. 2370), die die Darstellung des α -Disulfhydrates enthält, und veranlasst mich

¹⁾ L. Claisen, diese Berichte XXIII. 976.

²⁾ Nach Marckwald bei 228—230°; diese Berichte XXI, 1404.

³⁾ Diese Berichte XX, 2816 u. 2812.

dies, schon jetzt die Resultate einer Arbeit mitzuthellen, die bereits im Jahre 1877 auf meine Veranlassung durch Hrn. C. Ed. Kleiner¹⁾ im Laboratorium der Staatsapothek in Bern ausgeführt und von Genanntem für seine Inaugural-Dissertation benutzt, bis jetzt aber noch nicht veröffentlicht wurde, die ich eigentlich im Zusammenhange mit meinen gegenwärtigen, noch nicht abgeschlossenen Arbeiten zu publiciren gedachte.

Das sogenannte α -Disulfonsäuredichlorid des Naphtalins β_1 - β_4 von Ebert und Merz (Schmp. 157—158°) wurde in ein siedendes Gemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen, da aber die Reduction auf diese Weise sehr langsam von Statten ging, wurde das Chlorid in Eisessig gelöst (1:20) und nach und nach unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit ca. 10 Theilen Zinkstaub versetzt. Vor vollständigem Erkalten des Reactionsgemisches wurde der überschüssige Zinkstaub durch Salzsäure in Lösung gebracht, mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Dimercaptan abfiltrirt, gewaschen, durch Pressen zwischen Papier gereinigt und in kochendem Alkohol gelöst (nachdem Versuche, es mit Aether auszuschütteln oder mit Wasserdampf überzutreiben, nicht befriedigend ausgefallen waren).

Durch Zusatz von alkoholischem Bleiacetat wurde aus der alkoholischen Dimercaptanlösung gelbes Bleidimercaptid gefällt und dieses, nach längerem Auskochen mit Wasser, sowie Nachwaschen mit Alkohol und Aether, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem erhaltenen Niederschlage konnte nach gutem Auswaschen und Absaugen das Disulfhydrat durch Digeriren mit absolutem Alkohol extrahirt und nach dem Abdestilliren des letzteren rein gewonnen werden.

Es wurde so als lockere, schneeweiße Krystallmasse erhalten. Bei vorsichtigem Erhitzen zwischen Uhrgläsern sublimirt es in lebhaft glänzenden, farblosen Schüppchen. Schmelzpunkt 173—174°²⁾. Der Geruch ist schwach, haftet aber beim Reiben zwischen den Fingern lange an. Löslich in Aether, heissem Alkohol (schwierig in kaltem), Benzin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aetzalkalien; beim Verdünnen der alkalischen Lösungen mit Wasser wird es abgeschieden.

Die Ausbeute betrug ungefähr 5 pCt. der Theorie. Die Bestimmung des Schwefelgehaltes nach Carius ergab ungenügende Resultate und wurde daher die Kolbe'sche Methode: Schmelzen mit Kaliumchlorat und Natriumcarbonat angewendet.

Aus Vorstehendem ist die Uebereinstimmung der erhaltenen Resultate mit denen L. Grosjean's ersichtlich.

¹⁾ C. Ed. Kleiner, Inaug.-Dissertation, Bern 1877: Ueber α -Disulfhydrat und Dirhodanat des Naphtalins.

²⁾ L. Grosjean, diese Berichte XXIII. 2370 giebt an 180—181°.

Ber. für $C_{10}H_6(SH)_2$		Gefunden			
C	62.50	62.48	62.44	—	— pCt.
H	4.16	4.20	4.18	—	— ,
S	33.33	—	—	33.41	33.47 ,

Das Bleidimercaptid ist ein orangegelbes Pulver, welches die Eigenschaft des β -Naphthalinmonomercaptides theilt, bei einem Ueberschuss an essigsaurem Blei von letzterem mit niederzureissen¹⁾, längeres Auskochen mit Wasser und Waschen mit Alkohol und Aether hinterlassen die reine Verbindung.

Ber. für $C_{10}H_6S_2Pb$		Gefunden
Pb	52.14	51.7 pCt.

Naphtalindirhodanat, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{SCN} \beta_1 \\ \text{SCN} \beta_4 \end{matrix}$.

Das fein zerriebene Bleidimercaptid wurde in Alkohol suspendirt und durch Einleiten von Chlorcyan in das Dirhodanat übergeführt (vergl. Billeter l. c. Darstellung von Monorhodanat).

Die Einwirkung des Chlorcyans geht unter Wärmeentwicklung vor sich und ist beendet, wenn die gelbe Farbe des Mercaptides in die rein weisse des Chlorbleis übergegangen ist. Letzteres wurde durch Abfiltriren abgeschieden, der Alkohol der Dirhodanatlösung in mässiger Wärme verdunstet, der Rückstand mit etwas erwärmtem Eisessig aufgenommen und durch Wasserzusatz das Dirhodanat in kleinen Flöckchen abgeschieden, die nach gutem Auswaschen und Abpressen im Vacuumexsiccator getrocknet wurden.

Es stellte so eine weisse, filzige, voluminöse, geruchlose Masse dar. Schmelzpunkt 78° . Löslich in Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, aus letzterem in büschlig gruppirten Nadelchen anschiessend. Es lässt sich nicht sublimiren und ist nicht unzersetzt flüchtig.

Versucht man es aus seiner alkoholischen Lösung direct durch Wasserzusatz abzuscheiden, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, die sich auch nach mehrtägigem Stehen nicht klärt.

Das Dirhodanat ist schwer verbrennlich, es musste ihm daher bei der Elementaranalyse etwas arsenige Säure beigemischt werden. Die Schwefelbestimmungen sind nach der Carius'schen Methode, die Stickstoffbestimmungen theils volumetrisch, theils nach Varrentrapp-Will (11.3 pCt. Stickstoff) ausgeführt worden.

Ber. für $C_{10}H_6(SCN)_2$		Gefunden		
S	26.45	26.67	26.58	— pCt.
N	11.57	11.49	11.66	11.3 ,

¹⁾ vergl. Billeter, diese Berichte VIII, 763.

Eine alkoholische Lösung des Dirhodanates, gemischt mit einer alkoholischen Kaliumsulfhydratlösung, giebt nach dem Verdünnen mit Wasser eine Abscheidung von Dimercaptan (identificirt durch Schmelzpunkt und Fällung von gelbem Bleidimercaptid), in Lösung bleibt Rhodankalium, nach dem Ansäuern mit Eisenchlorid nachweisbar.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure in geschlossenem Rohr auf 180° zersetzt sich das Dirhodanat nach dem Schema:



welche Reactionsproducte in bekannter Weise nachgewiesen werden konnten.

Ich bin augenblicklich mit weiteren Arbeiten in derselben Richtung beschäftigt und habe bereits das Disulfhydrat und Dirhodanat der sogenannten β -Naphtalindisulfosäure hergestellt, über welche ich nächstens weiter berichten werde; das Disulfhydrat ist allerdings (wie auch Grosjean l. c. findet), schwierig herzustellen, doch erhält man es ebenfalls durch Zusatz von Zinkstaub zu kochender Eisessiglösung des Dichlorides.

Selbstverständlich nehme ich von einer Ausdehnung meiner Arbeit über sonstige Derivate des α -Disulfhydrates mit Rücksicht auf die Publication des Hrn. Grosjean Abstand.

Zürich. Laboratorium der Universität.

25. Max Stuhl: Neue automatische Quecksilberluftpumpe mit Vorrichtung für selbstthätigen Betrieb mittelst Wasserdrucks¹⁾.

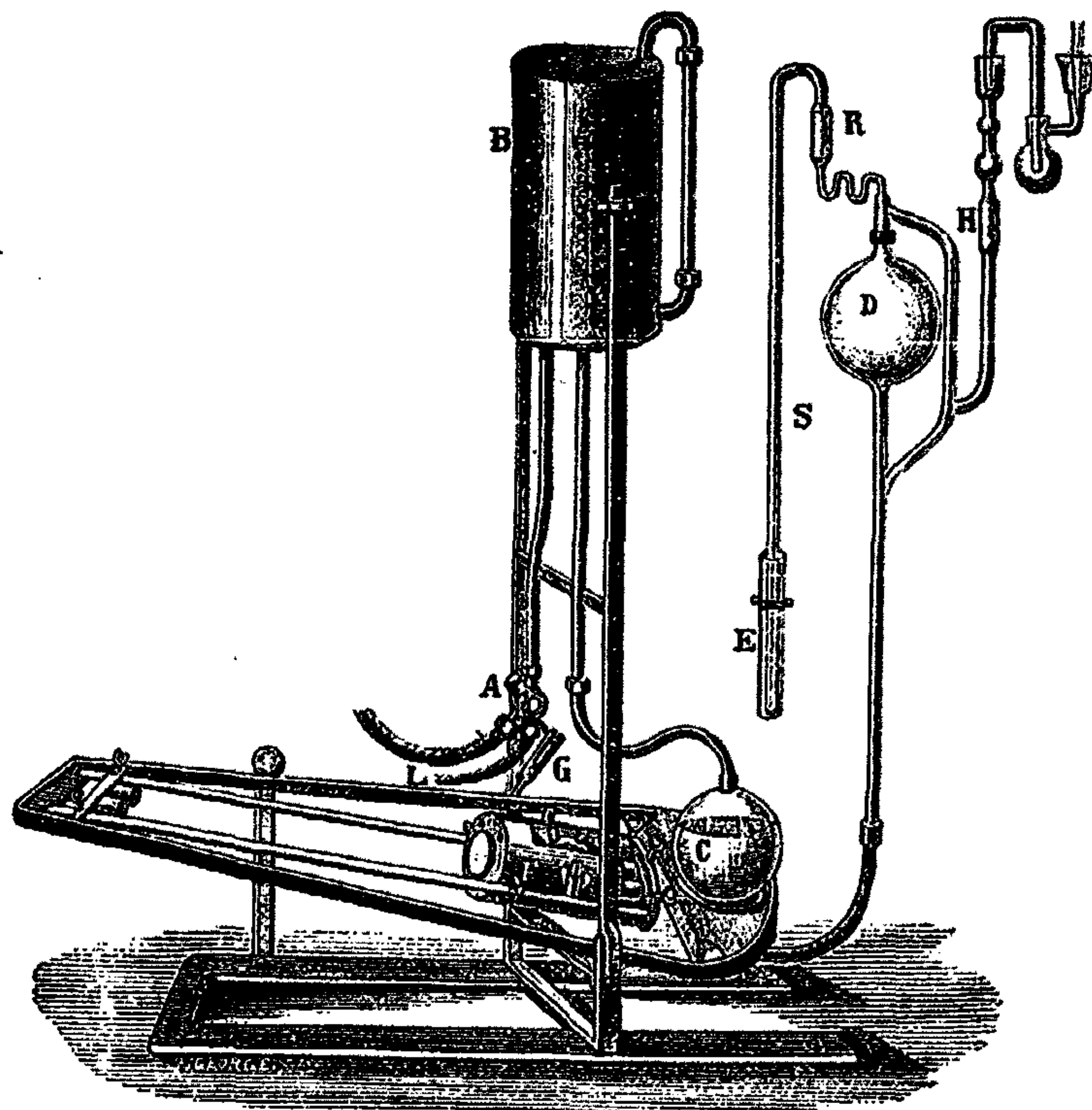
(Eingegangen am 2. Januar.)

Bei den verschiedenen Constructionen von Quecksilberluftpumpen hat es sich von jeher als ein grosser Uebelstand herausgestellt, dass man beim Arbeiten mit denselben durch das ständige Heben und Senken, resp. durch Hochwinden des Quecksilbergefässes viel Zeit verlieren musste, was nicht nur sehr unbequem und sehr hindernd ist, sondern auch die Arbeitskraft eines Mannes vollständig in An-

¹⁾ Deutsches Reichspatent.

spruch nimmt. Dass bei diesen Manipulationen allerlei Unfälle mit dem Quecksilberggefäss vorkommen, weiss wohl jeder Fachmann zur Genüge.

Bei der nachstehend beschriebenen neuen automatischen Quecksilberluftpumpe fallen diese Mängel vollständig fort. Durch



einfaches Oeffnen des Wasserleitungshabnes, mit welchem die Pumpe durch Kautschukschlauch verbunden wird, setzt sich die automatische Vorrichtung spielend in Bewegung und arbeitet selbstthätig ohne jede Bedienung.

Mit derselben ist man im Stande, bei vollkommen sicherem, selbstthätigem Gange die höchsten erreichbaren Verdünnungen herzustellen.

Vermittelst des Druckes der Wasserleitung getrieben, functionirt dieselbe folgendermaassen: Das durch den Schlauch L und den Dreiweghahn A eintretende Wasser gelangt in den Kessel B und presst die darin befindliche Luft zusammen, welche ihrerseits durch ein in der Zeichnung punctirtes Rohr und einen Kautschukschlauch auf das in der Glaskugel C befindliche Quecksilber drückt, dasselbe in die

Pumpe D treibt und die Evacuierung in bekannter Weise bewirkt. (Das lange Barometerrohr ist durch das Glasventil H ersetzt.)

Sowie eine genügende Menge Quecksilber in die Pumpe gepresst ist, erhält die Wippe, auf welcher die Kugel C lagert, auf der linken Seite Uebergewicht und macht eine drehende Bewegung; hierdurch wird der Dreiweghahn A so umgestellt, dass der Wasserzufluss abgesperrt und das unter dem Drucke der gepressten Luft stehende Wasser durch den Schlauch A weggeschafft wird. Gleichzeitig fällt das Laufgewicht F auf seiner schiefen Ebene nach der linken Seite und beschwert dieselbe derartig, dass erst alles Quecksilber aus der Kugel D nach C geflossen sein muss, ehe dieselbe wieder das Uebergewicht erhält; alsdann stellt sich Wippe und Dreiweghahn wieder um, das Laufgewicht fällt nach rechts und die Pumpe beginnt ihr Spiel von Neuem.

Mit dem Laufgewicht F ist eine leicht ein- und ausrückbare Vorrichtung verbunden, welche gestattet, die sich in der Kugel D ansammelnde Luft fünfmal in einen kleinen, ganz luftleeren Accumulator zu bringen, welcher selbst das kleinste Luftbläschen noch gierig aufnimmt; erst das sechste Mal wird die in dem, über der Kugel D befindlichen Accumulator angesammelte grössere Luftblase in die Atmosphäre geschafft. Dies wird auf folgende Weise erzielt: Das Laufgewicht F trägt ein, mit einem tiefen Einschnitte versehenes Zahnrad, welches bei jedem Hube der Pumpe um einen Zahn gedreht wird. Der Anschlagstift, gegen welchen das Laufgewicht fällt, stösst nun fünfmal gegen die Peripherie jenes Zahnrades, beim sechsten Hube jedoch fällt derselbe in den Einschnitt. Hierdurch wird das Moment des Hebels verkleinert, an welchem das Gegengewicht F wirkt, und das Quecksilber so weit in die Pumpe gepresst, dass der kleine Accumulator R ganz erfüllt und die darin befindliche Luft durch das Rohr S in die Atmosphäre geschafft wird. Auf diese Weise kann selbst die höchste Verdünnung erreicht werden.

Durch Verstellen der Anschläge, an welche sich das Laufgewicht F anlegt, lässt sich die Steighöhe des Quecksilbers mit Leichtigkeit bis auf einen halben Centimeter genau einstellen und ebenso die Oeffnungszeit der Pumpe beliebig verändern; hierdurch ist es ermöglicht, die automatische Vorrichtung auf jede Quecksilberpumpe, Töpler'scher oder Sprengel'scher Construction, sogleich anzuwenden.

Das Eindringen von feuchter Luft in die Pumpe ist durch eine besondere Anordnung der Kugel C gänzlich vermieden.

Die Schnelligkeit, mit welcher das Quecksilber in der Pumpe aufsteigt, lässt sich durch einen Controlhahn ein für alle Male reguliren. Die Construction der Pumpe bedingt es, dass das Quecksilber, selbst bei raschem Aufsteigen anhält, ehe es oben an die Kugel an-

schlägt und auch bei den höchsten Verdünnungen ganz langsam und sanft die kritische Stelle der Kugelmündung passirt.

Eine andere Ausführung der Pumpe gestattet den Luftblasen anstatt in die Atmosphäre, in einen zweiten, durch eine Wasserluftpumpe evacuirten Accumulator zu entweichen. Hierdurch wird sowohl ein bequemes Vorpumpen als auch ein noch höheres Vacuum erreicht.

Bei der Anfertigung aller beweglichen Theile aus Metall und Anwendung besonders dazu hergestellter, sehr haltbarer Schläuche ist bei richtiger Justirung ein Zertrümmern der Pumpe gänzlich ausgeschlossen.

26. St. v. Kostanecki: Ueber die Farbeigenschaften der Nitrosooxychinoline.

(Eingegangen am 3. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In letzter Zeit habe ich wiederholt darauf aufmerksam gemacht¹⁾, dass die Nitrosophenole nur dann Farbstoffcharakter besitzen, wenn sie Orthochinonoxime sind.

Wenn auch die Beispiele, welche ich bisher angeführt habe, diesen Satz durchaus bestätigt haben, so erschien es mir doch wünschenswerth, ihn einer noch weiteren experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Es wurden deshalb die Oxime der Chinolinreihe in den Kreis der Untersuchungen über beizenziehende Farbstoffe gezogen und zwar vor der Hand nur solche, deren Chinonoximgruppe sich im Benzolringe befindet.

Zur Zeit, als diese Arbeit angefangen wurde, war nur eins der in Frage stehenden Chinolinoxime bekannt. Es war dies das Nitroso-*p*-Oxychinolin, welches Mathëus²⁾ durch Nitrosiren des *p*-Oxychinolins erhalten hatte. Da in der Abhandlung von Mathëus nähere Angaben über den Farbstoffcharakter dieses Körpers fehlen, so nitrosirte ich nach der Vorschrift dieses Chemikers reines *p*-Oxychinolin, wobei ich ein Product erhielt, das aus Alkohol in schönen gelben Nadeln krystallisirte. Im Capillarröhrchen erhitzt, verkohlen diese über 180° allmählich, ohne zu schmelzen.

Ein Färbeversuch zeigte, dass diese Verbindung ein Farbstoff ist, der Eisenbeize grün und Kobaltbeize ziegelroth anfärbt. Die erhal-

¹⁾ Diese Berichte XX, 3146, XXI, 3109 und XXII, 1347.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1886.

tenen Nüancen erinnern also an diejenigen Färbungen, welche mit den beiden *o*-Nitrosonaphtolen erzeugt werden. In der That lässt sich die Constitutionsformel des Nitroso-*p*-Oxychinolins mit derjenigen des *o*-Nitroso- β -Naphtols vergleichen.

Bereits Mathäus hat angenommen, dass das Nitroso-*p*-Oxychinolin eine Orthoverbindung sei. Die in der folgenden Abhandlung beschriebene Umwandlung dieser Nitrosoverbindung in ein Chinolindioxim, welches mit der grössten Leichtigkeit ein Anhydrid bildet, liefert hierfür einen sicheren Beweis.

Theoretisch können nun zwei *o*-Nitroso-*p*-Oxychinoline abgeleitet werden:



Von diesen beiden Formeln ist die zweite wenig wahrscheinlich (wenn auch nicht ausgeschlossen); in der ersteren befinden sich die beiden Substituenten in derselben Stellung wie im Nitroso- β -Naphtol.

Nachdem festgestellt war, dass das Ana-Nitroso-*p*-Oxychinolin analog anderen *o*-Oximen gebeizte Baumwolle anfärbt, war es von Interesse, zu erfahren, wie sich ein Para-Chinolinoxim verhalten würde. Um zu einem Ana-Nitroso-*o*-Oxychinolin zu gelangen, wurde das *o*-Oxychinolin nitrosirt. Da bekanntlich die Isonitrosogruppe bei unbesetzter Parastellung stets in diese eintritt, konnte man bestimmt die Bildung des Ana-*p*-Nitroso-*o*-Oxychinolins erwarten.

Der Versuch bestätigte insofern diese Erwartung, als beim Nitrosiren des *o*-Oxychinolins in der That das Ana-Nitrosoderivat entsteht. Indessen ist es nicht das einzige Product der Reaction. Es liess sich vielmehr daneben noch eine Metanitrosoverbindung, wenn auch nicht isoliren, so doch mit genügender Sicherheit nachweisen.

Ana-Nitroso-Orthooxychinolin, Chinolin-(1-4)-chinonoxim,
 $C_9H_8N(O \cdot NOH)$.

Die Einwirkung der salpetrigen Säuren auf das Orthooxychinolin wurde inzwischen von Lippmann und Fleissner¹⁾ in ihrer Abhandlung »Ueber einige Derivate des Orthooxychinolins« beschrieben. Diese Forscher haben indessen unterlassen, das erhaltene Reactionproduct auf sein Färbevermögen zu prüfen. Und gerade diese Reaction lässt die Existenz einer zweiten Verbindung mit Sicherheit erkennen. Das Rohproduct färbt Eisenbeize ähnlich dem oben beschriebenen

¹⁾ Monatshefte für Chemie X, 794.

Ana-Nitroso-*p*-Oxychinolin an, büst jedoch diese Eigenschaft bei fortgesetzter Reinigung immer mehr ein, bis schliesslich der Rückstand — reines Ana-Nitroso-*o*-Oxychinolin — gar keine Färbungen auf gebeizter Baumwolle erzeugt.

Die Einführung der Nitrosogruppe in das *o*-Oxychinolin erfolgt mit grosser Leichtigkeit. Man kann entweder so verfahren, dass man das *o*-Oxychinolin in verdünnter Natronlauge löst, die entsprechende Menge Natriumnitrit zusetzt und das Gemisch in abgekühlte, verdünnte Essigsäure giesst, oder man löst das Oxychinolin in (2 Mol.) verdünnter Salzsäure und setzt allmählich Natriumnitrit hinzu. Im ersteren Falle erhält man die freie Base, im zweiten Falle scheidet sich das Nitrosooxychinolin als Chlorhydrat aus, das mit essigsaurem Natron zerlegt wird.

Das auf beide Arten dargestellte Nitrosoprodukt färbt gebeizte Stoffe.

Behufs Reinigung wird es mehrmals in Soda gelöst, und zwar zweckmässig unter Zusatz von einigen Tropfen Eisenvitriollösung, welche den färbenden Bestandtheil als grünen Lack niederschlägt, dann mit Essigsäure gefällt und aus Alkohol mit Hilfe von Thierkohle umkrystallisirt.

Durch einen Färbeversuch kann man leicht die Reinheit des Ana-Nitroso-*o*-Oxychinolins controlliren. Im Zustande völliger Reinheit färbt es Beizen nicht an. Es krystallisirt aus Alkohol in breiten, dicken Nadeln, die gelblich gefärbt erscheinen. Der Schmelzpunkt liess sich nicht genau bestimmen, da die Substanz sich bereits unter 220° allmählich schwärzt und erst um 245° sich unter Gasentwicklung vollständig zersetzt.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5N_2O_2$
C	61.99	62.07 pCt.
H	3.69	3.44 „
N	16.03	16.09 „

Die Isolirung des färbenden Bestandtheils wird erschwert durch seine Löslichkeit im Wasser; er charakterisirt sich jedoch als ein Orthonitrosophenol. Aus den vom ausgeschiedenen Reactionsproducte abfiltrirten Mutterlauge lässt es sich, nachdem eventuell freie Mineralsäure durch essigsaures Natron abgestumpft wurde, durch eine Lösung von Eisenvitriol oder von Kobaltsalzen in Form der für Orthonitrosoverbindungen charakteristischen Lacke niederschlagen. Man erhält dann im ersteren Falle einen grünen, im zweiten einen braunrothen Lack.

Ana-Amido-Orthooxychinolin, $C_9H_5N(OH)(NH_2)$.

Wenn auch Lippmann und Fleissner die Reduction des Nitroso-*o*-Oxychinolins bereits beschrieben haben, so möchte ich doch

meine Resultate hier erwähnen, da ich die Reduction mit dem nicht färbenden Nitrosoproduct ausgeführt habe.

Das Ana-Nitroso-*o*-Oxychinolin wurde mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, das auskrystallisirte Zinndoppelsalz abgesaugt, in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Nach dem Eindampfen scheidet sich das Chlorhydrat in Form gelber Blättchen ab. Dieselben wurden auf porösem Porcellan getrocknet, alsdann in Wasser gelöst und mit Sodalösung zersetzt. Die Base fällt zum grössten Theile aus; sie wird abfiltrirt, auf porösem Porcellan abgesaugt und aus kochendem Benzol umkrystallisirt. Sie bildet schöne, sternförmig vereinigte Nadelchen, die bei 143° schmelzen und die Zusammensetzung eines Amidooxychinolins besitzen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9N_2O$
N	17.23	17.50 pCt.

Sehr charakteristisch für dieses Amidooxychinolin ist sein Sulfat. Dasselbe wird leicht rein erhalten, wenn man das Chlorid in heissem Wasser löst, Schwefelsäure zufügt und die Lösung mit heissem Alkohol versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das Sulfat in langen Nadeln aus. Dieselben werden nochmals in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Man erhält auf diese Weise fast farblose Nadeln, die, bei 110° getrocknet, zwei Moleküle Krystallwasser verlieren.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_9H_9N_2O \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$
H ₂ O	12.79	12.44	12.24 pCt.

Das Sulfat des Ana-Amido-*o*-Oxychinolins wurde vor einigen Jahren von Fischer und Renouf¹⁾ beschrieben. Die Genannten unterliessen es jedoch, den Krystallwassergehalt ihrer Verbindung zu bestimmen.

Ich habe daher zur sicheren Identificirung das Amidooxychinolin auch aus Ana-Azo-*o*-Oxychinolin nach den Angaben von Fischer und Renouf dargestellt. Zu einem Molekül Diazobenzolchlorid wurde 1 Molekül in verdünnter Salzsäure gelöstes *o*-Oxychinolin hinzugesetzt, das Gemisch in verdünnte Natronlauge oder besser in eine Lösung von essigsaurem Natron eingetragen und der ausgeschiedene Farbstoff noch feucht mit Zinnsalz und Salzsäure reducirt.

Durch das schwerlösliche Zinndoppelsalz liess sich das Ana-Amido-*o*-Oxychinolin leicht von dem Anilinsalze trennen. Der oben erwähnten Behandlung unterworfen, lieferte es ein Sulfat, das in allen Eigenschaften mit dem aus dem Nitrosokörper gewonnenen Salze übereinstimmte. Die Krystallwasserbestimmung ergab auch hier Zahlen, die gut auf 2 Moleküle Krystallwasser stimmen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1642.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_9H_9N_2O \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$
H ₂ O	12.35	12.48	12.24 pCt.

War schon dadurch die Identität der beiden Amidooxychinoline in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, so wurde doch noch festgestellt, dass sie durch Oxydation mit Kaliumbichromat in der Wärme und Einleiten von schwefliger Säure, in das von Fischer und Renouf beschriebene *o*-Ana-Dioxychinolinsulfat übergeführt werden.

Mononitro-*o*-Oxychinolin, $C_9H_8 \cdot N(OH)(NO_2)$.

Bei der Oxydation mit heisser Salpetersäure wird das Ana-Nitroso-*o*-Oxychinolin sofort in ein Dinitrooxychinolin übergeführt. Um das Mononitroproduct zu erhalten, habe ich mich der Methode von Stenhouse und Groves bedient, die mir schon mehrmals ¹⁾ bei der Ueberführung der Nitrosoverbindungen in Nitroderivate gute Dienste geleistet hat.

Das fein pulverisirte Nitrosooxychinolin (1 Theil) wurde in Salpetersäure von 1.38 (4 Theile) unter Abkühlung eingetragen. Das Reaktionsgemisch wird dabei zuletzt ganz breiig, indem sich das Nitrat des Ana-Nitro-*o*-Oxychinolins abscheidet. Man setzt nun feste Soda hinzu, bis die Salpetersäure gebunden und das Nitrooxychinolin in Lösung gegangen ist, und fällt die freie Base durch verdünnte Essigsäure. Man kann das Ana-Nitro-*o*-Oxychinolin aus Eisessig oder aus Alkohol, in dem es weniger löslich ist, umkrystallisiren. Bei der Analyse lieferte es Zahlen, welche gut auf ein Nitrooxychinolin stimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8N(NO_2)(OH)$
N	14.66	14.70 pCt.

Das Nitrooxychinolin krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelben Nadelchen, aus Eisessig in langen, gut ausgebildeten Nadeln, welche, im Capillarröhrchen erhitzt, bei 173° schmelzen. Hiernach muss es als identisch mit dem Nitroorthoxychinolin angesprochen werden, welches Schmitt und Engelmann ²⁾ aus Nitroorthoxychinolincarbon säure durch Abspaltung der Carboxylgruppe erhalten haben.

Zur weiteren Charakterisirung dieses Nitrooxychinolins möge hier eine Reaction angeführt werden, welche ein hohes Interesse beansprucht. Trotzdem es nur ein Hydroxyl enthält, färbt es gebeizte Stoffe an; Eisenbeize grün, Thonerdebeize gelb. Dies ist um so auffallender, als das isomere Nitrooxychinolin, welches durch Oxydation des Ana-Nitroso-*p*-Oxychinolins von Mathäus erhalten wurde, sich gegen Beizen völlig indifferent verhält.

¹⁾ Kostanecki, diese Berichte XX, 3138; Kostanecki und Feinstein, XXII, 3122.

²⁾ Diese Berichte XX, 2693.

So überraschend aber diese Reaction sein konnte, wurde sie dennoch bestimmt erwartet, da mir die Herren Nölting und Trautmann vor kurzem mitgetheilt hatten, dass das *o*-Oxychinolin für sich allein ein beizenziehender Farbstoff ist. Es zeichnet sich vor allen näher bekannten Oxychinolinen durch die Eigenschaft aus, Thonerdebeize, wenn auch schwach, so doch ausgesprochen gelb anzu färben. Die genannten Herrn theilen mir weiter mit, dass sie auch bei einigen Derivaten des *o*-Oxychinolins den Farbstoffcharakter nachgewiesen haben und suchen die Erklärung des Färbevermögens darin, dass sich in diesen Verbindungen das Hydroxyl in Orthostellung zu dem Stickstoff des Pyridinkernes befindet.

Auch meine Erfahrungen stimmen mit der Beobachtung Nölting's und Trautmann's überein.

Das Ana-Amido-*o*-Oxychinolin zieht allerdings äusserst schwach, das Ana-Nitro-*o*-Oxychinolin ist dagegen ein ziemlich intensiver Farbstoff. Es erzeugt auf Eisenbeize grüne Färbungen, die denjenigen ähnlich sind, welche man mit *o*-Nitrosokörpern, z. B. mit den *o*-Nitrosonapholen erhält.

Das Ana-Nitro-*o*-Oxychinolin zeigt übrigens auch gegen Eisen-
vitriollösung ein Verhalten, welches bisher nur bei Nitrosokörpern beobachtet wurde. Seine alkoholische Lösung giebt mit jenem Reagens einen hellgrünen Lack. Dagegen erzeugen die Kobaltsalze keinen gefärbten Niederschlag.

Dinitro-*o*-Oxychinolin, $C_9H_4N(NO_2)_2OH$.

Wie bereits erwähnt, wird das Ana-Nitroso-*o*-Oxychinolin durch kochende Salpetersäure in ein Dinitrooxychinolin übergeführt. Dasselbe zeichnet sich durch seine Unlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln aus. Es wurde zur Analyse aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt.

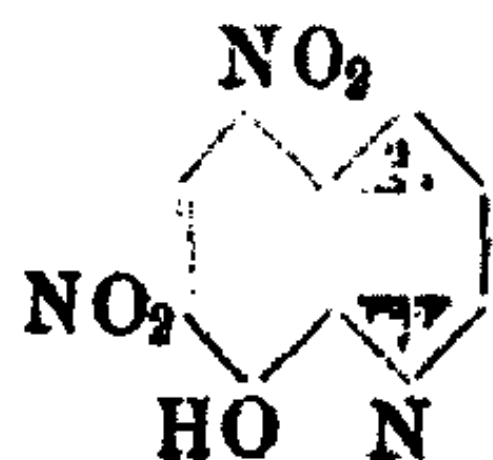
Gefunden	Ber. für $C_9H_4N(NO_2)_2OH$
N 18.01	17.87 pCt.

Sowohl sein Schmelzpunkt 276° , als auch das charakteristische schwer lösliche Natronsalz sprechen dafür, dass es identisch mit demjenigen Dinitro-*o*-Oxychinolin ist, welches zuerst von Bedall und Fischer ¹⁾, dann von Schmitt und Engelmann beschrieben worden ist. Es färbt Beizen an, jedoch bedeutend schwächer als das Mononitroproduct.

Dieses Dinitro-*o*-Oxychinolin enthält sicher eine Nitrogruppe in der Parastellung zum Hydroxyl, da es durch Oxydation des Ana-Nitroso-*o*-oxychinolins entsteht. Der Umstand, dass es auch aus der Oxychinolincarbonensäure durch heisse Salpetersäure gebildet wird, macht es

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1368.

wahrscheinlich, dass die zweite Nitrogruppe das Carboxyl verdrängt hat. Da nun für die Oxychinolincarbonsäure aus einer ganzen Reihe von Analogiefällen die Orthostellung der Substituenten angenommen wird, so ist das Dinitro-*o*-Oxychinolin sehr wahrscheinlich mit folgender Formel



constituirt.

Bern, Universitätslaboratorium.

27. St. v. Kostanecki und M. Reicher: Ueber Chinolindioxime.

(Eingegangen am 3. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die vorhergehende Mittheilung haben wir aus den dort erwähnten Nitrosooxychinolinen die Chinolindioxime dargestellt und dieselben auf ihr Färbvermögen untersucht. Es war hierbei von besonderem Interesse, zu erfahren, wie sich das (1-4)-Chinolindioxim gegen Beizen verhalten würde.

Das Ana-Nitrosooxychinolin müsste nämlich mit Hydroxylamin ein Chinolindioxim von der Constitution



liefern. Dasselbe würde nun eine Isonitrosogruppe in Orthostellung zu dem Stickstoff des Pyridinkernes enthalten, und von einer so constituirten Verbindung liess sich erwarten, dass sie trotz der Parastellung der beiden Isonitrosogruppen gebeizte Stoffe anfärben würde.

In der vorstehenden Abhandlung ist nämlich der Versuche Nöling's und Trautmann's gedacht, wonach ein Hydroxyl in der Orthostellung zu dem Stickstoff des Chinolinmoleküls eine tinctogene Gruppe bildet. Der Eine von uns hat aber schon früher darauf aufmerksam gemacht¹⁾, dass man in den tinctogenen Gruppen das

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1351.

Hydroxyl mit einer Isonitrosogruppe vertauschen kann, ohne dass der Farbstoff seine Fähigkeit zu färben einbüsst. Auch die Isonitrosogruppe in der Orthostellung zum Stickstoff des Pyridinkernes könnte demnach das Färbevermögen des Farbstoffes bedingen. Der Versuch hat diesen Erwartungen vollkommen entsprochen; das (1-4)-Chinolindioxim ist ein beizenziehender Farbstoff, der gebeizte Baumwolle sogar ganz bedeutend intensiver anfärbt als das isomere (3-4)-Chinolindioxim, welches die beiden Isonitrosogruppen in der Orthostellung besitzt.

(*o*-ana)-Chinolindioxim, $C_9H_5N(NO)_2$.

Zur Darstellung des Dioxims wird das Ana-Nitroso-*o*-oxychinolin mit Wasser zu einem Brei angerührt und eine Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat hinzugesetzt. Man fügt nun so viel Alkohol hinzu, dass nach einigem Kochen alles in Lösung geht, dann destilliert man den Alkohol ab und zersetzt das gebildete Chlorhydrat des (1-4)-Chinolindioxims mit Natronlauge. Hierbei wird das freie Dioxim zuerst gefällt, geht aber bei weiterem Zusatz des Natronhydrates vollständig in Lösung. Durch Essigsäure wird nun das Dioxim aus der alkalischen Lösung gefällt, wonach es getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Die Ausbeute lässt nach diesem Verfahren nichts zu wünschen übrig. Die Analyse ergab, dass tatsächlich eine zweite Isonitrosogruppe in das Nitrosooxychinolin eingetreten ist.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_5N(NO)_2$
C	57.23	57.14 pCt.
H	3.97	3.70 »
N	21.85	22.22 »

Das (1-4)-Chinolindioxim krystallisiert aus verdünntem Alkohol in mikroskopischen Kryställchen, die, im Capillarröhrchen erhitzt, sich über 200° allmählich zersetzen, so dass der Schmelzpunkt dieser Verbindung nicht bestimmt werden kann. Es färbt Eisenbeize in mit Essigsäure angesäuertem Bade intensiv grün bis schwarz. Die Färbungen sind waschecht. Auf Kobaltbeize werden unbedeutende, bräunlichgelbe Färbungen erhalten. In Natronlauge sowie in Sodalösung ist das Dioxim mit hellgelber Farbe löslich.

(*o*-Ana)-Chinolindioximdiacetat, $C_9H_5N(NO)_2(COCH_3)_2$.

Bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsaurem Natron liefert das (1-4)-Dioxim eine Acetylverbindung, die sehr leicht Essigsäure abspaltet, so dass beim Umkrystallisieren vorsichtig verfahren werden muss. Man löst zweckmässig die Verbindung in Eisessig, worin sie sehr leicht löslich ist, und setzt Wasser hinzu.

Das acetylierte Dioxim krystallisiert in weissen Nadeln, die sich um 160° unter Gasentwicklung zersetzen.

Die Analyse ergab, dass hier ein Diacetylproduct vorliegt.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_5N(NO_2COCH_3)_2$
N	15.45	15.38 pCt.

(*p*-Ana?)-Chinolindioxim, $C_9H_5N(NO_2)_2$.

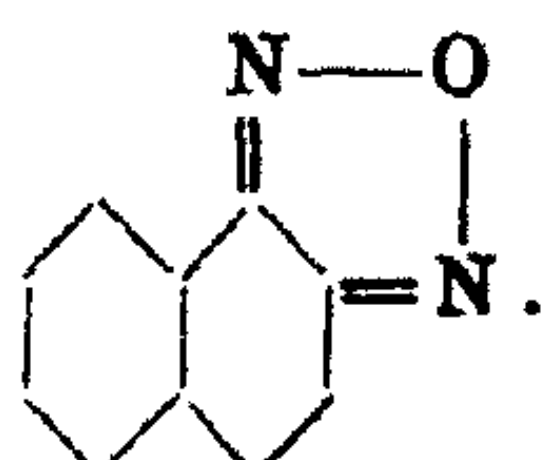
Mit derselben Leichtigkeit, mit welcher das Ana-Nitroso-*o*-Oxychinolin in ein Dioxim übergeführt werden kann, reagiert auch das isomere Nitroso-*p*-Oxychinolin mit salzsaurem Hydroxylamin, indem es ein *o*-Chinolindioxim liefert. Die Reaction verläuft am besten, wenn man das fein pulverisirte Ana-Nitroso-*p*-Oxychinolin in Alkohol suspendirt und eine wässrige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat zusetzt. Man kocht nun so lange, bis die gelben Krystalle des Nitrosochinolins verschwunden sind, destillirt alsdann den Alkohol zum grössten Theile ab und setzt kalte Natronlauge so lange hinzu, bis eine klare Lösung des Dioxims entsteht. Beim Ansäuern mit Essigsäure fällt das freie Dioxim als schwach grau gefärbter Niederschlag aus. Zur Analyse wurde es aus Alkohol umkrystallisirt. Es ist darin bedeutend schwerer löslich als das (*o*-Ana)-Chinolindioxim, und bildet Nadelchen, die sich bei 190° zersetzen.

Auch dieses Dioxim ist ein Farbstoff; es färbt Eisenbeize in neutralem Bade bräunlich an. Die Färbungen sind schwach und unbedeutend. Immerhin bestätigt sich bei diesem Chinolindioxim die Regel, dass Orthochinondioxime beizenziehende Farbstoffe sind.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_5N(NO_2)_2$
C	57.47	57.14 pCt.
H	4.04	3.70 „
N	22.23	22.22 „

Gegen Alkali zeigt diese Verbindung ein dem *o*-Naphthalindioxim völlig analoges Verhalten. Der letztere Körper spaltet, wie Goldschmidt¹⁾ gezeigt hat, beim Erwärmen mit Kalilauge sehr leicht Wasser ab und liefert eine Anhydroverbindung von der Formel



Das *p*-Ana-Chinolindioxim löst sich in Alkali ganz wie das *o*-Naphthalindioxim zunächst unverändert auf; beim Erwärmen wird die Lösung

¹⁾ Diese Berichte XVII, 216.

sehr bald trübe, indem sich das Anhydrid des *o*-Chinolindioxims abscheidet.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, mit oder ohne Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat findet gleichfalls die Ueberführung in das Anhydrid statt.

(*p*-Ana?)-Chinolindioximanhydrid, $C_9H_5N(N_2O)$.

Zur Darstellung dieses Anhydrids kocht man das *p*-Ana-Chinolindioxim mit überschüssiger, mässig concentrirter Kalilauge. Nach kurzer Zeit ist die Wasserabspaltung beendet. Man lässt erkalten und krystallisirt die neue Verbindung aus Weingeist um.

Das Chinolindioximanhydrid krystallisirt in farblosen, stark lichtbrechenden, langen Nadeln, die oft das ganze Krystallisationsgefäss erfüllen. Es schmilzt bei 134° und ist mit Wasserdämpfen auffallend leicht flüchtig. Eine Stickstoffbestimmung ergab mit der Theorie gut übereinstimmende Zahlen.

Gefunden	Ber. für $C_9H_5N(N_2O)$
24.50	24.56 pCt.

Bern. Universitätslaboratorium.

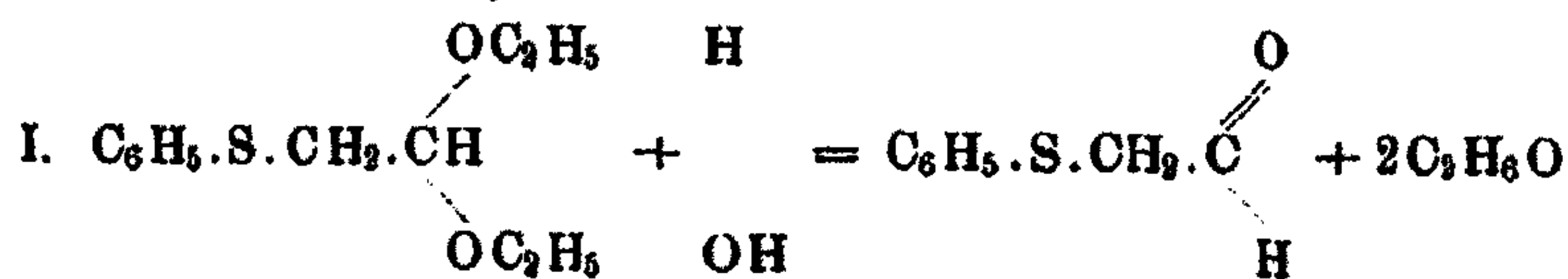
28. W. Autenrieth: Ueber einige Derivate des Acetals und Acetons.

(Eingegangen am 12. Januar.)

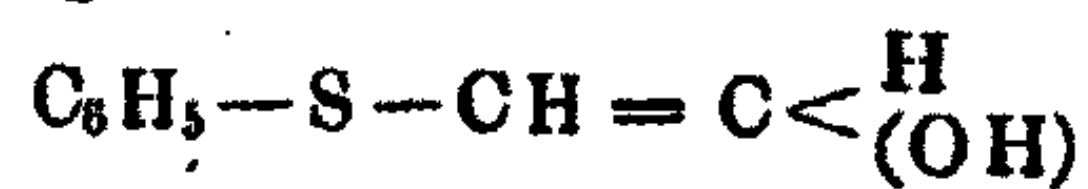
Schon vor längerer Zeit habe ich ¹⁾ über einen Versuch berichtet, um aus der β -Thioethylcrotonsäure zu einem Thiophenkörper zu gelangen. — Da diese Reaction nicht im gewünschten Sinne verlief, so habe ich andere Thiokörper in dieser Richtung untersucht; es schienen mir besonders diejenigen Thioderivate von einigem Interesse zu sein, die unter geeigneter Condensation zu einem Benzothiophenabkömmling führen würden. — Das Benzothiophen, das bekanntlich zum Naphtalin in demselben Verhältnisse steht, wie Thiophen zum Benzol — daher auch als Thionaphten bezeichnet wird — dürfte schon deshalb einiges Interesse beanspruchen, da diese Grundsubstanz selbst bis jetzt nicht isolirt ist und von Derivaten desselben nur wenige bekannt sind. Besonders geeignet schienen mir die Thioderivate des Acetals und Acetons zu sein, um diese Synthesen zu verwirklichen. Folgende

¹⁾ Diese Berichte XX, 3188.

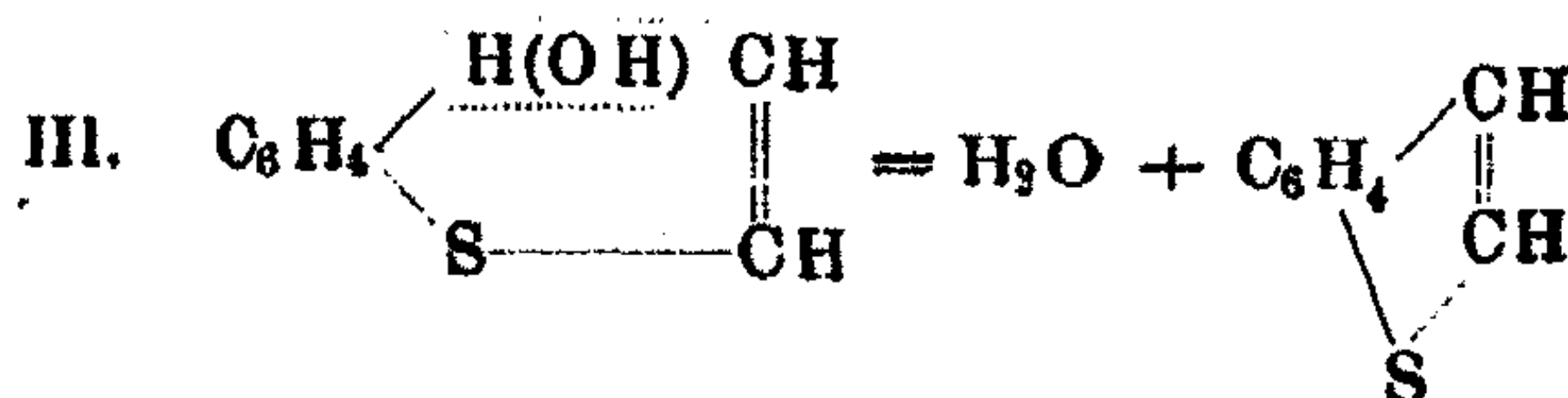
Gleichungen sollen die Reactionen versinnlichen, die vom Thiophenylacetal zum Benzothiophen führen sollten:



II. Der Aldehyd reagirt in der Pseudof orm:



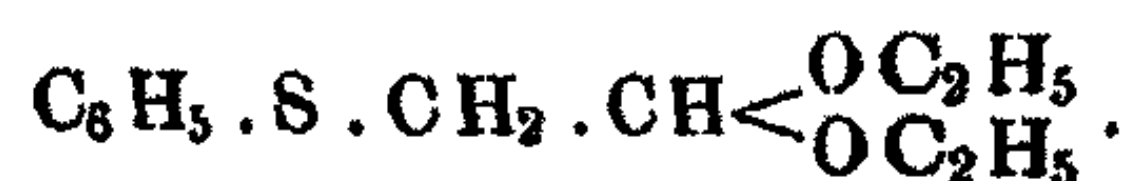
und spaltet Wasser ab unter Ringbildung:



In ähnlicher Weise müsste durch innere Condensation und Ringbildung aus dem Thiophenylaceton $\text{C}_6\text{H}_5\text{S} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ ein Methyl-Benzothiophen resultiren.

Da diese Bildungen viel Aehnlichkeit mit der Hantzsch'schen¹⁾ Cumaronsynthese aus dem Phenoxyacetessigester zeigen, so wurde auch das Phenoxyacetal dargestellt, um auf Ringbildung untersucht zu werden. — Auch andere Acetale wurden in den Kreis der Untersuchung gezogen, welche Hr. Dr. O. Hinsberg und ich gemeinsam durchzuführen beabsichtigten. Da vor Kurzem von anderer Seite²⁾ ähnliche Untersuchungen beschrieben worden sind, scheint es angezeigt, den von mir übernommenen Theil der Arbeit schon jetzt zu publiciren.

Thiophenylacetal,



Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der in dieser Abhandlung beschriebenen substituirten Acetale diente das Monochloracetal.

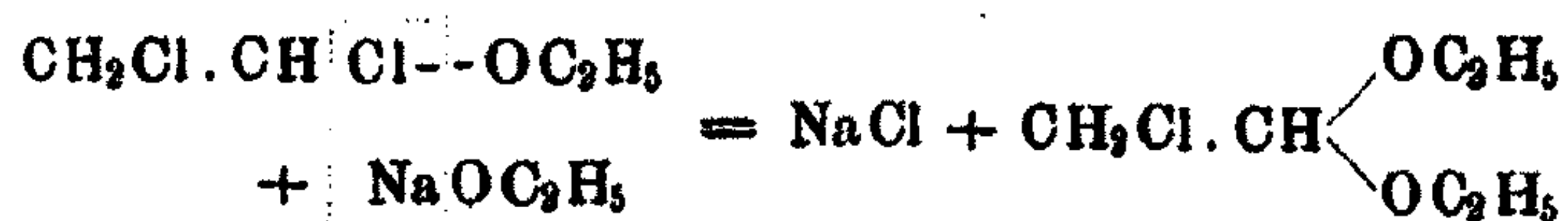
Dasselbe wird leicht erhalten, wenn der käufliche Bichloräther mit einer alkoholischen Lösung der äquivalenten Menge Natriumäthylat unter gutem Kühlen in kleinen Portionen zusammengebracht wird. Es tritt hierbei unter beträchtlicher Erwärmung sofort Reaction ein, indem sich Chlornatrium ausscheidet. Gegen Ende der Reaction

¹⁾ A. Hantzsch, diese Berichte XIX, 1290.

²⁾ Alfred Delisle, über Ketosulfide und Ketosulfidsäuren. Ann. Chem. Pharm. 260, 250.

wird das Product einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wird die Masse in Wasser gegossen, wodurch das Monochloracetal als Oel abgeschieden wird. — Durch fractionirte Destillation wird dasselbe als eine farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit gewonnen, die bei 156° — 158° siedet.

Der Vorgang der Darstellung findet in vorstehender Gleichung seinen Ausdruck:



Um eine gute Ausbeute an Chloracetal zu erzielen, ist es erforderlich, absoluten Alkohol anzuwenden. —

Zur Darstellung des Thiophenylacetals werden äquivalente Mengen des reinen Chloracetals und einer alkoholischen Lösung des Natriumphenylmercaptids einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Reaction tritt bald ein, indem sich reichliche Mengen von Chlornatrium ausscheiden; nach etwa 2 Stunden langem Erhitzen ist der Process beendigt. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen, wodurch das Thiophenylacetal als schweres Oel abgeschieden wird. Dasselbe wird von der wässerigen Flüssigkeit sorgfältig getrennt und der Destillation unterworfen, wobei das reine Thiophenylacetal bei 272° — 273° unter ganz geringer Zersetzung überdestillirt. Die Ausbeute an Thiophenylacetal ist fast quantitativ.

Das Thiophenylacetal stellt ein farbloses oder schwach röthlich gefärbtes Oel dar von ziemlich intensivem, aber nicht unangenehmem aromatischen Geruche. Der Siedepunkt liegt bei 273° .

Dasselbe giebt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure die für Thiophenylderivate charakteristische kirschrothe Färbung. Der Mercaptanrest ist in diesem Thioderivat ziemlich fest gebunden; Salzsäure und Alkalien spalten beim Erwärmen kaum nachweisbare Spuren Mercaptan ab. Um die durch obige Formeln versinnlichte Ringbildung auszuführen, wurden die verschiedensten condensirenden Agentien mit dem Thiophenylacetal in Reaction gesetzt, bis jetzt freilich mit nur negativem Erfolge. Concentrirte Schwefelsäure, Chlorzink, concentrirte Salzsäure, Essigsäureanhydrid bewirken wohl Zersetzungen; beim Eingiessen der Reactionsproducte in Wasser werden weisse, schmierige, keineswegs krystallinische Körper gefällt, welche mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind und aus denen bis jetzt keine fassbaren, einheitlichen Substanzen erhalten werden konnten.

Die Analyse des Thiophenylacetals ergab folgende Werthe:

- I. 0.204 g Substanz gaben 0.4754 g Kohlensäure = 63.55 pCt. Kohlenstoff und 0.1388 g Wasser = 7.53 pCt. Wasserstoff.

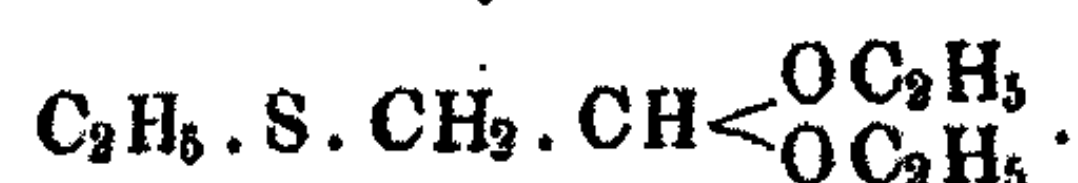
II. 0.212 g Substanz gaben 0.4947 g Kohlensäure = 63.64 pCt. Kohlenstoff und 0.1502 g Wasser = 7.87 pCt. Wasserstoff.

III. 0.253 g Substanz gaben 0.2625 g Baryumsulfat = 14.25 pCt. Schwefel.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}SO_2$		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{13}	144	63.72	63.55	63.64	— pCt.
H_{18}	18	7.96	7.53	7.87	— „
S	32	14.16	—	—	14.25 „
O_2	32	14.16	—	—	— „
	226	100.00			

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte kein Phenylsulfonacetal; es scheint dabei eine weitgehendere Zersetzung einzutreten. —

Thioäthylacetal,

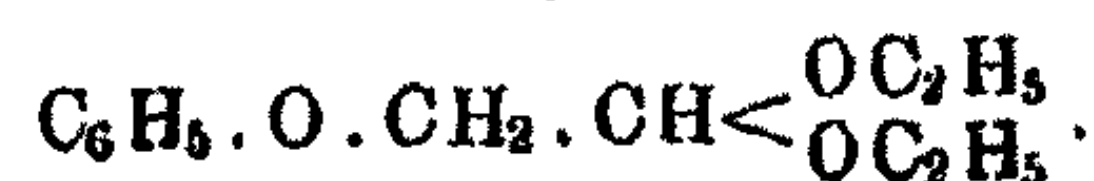


Das Thioäthylacetal wurde nach dem beim vorhergehenden Körper beschriebenen Verfahren durch Wechselwirkung von Monochloracetal und Natriumäthylmercaptid gewonnen. Die Reaction verläuft glatt und nahezu quantitativ. Das Thioäthylacetal stellt eine gelblich gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit dar von intensivem Sulfid-, wie Acetalgeruche. Dasselbe siedet zwischen 168° — 170° beinahe unzer setzt und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Auch in diesem Thiokörper ist der Mercaptanrest ziemlich fest gebunden.

Die Schwefelbestimmung des Thioäthylacetals ergab folgenden Werth:

	Ber. für $C_3H_8SO_2$	Gefunden
S	18.00	18.42 pCt.

Phenoxyacetal,



Während die Darstellung der beschriebenen schwefelhaltigen Acetale leicht und glatt schon bei Wasserbadtemperatur verläuft, gelingt es nicht, auf diese Weise das Phenoxyderivat darzustellen. — Selbst bei längerem Kochen von Phenolnatrium und Chloracetal in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler tritt kaum eine Chlor-natriumausscheidung ein. Es wurden daher die äquivalenten Mengen von Chloracetal und einer alkoholischen Phenolnatriumlösung im geschlossenen Rohre 2 Tage lang im Oelbade auf 160° erhitzt. Wird der Röhreninhalt in Wasser gegossen, so scheidet sich das Phenoxyacetal als schweres, gelbliches Oel ab. Dasselbe wird zur Entfernung von noch gelöstem Phenol mit Natronlauge tüchtig ausgeschüttelt,

dann der fractionirten Destillation unterworfen, wobei das Phenoxyacetal bei 254—256° überdestillirt.

Das Phenoxyacetal stellt ein farbloses, schweres Oel dar, von eigenthümlichem, an Acetal erinnernden Geruche; gegen verdünnte Alkalien ist dasselbe beständig. Mit dem Millon'schen Reagens erhitzt, zeigt es die für einwerthige Phenolkörper charakteristische Rothfärbung.

Es wurden folgende analytischen Werthe gefunden:

- I. 0.182 g Substanz gaben 0.4512 g Kohlensäure = 67.61 pCt. Kohlenstoff und 0.1336 g Wasser = 8.57 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.1388 g Substanz gaben 0.3485 g Kohlensäure = 68.47 pCt. Kohlenstoff und 0.1048 g Wasser = 8.38 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{12}H_{18}O_3$		I.	II.
C ₁₂	144	68.57	67.61	68.47 pCt.
H ₁₈	18	8.57	8.15	8.38 >
O ₃	48	22.86	—	— >
	210	100.00		

Mit Bromwasser tüchtig geschüttelt, wird das Phenoxyacetal zunächst gelöst; nach kurzem Stehen scheiden sich feine, weisse Krystallnadeln aus, die aus Wasser umkrystallisirt bei 84° schmelzen und ein Bromsubstitutionsproduct des Phenoxyacetals darstellen.

Thiophenylaceton,



Dieser Körper wurde vor kurzer Zeit von Otto und Rössing¹⁾ dargestellt und als Acetylthiophenyläther bezeichnet. Weiterhin hat Delisle²⁾ in seiner Arbeit über Ketosulfide und Ketosulfidsäuren diese Substanz als Acetylphenylsulfid beschrieben. — Nach Analogie mit den Bezeichnungen: Chlor-, Amido-, Cyan-, Isonitroso-Aceton u. s. w. möchte ich den Namen »Thiophenylaceton« in Vorschlag bringen.

Da ich das Thiophenylaceton nach einem von der Otto'schen, wie Delisle'schen Vorschrift etwas abweichenden Verfahren dargestellt habe, so möge dasselbe kurz Erwähnung finden.

Das Halogen im Monochloraceton ist ausserordentlich leicht eines Austausches fähig. Dementsprechend setzt es sich mit grösster Leichtigkeit mit Mercaptiden um, indem die —SR-Gruppe an Stelle des Halogens tritt. — Bei der Darstellung des Thiophenylacetons ist daher

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 752.

²⁾ loc. cit.

Erhitzen der beiden Körper — Chloraceton und Natriumphenylmercaptid — nicht erforderlich; es ist im Gegentheil geboten, die äquivalenten Mengen der alkoholischen Mercaptidlösung und des Chloracetons allmählich unter gutem Kühlen zu mischen, wobei eine heftige Reaction unter beträchtlicher Erwärmung und sofortiger Ausscheidung von Chlornatrium stattfindet. — Die Mischung lässt man kurze Zeit bei Seite stehen und giesst sie hierauf in Wasser; das Thiophenylaceton wird hierbei als dickes Oel ausgeschieden. Wird das Oel der fractionirten Destillation unterworfen, so geht das reine Thiophenylaceton bei 265—267° als beinahe farblose Flüssigkeit, die nach Kurzem bräunlich gefärbt wird, über. Die Ausbeute an Thiophenylaceton ist nahezu quantitativ.

Wird das Destillat in eine Kältemischung gebracht oder bei Winterkälte stehen gelassen, so erstarrt die ganze Flüssigkeit alsbald zu einem Krystallbrei. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Thiophenylaceton in grossen farblosen Krystallen, die bei 36° schmelzen. Delisle beobachtete den Schmp. von 34—35°.

Die Analyse liess folgende Werthe finden:

0.2026 g Substanz gaben 0.4806 g Kohlensäure = 64.69 pCt. Kohlenstoff und 0.12 g Wasser = 6.58 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für C ₉ H ₁₀ SO	Gefunden
C	65.06	64.69 pCt.
H	6.03	6.58 »

Das Thiophenylaceton giebt als Keton sowohl mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, wie auch mit Mercaptanen Mercaptole. Mit demselben wurden die verschiedenartigsten Versuche ausgeführt, um eine Ringbildung im Sinne obiger Gleichungen zu verwirklichen; doch verliefen dieselben ebenso resultatlos, wie die von Delisle in gleicher Richtung angestellten Versuche.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wird, wie Otto und Rössing (loc. cit.) auch gefunden haben, das Otto'sche Phenylsulfonaceton gebildet.

Phenylhydrazon des Thiophenylacetons,



Gleiche Moleküle Thiophenylaceton und Phenylhydrazin reagiren energisch mit einander. Die Masse erwärmt sich stark und unter Abscheidung von Wasser wird das Hydrazon als dickes, bald zu Krystallen erstarrendes Oel gebildet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird das Hydrazon in wohl ausgebildeten, farblosen Krystallen erhalten, die bei 86—87° schmelzen. Dieses Hydrazon dürfte

einiges Interesse beanspruchen, wenn es gelänge nach der E. Fischer'schen Indolbildung einen Indolkörper darzustellen; es müsste hierbei ein schwefelhaltiges Indol resultiren, von welchen meines Wissens bis jetzt kein Repräsentant bekannt ist. Verschiedene in dieser Richtung ausgeführte Versuche blieben jedoch resultatlos.

Thioäthylaceton, $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

Chloraceton und Natriumäthylmercaptid setzen sich leicht um unter Bildung von Thioäthylaceton und Chlornatrium.

Die Ausbeute an diesem Körper ist eine gute.

Das Thioäthylaceton stellt ein schwach gelb gefärbtes, nicht erstarrendes Oel dar von sulfidähnlichem Geruch, das bei $170-172^\circ$ beinahe unzersetzt destillirt. — Dasselbe giebt als Keton mit Phenylhydrazin ein Hydrazon und condensirt sich leicht mit Mercaptanen zu Mercaptolen.

Das Hydrazon des Thioäthylacetons $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3$ ist



wenig beständig, krystallisirt nur schwer und schmilzt bei $55-57^\circ$.

Auch in dem Thioäthylaceton ist der Mercaptanrest ziemlich fest gebunden; derselbe wird beim Erhitzen mit Salzsäure nicht abgespalten.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat konnte ein Aethylsulfonaceton, $C_2H_5SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, nicht erhalten werden.

Zum Schlusse seien Versuche erwähnt, die mit Monochloracetessigester und Natriumphenylmercaptid ausgeführt worden sind. — Hantzsch ¹⁾ hatte vergeblich versucht, analog seiner Cumaronsynthese, aus Chloracetessigester und Natriumphenylmercaptid zu dem entsprechenden Benzothiophenderivat zu gelangen. Hantzsch fand, dass in Folge der allzugrossen Neigung des Phenylmercaptans, sich zu Disulfid zu oxydiren, es nicht gelinge, einen Thiophenylacetessigester oder das entsprechende Thiophenderivat zu erhalten. — Otto und Rössing ²⁾ haben nun vor Kurzem einen Thiophenylacetessigester, $CH_3 \cdot CO$ durch Kochen äquivalenter Mengen Natriumphenylmercaptid



und Chloracetessigester während einiger Stunden erhalten und als gelbliches Oel beschrieben. — Ich habe gleichfalls versucht, dieses Thiophenylderivat darzustellen, indem ich die Versuchsbedingungen sehr variirte, sowohl bei starker Abkühlung wie auch in der Wärme arbeitete. Stets erfolgte sofortige Abscheidung von Chlornatrium und

¹⁾ A. Hantzsch, diese Berichte XIX, 1297.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 757.

nach dem Eingiessen in Wasser trat die Abscheidung eines gelben Oeles ein, das aber nach kurzer Zeit beinahe vollständig zu einem Krystallbrei erstarrte. Die aus Alkohol umkrystallisirten Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 61° und erwiesen sich, wie aus folgender Analyse zu ersehen ist, als reines Phenyldisulfid.

0.2181 g der Substanz gaben 0.5302 g Kohlensäure = 66.27 pCt. Kohlenstoff und 0.0958 g Wasser = 4.88 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
	für Phenyl- disulfid	für Thiophenyl- acetessigester	
C	66.05	60.50	66.27 pCt.
H	4.58	5.88	4.88 »

Ich kann somit die Beobachtung von Hantzsch (loc. cit.) durchaus bestätigen.

Es scheint, dass der Thiophenylacetessigester entweder nicht existirt, oder aber, dass derselbe sehr grosse Neigung hat, sich zu zersetzen.

Aus den Angaben von Otto und Rössing ist nicht zu ersehen, ob dieselben reinen Thiophenylacetessigester in Händen gehabt haben, da analytische Belege derselben nicht vorliegen.

Freiburg i. Br. Laboratorium des Prof. E. Baumann.

29. W. Autenrieth: Zur Kenntniss einiger substituirten Sulfonale.

(Eingegangen am 12. Januar.)

Das Sulfonal gehört nach den Untersuchungen von E. Baumann zu den beständigsten organischen Verbindungen. Die Halogene wirken auf dasselbe nicht ein unter Bildung von Substitutionsproducten. Es gelingt nicht, auf diese Weise ein Chlor- oder Bromsulfonal darzustellen. Ebenso beständig ist das Sulfonal gegen oxydirende Agentien oder die Einwirkung wässeriger oder alkoholischer Kalilauge, mit der das Sulfonal Tage lang erhitzt werden kann, ohne dass Zersetzung eintritt. — Es schien nun von einigem Interesse zu sein, zu untersuchen, ob in den substituirtten Sulfonalen die grosse Beständigkeit des Sulfonalmoleküls erhalten bleibt oder nicht. In ähnlicher Richtung hat schon E. Stuffer¹⁾ im hiesigen Laboratorium ausgedehnte Ver-

¹⁾ E. Stuffer: Ueber die Verseifbarkeit von Sulfonen. Diese Berichte XXIII, 3226.

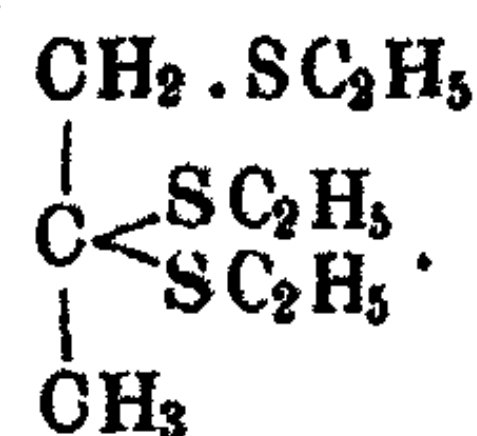
suche angestellt, indem derselbe dem Sulfonal homologe und analoge Substanzen hinsichtlich ihrer Verseifbarkeit gegen Aetzkali untersucht hat.

In der vorliegenden Arbeit sind das Aethylsulfonsulfonal, Phenylsulfonsulfonal und Chlorsulfonal beschrieben und hauptsächlich bezüglich ihres Verhaltens gegen Alkali untersucht worden. Es hat sich hierbei ergeben, dass alle drei substituirten Sulfonale durch Kalilauge leicht und vollständig verseift werden, während das Sulfonal unter diesen Bedingungen nicht zersetzt wird. — Dieses eigenartige Verhalten der substituirten Sulfonale im Vergleiche mit dem einfachen Sulfonal hat manche Analogien bei anderen organischen Verbindungen. — Denn es ist eine bekannte Thatsache, dass die Eigenschaften und die Beweglichkeit von Atomen resp. Atomgruppen in einem Moleküle durch Eintritt neuer Atomcomplexe eine wesentliche Aenderung erfahren können. Während z. B. im Monochlorbenzol das Chlor sehr fest gebunden und nicht eines Austausches gegen Hydroxyl fähig ist, reagirt dasselbe nach Eintritt von 3 Nitrogruppen in das Molekül schon mit Wasser unter Bildung von Pikrinsäure. — Andererseits ist bekannt, dass Wasserstoffatome in einem Moleküle nach Eintritt bestimmter negativer Gruppen saure Eigenschaften erhalten u. s. w.

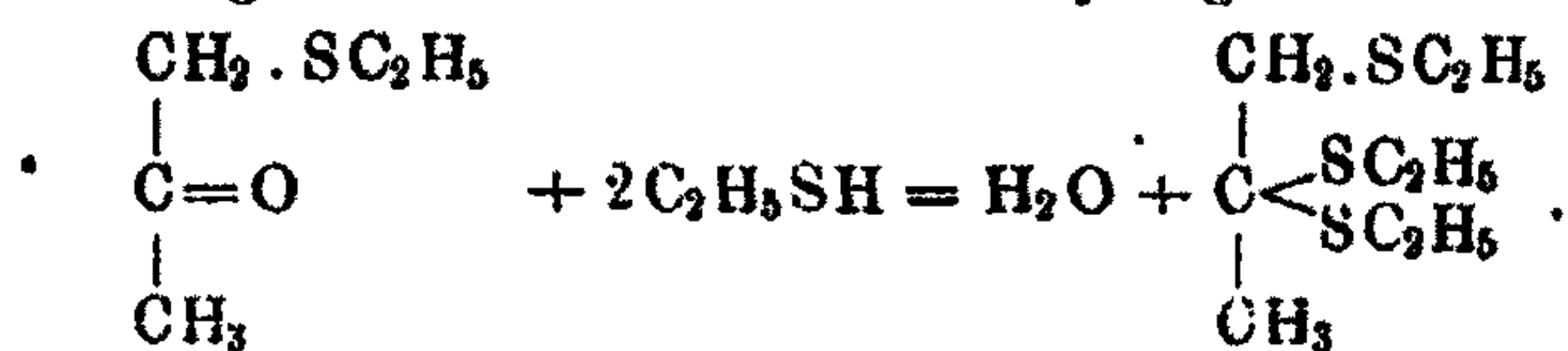
Weiterhin konnte bei diesen 3 Sulfonalen constatirt werden, dass dieselben bei Thieren, welche auf Sulfonal leicht und sicher reagiren, ganz unwirksam sind; selbst in grösserer Dosis äussern dieselben keine Spur einer hypnotischen Wirkung.

Ueber die Thierversuche wird an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden.

Aethylmercaptol des Thioäthylacetons,

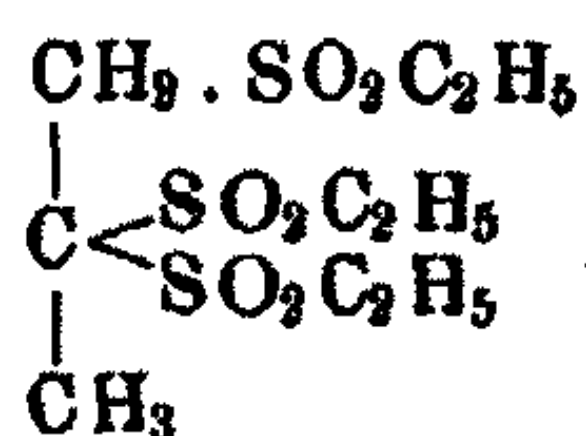


Das in der I. Abhandlung beschriebene Thioäthylaceton schien die geeignete Substanz zu sein, um zu einem sulfonirten Sulfonal zu gelangen. In der That condensiren sich Thioäthylaceton (1 Mol.) und Aethylmercaptan (2 Mol.) leicht nach der Baumann'schen Methode beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas; es findet hierbei beträchtliche Erwärmung statt, weshalb gut gekühlt werden muss. Unter Ausscheidung von Wasser wird das Mercaptol gebildet:



Wird das Reactionsproduct mit Wasser geschüttelt, so scheidet sich das Aethylmercaptol als gelbliches, schwach sulfidartig riechendes Oel aus, das auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirt werden kann; es treten bei der Destillation in vacuo zuerst reichliche Mengen von Aethylmercaptan auf, dann destillirt von 170° an ein sulfidartig riechendes Oel über, das keinen bestimmten Siedepunkt zeigt und keinen einheitlichen Körper darstellt.

Aethylsulfonsulfonal¹⁾,



Das Aethylmercaptol des Thioäthylacetons wird mit Kaliumpermanganat leicht zum zugehörigen Trisulfon, dem Aethylsulfonsulfonal oxydirt; es werden hierbei stets alle drei Schwefelatome oxydirt, wenigstens konnte niemals die Bildung eines Sulfonsulfids beobachtet werden. — Die grosse Krystallisationsfähigkeit des Trisulfons ermöglicht, dasselbe leicht in reinem Zustande darzustellen. — Der abgeschiedene Braunstein, welcher das Trisulfon suspendirt enthält, wird mit Wasser mehrere Male ausgekocht, beim Erkalten der wässrigen Lösung krystallisirt das Trisulfon aus.

Folgende analytischen Werthe wurden gefunden:

- I. 0.1582 g Substanz gaben 0.1920 g Kohlendioxyd = 33.40 pCt. Kohlenstoff und 0.0817 g Wasser = 5.75 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.215 g Substanz gaben 0.4719 g Baryumsulfat = 30.15 pCt. Schwefel.

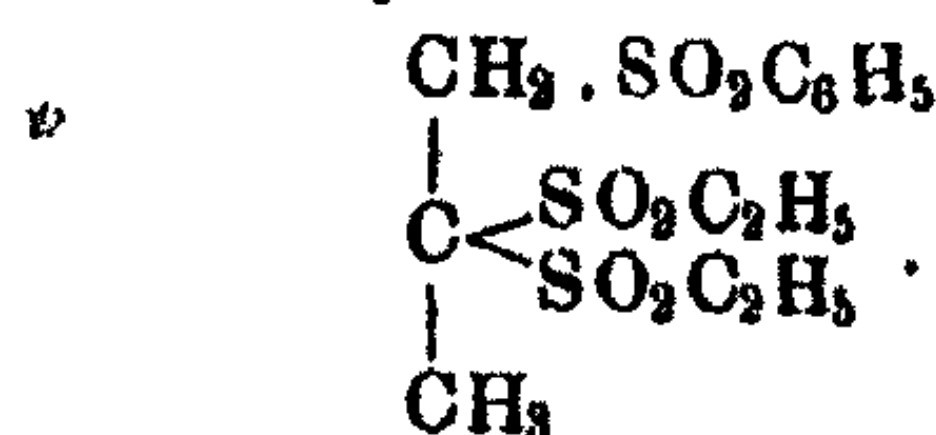
	Ber. für C ₉ H ₂₀ S ₃ O ₆		Gefunden	
			I.	II.
C ₉	108	33.75	33.40	— pCt.
H ₂₀	20	6.25	5.75	— „
S ₃	96	30.00	—	30.15 „
O ₆	96	30.00	—	— „
	320	100.00		

Das Aethylsulfonsulfonal habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. E. Staffer dargestellt; es zeigt die von E. Staffer (l. c.) angegebenen Eigenschaften: Schmp. 137°. — Wird das Trisulfon mit Methyljodid und der genau berechneten Menge Aetznatron in alkoholischer Lösung mehrere Stunden lang gekocht, so findet keine Alkylierung statt; das Aethylsulfonsulfonal besitzt somit kein negatives Wasserstoffatom. Es

¹⁾ Das auf einem anderen Wege gewonnene Aethylsulfonsulfonal hat schon E. Staffer in seiner angeführten Arbeit theilweise beschrieben und besonders sein Verhalten gegen Aetzkali untersucht.

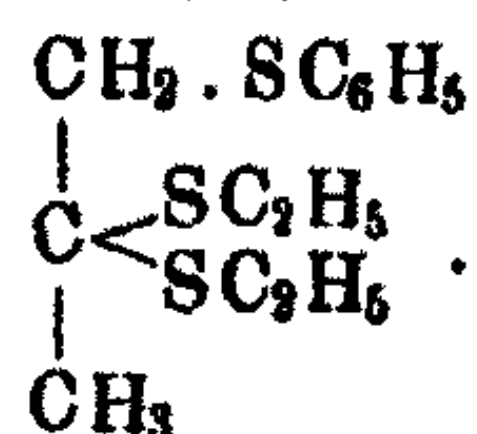
lag die Möglichkeit vor, dass die 2 Wasserstoffatome der Gruppe $C_6H_5SO_2 \cdot CH_2 \cdot C(SO_2C_6H_5)_2$ sauren Charakter zeigen. — Es scheint durch diesen Versuch weiterhin bewiesen zu sein, dass der negative Charakter (in Di- und Trisulfonen) der Sulfongruppen sich nur auf das resp. die Wasserstoffatome bezieht, die am gleichen Kohlenstoffatom sich befinden. — Ähnliche Verhältnisse liegen bekanntlich, wie V. Meyer gezeigt hat, bei den Nitrokörpern vor.

Phenylsulfonsulfonal,



Thiophenylaceton und Aethylmercaptan condensiren sich leicht bei Gegenwart von Salzsäure unter beträchtlicher Erwärmung zu dem Aethylmercaptol. — Wird das Reactionsproduct zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser gewaschen, so erhält man das Mercaptol als ein gelbliches, nicht unzersetzt destillirbares Oel, das bis jetzt nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Demselben kommt die Formel



zu; es ist Aethylmercaptol des Thiophenylacetons. — Wird dasselbe mit Permanganat und Schwefelsäure oxydirt, so entsteht das zugehörige Trisulfon. — Das Oxydationsproduct wird am besten mit Aether extrahirt; nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt ein dickes, gelbliches, höchst unangenehm riechendes Oel, welches erst bei wochenlangem Stehen im Exsiccator zum Theil krystallinisch erstarrt. — Die Krystallmasse wird am besten durch Absaugen und durch Trocknen auf Thonplatten möglichst vom anhaftenden Oele befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse liess folgende Werthe finden:

I. 0.1790 g Substanz gaben 0.2772 g Kohlensäure = 42.23 pCt. Kohlenstoff und 0.0883 g Wasser = 5.48 pCt. Wasserstoff.

II. 0.186 g Substanz gaben 0.3565 g Baryumsulfat = 26.32 pCt. Schwefel.

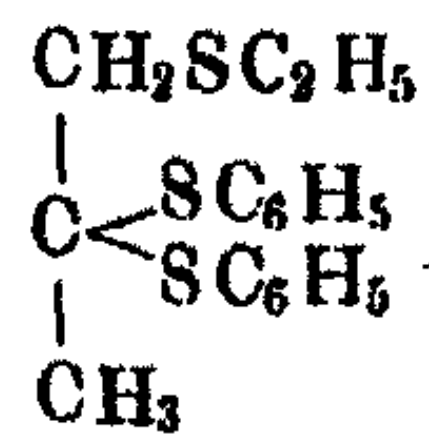
	Ber. für $C_{13}H_{20}S_3O_6$		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C_{13}	156	42.39	42.23	—	
H_{20}	20	5.43	5.48	—	›
S_3	96	26.09	—	26.32	›
O_6	96	26.09	—	—	›
	368	100.00			

Das Phenylsulfonsulfonal bildet eine aus Alkohol in schönen, glänzenden Blättchen krystallisierende Substanz, die bei 127—128^o schmilzt. In kaltem, wie auch kochendem Wasser ist das Trisulfon vollständig unlöslich.

Zur quantitativen Spaltung des Trisulfons durch Kalilauge wurde 1 g Substanz mit 40 ccm Normalkalilauge in einem Kölbchen mit an- gesetztem Rückflusskühler 3 Stunden lang erhitzt. Unter Gelb-, dann Rothfärbung wird das Trisulfon leicht gelöst. Zum Zurücktitriren der überschüssigen Kalilauge waren 31.4 ccm Normalsäure erforderlich; es wurden somit zur Neutralisation der Spaltungsproducte 8.6 ccm Normalkali verbraucht. Nimmt man an, dass alle drei Sulfonreste abgespalten werden — 1 Mol. Phenylsulfonsulfonal auf 3 Mol. Aetzkali —, so wären 8.16 ccm Normalkalilauge nothwendig. — Es ist somit durch den Versuch bestimmt bewiesen, dass alle drei Sulfonreste ab- gespalten werden.

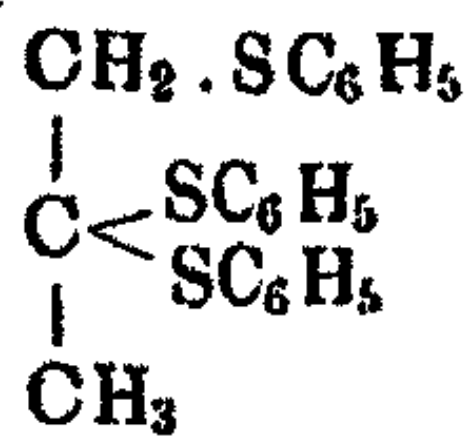
In der Flüssigkeit war die Sulfonsäure nach Ueberführung in Mercaptan mittelst Zink und Salzsäure deutlich durch Geruch und Bleipapier nachzuweisen. — Aus der stark angesäuerten Lösung schieden sich bei einigem Stehen feine Kryställchen aus, die sich wie Benzolsulfinsäure verhielten.

Das Thioäthylaceton condensirt sich auch leicht mit Phenyl- mercaptan zu dem entsprechenden Mercaptol, welches die Formel:



besitzt und als Phenylmercaptol des Thioäthylacetons zu bezeichnen ist. Es stellt ein Oel dar, das nicht unzersetzt destillirt und bis jetzt nicht in das Trisulfon verwandelt werden konnte.

Phenylmercaptol des Thiophenylacetons,



Thiophenylaceton und Phenylmercaptan condensiren sich leicht unter Bildung des Mercaptols und Austritt von Wasser. Wird das Reactionsproduct in Wasser gegossen und längere Zeit stehen gelassen, so erstarrt das Oel theilweise zu schön ausgebildeten cubischen Kry- stallen, welche vom Oele befreit und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

0.1803 g Substanz gaben 0.457 g Kohlensäure = 69.06 pCt. Kohlenstoff und 0.0946 g Wasser = 5.52 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $C_{21}H_{20}S_3$		Gefunden
C_{21}	252	68.49	69.06 pCt.
H_{20}	20	5.43	5.82 „
S_3	96	26.08	— „
	368	100.00	

Das Phenylmercaptol des Thiophenylacetons schmilzt bei 54 — 55° und ist in Alkohol, Aether leicht löslich, in Wasser vollständig unlöslich. Die Oxydation zu dem entsprechenden Trisulfon gelang bis jetzt nicht. Es scheint hier, wie bei vielen Phenylmercaptolen, eine Zersetzung einzutreten, ehe die Schwefelatome oxydirt werden.

Chlorsulfonal, $CH_2Cl \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_3$.

Wie schon erwähnt, gelingt es nicht, durch Einwirkung von Chlor auf das Sulfonal ein halogenisirtes Sulfonal darzustellen. Es blieb somit als einzige Möglichkeit, um zum Chlorsulfonal zu gelangen, der Weg übrig, von Chloraceton auszugehen. — Wird 1 Mol. Chloraceton mit 2 Mol. Aethylmercaptan und wenig concentrirter Salzsäure tüchtig geschüttelt, bis der Mercaptangeruch vollständig verschwunden ist, so erfolgt unter beträchtlicher Erwärmung Condensation zu dem Aethylmercaptol des Chloracetons: $CH_2Cl \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot CH_3$.

Dieses Mercaptol ist ein farbloses, schwach sulfidartig riechendes Oel, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Bei der Darstellung des Mercaptols ist bemerkenswerth, dass stets ein geringer Ueberschuss von Chloraceton angewandt wird, da sonst leicht bei überschüssigem Mercaptan — zumal wenn viel Salzsäure vorhanden ist und das Gemisch sich sehr stark erwärmt — auch das Chlor des Chloracetons durch den Mercaptanrest ersetzt wird unter Bildung von Aethylmercaptol des Thioäthylacetons¹⁾. — Wird das Mercaptol des Chloracetons mit Permanganat und Schwefelsäure oxydirt, so entsteht das Chlorsulfonal, das der Oxydationsmischung am besten mit Aether entzogen wird. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers das Chlorsulfonal als ein dickes, farbloses Oel, das nach kurzer Zeit zu einer blätterigen Krystallmasse erstarrt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser ist das Chlorsulfonal rein. — Die Ausbeuten an Chlorsulfonal sind ziemlich günstige, einmal wurden aus 10 g Aethylmercaptan 6 g reines Chlorsulfonal gewonnen. Doch kann die Ausbeute sehr reducirt werden — bis auf nur 10 pCt. des angewandten Mercaptans — aus Gründen, die noch nicht erkannt sind.

Das Chlorsulfonal stellt weisse, leichte, perlmutterglänzende Krystallblättchen dar, die in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich sind. In Alkohol, Aether und Chloroform löst sich das-

¹⁾ Vgl. E. Stuffer l. c.

selbe verhältnissmässig leicht. Beim langsamen Auskrystallisiren aus nicht zu concentrirter alkoholischer Lösung wird das Chlorsulfonal in grossen, klaren, wohl ausgebildeten Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 78—79°. Das Chlor im Chlorsulfonal ist ziemlich fest gebunden; es ist bis jetzt nicht gelungen, einen Austausch des Halogens gegen —SR, NH₂, CN u. s. w. herbeizuführen. Es ist dies um so auffallender, als das Chlor des Chloracetons sehr leicht beweglich ist.

Durch Kochen mit Kalilauge wird das Chlorsulfonal vollständig gespalten.

Die Analyse des Chlorsulfonals liess folgende Werthe finden:

- I. 0.2198 g Substanz gaben 0.3912 g Baryumsulfat = 24.50 pCt. Schwefel.
 II. 0.1985 g Substanz gaben 0.1113 g Chlorsilber = 13.82 pCt. Chlor.
 III. 0.1865 g Substanz gaben 0.1866 g Kohlendioxyd = 31.85 pCt. Kohlenstoff und 0.0965 g Wasser = 5.75 pCt. Wasserstoff.

Ber. für C ₇ H ₁₅ S ₂ O ₄ Cl		Gefunden		
		I.	II.	III.
C ₇	84 32.00	—	—	31.85 pCt.
H ₁₅	15 5.71	—	—	5.75 »
S ₂	64 24.38	24.50	—	— »
O ₄	64 24.38	—	—	— »
Cl	35.5 13.52	—	13.82	— »
	252.5 100.00			

Zur quantitativen Spaltung des Chlorsulfonals durch Aetzkali wurden 2 g desselben mit 50 ccm Normalkalilauge 3 Stunden lang gekocht.

Zum Zurücktitriren des überschüssigen Alkalis waren 28.4 ccm Normalsäure erforderlich; es wurden somit 21.6 ccm Normalkalilauge verbraucht, um die Spaltungsproducte des Chlorsulfonals zu neutralisiren. Es entspricht dies genau 3 Mol. Aetzkali auf 1 Mol. Chlorsulfonal; theoretisch sind bei dieser Annahme 22.8 ccm Normalkali erforderlich; statt dessen sind 21.6 verbraucht worden. — In der Flüssigkeit wurden Chlorkalium und Aethylsulfinsäure, letztere durch Ueberführung in Mercaptan mittelst Zink und Salzsäure, nachgewiesen.

Freiburg i/Br. Laboratorium des Prof. E. Baumann.

**30. Arthur Hutchinson: Ueber die Reduction
der aromatischen Amide.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 12. Januar.)

Im Jahre 1874 beobachtete Guareschi¹⁾ dass das Benzamid bei der Reduction durch Natriumamalgam in saurer Lösung neben wenig Benzaldehyd vorzugsweise Benzylalkohol liefert.

Diese Reaction scheint den Amidien der Fettreihe zu fehlen, worauf Emil Fischer²⁾ vor Kurzem aufmerksam gemacht hat.

Da solche Unterschiede zwischen gleich constituirten aromatischen und aliphatischen Verbindungen ein gewisses theoretisches Interesse besitzen, so habe ich auf Veranlassung von Prof. Fischer diese Reduction bei einer grösseren Anzahl von Amidien geprüft.

Dabei hat sich ergeben, dass die Reaction bei allen aromatischen Säuren, welche das Carboxyl am Benzolkern enthalten, eintritt; so liefern Orthotoluylsäure, Salicylsäure, Paroxybenzoesäure und Anisäure leicht die entsprechenden Alkohole.

Anders verhalten sich die aromatischen Säuren, deren Carboxyl in der Seitenkette steht. Geprüft wurden die Amide der Phenyl-essigsäure und der Zimmtsäure; das erstere wird nicht verändert und das letztere nur in Hydrozimmtsäureamid verwandelt.

Bei den reducibaren Amidien ist der Alkohol niemals das einzige Product der Reaction; daneben entstehen complicirtere Substanzen, welche meist ein harzartiges Gemisch bilden und deshalb nicht weiter untersucht wurden.

Etwas andere Resultate gab die Reduction der Amide in alkalischer Lösung.

Die Bildung des Alkohols wird dann zu einer Nebenreaction, und es überwiegt die Entstehung der complicirten Producte.

Beim Anisamid wurde eine erhebliche Menge von Anisil erhalten. Das interessantere Resultat aber gab der Versuch bei den Amidien der Benzoesäure und Orthotoluylsäure.

In beiden Fällen entsteht in ziemlich erheblicher Menge ein neues Amid, welches zwei Wasserstoffatome mehr als das Ausgangsmaterial besitzt.

Diese reducirten Amide werden nun von Natriumamalgam nicht mehr angegriffen, verhalten sich also wie die Amide der Fettreihe und liefern bei der Verseifung die entsprechenden Hydroderivate der Benzoesäure und Orthotoluylsäure.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1462.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 933.

Reduction der Amide in saurer Lösung.

Bezüglich des Benzamids kann ich die Angaben von Guareschi bestätigen; dasselbe fixirt den Wasserstoff, welcher aus Natriumamalgam entwickelt wird, sehr leicht und liefert dabei eine grosse Menge Benzylalkohol.

Orthotoluylamid. Das Amid wurde durch Eingiessen einer ätherischen Lösung des Säurechlorids in eine ebenfalls ätherische Lösung von Ammoniak dargestellt. Der grösste Theil fällt direct neben Chlorammonium aus, der Rest wurde durch Abdampfen der ätherischen Lösung gewonnen.

Bei dieser Reaction entsteht als Nebenproduct ein kleine Menge des Nitrils der Orthotoluylsäure.

Das aus Wasser mehrmals umkrystallisirte Amid schmolz bei 140° , während Weith¹⁾ für ein Product, welches aus dem Nitril dargestellt war, den Schmp. 138° angiebt.

Bei der Reduction in saurer Lösung wurden als Hauptproducte Orthotoluyalkohol und ein gelbes Harz erhalten; nebenher entsteht in kleinerer Menge das hydrirte Amid.

Die beste Ausbeute an Alkohol erhielt ich bei folgendem Verfahren.

1 Theil Amid wurde in 90 Theilen 15procentigem Alkohol gelöst, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und bei 40° unter fortwährendem Schütteln Natriumamalgam (von $2\frac{1}{2}$ pCt.) in kleinen Portionen eingetragen.

Durch häufigen Zusatz von Schwefelsäure muss die Reaction immer sauer gehalten werden.

Nachdem etwa 90 Theile Amalgam verbraucht sind, ist die Reaction beendet. Bei 10 g Amid dauert die Operation 2 bis 3 Stunden.

Die vom Quecksilber getrennte Flüssigkeit wird nun mehrmals ausgeäthert. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt ein Oel, aus welchem nach einiger Zeit das hydrirte Amid auskrystallisirt; seine Menge betrug bis zu 8 pCt. des Ausgangsmaterials und wird um so geringer, je saurer die Flüssigkeit gehalten war; in viel grösserer Quantität entsteht derselbe Körper bei der später beschriebenen Reduction in alkalischer Lösung.

Zur Isolirung des Orthotoluyalkohols wird das Rohproduct am besten mit Wasserdampf destillirt, das Destillat wieder ausgeäthert und der beim Verdampfen des Aethers bleibende ölige Rückstand nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat destillirt.

Stark abgekühlt erstarrt der Alkohol sofort.

Das Präparat schmolz bei 34° und kochte konstant bei 223° (Quecksilberfaden im Dampf) unter einem Druck von 750 mm.

¹⁾ Diese Berichte VI, 420.

Der Schmelzpunkt des aus Orthoxylidenbromid dargestellten Alkohols wird von Colson¹⁾ ebenfalls bei 34° angegeben; während die von Raymann²⁾ mitgetheilte Zahl 54° erheblich davon differirt.

Den Siedepunkt fand Colson bei 216 bis 217.5°.

Die Ausbeute an reinem Orthotoluyalkohol betrug 40 bis 45 pCt. der Theorie. Das Verfahren dürfte deshalb für die Bereitung des Alkohols am meisten zu empfehlen sein.

Salicylamid. Das Amid wird bekanntlich aus den Estern der Salicylsäure gewonnen³⁾.

Für die Reduction wurde dasselbe in 60 Theilen 35 procentigem Alkohol gelöst, dann die Flüssigkeit in Eiswasser gekühlt, und in derselben Weise wie bei dem vorigen Versuche mit Natriumamalgam und Schwefelsäure behandelt.

Nachdem die 60fache Menge Amalgam verbraucht, war die Reaction beendet.

Die Producte derselben sind Saligenin und wieder ein gelbes Harz. Um das erste zu isoliren, wurde die starke saure Flüssigkeit ausgeäthert, der Aether verdampft, und das zurückbleibende dunkle Oel in heissem Ligroïn (Siedepunkt 100—120°) gelöst. Beim Erkalten fällt das Saligenin krystallinisch aus.

Dasselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt 82°.

Seine Menge betrug etwa 40 pCt. der Theorie.

Paroxybenzamid. Für den Versuch diente ein Präparat, welches nach der Vorschrift von Hartmann⁴⁾ aus dem Paroxybenzoesäure-äthylester dargestellt war.

Für die Reduction wurde das Amid in 80 Theilen 10 procentigem Alkohol gelöst und bei 10—15° mit der 60fachen Menge Natriumamalgam behandelt.

Der entstandene Paroxybenzylalkohol wurde der Lösung durch Ausäthern entzogen und von dem beigemengten Harz durch Umkrystallisiren aus Toluol und später aus Alkohol getrennt.

Die Substanz zeigt den von Biedermann⁵⁾ angegebenen Schmelzpunkt 110° und die Ausbeute betrug 25—30° der Theorie.

Anisamid. Bei der Reduction in saurer Lösung liefert dasselbe Anisalkohol, ein gelbes Harz und eine sehr kleine Menge von Hydroanisoin.

¹⁾ Colson, Annales de Chemie [6] 6, 115.

²⁾ Raymann, Bull. Soc. Chem. 27, 498.

³⁾ Spilker, diese Berichte XXII, 2767.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chemie [2] 16, 50, (1877).

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 2373.

Für die Bildung des Alkohols ist eine Temperatur von 60—70° am günstigsten.

1 Theil Amid wird in 120 Theilen warmem Wasser gelöst und in die warme, stets sauer gehaltene Flüssigkeit ziemlich rasch 80 Theile Natriumamalgam eingetragen.

Auf diese Weise können 5 g Amid in 40 bis 50 Minuten reducirt werden.

Die Producte der Reaction wurden auch hier der wässrigen Lösung durch Aether entzogen.

Das nach Verdampfen des Aethers bleibende Oel scheidet bald das Hydroanisoin krystallinisch ab.

Durch Umkrystallisiren aus Benzol oder verdünntem Alkohol gereinigt zeigt dasselbe den von Wallach¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt 170° und die charakteristische Färbung mit Schwefelsäure.

Seine Menge beträgt etwa 2 pCt. des Ausgangsmaterials.

Zur Isolirung des Anisalkohols wurde das ölige Rohproduct mit Wasserdampf destillirt, das Destillat ausgeäthert und der Alkohol schliesslich durch Destillation gereinigt.

Derselbe wurde durch Siedepunkt, Schmelzpunkt und Analyse identificirt.

Die Ausbeute betrug 30 pCt. der Theorie.

Phenylacetamid. Dasselbe wird in saurer Lösung von nascirendem Wasserstoff gar nicht angegriffen.

Zimmtsäureamid. Löst man dasselbe in 40 Theilen 30procentigem Alkohol und trägt in die sauer gehaltene Flüssigkeit die zwanzigfache Menge Amalgam ein, so geht die Reduction rasch von Statten.

Als einziges Product derselben wurde das Amid der Hydrozimmtsäure erhalten. Dasselbe scheidet sich nach Wegkochen des Alkohols aus der wässrigen Lösung beim Erkalten krystallinisch aus und wurde durch den Schmelzpunkt und die übrigen von Hofmann²⁾ angegebenen Eigenschaften identificirt. Dieses Amid wird nun gerade so wie das Phenylacetamid von nascirendem Wasserstoff unter den angegebenen Bedingungen nicht mehr verändert.

Reduction der Amide in alkalischer Lösung.

Die Amide der Phenyllessigsäure, der Hydrozimmtsäure und der Salicylsäure verhalten sich gegen Natriumamalgam in alkalischer Lösung genau so wie in saurer; die beiden ersteren werden bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, und das letztere liefert nur Saligenin. Etwas anders verläuft die Reaction bei den Amiden der Anis-, Benzoë- und Orthotoluylsäure.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 78.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2740.

Anisamid. Neben den früher erwähnten Producten liefert dasselbe in alkalischer Lösung eine erhebliche Menge von Anisil.

1 Theil Amid wurde in 150 Theilen 30procentigen Alkohols gelöst und allmählich 20 Theile Amalgam zugegeben. Als die Hälfte des Amalgams verbraucht war, wurde das entstandene Alkali mit Schwefelsäure nahezu neutralisirt, weil dasselbe die Reduction zu sehr verzögert.

Zum Schluss wurde die vom Quecksilber getrennte Flüssigkeit angesäuert und mehrmals ausgeäthert.

Der stark concentrirte ätherische Auszug scheid beim Erkalten das Anisil krystallinisch aus.

Dasselbe wurde durch den Schmelzpunkt 132° und die Analyse mit dem von Bösl¹⁾ beschriebenen Producte identificirt.

Die Ausbeute betrug 13 pCt. der Theorie.

Benzamid. Auch hier entsteht ausser dem früher erwähnten Harz Benzylalkohol, aber in viel geringerer Menge, als in saurer Lösung.

An seine Stelle tritt das hydrirte Amid, dessen Menge 20 bis 25 pCt. beträgt.

25 g Benzamid wurden in 1 L 25 procentigem Alkohol gelöst und unter fortwährendem Schütteln 1500 g Amalgam eingetragen. Es ist zweckmässig, das Alkali von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure nahezu zu neutralisiren.

Anfangs geht die Reduction schnell von Statten, der Wasserstoff wird fast vollständig fixirt, die Lösung färbt sich braun und zeigt den Geruch von Benzaldehyd. Wegen der eintretenden Erwärmung muss sie in Eiswasser gekühlt werden. Später verschwindet die braune Färbung und gegen Ende der Operation schwillt das Amalgam stark auf. Dann ist es rathsam, die Lösung anzusäuern, um die Reaction vollends zu Ende zu führen.

Bei heftigem Schütteln dauert die Operation etwa 3 Stunden.

Die vom Quecksilber getrennte saure Lösung wird nun wiederholt ausgeäthert und der ätherische Auszug verdampft. Dabei bleibt ein gelbes Oel, welches bald das hydrirte Amid krystallinisch abscheidet; dasselbe wird durch Waschen mit Aether von dem beigemengten Harz und Benzylalkohol befreit. Der letztere wurde in der früher beschriebenen Weise isolirt; seine Menge beträgt etwa 7 pCt. des angewandten Benzamids.

Das Dihydrobenzamid wird zunächst aus heissem Toluol und dann entweder aus Wasser oder wenig Alkohol umkrystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 326.

Die Substanz bildete silberglänzende Blättchen, welche bei 152 bis 153° (uncorr.) schmelzen.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2285 g gaben 0,1514 g Wasser und 0,5708 g Kohlensäure.

0,2484 g gaben 24,2 ccm Stickstoff bei 12° C. und 758 mm. Barometerstand.

	Ber. für $C_6H_7CONH_2$	Gefunden
C	68.29	68.13 pCt.
H	7.32	7.36 »
N	11.38	11.53 »

Die Verbindung hat also zwei Wasserstoffatome mehr als das Benzamid. Dem entspricht der zuvor schon gebrauchte Name Dihydrobenzamid. Von dem Benzamid unterscheidet es sich durch den höher liegenden Schmelzpunkt und die Beständigkeit gegen nascirenden Wasserstoff.

Durch Kochen mit Alkalien wird das Amid verseift. Die dabei entstehende Hydrobenzoësäure habe ich noch nicht ganz rein erhalten, da ein Theil derselben bei der Verseifung zu Benzoësäure oxydirt wird. Die Hydrosäure schmilzt unter 100° und ist in heissem Wasser leicht löslich.

Orthotoluylamid. Dasselbe verhält sich genau wie das Benzamid. Neben einer kleineren Menge von Alkohol und dem unvermeidlichen gelben Harz erhält man 20 bis 25 pCt. des Orthodihydrotoluylamids.

Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol und später aus heissem Wasser gereinigt; es schmilzt bei 155—156° und ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, im Aether dagegen schwer löslich.

Die Analyse gab folgende Zahlen;

0,1807 g gaben 0,1307 g Wasser und 0,4661 g Kohlensäure.

0,1421 g gaben 12,8 ccm Stickstoff bei 18° C. und 739 Barometerstand.

	Ber. für $C_8H_{11}ON$	Gefunden
C	70.07	70.35 pCt.
H	8.03	8.04 »
N	10.22	10.08 »

Durch Kochen mit Kalilauge wird es ebenfalls leicht verseift und liefert dabei eine mit Wasserdampf flüchtige Säure, welche bei 68° schmilzt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

31. Wilhelm Koenigs: Ueber Condensationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Phenolen. II. Tetrahydronaphtylphenol.

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

(Eingegangen am 14. Januar.)

Wie ich vor Kurzem mittheilte¹⁾, lagern sich Isoamylen und Styrol bei Gegenwart von Schwefelsäure (und Eisessig) an Phenol an unter Bildung von Isoamylphenol und von Oxydiphenyläthan. Ebenso leicht vereinigt sich auch das gereinigte Terpentinöl (Sdp. 152—155° uncorr.) mit Phenol und mit Resorcin.

Die Schwierigkeiten, welche die Reinigung der so entstehenden Condensationsproducte bot, veranlassten mich, zunächst dieselbe Reaction an einem anderen ungesättigten Kohlenwasserstoff zu studiren, in welchem ein theilweise hydrirter Benzolrest, wie er gewöhnlich in vielen Terpenen angenommen wird, unzweifelhaft enthalten sein musste. Die umfassenden Untersuchungen von v. Baeyer und Bamberger haben unter andern auch das interessante Resultat ergeben, dass derartige partiell reducirte Benzolderivate dasselbe Additionsvermögen z. B. dem Brom und Bromwasserstoff gegenüber zeigen, wie die ungesättigten Verbindungen der Fettreihe. Es war daher sehr wohl möglich, dass diese Analogie zwischen beiden Körperklassen auch im Verhalten gegen Phenole zum Ausdruck kommen würde.

Besonders geeignet zur Prüfung dieser Voraussetzung schien mir das Dihydronaphtalin, $C_{10}H_{10}$, welches glatt zwei Atome Brom addirt²⁾ und welches nach der vortrefflichen Vorschrift von Bamberger und Lodter³⁾ durch Reduction des Naphtalins in kochender äthylalkoholischer Lösung mittelst Natrium bequem und rasch in grossen Mengen gewonnen werden kann. Das Dihydronaphtalin verbindet sich nun bei Anwesenheit von Schwefelsäure in der That sehr leicht mit Phenol zu einem schön krystallisirten Additionsproduct, dem

Tetrahydronaphtylphenol, $C_{10}H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Zur Darstellung desselben hatte ich zuerst Phenol, Schwefelsäure und Eisessig in denselben Verhältnissen angewandt, wie früher bei der Gewinnung des Oxydiphenyläthans, und zur Reinigung des erhaltenen Products hatte ich auch wieder die fractionirte Destillation mit Wasserdampf benutzt. Viel bessere Ausbeuten erzielt man aber, wenn man die Schwefelsäure mit nicht mehr als dem gleichen Volum Eis-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3144.

²⁾ Bamberger und Lodter, diese Berichte XX, 1705.

³⁾ Diese Berichte XX, 3075.

essig vermischt und wenn man das Product durch Krystallisation reinigt. Man verfährt zweckmässig folgendermaassen: 40 g Dihydronaphtalin werden mit 28 g Phenol, 40 ccm reiner Schwefelsäure und 40 ccm Eisessig unter Abkühlen gemischt und in einer Stöpselflasche unter häufigem Umschütteln einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach wenigen Stunden erstarrt das Ganze zu einem krystallinischen Brei.

Nach dem Verdünnen mit Wasser, Abstumpfen der Säuren durch Ammoniak und schliesslichem Uebersättigen mit Ammoniumcarbonat scheidet sich eine reichliche Menge krystallinischer Substanz ab. Dieselbe löst sich zwar nahezu klar in heisser verdünnter Kalilauge, enthält indessen doch noch viel Hydronaphtalin und wahrscheinlich auch die Acetylverbindung des Tetrahydronaphtylphenols, welche zugleich mit dem Kalisalz in die alkalische Lösung gehen. Die ausgeschiedene und mit Wasser gewaschene Masse wurde daher behufs Verseifung etwa gebildeten Acetats 3 Stunden mit alkoholischem Kali gekocht und darauf der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, bis kein Hydronaphtalin mehr überging. Der alkalische, von etwas Harz abfiltrirte Destillationsrückstand gab auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen anfangs harzigen Niederschlag, der aber nach einiger Zeit krystallinisch wurde und dann abfiltrirt werden konnte. Dieses rohe Product wurde in Aether aufgenommen, das ätherische Extract mit Sodalösung gewaschen, welche letztere sich dabei dunkelroth färbte, darauf mit geglühter Potasche getrocknet, filtrirt, der Aether grösstentheils abdestillirt und der Rückstand mit Ligroïn versetzt. Nach kurzer Zeit krystallisirt das Tetrahydronaphtylphenol aus. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Aether und leicht flüchtigem Ligroïn wird dasselbe dann gereinigt. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. des angewandten Dihydronaphtalins.

Ein in kleinem Massstab ausgeführter Versuch zeigte, dass man diese Condensation auch mit Schwefelsäure allein, ohne Eisessig, ausführen kann; die Masse wurde allmählich zwar dickflüssig, es erfolgte aber keine krystallinische Ausscheidung; auch schien das Product weniger rein zu sein.

Das Hydronaphtylphenol löst sich leicht in den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln ausser in Wasser und in Ligroïn. Von heissem Ligroïn wird es reichlich aufgenommen, beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem voluminösen Brei büschelförmig vereinigter Nadeln. Auch aus heissem Weingeist krystallisirt es gut. Es schmilzt unter vorherigem Sintern bei 129—130°; selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist oder Ligroïn liess sich kein scharf schmelzendes Product erzielen. Das Tetrahydronaphtylphenol siedet bei hoher, jedenfalls über 320° liegender Temperatur anscheinend

unzersetzt, da der Schmelzpunkt des Destillats kaum von dem der ursprünglichen Substanz differirte. Mit Wasserdämpfen von 100° geht es nur sehr langsam über, rascher mit überhitztem Dampf bei 160°.

Eine Probe der Substanz, welche nach dem zuerst befolgten Verfahren dargestellt und durch viermaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt war, wurde bei 130—135° getrocknet und dann mittelst Bleichromat im Sauerstoffstrom verbrannt.

0.1884 g gab 0.5903 g Kohlensäure und 0.1272 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{16}O$
C	85.45	85.71 pCt.
H	7.50	7.41 »

Das Tetrahydronaphtylphenol giebt, in Alkohol gelöst, keine charakteristische Färbung mit Eisenchlorid. Es löst sich leicht in überschüssigem Barytwasser. Aus heisser zehnpcentiger Natronlauge scheidet sich beim Erkalten das Natronsalz in krystallinischen Flocken aus.

Behufs Benzoylirung wurde Tetrahydronaphtylphenol, welches nach der zuletzt beschriebenen Methode dargestellt war, in 20 Theilen zehnpcentiger Kalilauge kalt gelöst, in welcher dasselbe bedeutend leichter löslich ist als in Natronlauge, und dann mit 3 Theilen Benzoylchlorid unter Abkühlen geschüttelt, bis man kaum mehr den Geruch des Chlorids wahrnehmen konnte. Die ausgeschiedene krystallinische Masse wurde auf dem Filter ausgewaschen und aus kochendem absoluten Alkohol umkrystallisirt. Als der Schmelzpunkt (107—108°) sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht mehr änderte, wurde das Benzoyltetrahydronaphtylphenol analysirt.

0.2099 g gab 0.6480 g Kohlensäure und 0.1211 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{20}O_2$
C	84.19	84.15 pCt.
H	6.41	6.1 »

Die Ausbeute von Benzoat ist nahezu quantitativ. Dasselbe ist in kaltem Alkohol schwer löslich, durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es leicht verseift.

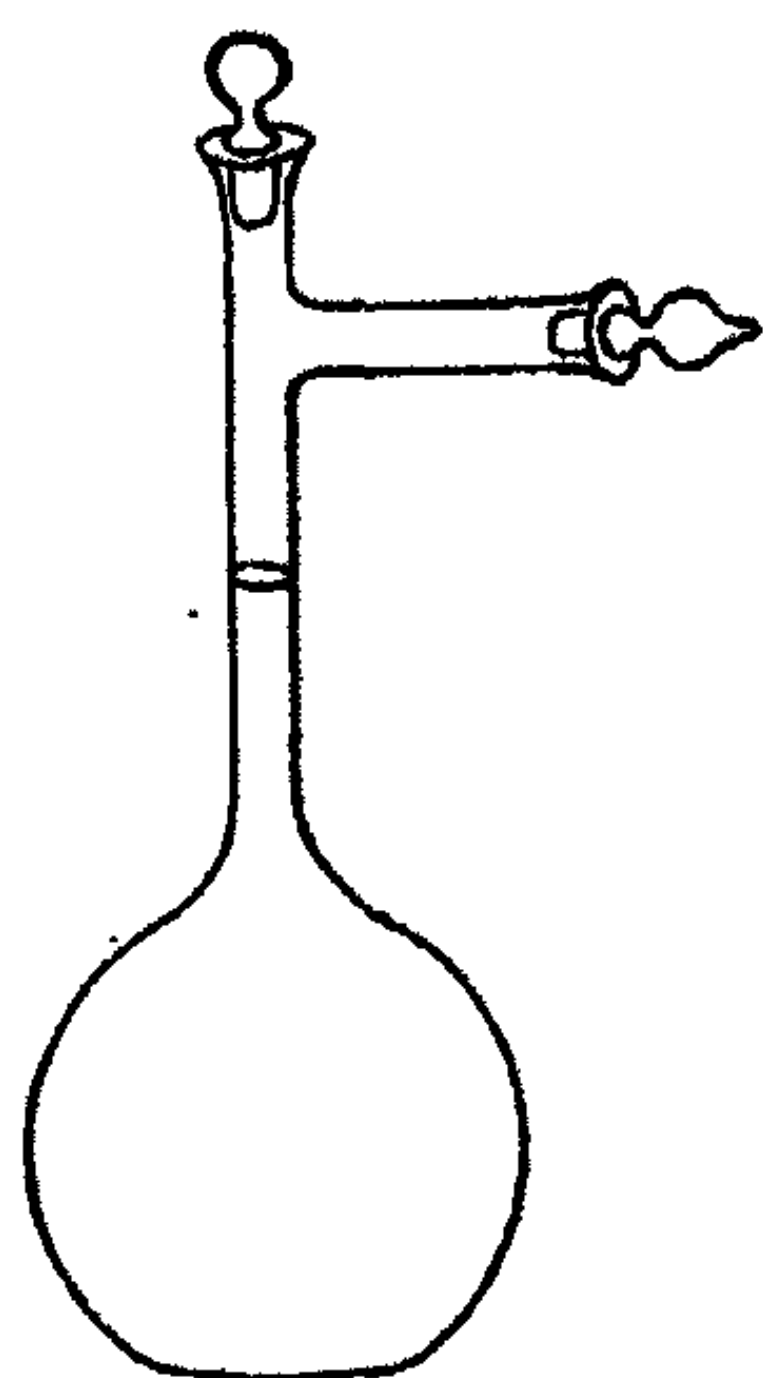
Das weitere Studium des Tetrahydronaphtylphenols sowie der Condensationsproducte von Phenolen mit andern ungesättigten Verbindungen — namentlich mit denen der Terpengruppe — möchte ich mir für einige Zeit vorbehalten.

Bei diesen Versuchen hat mich Hr. Karl Bernhart mit gewohntem Eifer und Geschick unterstützt.

32. J. W. Brühl: Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichts zähflüssiger Substanzen.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Es ist meines Wissens bisher kein Verfahren bekannt, welches eine genaue Feststellung der Dichte zähflüssiger Stoffe gestatten würde. Ich bin vor Kurzem in die Lage gekommen, derartige Messungen vornehmen zu müssen, welche noch insofern besondere Schwierigkeiten boten, als die betreffenden, leicht zersetzlichen Substanzen nicht, um sie liquider zu machen, erwärmt werden durften. Die Lösung der Aufgabe ist mir in einfachster Weise gelungen, und zwar derart, dass die Bestimmung des specifischen Gewichts beliebig zäher Flüssigkeiten nunmehr nicht weniger genau und kaum umständlicher ausführbar wird als es bei leicht flüssigen Substanzen der Fall ist.



Der von mir benutzte Apparat ist in der nebenstehenden Skizze dargestellt. Er besteht in einem gläsernen Flaschenpycnometer, dessen Hals nicht ganz so eng wie üblich ist (etwa 2 mm im Durchmesser) und einen seitlichen Ansatz trägt. Beide Röhren sind mit verschieden geformten, eingeschliffenen Stöpseln versehen. Unterhalb des seitlichen Ansatzes befindet sich auf dem verticalen Rohre die Marke zur Einstellung.

Zu dem Pycnometer gehört eine Glaspipette, deren Abflussrohr möglichst weit zu nehmen ist, doch so, dass es sich im Halse des Pycnometers noch bequem auf und ab schieben lässt. Dieses Rohr muss lang genug sein, um den Boden des Fläschchens zu berühren.

Die Pipette wird mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt, indem das untere Ende in dieselbe eingetaucht, das obere aber mit einer rasch wirkenden Wasserluftpumpe verbunden wird. Bei hygroskopischen Stoffen ist Zwischenschaltung eines Chlorcalciumrohres nöthig. Dem Luftdruck widersteht auch die zähste Flüssigkeit nicht lange, binnen einigen Minuten ist die Pipette gefüllt. Zur Entleerung derselben wird ein etwa 2 cm langes Stückchen passenden Kautschukschlauchs über die verticale Röhre des Pycnometers gezogen, das Abflussrohr der Pipette hindurchgesteckt und bis an den Bauch des Fläschchens hinabgesenkt. Alsdann wird die seitliche Ansatzröhre mit der Wasserluftpumpe verbunden und auf diese Weise das Pycnometer gefüllt. Die spätere Entleerung desselben erfolgt dann, indem die

Pipette bis zum Flaschenboden eingesenkt wird, wieder mit Hilfe der Strahlpumpe.

Die Einstellung auf die Marke geschieht mittelst eines Stäbchens aus aufgerolltem Cigarettenpapier oder aus porösem, weichem Holz, die Reinigung der beiden Pyknometerröhren mittelst aufgerollter Leinwandstreifen.

Wiederholte Einstellungen bei bis auf 0.1° constant bleibender Temperatur ergeben Wägungsdifferenzen, die 1 mg kaum überschreiten und sich bei einiger Sorgfalt sogar auf die Zehntelmilligramme beschränken lassen. Demnach wird das specifische Gewicht bei einer Capacität des Pyknometers von 10 ccm auf 4 Decimalen sicher bestimmbar, eine Genauigkeit, die der bei liquiden Flüssigkeiten erreichbaren gleichkommt. Durch das beschriebene Verfahren wird auch, wie ersichtlich, die absorbirte Luft entfernt.

Es sei noch bemerkt, dass die Wandstärke des Pyknometers und der Pipette die üblichen Dimensionen nicht zu übersteigen braucht, eine Zertrümmerung der Apparate durch den Luftdruck ist mir nie vorgekommen.

Ich habe mittelst der beschriebenen Vorrichtungen das specifische Gewicht von syrupösen Substanzen bestimmt, deren Zähigkeit so gross war, dass sie sich aus einer flachen Schale, beim Umkehren derselben, nicht ausgiessen liessen.

Der Apparat dürfte auch für manche technische Verwendungen brauchbar sein, da er ebenso rasch wie exact zu arbeiten gestattet. Er wird in der hiesigen Werkstatt C. Desaga angefertigt.

Heidelberg, im Januar 1891.

33. A. Likiernik: Ueber das Lupeol.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Bei Ausführung einer Untersuchung über die in Aether löslichen Bestandtheile der Samen von *Lupinus luteus* entdeckte E. Schulze ¹⁾, dass man aus den Schalen der genannten Samen nach dem für die Darstellung des Cholesterins gewöhnlich angewendeten Verfahren, einen gut krystallisirenden Stoff abscheiden kann, welcher nicht die Reactionen des Cholesterins giebt. Auf Veranlassung des Genannten habe ich diesen Stoff, für welchen ich den Namen Lupeol vorschlage,

¹⁾ M. vergl. Landwirthsch. Versuchsstationen Bd. 36, S. 411.

näher untersucht. Die dabei erhaltenen Resultate theile ich im Folgenden in möglichster Kürze mit. Zur Darstellung des Lupeols wurde der aus einem grösseren Quantum der genannten Samenschalen gewonnene Aetherextract¹⁾ mit alkoholischer Kalilauge verseift²⁾, die so erhaltene Lösung eingedunstet, bis der Weingeist fast vollständig verjagt war, der Verdampfungsrückstand sodann mit Wasser und Aether geschüttelt. Die bei längerem Stehen sich klärende ätherische Lösung trennte ich von der wässerigen Schicht und unterwarf sie der Destillation. Der Destillationsrückstand bildete eine gelb gefärbte krystallinische Masse, welche hauptsächlich aus dem Lupeol bestand. Dieses Rohproduct führte ich durch Zusammenschmelzen mit Benzoesäure-Anhydrid in das Benzoat über. Letzteres erwies sich als ziemlich schwer löslich in Aether und als gut krystallisirend. Nachdem es durch Umkrystallisiren gereinigt worden war, wurde es durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wieder zerlegt. So erhielt ich das Lupeol in reinem Zustande. Dasselbe zeigt folgende Eigenschaften: Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff; in kaltem Weingeist löst es sich schwer, leicht dagegen beim Erhitzen. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es ohne Krystallwasser in langen farblosen Nadeln; bei langsamer Ausscheidung werden die Krystalle dicker und zeigen dann Endflächen. Das Lupeol giebt eine charakteristische Reaction. Löst man nämlich eine geringe Menge desselben (circa 0.01 g) in circa 5 ccm Chloroform und fügt sodann 10 Tropfen Essigsäure-Anhydrid und 2 Tropfen concentrirte Schwefelsäure zu, so färbt sich die Flüssigkeit bald röthlich; im Verlauf von etwa $\frac{1}{2}$ Stunde geht die Färbung in ein intensives Violetthroth über. Durch diese schöne Reaction unterscheidet sich das Lupeol von den Cholesterinen. Schüttelt man die chloroformische Lösung des Lupeols mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.76, so nimmt sie nach einiger Zeit eine braune Färbung an.

Das Lupeol ist optisch activ und zwar rechtsdrehend. Eine chloroformische Lösung, welche in 20 ccm 1.9944 g Substanz enthielt, drehte im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparate im 200 mm-Rohr 15.6° nach rechts; daraus berechnet $[\alpha]_D = + 27^\circ$.

Der Schmelzpunkt eines mehrmals aus Weingeist umkrystallisirten Lupeolpräparates wurde bei 204° gefunden. Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt es sich unter partieller Zersetzung; dabei verbreitet es einen Geruch, welcher an denjenigen des Juchtenleders erinnert.

¹⁾ Die Samenschalen liefern nur ungefähr 0.7 pCt. Aetherextract.

²⁾ Als ich meine Arbeit ausführte, war die neue Methode zur Vergleichung von Fettsäure-Aethern von A. Kossel und R. Obermüller (Zeitschrift für physiol. Chemie Bd. 14, S. 599) noch nicht publicirt.

Die Elementaranalyse des Lupeols lieferte folgende Resultate ¹⁾:
Gefunden

C	84.10	84.15	84.14	84.03	83.80 pCt.
H	11.64	11.50	11.47	11.23	11.10 »
O	—	—	—	—	»

Diese Ergebnisse stimmen recht gut auf die Formel $C_{26}H_{42}O$, welche sich von der dem Cholesterin gewöhnlich gegebenen Formel nur durch einen Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff unterscheidet. Die folgende Zusammenstellung zeigt dies:

	Ber. für $C_{26}H_{42}O$	Gefunden im Mittel
C	84.32	84.04 pCt.
H	11.35	11.38 »
O	4.33	— »

Wie beim Cholesterin so gibt aber auch hier die Elementaranalyse keine vollständige Entscheidung in Betreff der Formel; auch die Formeln $C_{25}H_{40}O$ und $C_{27}H_{44}O$ sind möglich ²⁾.

Das Benzoat des Lupeols, dargestellt in der oben schon erwähnten Weise, krystallisirt aus der ätherischen Lösung bei langsamer Ausscheidung in glänzenden, durchsichtigen, gut ausgebildeten Prismen. In Weingeist sind sie wenig löslich; auch in Aether lösen sie sich ziemlich schwer (ein Theil bedurfte bei Zimmertemperatur ungefähr 60 Theile Aether zur Lösung). Die Krystalle schmolzen bei 250° . Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{26}H_{41}OC_7H_5O$
C	83.87	83.44	83.54 pCt.
H	9.93	9.60	9.78 »
O	—	—	6.68 »

Das Acetat, dargestellt nach dem von Liebermann und Hörmann angegebenen Verfahren, krystallisirte aus Weingeist in langen meist federförmig vereinigten Nadeln, welche sich in kochendem Weingeist und kaltem Aether ziemlich leicht lösten. Der Schmelzpunkt wurde bei 230° gefunden. Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{26}H_{41}OC_2H_3O$
C	81.96	82.08	81.55 pCt.
H	10.65	10.44	10.68 »
O	—	—	7.77 »

¹⁾ Die Analysen wurden im beiderseitig offenen Glasrohr im Luft- bezw. Sauerstoffstrom ausgeführt.

²⁾ Diese Formeln entsprechen folgenden Werthen:

	$C_{25}H_{40}O$ verlangt	$C_{27}H_{44}O$ verlangt
C	84.27	84.37 pCt.
H	11.23	11.45 »
O	4.50	4.18 »

Endlich stellte ich noch eine Bromverbindung des Lupeols in folgender Weise dar. Einer chloroformischen Lösung des Lupeols wurde eine Auflösung von Brom in Chloroform zugefügt, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr entfärbte. Die letztere wurde sodann im Wasserbade verdunstet, der Rückstand noch einige Male mit Weingeist eingedampft, um die bei der Reaction gebildete Bromwasserstoffsäure möglichst vollständig zu entfernen, dann aus Weingeist umkrystallisirt. Ich erhielt die Bromverbindung auf diesem Wege in kleinen weissen, warzenförmigen Krystallaggregaten. Der Schmelzpunkt lag bei 150°. Die Analyse zeigte, dass 1 Atom Brom eingetreten war.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{26}H_{41}BrO$
Br	17.48	17.42	17.81 pCt.

Es sei noch erwähnt, dass sowohl das freie Lupeol, als die im Vorigen beschriebenen Verbindungen desselben dem Aussehen nach homogene Substanzen waren. Ganz besonders gilt dies für das in schönen durchsichtigen Prismen krystallisirende Benzoat.

Der im vorigen beschriebene Bestandtheil der Samenschalen von *Lupinus luteus* ist nach seinem Verhalten als ein den Cholesterinen verwandter, alkoholartiger Körper anzusehen. Er unterscheidet sich von den Cholesterinen durch seine Reactionen und durch seine Zusammensetzung. Sowohl für das freie Lupeol als für das Lupeolbenzoat und Lupeolacetat ergab die Elementaranalyse weniger Wasserstoff, als im Cholesterin bezw. im Benzoat und dem Acetat desselben enthalten ist, während der Kohlenstoffgehalt etwas höher gefunden wurde; man ist daher genöthigt, dem Lupeol eine Formel zu geben, welche wasserstoffärmer ist als diejenige des Cholesterins.

Es sei hier daran erinnert, dass Hesse ¹⁾ im Cupreol und Quebrachol Pflanzenbestandtheile aufgefunden hat, welche in ihrem Verhalten den Cholesterinen ähnlich sind, aber nach den bei ihrer Elementaranalyse erhaltenen Ergebnissen in eine Stoffreihe gehören, deren allgemeine Formel 2 Atome Wasserstoff mehr enthält, als diejenige der Cholesterine. Diese Substanzen differiren also in ihrer Zusammensetzung von den Cholesterinen in der entgegengesetzten Richtung wie das Lupeol.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 172 und 228, 291.

34. A. Likernik: Ueber einige Bestandtheile der Samenschalen von *Pisum sativum* und *Phaseolus vulgaris*.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Nachdem in den Samenschalen von *Lupinus luteus* das in der vorigen Mittheilung beschriebene Lupeol aufgefunden worden war, schien es von Interesse, zu untersuchen, ob die Schalen anderer Leguminosensamen den gleichen Körper oder statt desselben vielleicht ähnliche Substanzen enthalten. Von den bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultaten sei im Folgenden in aller Kürze Einiges mitgetheilt. In den Samenschalen von *Pisum sativum* fand ich eine Substanz, welche mit dem von Hesse ¹⁾ mit dem Namen Phytosterin belegten Glied der Cholesterin-Gruppe in ihren Eigenschaften übereinstimmte. Aus den Samenschalen von *Phaseolus vulgaris* erhielt ich nach dem zur Darstellung des Cholesterins gewöhnlich angewendeten Verfahren ein Stoffgemenge, aus welchem ich durch fractionirte Krystallisation aus Weingeist zwei Substanzen isoliren konnte, von denen die eine die Ebene des polarisirten Lichts nach links, die andere dagegen nach rechts dreht. Ich will dieselben Paraphytosterin und Phasol nennen. Das erstere charakterisirt sich durch seine Reactionen und durch seine Zusammensetzung als ein Glied der Cholesteringruppe; es krystallisirt aus Weingeist in breiten glänzenden Blättern, welche im Aussehen den Krystallen des Gallenstein-Cholesterins sehr ähnlich sind. Es unterscheidet sich aber von letzterem sowie von anderen Cholesterinen durch seinen Schmelzpunkt (149—150°), sowie durch die Beschaffenheit seines Benzoats, welches aus Aether in dünnen Prismen von mattem Aussehen krystallisirt ²⁾. Um das Drehungsvermögen des Paraphytosterins zu ermitteln, wurde eine chloroformische Lösung desselben, welche in 10 ccm 0.3450 g wasserfreie Substanz enthielt, in einem Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat untersucht; aus dem dabei erhaltenen Resultat berechnet sich $[\alpha]_D = -44.1^\circ$. Die Elementaranalyse des Paraphytosterins gab Resultate, welche auf $C_{24}H_{40}O$ oder $C_{26}H_{44}O$ oder eine dazwischen liegende Formel stimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden		Berechnet		
	I.	II.	für $C_{24}H_{40}O$	für $C_{25}H_{42}O$	für $C_{26}H_{44}O$
C	83.67	83.71	83.72	83.80	83.87 pCt.
H	11.76	11.67	11.63	11.73	11.83 „
O	—	—	4.65	4.47	4.30 „

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 175.

²⁾ Während die Benzoate aller übrigen bis jetzt aus Pflanzen dargestellten Cholesterine in glänzenden Blättchen krystallisiren.

Die Krystalle enthielten 1 Mol. Krystallwasser (gefunden 5.00 pCt. Wasser).

Der zweite der oben genannten Körper, das Phasol, krystallisirt aus Weingeist, worin es leichter löslich ist, als das Paraphytosterin, in kleinen glänzenden meist zu Gruppen vereinigten Tafeln, welche kein Krystallwasser enthalten. Dieselben sind leicht löslich in heissem Weingeist, sowie auch in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt wurde bei 189—190° gefunden. Bei Bestimmung des Drehungsvermögens in einer ungefähr 4 procentigen chloroformischen Lösung wurde $[\alpha]_D = +30.6^\circ$ gefunden. Die Elementaranalyse gab Zahlen, welche auf die Formel $C_{15}H_{24}O$ passen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{24}O$
	I.	II.	
C	81.84	82.22	81.81 pCt.
H	11.18	10.79	10.90 „
O	—	—	7.29 „

Auf Grund dieser analytischen Ergebnisse muss es als möglich bezeichnet werden, dass das Phasol mit dem Cupreol, dem Quebrachol sowie dem α - und β -Lactuceryl¹⁾ in eine homologe Reihe gehört. Das Cupreol und das Quebrachol geben nach Hesse's Angaben beim Durchschütteln ihrer chloroformischen Lösungen mit Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.76 die Purpurrothfärbung, welche auch die meisten Cholesterine zeigen. Auch das Phasol giebt diese Reaction, aber viel schwächer als die Cholesterine.

Es ist schliesslich noch darauf aufmerksam zu machen, dass der von mir als Phasol bezeichnete Körper vielleicht nicht in völlig reinem Zustande gewonnen worden ist. Um ihn von dem Paraphytosterin zu trennen, fand ich kein anderes Mittel, als fractionirte Krystallisation aus Weingeist. Es muss aber als möglich bezeichnet werden, dass dieser Weg nicht vollständig zum Ziele geführt hat und dass demnach dem Phasol noch etwas Paraphytosterin beigemischt war²⁾.

Eine ausführlichere Publication über die hier in aller Kürze mitgetheilten Versuchsergebnisse soll demnächst erfolgen.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

¹⁾ O. Hesse, Ann. Chem. Pharm. 234, 243.

²⁾ Dass dem von mir dargestellten Paraphytosterin-Präparat Phasol beigemischt war, ist nicht sehr wahrscheinlich, da der letztere Körper sich leichter in Weingeist löste als der erstere.

35. R. Schreiber: Ueber Phenoxäthylamin und *p*-Kresoxäthylamin.

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

(Eingegangen am 15. Januar.)

Im Anschluss an die von Ch. Schmidt¹⁾ gegebene kurze Schilderung des Phenoxäthylamins habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Gabriel diese Base etwas genauer charakterisirt und alsdann ein Homologes derselben, das *p*-Kresoxäthylamin, dargestellt und untersucht.

I. Phenoxäthylamin, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Aus 15 g der Phenoxäthylphtalaminsäure gewann ich nach Schmidt (l. c.) 4.5 g Phenoxäthylaminchlorhydrat, also 50 pCt. der Menge, welche der Theorie nach zu erwarten ist. Die Base wurde durch festes Kaliumhydroxyd frei gemacht, mehrere Stunden mit festem Kali getrocknet, wobei sich die anfangs trübe Oel-schicht klärte, und dann destillirt. Die Base geht bei einem Barometerstande von 755 mm bei 228—229° als wasserhelle Flüssigkeit über.

Ber. für $C_8H_{11}NO$	Gefunden
N 10.21	9.94 pCt.

Die Base löst sich in Wasser mit alkalischer Reaction und zieht unter Bildung krystallinischer Krusten Kohlensäure aus der Luft an.

Das Benzoylderivat des Phenoxäthylamins wird erhalten, wenn man 1 g des Phenoxäthylaminchlorhydrates, 15 cem Normal-Natronlauge und 0.9 g Benzoylchlorid tüchtig mit einander durchschüttelt, wobei sich ein fester, weisser Körper abscheidet. Derselbe krystallisirt aus stark verdünnter Essigsäure in feinen, weissen Nadeln, zeigt die erwartete Formel $C_6H_5OCH_2CH_2NHCOC_6H_5$ und schmilzt bei 93°.

Ber. für $C_{15}H_{15}O_2N$	Gefunden
N 5.80	5.75 pCt.

Das Acetylderivat des Phenoxäthylamins bildet sich, wenn 1 g Phenoxäthylaminchlorhydrat mit 1 g Natriumacetat und 5 g Essigsäureanhydrid im Wasserbade 2 Stunden erwärmt wird. Man giesst hierauf das Product in Wasser; auf Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction scheidet sich ein fester Körper aus, welchen man mit Aether der wässerigen Flüssigkeit entzieht und nach dem Verdunsten des Aethers in weissen Krystallen erhält. Sie sind

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3256.

$C_6H_5OCH_2CH_2NHCOCH_3$, lösen sich leicht in den meisten Reagentien und schmelzen bei 78° :

	Ber. für $C_{10}H_{13}O_2N$	Gefunden
N	7.82	7.71 pCt.

II. *p*-Kresoxäthylamin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

1. Darstellung des Bromäthylkresoläthers, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$.

Man löst 21 g Natrium in circa 250 ccm absolutem Alkohol, giebt 100 g Kresol und 500—600 g Aethylenbromid (das 3—4fache der berechneten Menge) hinzu und erwärmt das Gemisch in einem geräumigen Kolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade etwa 4 Stunden lang, wobei sich Bromnatrium in reichlichen Mengen abscheidet. Hierauf wird der Alkohol und mit ihm zugleich der Ueberschuss des Aethylenbromids abdestillirt und alsdann durch den Rest Wasserdampf geleitet, solange ein Oel mit übergeht. Dieses Oel besteht aus unangegriffenem Kresol, Aethylenbromid und Bromäthylkresoläther,



während Aethylendikresoläther,



der bereits von Fuchs¹⁾ dargestellt worden ist, im Kolben zurückbleibt. Das Kresol entfernt man durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge und trennt das Aethylenbromid durch fractionirte Destillation. Da sich jedoch bei wiederholten Versuchen ergab, dass bei der Anwendung eines so grossen Ueberschusses von Aethylenbromid nahezu gar kein Aethylendikresoläther entstanden war, wurde später das Abblasen mit Wasserdämpfen unterlassen und das Oel direct fractionirt. Der Bromäthylkresoläther geht bei 254 — 255° unzersetzt über und erstarrt in der Vorlage sofort zu einer harten, röthlich-weissen Krystallmasse. Die Krystalle schmelzen bei 40° , sind in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich und lassen sich aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiren.

	Ber. für $C_9H_{11}BrO$	Gefunden	
		I.	II.
C	50.02	50.44	— pCt.
H	5.11	5.30	— „
Br	37.20	—	37.23 „

2. Bromäthylkresoläther und Phtalimidkalium.

Gleiche Gewichtsmengen Bromäthylkresoläther und Phtalimidkalium werden gepulvert, sorgfältig mit einander gemischt und in einem Rundkolben etwa eine Stunde lang auf circa 220° erhitzt. Das

¹⁾ Diese Berichte II, 625.

Reactionsproduct erstarrt zu einer harten, braunen Masse, welche nach dem Zerreiben zur Entfernung des Bromkaliums mit Wasser ausgekocht wird. Hierauf krystallisirt man das Product aus 96 procentigem Alkohol um, aus dem es in hellgelben Krystallen ausfällt. Die Ausbeute beträgt 80 pCt. der berechneten. Diese Krystalle sind *p*-Kresoxäthylphthalimid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)^{\text{II}}$, und schmelzen bei 135° .

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_3$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	72.59	73.30	—	
H	5.33	5.55	—	
N	4.98	—	5.01	

a) *p*-Kresoxäthylphthalimid und Salzsäure. Das Kresoxäthylphthalimid (8 g) wird mit 40 cem roher Salzsäure etwa 4 Stunden lang auf $170-190^\circ$ erhitzt. Den flüssigen Rohrinhalt filtrirt man von dem festen Rückstand (Phtalsäure) ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser nach und dampft das Filtrat zur Trockene. Der Trockenrückstand wird nun mit möglichst wenig Wasser aufgenommen, die ungelöst gebliebene Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat abermals zur Trockniss verdampft, wobei eine gelbliche Masse verbleibt, welche salzsaures Kresoxäthylamin ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)HCl darstellt und sich aus Alkohol in Nadeln und Blättchen erhalten lässt.

b) *Kresoxäthylphthalimid und Kalilauge*. Kocht man die Phtalylverbindung mit sehr verdünnter Kalilauge bis zur Lösung, giesst diese Lösung in viel kaltes Wasser und giebt Salzsäure hinzu bis zur sauren Reaction, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet binnen Kurzem einen weissen, flockigen Niederschlag aus, welcher zweifellos Kresoxäthylphthalaminsäure, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NHCO C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ darstellt. Durch wiederholtes Lösen in verdünntem Ammoniak und Wiederausfällen aus stark verdünnter Lösung mit Salzsäure kann man den Körper in schönen, silberweissen Krystallen vom Schmelzpunkt 137° erhalten.

Es wurde nun ein Theil mit Ammoniak erwärmt, vom Ungelösten abfiltrirt, im Filtrat das überschüssige Ammoniak durch Kochen verjagt und mit Silbernitrat das Silbersalz der Kresoxäthylphthalaminsäure gefällt, welches sich als weisser, fein krystallinischer Niederschlag ausschied:

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{Ag}$	Gefunden	
		Ag	pCt.
	26.60	26.68	

Der bei Behandlung mit Ammoniak verbliebene Rückstand schmolz bei 135° ; es ist somit wahrscheinlich, dass sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Kaliumsalz der Kresoxäthylphthalaminsäure eine kleine Menge der vorerwähnten Phtalylverbindung zurückgebildet hatte, eine Vermuthung, welche durch das sonstige Verhalten des Körpers

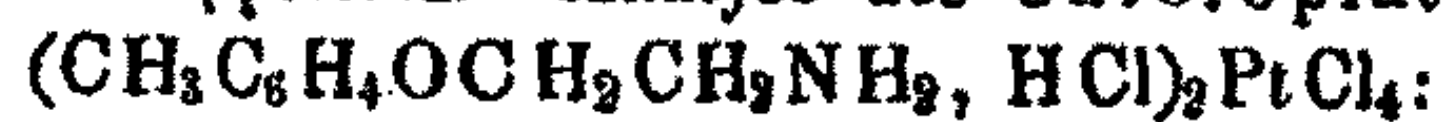
bestätigt wurde; eine solche Rückbildung von Imid aus Aminosäure ist bereits früher bei analogen Operationen beobachtet worden ¹⁾.

Die *p*-Kresoxäthylphtalaminsäure lässt sich analog dem Imid spalten, wenn man sie mit der 5- bis 6-fachen Menge concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler auf dem Sandbade kocht; sobald man bemerkt, dass sich nichts mehr löst, verfährt man ebenso wie vorhin, um die Phtalsäure von dem entstandenen *p*-Kresoxäthylaminchlorhydrat zu scheiden. Auch bei dieser Spaltung bilden sich gewisse Mengen Kresoxäthylphtalimid zurück, welche zugleich mit der Phtalsäure ungelöst bleiben und durch Behandeln mit verdünntem Ammoniak von der letzteren befreit werden können.

Das Kresoxäthylaminchlorhydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ schmilzt bei 240° unter Dunkelfärbung:

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NOCl}$	Gefunden
Cl 18.71	18.72 pCt.

Aus dem Chlorhydrat erhält man ein gut krystallisirtes Pikrat, Gold- und Platindoppelsalz. Analyse des Chloroplatinats,



Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$	Gefunden
Pt 27.28	27.15 pCt.

Analyse des Pikrates, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7)$:

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8$	Gefunden
N 14.73	14.66 pCt.

Behandelt man das in der eben angegebenen Weise gewonnene oder das aus dem Imid (s. oben) erhaltene Chlorhydrat mit festem Kaliumhydroxyd, so scheidet sich die Base als ein braunes, streng alkalisch riechendes Oel ab, das im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt werden kann. Mit festem Kali getrocknet, destillirt



unzersetzt unter 779 mm Druck bei $242\text{--}243^\circ$ als wasserhelle Flüssigkeit über. An der Luft zieht die Base begierig Kohlensäure an, wobei ein Carbonat in krystallinischen Krusten entsteht. Die Base ergab bei der Analyse:

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$	Gefunden	
	I.	II.
C 71.52	71.37	— pCt.
H 8.60	9.03	— „
N 9.27	—	9.18 „

Die Base scheint ein beständiges Nitrit zu bilden.

Um das Benzoylderivat der Base $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ zu erhalten, löst man 1 g des salzsauren Kresoxäthylamins in Wasser,

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XXII, 2226; Schmidt, diese Berichte XXII, 3256.

setzt 2 Moleküle Natronhydrat (0.5 g) und die berechnete Menge Benzoylchlorid (1 Mol.) hinzu. Hierauf schüttelt man tüchtig durch, worauf sich ein fester Körper abscheidet, der aus Alkohol, Benzol und Eisessig in feinen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 134° anschiesst.

	Ber. für $C_{16}H_{17}O_2N$	Gefunden
C	75.29	75.46 pCt.
H	6.66	6.73 „

Kaliumcyanat und Kresoxäthylaminchlorhydrat, setzen sich in üblicher Weise um, wenn man sie in Wasser löst und auf dem Wasserbade zur Trockniss eindampft. Zieht man den Rückstand alsdann mit siedendem Alkohol aus, so krystallisirt nach dem Einengen und Erkalten der entstandene *p*-Kresoxäthylharnstoff: $CH_3C_6H_4OC_2H_4NHCONH_2$ in Nadeln vom Schmelzpunkt 158° aus:

	Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
N	14.43	14.04 pCt.

c) *Nitrierung des Kresoxäthylphthalimids*¹⁾. 5 g Kresoxäthylphthalimid wurden allmählich in rauchende, mit Eis gekühlte Salpetersäure eingetragen und hierauf die dunkel gefärbte Lösung in viel Wasser unter Umrühren gegossen. Es trat hierbei zunächst eine Trübung auf und nach einiger Zeit schied sich ein gelber Niederschlag aus, der aus Alkohol in glänzenden, gelben Blättern vom Schmelzpunkt 88° anschoss.

Die Analyse ergab, dass ein Dinitrokresoxäthylphthalimid $CH_3C_6H_2(NO_2)_2OCH_2CH_2N(CO)_2C_6H_4$ entstanden war:

	Ber. für $C_{17}H_{13}N_3O_7$	Gefunden	
		I.	II.
C	54.99	54.59	— pCt.
H	3.5	3.94	— „
N	11.32	—	11.44 „

Um dies Imid in die zugehörige Aminsäure überzuführen, wurden 5 g des Nitrokörpers in Wasser mit Baryumhydroxydlösung unter Kochen solange versetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirte. Der Baryt wurde nun durch Zutropfen von Schwefelsäure genau ausgefällt und das Filtrat eingedampft, wobei ein rothgelber Syrup zurückblieb. Wenn man letzteren mit Salzsäure übergoss und erwärmte, so entwickelten sich Gase, in welchen Salpetrigsäure mit Jodkaliumstärkekleister nachgewiesen werden konnte: hiernach muss man schliessen, dass durch die Einwirkung des Baryts die Nitrogruppen eliminirt worden sind, womit auch die Beobachtung übereinstimmt, dass bei Weitem mehr als 1 Molekül Baryt auf 1 Molekül Imid verbraucht wurde, um eine alkalisch reagirende Lösung zu erzielen.

¹⁾ Duclos. Ann. Chem. Pharm. 109, 141.

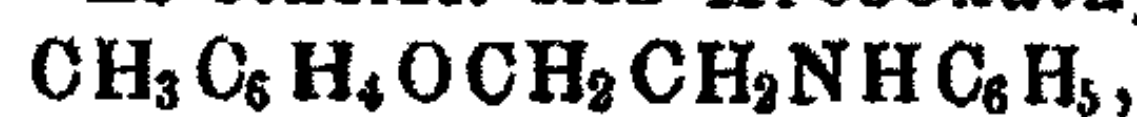
Als man den gelben Syrup mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft hatte, wurde im Rückstande Phtalsäure gefunden; eine organische Base liess sich dagegen nicht nachweisen, weil sie offenbar unter dem Einfluss der Salpetersäure weiter verändert worden war.

III. Verhalten des Bromäthylkresoläthers gegen einige Agentien.

1. *Salpetersäure.* Ich versuchte den Bromäthylkresoläther zu nitriren in der Hoffnung, dass, wenn eine Nitrogruppe in *o*-Stellung zu $\text{OC}_2\text{H}_4\text{Br}$ getreten wäre, durch Reduction und nachherige Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff ein Azoxin¹⁾ entstehen würde.

Eine Lösung von 5 g Aether in 10 ccm Eisessig liess ich unter Umschütteln in rauchende, mit Eis gekühlte Salpetersäure eintropfen und goss das dunkel gefärbte Product in Eiswasser, wobei ein rothgelbes Oel theils niederfiel, theils suspendirt blieb. Nach mehreren Stunden erstarrten die Abscheidungen zu krystallinischen Massen, welche nach dem Trocknen und Aufstreichen auf Thon aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzpunkt 83° erhalten wurden. Letztere erwiesen sich durch Schmelzpunkt, Analyse und Verhalten als Dinitro-*p*-kresol. Mithin ist während der Nitrirung des Bromäthyl-*p*-kresoläthers gleichzeitig mit dem Brom die Aethylgruppe abgespalten worden.

2. *Anilin.* Man lässt gleiche Gewichtsmengen Anilin und Bromäthylkresoläther im Wasserbade 2 Stunden auf einander einwirken. Hierauf werden Wasserdämpfe durch das Product geleitet, wobei das entstandene Anilinbromhydrat in Lösung geht, das überschüssige Anilin mit fortgerissen wird, während ein Oel zurückbleibt. Dieses zieht man mit heisser Salzsäure aus und fügt zur heissen Lösung Natronlauge hinzu. Es scheidet sich Kresoxäthylanilin,



als fester Körper ab.

Die Base lässt sich aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt erhalten. Schmelzpunkt 55° .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	79.29	79.17	—	
H	7.49	7.89	—	›
N	6.17	—	6.32	›

Die Analyse des salzsauren Salzes der Base, welches sich aus heisser Salzsäure abgeschieden hatte und über Schwefelsäure und Kalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, ergab:

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ONCl}$	Gefunden
Cl	13.47	13.54 pCt.

¹⁾ Knorr, diese Berichte XXII, 2081.

3. *Ammoniak*. Als Ammoniak und Bromäthylkresoläther in alkoholischer Lösung 2 Stunden lang auf 100° erwärmt wurden, bildete sich vornehmlich Imidoäthylkresyläther oder Dikresoxäthylamin:



ein Homologes der von Weddige auf demselben Wege dargestellten Phenylverbindung¹⁾. Aus Alkohol krystallisiert dieser Körper in sternförmig gruppierten Nadeln, die bei 49–50° schmelzen. Es wurde bei 217° schmelzendes Chlorhydrat analysirt:

Berechnet für C ₁₈ H ₂₄ O ₂ NCl		Gefunden
Cl	11.04	10.97 pCt.

4. *Alkoholisches Kali*. 6 g Bromäthylkresoläther werden mit 25 ccm einer 25 pCt. alkoholischen Kalilauge im Wasserbade am Rückflusskühler etwa 1 Stunde lang gekocht, alsdann die von ausgeschiedenem Bromkalium erfüllte Flüssigkeit in eine Schale gegossen, der Alkohol verdunstet und der Rückstand mit Wasser versetzt. Es scheidet sich hierbei ein gelbbraunes Oel ab, das mit Aether dem Wasser gänzlich entzogen und nach Verdunsten desselben durch Destillation von der geringen Menge unveränderter Ausgangssubstanz getrennt werden kann. Der neue Körper geht bei 243–244° als eine wasserhelle Flüssigkeit über und besteht aus Tolyläthylglycoläther, CH₃C₆H₄.OCH₂CH₂O.C₂H₅. Das alkoholische Kali hat also im vorliegenden Falle wie Kaliumäthylat gewirkt.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₆ O ₂	Gefunden
C	73.73	73.07 pCt.
H	8.88	8.88 »

Eine Raoult'sche Moleculargewichtsbestimmung lieferte bei 0.2989 g Substanz und 25.65 g Eisessig eine Depression von 0.25°. Hiernach berechnet sich das Moleculargewicht auf 180, was der theoretischen Zahl genau gleichkommt.

5. *Natriummethylat*. Bromäthylkresoläther wird mit der äquivalenten Menge Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, der Alkohol alsdann weggedampft und der Rest mit Wasser behandelt. Hierbei bleibt ein Oel zurück, welches bei 230° als wasserhelle Flüssigkeit übergeht. Es ist Tolylmethylglycoläther, CH₃C₆H₄.OCH₂CH₂O.CH₃.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₂	Gefunden
C	72.29	71.83 pCt.
H	8.43	8.62 »

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 24, 242.

6. *Natriumphenolat*. 0.7 g Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst, mit 3 g Phenol und 3 g Bromäthylkresoläther versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade eine Stunde lang erwärmt. Verfährt man dann ebenso, wie bei der Darstellung der vorigen Verbindung, so bleibt ein Körper im Wasser ungelöst, der aus Alkohol in grossen, durchsichtigen Blättern vom Schmp. 99° krystallisirt. Es ist Tolyphenylglycoläther, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$	Gefunden
C	78.94	78.64 pCt.
H	7.01	7.26 »

7. *Cyankalium*. Man löst Bromäthylkresoläther in Alkohol unter Erwärmen und lässt durch den Rückflusskühler eine concentrirte, wässrige Lösung von Cyankalium (das Dreifache der berechneten Menge) zufließen. Nach zweistündigem Kochen scheiden sich beim Erkalten glänzende Krystallblätter aus. Man verdunstet nun das Product in einer Schale zur Trockniss, löst in Wasser das Bromkalium und überschüssige Cyankalium und krystallisirt den in Wasser unlöslichen Theil aus heissem Alkohol um, aus dem er beim Erkalten in grossen, wasserhellen Tafeln anschiesst. Dieser Körper ist gegen Erwartung frei von Stickstoff und mit dem von Fuchs bereits dargestellten Aethylendikresoläther, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ¹⁾, vom Schmp. 134.5° identisch:

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$	Gefunden
C	79.34	78.44 pCt.
H	7.43	7.74 »

Vermuthlich wirkt Cyankalium im vorliegenden Falle wie ein Alkali verseifend unter Bildung von Glycolbromhydrin oder Glycol und Kresolkalium, welches letztere sich mit einem noch unversehrten Molekül Bromäthylkresoläther zu dem Aethylenester umsetzt.

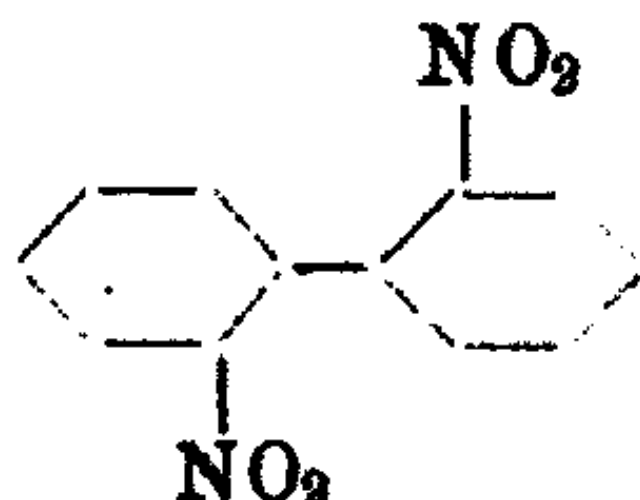
8. *Dimethylanilin*. Ich liess 1 g Bromäther auf 1 g Dimethylanilin im Wasserbade mehrere Stunden lang einwirken. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbte sich unter Abscheidung heller Krystalle tiefblau. Der Ueberschuss des Dimethylanilins wurde mit Wasserdämpfen entfernt, während in der wässrigen Flüssigkeit das Bromhydrat des Dimethylanilins enthalten war und ein blauer Syrup an den Wänden des Gefässes haften blieb. Löst man ihn in heissem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, welche bei 133° schmelzen und Aethylendikresoläther darstellen: Dimethylamin hat mithin ebenso wie Cyankalium auf den Bromäthylkresoläther eingewirkt.

¹⁾ Diese Berichte II, 626.

36. Ernst Täuber: *o*-Dinitro- und *o*-Diamidodiphenyl und
Synthese des Carbazols aus dem letzteren.

(Eingegangen am 16. Januar.)

Bisher finden sich in der chemischen Literatur 3 Dinitrodiphenyle beschrieben, nämlich *p*-Dinitrodiphenyl und *o-p*-Dinitrodiphenyl von Fittig¹⁾ und *m*-Dinitrodiphenyl von Brunner und Witt²⁾. Ich bin heute in der Lage, ein neues hinzuzufügen, das ich aus dem von mir vor einiger Zeit³⁾ beschriebenen *m*-Dinitrobenzidin-*o*-dinitrodiphenyl



erhalten habe. Dieses neue Dinitrodiphenyl liefert bei der Reduction ein Diamidodiphenyl, das ebenfalls noch nicht bekannt ist und daher wiederum die Reihe der Diamidodiphenyle vervollständigt. Es bietet dadurch ein besonderes Interesse, dass es beim Erhitzen mit Mineralsäuren in fast quantitativer Ausbeute Carbazol liefert. Ich habe somit einen Weg gefunden um vom Benzidin zum Carbazol zu gelangen.

o-Dinitrodiphenyl.

Die Eliminierung der Amidgruppen aus dem *m*-Dinitrobenzidin gelingt recht gut, wenn man auf folgende Weise operirt:

Reines *m*-Dinitrobenzidin wird mit wenig absolutem Alkohol und überschüssiger alkoholischer Salzsäure fein verrieben, sodass keine Klümpchen mehr vorhanden sind. Dann giebt man ungefähr die 15fache Menge des Dinitrobenzidins an absolutem Alkohol hinzu und erwärmt das Gemisch im Kolben auf dem Wasserbade. Erst in der Wärme findet die Salzbildung statt. In die mit Eiswasser gekühlte Mischung leitet man sodann unter Umschütteln einen langsamen Strom von überschüssigem Aethylnitrit. Man lässt nun noch kurze Zeit in der Kälte, dann in gelinder Wärme unter zeitweiligem Schütteln stehen und zerlegt endlich die so erhaltene Tetrazoverbindung, indem man sie in kleinen Portionen in einen auf dem Wasserbad befindlichen Kolben schüttet. Unter heftigem Schäumen bei jedesmaligem Zusatz geht in kurzer Zeit Alles in Lösung. Die bräunlichgelbe Lösung kocht man mit Thierkohle, filtrirt, dampft das Filtrat auf etwa $\frac{1}{4}$ seines Volumens ein und fügt Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 124, 276 ff.

²⁾ Diese Berichte XX, 1028.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 795.

Beim Erkalten erhält man eine gelbe krystallinische Ausscheidung von *o*-Dinitrodiphenyl. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Verbindung in strohgelben Nadeln vom Schmp. 124°. Auch aus starker Essigsäure und aus Benzol-Ligroin kann man sie schön krystallisirt erhalten. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schwärzt sie sich und verpufft dann.

In Wasser ist das *o*-Dinitrodiphenyl fast unlöslich, in Petroläther äusserst schwer löslich, leichter in kaltem Alkohol und in Aether, besonders leicht in heissem Alkohol, in Benzol und in siedendem Eisessig.

Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8N_2O_4$
H	3.5	3.3 pCt.
C	58.7	59.0 »

o-Diamidodiphenyl.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol lässt sich aus dem *o*-Dinitrodiphenyl leicht die entsprechende Amidoverbindung gewinnen. Das auf bekannte Weise isolirte salzsaure Salz ist in Wasser leicht, in Salzsäure etwas schwerer löslich, seine wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Ammoniak das neue Diamidodiphenyl als ein rasch erstarrendes Oel. Aus wässrigem Alkohol wird die Base in farblosen feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 81° erhalten. In kleinen Mengen rasch erhitzt, destillirt dieselbe bei gewöhnlichem Druck unzersetzt. Das schwefelsaure Salz ist im Gegensatz zu dem des Benzidins in Wasser, ja sogar in wässrigem Alkohol leicht löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2$
N	6.8	6.52 pCt.
C	78.06	78.26 »

Von den vier bisher bekannten Diamidodiphenylen ist das obige bestimmt verschieden. Die drei, deren Constitution bekannt ist, nämlich das Benzidin, das Diphenylin von G. Schultz und das symmetrische *m*-Diamidodiphenyl von Brunner und Witt kommen nicht in Frage, das Isobenzidin von Bernthsen endlich hat einen um 44° höher (bei 125°) liegenden Schmelzpunkt als das *o*-Diamidodiphenyl, an Identität dieser beiden ist somit auch nicht zu denken.

Das *o*-Diamidodiphenyl lässt sich leicht in eine Tetrazoverbindung überführen, und es war gewiss nicht uninteressant, die Eigenschaften der von diesem dritten symmetrischen Tetrazodiphenyl ableitbaren Azofarbstoffe kennen zu lernen.

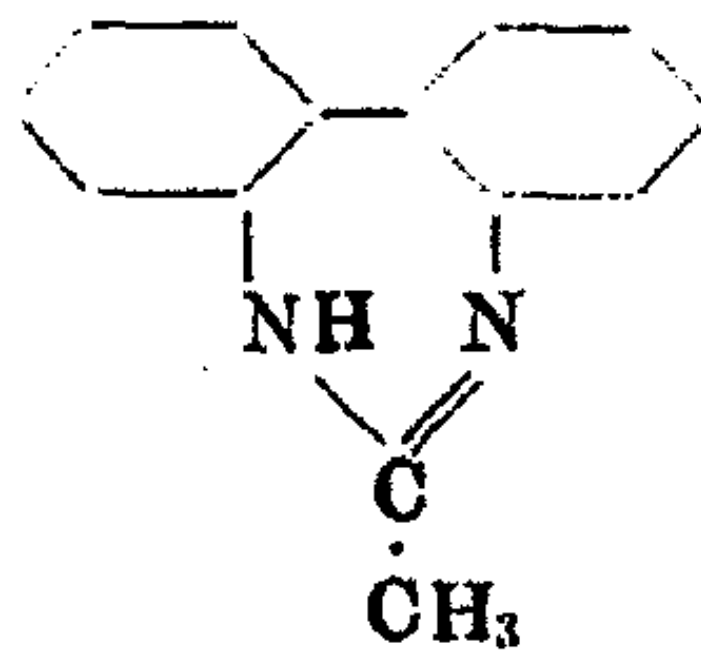
Das Verhalten der Benzidinazofarbstoffe zur Pflanzenfaser ist hinlänglich bekannt und braucht hier nicht nochmals beschrieben zu

werden. Das *m*-Diamidodiphenyl giebt nach Brunner und Witt¹⁾ Azofarbstoffe, die zwar ungebeizte Baumwolle waschecht färben, aber viel weniger energisch und kräftig als die isomeren Benzidinazofarbstoffe. Wie verhalten sich nun die entsprechenden Orthoderivate, fñhneln sie wieder mehr den Paraverbindungen oder ruft die weitere Annäherung der Azogruppen an die Bindungsstelle der beiden Phenylkerne eine weitere Schwächung der Affinität zur Pflanzenfaser hervor? Das letztere tritt ein. Die Orthotetrazoverbindungen färben ungebeizte Baumwolle nur wenig an und lassen sich leicht fast vollständig wieder herauswaschen. Die Nuancen der drei Hauptrepräsentanten sind folgende: Der Naphthionsäurefarbstoff ist gelbroth, der Salicylsäurefarbstoff grünlich gelb und der α -Naphtholsulfosäurefarbstoff rein roth.

Kocht man die wässrige Lösung des *o*-Tetrazodiphenylchlorids, so entsteht ein mit Wasserdämpfen etwas flüchtiges Oel, das in Alkali unlöslich ist. Vermuthlich stellt dasselbe das von Graebe²⁾ beschriebene Diphenylenoxyd in unreinem Zustande dar, das aus dem zunächst gebildeten *o*-Diphenol durch Wasserabspaltung entstanden sein dürfte.

Diese Annahme findet eine Stütze in dem D. P. 48709 (der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.), wonach Benzidin-*m*-disulfosäure beim Verschmelzen mit Alkalien nicht Dioxybenzidin, wie zu erwarten war, sondern Diamidodiphenylenoxyd liefert.

Die Sonderstellung, welche das *o*-Diamidodiphenyl unter den Diaminen einnimmt, veranlasste mich die Einwirkung von Eisessig auf dasselbe zu studiren. Es war möglich, wenn auch nicht gerade wahrscheinlich, dass dabei eine Anhydroverbindung entstände, entsprechend der Formel



Durch 20stündiges Kochen mit der achtfachen Menge Eisessig wurde eine Diacetylverbindung erhalten, die in Wasser wenig, schwer in Aether und Petroläther, leicht in Alkohol, Benzol und in Eisessig löslich ist. Sie krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 161°.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1029 f.

²⁾ Ann. Chem.-Pharm. 174, 190.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$
H	6.3	6.0 pCt.
C	71.9	71.65 »

Durch Kochen mit Salzsäure wurde *o*-Diamidodiphenyl daraus regenerirt.

Die Diacetylverbindung destillirt grösstentheils unzersetzt, jedoch tritt dabei unverkennbar der Geruch nach Essigsäure auf. Es ist also doch nicht ausgeschlossen, dass durch Erhitzen der Acetverbindung die gesuchte Anhydroverbindung noch zu erhalten ist. Ich muss diese Versuche aus Mangel an Material für später verschieben.

Synthese des Carbazols.

Wenn man *o*-Diamidodiphenyl mit der sechsfachen Menge 25 procentiger Schwefelsäure oder einer entsprechenden Quantität 15 procentiger Salzsäure im Rohr 15 Stunden auf 200° erhitzt, so entsteht in fast quantitativer Ausbeute Carbazol, entsprechend der Gleichung:

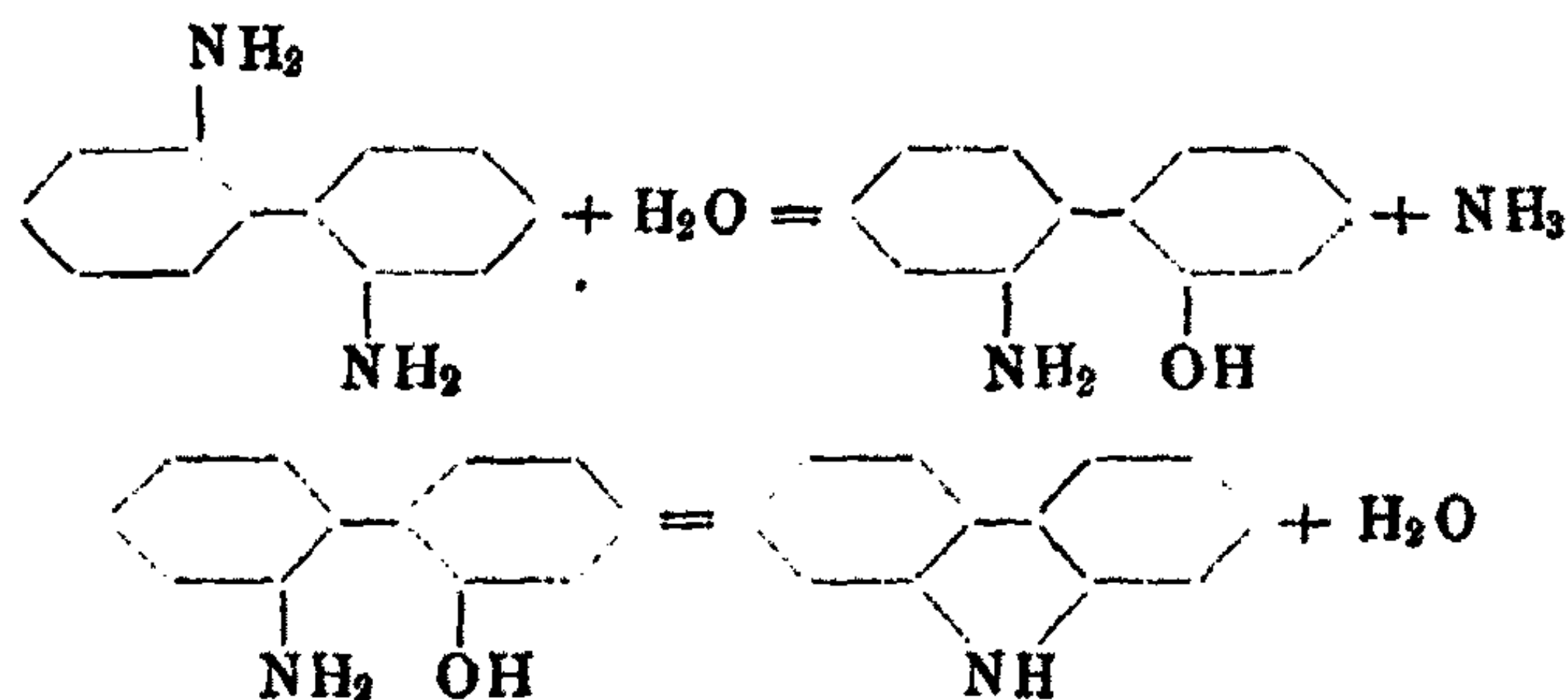


Dasselbe erfüllt als dunkle lockere Krystallmasse das Rohr. Durch Umkrystallisiren aus Toluol oder aus Alkohol wird es leicht in ganz reinem Zustande erhalten. Es ist so von gereinigtem Steinkohlentheercarbazol nicht zu unterscheiden. Der Schmelzpunkt beider liegt bei 238° , die Pikrinsäureverbindungen schmelzen übereinstimmend bei 185° und alle von dem Carbazol bekannten charakteristischen Reactionen giebt auch das hier erhaltene Product. Zum Ueberfluss wurde noch die Analyse ausgeführt

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_9N$
H	5.45	5.4 pCt.
C	85.95	86.2 »

Die Carbazolbildung beginnt übrigens, wie die Versuche zeigten, schon bei 170° , findet dann aber nur äusserst langsam und unvollständig statt.

Die Reaction scheint mir am einfachsten durch folgende Formelbilder veranschaulicht zu werden:



Ich behaupte nicht etwa, dass das Bild, welches ich für das *o*-Diamidodiphenyl gebrauche, den wirklichen Lagerungsverhältnissen vollkommen entspricht, denn wir können nicht annehmen, dass die beiden Benzolkerne in ein und derselben Ebene liegen, indessen dürfte es der Wahrheit näher kommen als das andere, das die beiden Amidogruppen benachbart darstellt.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

37. F. W. Semmler: VII. Ueber olefinische Bestandtheile • ätherischer Oele.

[Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Greifswald.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

1. Ueber Geranial.

Um zur Feststellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Geranials, $C_{10}H_{16}O$ (= Geraniumaldehyd) eine grössere Menge dieses Körpers herzustellen, verfuhr ich nach der früher angegebenen Methode¹⁾; ich habe diesem Verfahren, welches ich bisher durch kein anderes ersetzen konnte, nur hinzuzufügen, dass während der Oxydation ein fortwährendes Umschütteln stattfinden muss.

Das Geranial bildet eine hellgelbe Flüssigkeit, welche durch Destillation im Vacuum farblos zu erhalten ist; der Geruch ist unzweifelhaft derjenige der Citronen und Apfelsinen. Der Siedepunkt lässt sich überaus schwer für gewöhnlichen Luftdruck feststellen, da stets eine geringe Zersetzung stattfindet; nach wiederholten Versuchen fand ich den Siedepunkt 224—228° bei 760 mm; bei 12 mm Druck siedet das Geranial unzersetzt bei 110—112°. Das specifische Gewicht beträgt bei 15° 0.8972 auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen; optisch erweist es sich inactiv. —

Es war nun überaus interessant festzustellen, wie sich das Geranial in Bezug auf sein Lichtbrechungsvermögen verhalten würde, ob in ihm noch 2 Aethylenbindungen durch dasselbe nachzuweisen sind oder nicht. Auch hier haben die Versuche unzweifelhaft ergeben, dass 2 Aethylenbindungen vorhanden sind; ich fand für Natriumlicht das Molecularbrechungsvermögen, indem ich die Brühl'schen Werthe zu Grunde legte, 48,56; es berechnet sich für einen Körper $C_{10}H_{16}O$ der

¹⁾ Vgl. diese Berichte XXIII, 2965.

Refractionswerth 47,65, wenn wir zwei Aethylenbindungen annehmen. Es darf durchaus nicht in Abrede gestellt werden, dass diese Differenz eine ziemlich bedeutende ist; ich möchte jedoch beiläufig bemerken, dass ich mit der Höhe des Lichtzerstreuungsvermögens aller dieser hierher gehörigen Substanzen beschäftigt bin, sowie mit dem Einfluss des Aldehydsauerstoffs auf das Lichtbrechungsvermögens einer Substanz überhaupt. Die von Brühl berechneten einzelnen Werthe für die Atomrefraction sind ja Durchschnittswerthe, und von diesem Standpunkt will dieser Forscher dieselben ja auch nur betrachtet wissen; ich glaube einer Meinung mit Brühl zu sein, wenn ich annehme, dass für jede homologe Reihe diese Grössen für Atomrefraction geringen Aenderungen unterworfen sind, und dass selbst innerhalb einer jeden homologen Reihe diese Grössen einer Aenderung in aufsteigendem oder absteigendem Sinne unterliegen. Nichts desto weniger sind die von Brühl berechneten Werthe zur Entscheidung in Constitutionsfragen überaus brauchbar und haben namentlich in vorliegendem Falle sehr viel zur Klärung der Verhältnisse beigetragen. Gerade durch Feststellung der Brechungsverhältnisse innerhalb dieser Körpergruppe werden wir im Stande sein, diese physikalische Prüfungsmethode zu einer noch sicheren gestalten zu können.

Das Geranial in Eisessig bromirt nimmt 4 Atome Brom auf; setzt man Wasser bis zur Trübung hinzu, so setzt sich diese Bromverbindung als zähflüssiges Oel zu Boden; es gelang mir bisher nicht, dasselbe zum Krystallisiren zu bringen. Es lassen sich jedoch diese 4 Atome Brom durch Hydroxyl ersetzen; mit der Untersuchung der hierbei entstehenden Körper bin ich noch beschäftigt.

2. Ueber Apfelsinenschalenöl.

Es liegt über dieses Oel eine Untersuchung von Völckel vor (cfr. Ann. Chem. Pharm. 89, 120); dieser Forscher gibt an, dass das Oel sauerstofffrei sei. Trotz meiner zahlreichen Analysen konnte ich niemals 100 Procent erreichen, sondern stets ergab sich ein Sauerstoffgehalt von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Procent. Specifisches Gewicht bei 20° C. auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen = 0.8435. Schüttelt man das Oel mit einer gesättigten Lösung von saurem, schwefligsaurem Natron, so bilden sich in dem Oel nach einem Stehen von mehreren Wochen Krystalle einer Doppelverbindung. Durch Abfiltriren und Abpressen erhält man dieselben leicht in reinem Zustande; durch Zersetzung mit Soda und Destilliren mit Wasserdämpfen ergiebt sich aus diesen Krystallen ein intensiv nach Apfelsinen riechendes Oel, welches jedoch nicht homogen ist. Es gelang mir durch fractionirte Destillation einen Bestandtheil vom Siedepunkt 224—228° zu trennen, welcher identisch ist mit Geranial.

Die Analyse ergab:

78.62 pCt. Kohlenstoff, 10.71 pCt. Wasserstoff.

Der Körper $C_{10}H_{16}O$ verlangt 78.95 pCt. Kohlenstoff, 10.52 pCt. Wasserstoff.

Oxydirt erhielt ich eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$, welche ein überaus voluminöses Silbersalz gab, ganz gleich dem Silbersalz der Geraniumsäure.

Die Analyse ergab:

39.31 pCt Silber.

Der Körper $C_{10}H_{15}AgO_2$ verlangt 39.27 pCt. Silber.

Ausser diesem Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ ist nun noch ein niedriger siedender Aldehyd im Apfelsinenschalenöl enthalten, jedoch in zu geringer Menge, als dass ich trotz der Analysen bestimmte Schlüsse auf seine Zusammensetzung machen könnte.

3. Ueber Citral.

Von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig wird ein ätherisches Oel unter dem Namen Citral in den Handel gebracht, über welches sich in den Handelsberichten genannter Firma folgende Angaben finden. P. sp. bei $15^{\circ} = 0.899$; Siedepunkt bei gewöhnlichem Luftdruck $228-229^{\circ}$; bei 16 mm Druck bei 116° . Ferner giebt diese Verbindung mit Natriumbisulfit eine krystallinische Verbindung; das Vorkommen des Citrals wurde unter Anderem constatirt zu 6-8 pCt. im Citroneuöl; in grossen Mengen findet es sich im Lemongrass-Oel, sowie zu ca. 30° im Oel der Citronellfrüchte. Die chemische Natur dieses Körpers als Keton oder Aldehyd wird unentschieden gelassen. Genannte Firma hat mir nun in liebenswürdiger Weise die Untersuchung dieses Körpers überlassen, wofür ich derselben auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Die bereits angegebenen physikalischen und chemischen Eigenschaften fand ich bestätigt. Für mich kam es in erster Linie darauf an, zu entscheiden, ob Geranial oder Citral chemisch identisch sind oder nicht. Es hat nun die Untersuchung in bejahendem Sinne diese Frage entschieden; es war mir unmöglich, einen chemischen Unterschied zwischen Geranial und Citral zu finden. Durch Oxydation mit Silberoxyd¹⁾ erhielt ich auch hier in durchaus befriedigender Ausbeute Geraniumsäure, welche ein voluminöses Silbersalz lieferte.

Analyse:

0.2342 g Silbersalz gaben 0.0918 pCt. Silber = 39.20 pCt. Silber.

Der Körper $C_{10}H_{15}AgO_2$ verlangt 39.27 pCt. Silber.

Optisch erweist sich das Citral ebenfalls als vollkommen inactiv. Das übrige chemische Verhalten ist ganz analog jenem des Geranials;

¹⁾ Vgl. diese Berichte XXIII, 3556.

es addirt wie dieses überaus leicht 4 Atome Brom, welche durch Hydroxyl vertreten werden können.

Wir haben demnach im Geranial einen in der Natur überaus verbreiteten Körper; der intensiv charakteristische Geruch der Citrusarten gehört zum grössten Theil diesem Körper an. Ausser in dem bereits angeführten ätherischen Oelen habe ich das Geranial bereits in vielen anderen Oelen konstatiren können. Die specielle Beschreibung der letzteren wird in besonderen Berichten erfolgen.

4. Ueber Anhydro-Geranial gleich Cymol.

Es war von überaus grosser Wichtigkeit festzustellen, wie sich das Geranial wasserentziehenden Mitteln gegenüber verhalten würde. Von den verschiedensten Körpern, welche in dieser Hinsicht angewendet wurden, hat sich am besten das Kaliumbisulfat bewährt. Phosphorpentoxyd und Zinkchlorid sind nicht gut brauchbar, weil sie zu leicht polymerisirend und isomerisirend einwirken. Es kam mir vor allen Dingen darauf an, festzustellen, ob bei der Wasserentziehung die kettenförmige Anordnung der Atome erhalten bleibt, oder ob die Ringschliessung stattfindet.

Ich hatte bei Beginn meiner Untersuchungen über diese olefinischen Verbindungen¹⁾ zwei Constitutionsmöglichkeiten für Geraniol in Betracht gezogen. Da es mir inzwischen gelungen ist, den Geraniumaldehyd und die Geraniumsäure zu erhalten, so fällt die eine Formel weg, und es bleibt für Geraniumaldehyd nur folgende übrig:



Zur Darstellung des Anhydrogeranials verfährt man auf folgende Weise: 50 g Geranial werden mit 100 g KHSO_4 , welches überaus fein gepulvert und getrocknet angewendet werden muss, am Rückflusskühler auf ca. 170° 20 Minuten hindurch erwärmt. Das Ganze färbt sich dunkelbraun; destillirt man das Reactionsproduct mit Wasserdämpfen ab, so erhält man nach Trennung des übergehenden Oels vom Wasser ein wasserhelles, klares Oel, welches bei der Rectification über Natrium vom ersten bis zum letzten Tropfen von 174 — 176.5° siedet. Spec. Gewicht 0.8628 bei 15° C. auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen.

Analyse:

0.1910 g gaben 0.6249 g Kohlensäure = 89.23 pCt. Kohlenstoff.

0.1785 » Wasser = 10.39 » Wasserstoff.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ verlangt:

89.55 » Kohlenstoff

10.45 » Wasserstoff; mit der

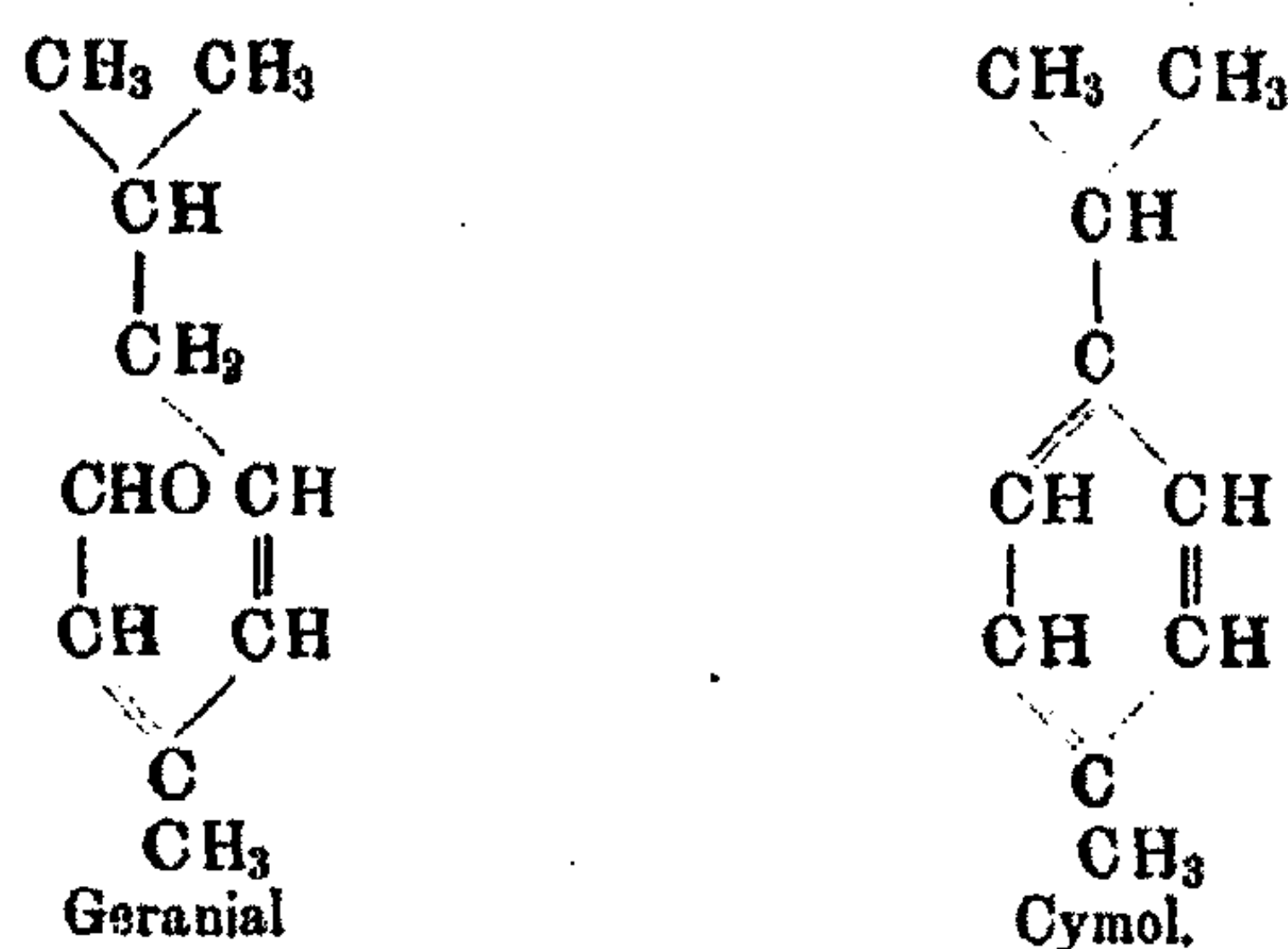
Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ stimmt auch die Dampfdichte überein.

¹⁾ Vgl. diese Berichte XXIII, 1102.

$n_D = 1.4980$ bei 15° , woraus sich die Molecularrefraction 45.57 ergibt; berechnet man dieselbe für einen Körper $C_{10}H_{14}$, so erhält man die Grösse 44.94, wenn wir drei doppelte Bindungen annehmen; berechnete und gefundene Moleculargrösse stimmen demnach sehr gut überein.

Hieraus folgt, dass in dem Anhydrogeranial 3 doppelte Bindungen vorhanden sind. Ein Körper aber, welcher die empirische Formel $C_{10}H_{14}$ besitzt und nur 3 doppelte Bindungen aufweist, muss zu den ringförmig gebundenen gehören. Vergleichen wir nun die für Anhydrogeranial gefundenen Eigenschaften mit denjenigen des Cymols $C_{10}H_{14}$, welches unzweifelhaft ein Benzolderivat ist, so geht daraus hervor, dass die beiden Körper identisch sind. Um die Identität noch deutlicher nachzuweisen, habe ich eine Sulfonsäure und das sulfonsaure Baryum des Anhydrogeranials dargestellt; beide Körper decken sich vollkommen mit den entsprechenden Cymolverbindungen.

Wir haben also in vorliegendem Falle einen oheraus glatten Uebergang von einem Methanderivat zu einem Benzolderivat, welcher aus den bildlichen Formeln zu erkennen ist.



Gelangen wir aber von einem Methanderivat mit zwei doppelten Bindungen zu einem Anhydroderivat mit 3 doppelten Bindungen, so können wir auch die Annahme machen, dass, da dieser Körper mit einem Benzolderivat identisch ist, im Benzol selbst 3 doppelte Bindungen identisch sind.

Dass nun in diesem Anhydroderivat die doppelten Bindungen nicht mehr chemisch dieselben Funktionen zeigen, um mich so auszudrücken, dass z. B. nicht mehr so leicht Halogen addirt wird, folgt eben aus dem Umstande, dass die ringförmige Bindung, welche unzweifelhaft aus dem Geranial zum Anhydrogeranial entstehen musste, eingetreten ist. Wir können aus diesem Uebergang ohne Weiteres auf die Lagerung der Atome im Raume schliessen, sowie dass in einer ringförmigen Anordnung der Atome, wie sie hier vorliegt, ganz be-

stimmt und von den Eigenschaften kettenförmiger Anordnungen von Atomen verschiedene physikalische und chemische Funktionen erwarten müssen. Jedoch sollen die weiteren Ausführungen dieser Folgerungen in einem anderen Bericht erfolgen, wo wir aus einem analogen Beispiel, in welchem jedoch keine ringförmigen Anordnungen der Atome im Raume erhalten wurden, diese Verhältnisse noch deutlicher erkennen können.

5. Ueber Coriandrol.

Es liegen zwei ausführliche Untersuchungen über das Corianderöl vor, die eine von Kawalier¹⁾ und Grosser²⁾. Namentlich der letztere hat verschiedene Hypothesen über die Natur des Hauptbestandtheiles, welchen ich als Coriandrol bezeichne, gemacht; jedoch ist es ihm nicht gelungen, die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob derselbe zu den kettenförmigen oder ringförmigen Verbindungen gehört. Andererseits stellte er aus dem Coriandrol, $C_{10}H_{18}O$, eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ dar, welche er als Keton bezeichnete; er schliesst hieraus, dass das Coriandrol ein secundärer Alkohol ist, ohne für die weitere Structur Angaben zu machen.

Das specifische Gewicht des Rohöls betrug bei $20^{\circ} C. = 0.8711$ auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen; optisch activ lenkt es den polarisirten Lichtstrahl $9^{\circ} 10'$ rechts ab bei 100 mm Säulenlänge. $n_D = 1.465$ bei 20° .

Analyse:

0.1591 g gaben 0.4572 g Kohlensäure = 78.38 pCt. Kohlenstoff; 0.1623 g Wasserstoff = 11.33 pCt. Wasser.

Das Rohöl ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Bestandtheilen; hauptsächlich sind Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}O$ im Rohöl; die Verbindung $(C_{10}H_{17})_2O$, welche Grosser fand, konnte ich nicht constatiren, sondern, wenn man im Vacuum destillirt, gelingt es sehr gut, die Terpene und $C_{10}H_{18}O$ zu trennen. Der Hauptbestandteil des Corianderöls ist das Coriandrol, $C_{10}H_{18}O$; es findet sich zu ungefähr 90 pCt. im Rohöl.

Eigenschaften des Coriandrols. Siedepunkt circa $194-198^{\circ}$ bei 760 mm; es findet jedoch geringe Zersetzung beim Destilliren unter gewöhnlichem Luftdruck statt, dagegen siedet es unzersetzt im Vacuum bei 20 mm. Druck bei $85-90^{\circ}$. Optisch activ lenkt es den polarisirten Lichtstrahl ebenfalls nach rechts ab. $P. sp. = 0.8679$ bei 20° auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen; $n_D = 1.4652$ bei 20° . Hieraus berechnet sich die Molecularrefraction 49.07. Legen wir

¹⁾ Jahresbericht 1852, 624.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2485.

gleichfalls die Atomrefractionsgrößen Brühl's zu Grunde, so berechnet sich für $C_{10}H_{18}O$ die Molecularrefraction auf 45.22; rechnen wir zwei Aethylenbindungen an, so finden wir 48.94. Es weist also auch in vorliegendem Falle das Lichtbrechungsvermögen darauf hin, dass wir im Coriandrol eine Verbindung mit 2 Aethylenbindungen haben.

Mit dieser Auffassung stimmt nun auch das ganze chemische Verhalten überein; das Coriandrol nimmt überaus leicht 4 Atome Brom auf, es entsteht eine zähflüssige Verbindung, welche sehr leicht mit Silberoxyd Brom gegen Hydroxyl austauscht. Ferner entsteht durch Oxydation eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ aus dem Coriandrol $C_{10}H_{18}O$. Grosser sieht dieses Oxydationsproduct als Keton an. Es sind die Untersuchungen über diesen Punkt jedoch noch nicht abgeschlossen; deshalb werde ich von Angaben über die weitere Constitution und über die weiteren erhaltenen neuen Verbindungen vorläufig absehen.

6. Ueber Linalool.

Ueber das Linaloeöl finden wir mehrere Angaben von Morin (Ann. chim. (5), 25, 427). Er isolirte einen Körper $C_{10}H_{18}O$ und stellte einige Derivate aus demselben dar, unter anderen Chlorverbindungen und Terpen. Jede nähere Angabe jedoch über die Constitution des Linalools, $C_{10}H_{18}O$ — so nenne ich den Hauptbestandtheil des Rohöls — fehlt; namentlich ist die Frage, ob dasselbe ein Methanderivat darstellt oder aber ringförmige Bindung besitzt, nicht erledigt.

Das mir zur Verfügung stehende Oel zeigte einen angenehmen, überaus charakteristischen Geruch. Specifisches Gewicht bei 20° auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen = 0.8821. Optisch activ lenkt es den polarisirten Lichtstrahl ungefähr $3^{\circ} 10'$ links ab bei 100 mm Säulenlänge. $n_D = 1.4695$.

Verbrennung:

0.1497 g gaben 0.4220 g Kohlensäure = 76.92 pCt. Kohlenstoff; 0.1563 g Wasser = 11.60 pCt. Wasserstoff

Das Linalool-Rohöl ist ein Gemenge von mehreren sauerstoffhaltigen Verbindungen, Terpene vermochte ich nicht nachzuweisen. Der Hauptbestandtheil, das Linalool siedet bei 760 mm bei circa $195-190^{\circ}$.

Verbrennung:

0.1774 g gaben 0.5052 g Kohlensäure = 77.67 pCt. Kohlenstoff; 0.1871 g Wasser = 11.72 g Wasserstoff.

Das specifische Gewicht des Linalools beträgt 0.8702 bei 20° auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen. n_D bei $20^{\circ} = 1.4695$.

Hieraus ergibt sich unter Anwendung der Formel $\frac{(n^2-1)P}{(n^2+2)d}$ die Molecularrefraction = 49.33; die berechnete würde für 2 Aethylenbindungen 48.94 betragen. Ohne auch hier auf die weitere Constitution schon

jetzt einzugehen, will ich nur erwähnen, dass auch das chemische Verhalten für 2 Aethylenbindungen spricht, indem nämlich 4 Atome Brom auf eine Molekel $C_{10}H_{18}O$ aufgenommen werden. Ferner haben die Untersuchungen ergeben, dass das Linalool in nahem Zusammenhange mit dem Geraniol steht.

Aus allen diesen Angaben geht jedoch schon jetzt mit Gewissheit hervor, dass auch im Linalool ein Körper mit kettenförmiger Bindung vorliegt.

7. Ueber deutsches Melissenöl, über Citronellon und Citronellasäure.

Unter der Bezeichnung »deutsches Melissenöl« fand ich in der Sammlung des hiesigen Instituts ein Oel vor, welches ich der näheren Untersuchung unterzog, um festzustellen, welcher Natur der sauerstoffhaltige Bestandtheil desselben ist. Ueber die chemische Beschaffenheit des Oels finden wir in der Literatur so gut wie nichts.

Beim Schütteln mit Natriumbisulfit lässt sich dem Rohöl unter Abscheidung einer krystallinischen Doppelverbindung ein Oel entziehen, welches aus der Doppelverbindung durch Zersetzen mit Soda und Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen wurde. Es ging ein überaus angenehm riechendes Oel über, welches getrocknet folgende Eigenschaften besass.

Siedepunkt $204-209^{\circ}$; spezifisches Gewicht = 0.8681 bei $15^{\circ}C$.
Analyse.

0.1764 g gaben 0.5050 g Kohlensäure = 78.08 pCt. Kohlenstoff und 0.1821 g Wasser = 11.47 pCt. Wasserstoff.

Der Körper $C_{10}H_{18}O$ verlangt 77.92 pCt. Kohlenstoff und 11.69 pCt. Wasserstoff.

Seiner Reaction mit Natriumbisulfit nach konnte dieser Körper ein Aldehyd oder Keton sein; um diese Frage zu entscheiden, oxydirte ich denselben nach der von mir für das Geraniol angegebenen Methode.

6 g des Körpers $C_{10}H_{18}O$ wurden mit Silberoxyd (aus 13 g Silbernitrat durch Fällen mit Barytwasser dargestellt) in der Weise oxydirt, dass letzteres in einer nicht ganz hinreichenden Menge sehr verdünnten Ammoniaks aufgelöst zu dem im Wasser suspendirten Oel hinzugesetzt wurde unter fortwährendem Umschütteln; nach ungefähr 4 Stunden ist die Reaction beendet. Indem man mit Phosphorsäure übersättigt und mit Wasserdämpfen überdestillirt, erhält man die neue Säure mit Beimengungen unzersetzten Oels. Man übersättigt sodann mit Soda, dampft zur Trockne ein, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, verdampft letzteren und nimmt von Neuem mit Wasser auf. Indem man nunmehr mit Silberlösung fällt, erhält man das Silbersalz der neuen Säure als schneeweissen

Niederschlag, welcher lange nicht so voluminös ist als das geraniumsaure Silber; getrocknet wurde es im Vacuum über Schwefelsäure.

Analyse.

0.3571 g gaben 0.5720 g Kohlensäure = 48.69 pCt. Kohlenstoff und 0.1942 g Wasser = 6.04 pCt. Wasserstoff.

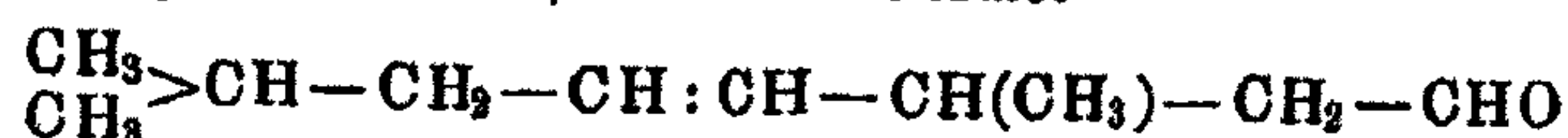
0.3410 g gaben 0.1334 g Silber = 39.12 pCt. Silber.

Der Körper verlangt 43.32 pCt. Kohlenstoff, 6.14 pCt. Wasserstoff und 38.99 pCt. Silber.

Die neue Säure stellt ein dünnflüssiges Liquidum dar von eigenthümlichem Geruch; in Aether ist sie leicht löslich. Die Ausbeute nach obiger Methode ist eine sehr gute.

Da nun ferner der Körper $C_{10}H_{18}O$ überaus leicht 2 Atome Brom aufnimmt und er, wie gezeigt wurde, in die Säure $C_{10}H_{18}O_2$ übergeht, so muss in ihm ein Aldehyd vorliegen, und zwar ein Aldehyd der Methanreihe. Bestätigt wird dieser Schluss durch das optische Verhalten dieses Aldehyds. $n_D = 1.4601$ bei 15° ; hieraus berechnet sich unter Anwendung von $\frac{(n^2-1)P}{(n^2+2)d}$ die Molecularrefraction für $C_{10}H_{18}O = 48.59$; die theoretische Molecularrefraction dagegen ist für $C_{10}H_{18}O = 46.01$, wenn keine doppelte Bindung vorhanden ist; dagegen = 47.87, wenn eine Aethylenbindung in der Molekel sich vorfindet. Es stimmt dieser Werth mit dem gefundenen überein, wenn wir dieselben Verhältnisse wie beim Geranial im Auge behalten. Die Farbenzerstreuung des Aldehyds ist sehr gross, ferner spielt der Aldehydsauerstoff und die verhältnissmässig hohe Stellung in der homologen Reihe eine Rolle, Verhältnisse, auf welche ich später näher zurückkommen werde.

Oxydirt man diesen Aldehyd, so erhält man Isovaleriansäure; da er ferner optisch activ ist, so ist die Formel



überaus wahrscheinlich, jedoch noch nicht bewiesen; erst andere Derivate, über welche ich in Zusammenhang mit Geraniol-, Coriandrol-, Linaolderivaten berichten werde, lassen die Structur deutlich erkennen.

Es ist nun schon seit einiger Zeit von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig aus dem Citronella-Oel und anderen Oelen ein Körper isolirt und mit dem Namen Citronellon bezeichnet worden; Gladstone und Wright haben ebenfalls aus diesem Oel $C_{10}H_{18}O$ isolirt und als Citronelloi bezeichnet. Es war nun die Frage: ist dieser Körper identisch mit dem Aldehyd aus deutschem Melissenöl oder nicht?

Es ist von Dodge (vergl. diese Berichte XXIII, Ref. 175) eine Untersuchung über Citronella-Oel angegeben worden; derselbe nimmt kettenförmige Bindung für diesen Körper an, ohne für diese Annahme nähere Beweise anzuführen. Ferner ist nicht zu erkennen, warum der Körper gerade ein Aldehyd sein soll; und in der That wird derselbe bisher noch von vielen Forschern für ein Keton angesehen.

Um nun nicht in das Arbeitsgebiet des Hrn. Dodge überzugreifen, habe ich mir nur Gewissheit darüber verschafft, ob das Citronellon identisch ist mit meinem Aldehyd aus Melissenöl oder nicht. Es ist mir gelungen, aus dem Citronellon, welches ich aus Citronella-Oel darstellte, dieselbe Säure $C_{10}H_{18}O_2$ und dasselbe Silbersalz nach der angegebenen Methode zu erhalten. Damit ist auch die Aldehyd-structur des Citronellons erwiesen, und ich nehme den Namen Citronellon, welchen Schimmel & Co. einführten, an und bezeichne die Säure als Citronella-Säure. Ich muss jedoch hervorheben, dass einige Unterschiede in den Angaben für physikalische Constanten zwischen Hrn. Dodge und mir bestehen; wenn ich in Besitz grösserer Mengen Citronellons bin, will ich die abweichenden Zahlen noch einmal prüfen; meine Zahlen für Citronellon aus Citronella-Oel stimmen besser überein mit denjenigen Zahlen, welche von mir für den Aldehyd aus Melissen-Oel gewonnen wurden.

Die Untersuchungen über deutsches Melissen-Oel werden fortgesetzt, sobald ich in Besitz aus garantirt deutscher Melisse dargestellten Oels gelangt bin.

8) Ueber olefinische Campherarten.

Mit dem Namen »olefinische Campherarten« bezeichne ich Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$, $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{16}O$, welche keinen ringförmig gebundenen Kern besitzen, sondern kettenförmige Anordnung der Atome enthalten, mithin zu den Methanderivaten gehören. Die hierher gehörigen Körper zeigen andere physikalische und chemische Eigenschaften als die ringförmig gebundenen Campherarten.

Die olefinischen Campherarten sind, soweit ich sie bis jetzt der Untersuchung unterzogen habe, bei gewöhnlicher Temperatur durchweg flüssig; sie haben durchweg ein geringeres specifisches Gewicht als die zugehörigen isomeren ringförmigen Campher; das specifische Gewicht schwankt von ca. 0.86—0.90 bei $20^{\circ}C$. auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen. Die olefinischen Campher besitzen sämmtlich ein höheres Brechungsvermögen als die isomeren ringförmig gebundenen, eine Eigenschaft, welche hervorgerufen wird durch das »Mehr« einer doppelten Bindung, welche in ersteren für die Ringschliessung vorhanden ist.

Die olefinischen Campher sind entweder Alkohole, Aldehyde oder Ketone; die Alkohole sind ihrerseits entweder primäre, secundäre oder ev. tertiäre — sie sind in den ätherischen Oelen überaus verbreitet, und ihr Vorkommen ist in denselben ein mindestens ebenso häufiges als jenes der ringförmig gebundenen.

Die ersten positiven Beweise für die Existenz eines olefinischen Camphers brachte ich durch die Aufklärung der Constitution des Geraniols; ich zeigte, dass dasselbe ein primärer Alkohol ist, dass es zwei doppelte Bindungen besitzt, mithin unzweifelhaft zu den Methanderivaten gehört. Ebenfalls zu den olefinischen Camphern gehören das Coriandrol und das Linaool. Aus dem Rosenöl ist ferner im Chemisch-pharmaceutischen Institut in Breslau von Eckart inzwischen ein Körper $C_{10}H_{18}O$ isolirt worden, welcher nach denselben Methoden wie das Geraniol oxydirt, einen Aldehyd und eine Säure liefert¹⁾, welcher also ebenfalls zu den olefinischen Camphern gehört. — In Bezug auf die Aldehyde sind vorstehende Arbeiten zu vergleichen.

Es gestatten die olefinischen Campherarten einen Einblick in die räumliche Anordnung der Atome innerhalb der Molekel, sie sind deshalb von grosser Bedeutung für derartige Fragen, sowie für die Erkennung der Ringschliessung überhaupt.

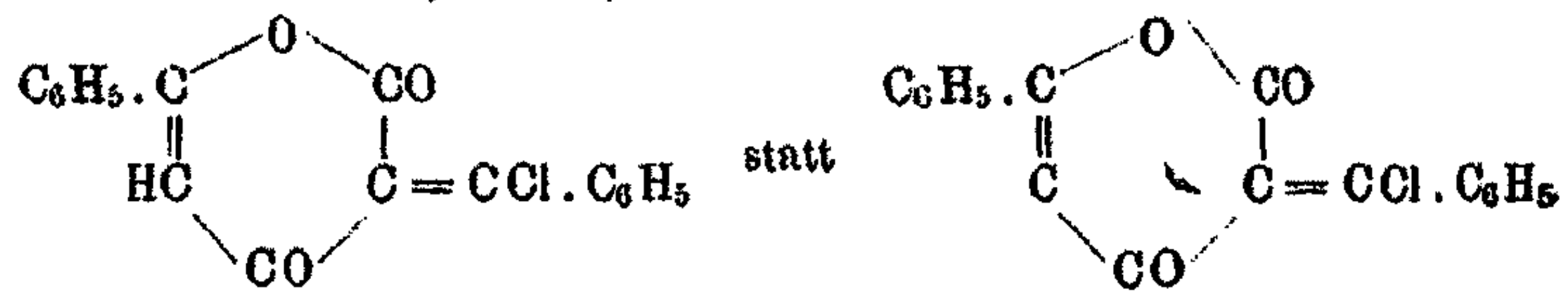
Greifswald, Anfang Januar 1891.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3554.

Berichtigungen:

Jahrg. XXIII, No. 18, S. 3727, Textzeile 9 v. u. lies: (oder Pyronon-
statt (oder Pyron-
» » » 18, » 3729, oberste Formel lies: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{--- NH ---} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH --- CO ---} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH --- CO ---} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
statt $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{--- NH ---} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH --- CO ---} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH --- CO ---} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

» » » 18, » 3731, oberste Formel lies:



Nächste Sitzung: Montag, 26. Januar 1891, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 26. Januar 1891.

Vorsitzender: Hr. G. Kraemer.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. W. Will verliest den weiter unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 18. Januar 1891.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proklamirt die Herren:

Marchlewski, Leo, Zürich-Hottingen;
Köbner, E., Heidelberg;
Blosfeld, Paul, Dorpat;
Hirsch, Dr. A., Halberstadt;
Dändliker, C., { Zürich;
Roeder, Ludwig, {
Paschen, Ernst, { Berlin;
Hewitt, Ed., {
Fleck, Hermann, { Philadelphia, Pa., U. S. A.;
Mayer, Nelson Baum, {
Fleck, Dr. Paul, Mount Victoria (Australia);
Reckleben, H., Berlin;
Flint, E. R., Göttingen;
Seyewitz, A., Lyon;
Vladesco, Dem., { Paris.
Lespieau, Robert, {

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Curtmann, Wilh., Gartenstr. 20, Erlangen (durch O. Fischer und E. Besthorn);
Cohen, E. J., Heerengracht 106, Amsterdam (durch J. H. van't Hoff und L. Th. Reicher);
Deike, Reinhard, München (durch Eug. Bamberger und W. Königs);

Vriens, Dr. J. C., Hoogte Kadijk 86, Amsterdam (durch J. H. van't Hoff und L. Th. Reicher);

Pickerspill, Nicolas,
Lochnerstr. 1,
Freinkel, M., Alexander-
strasse 122,
Lanzendörfer, Aug.,
Pontstr. 58,

Aachen (durch A. Classen und Fr. Kehrmann);

Warmington, Edward, Albertstr. 12, Leipzig (durch A. Weddige und G. Zuschlag);

Mehner, Dr. Hermann, Clarendon Hotel, Hackettstonn, N. J., U. S. A. (durch G. Kraemer und W. Will);

Bailey, Dr. T. L., University College, Liverpool (Engl.) (durch Ch. A. Kohn und A. Bistrzycki);

Vlasto, Ernest, 44 rue des Ecoles,
Paris
Allen, Alfred H., 67 Surrey Street,
Sheffield

(durch J. F. Holtz und R. Daum);

Heringa, Jod., Dirig. Apotheker d. Niederl.-Ind. Armees, Batavia (durch M. Greshoff und P. van Romburgh).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

664. Tuckerman, Alfred. Index to the literature of thermodynamics. Washington 1890.
665. Pinner, A. Repetitorium der organischen Chemie. Neunte Auflage. Berlin 1890.

Der Vorsitzende:
G. Kraemer.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Anszug aus dem
Protocoll der Vorstands-Sitzung
vom 18. Januar 1891.

Anwesend die Herren: A. W. von Hofmann, C. Dennstedt, J. F. Holtz, E. Jacobsen, H. Jahn, G. Kraemer, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will.

1. Der Schriftführer theilt mit, dass Hr. Eug. Sell durch amtliche Obliegenheiten verhindert sei, die Wahl zum stellvertretenden Schriftführer anzunehmen.

In Gemässheit von § 12 der Statuten überträgt der Vorstand dieses Amt Hrn. H. Jahn und cooptirt für denselben Hrn. C. Liebermann als einheimisches Ausschuss-Mitglied.

2. Zu Mitgliedern der Publications-Commission werden die Herren H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, F. Tiemann und H. Wichelhaus wiedergewählt.

3. Zum Redacteur wird Hr. F. Tiemann wiedergewählt.

4. Zum stellvertretenden Redacteur wird Hr. F. von Dechend unter den im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 24. Januar 1886 angeführten Bedingungen wiedergewählt und für denselben eine Remuneration von 2500 Mk. pro 1891 bewilligt.

5. Zum Ordner der Referate wird Hr. W. Will wiedergewählt und für denselben eine Remuneration von 2000 Mk. pro 1891 bewilligt. Ausserdem werden demselben zur Honorirung besonderer Dienstleistungen und zur Bestreitung laufender durch die Referate veranlasster Ausgaben 300 Mk. zur Verfügung gestellt.

6. Pro 1891 werden für den Gehülfen der Redaction 1900 Mk., für den Gehülfen des Schatzmeisters 1500 Mk und für den Gehülfen des Secretariats 1000 Mk. bewilligt.

Die Remunerationen sind vierteljährig pränumerando zu zahlen.

7. Für Herstellung des Registers des Jahrganges 1890 der »Berichte« werden dieselben Honorarsätze wie im Vorjahre bewilligt.

8. Zur Ergänzung von Lücken in der Bibliothek der Gesellschaft werden dem Bibliothekar pro 1891 wiederum 500 Mk. unter den im Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 20. Januar 1889 angegebenen Bedingungen zur Verfügung gestellt. Der noch nicht verbrauchte Rest von der im Jahre 1890 für die Bibliothek bewilligten Summe bleibt unter denselben Bedingungen zur Verfügung des Bibliothekars.

9. Die »Berichte« sollen im Jahre 1891 in einer Auflage von 3700 Exemplaren gedruckt werden.

10. Der Schriftführer soll in Zukunft ex officio Mitglied aller von dem Vorstande ernannten Commissionen sein und für deren rechtzeitige Einberufung Sorge tragen.

11. Im Schlussheft des Jahrganges 1890 der »Berichte« soll ein neuerdings aufgefundenes Bruchstück einer Autobiographie Liebig's zum Abdruck gebracht werden. Demselben Hefte sollen Bildnisse von Liebig und Wöhler, sowie Abbildungen ihrer Denkmäler in Holzschnitt beigegeben werden.

12. Ein Ueberschuss bei der Errichtung des Wöhler-Denkmales ist dem Autor desselben, Hrn. Bildhauer F. Hartzler, überwiesen worden. Der Schriftführer verliest ein aus diesem Anlass an den Vorstand gerichtetes Dankschreiben dieses Künstlers.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. von Hofmann.	Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

38. Carl Hell und Mejer Wildermann: Ueber Halogenderivate des Amylens (Trimethyläthylens).

(Eingegangen am 16. Januar.)

Seit den in den sechziger Jahren von Bauer, Reboul und Gathrie angestellten Untersuchungen der bei der Einwirkung von Brom, Chlor bez. Phosphorpentachlorid auf das gewöhnliche Amylen entstehenden Producte ist bis auf die neueste Zeit über diese Verbindungen so gut wie gar nichts mehr veröffentlicht worden. Wir haben eine eingehendere Untersuchung der Halogenderivate des Amylens unternommen, wobei Bedacht darauf genommen wurde, auch den Verlauf der bei der Einwirkung des Chlors und Broms auf Amylen sich abspielenden Processes näher zu verfolgen.

I. Darstellung von Amylenchlorid.

A. Einwirkung des Chlors auf Amylen.

Die Einwirkung von Chlor auf Amylen wurde zuerst von Bauer¹⁾ studirt. Nach dessen Angaben werden bei dieser Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur folgende Producte erhalten: Monochloramylen C_5H_9Cl (Sdp. 90—95°), Amylenchlorid, $C_5H_{10}Cl_2$ (Sdp. 145°), Trichlorpentaen, $C_5H_9Cl_3$, welches sich beim Abkühlen aus dem zwischen 160—190° übergehenden Producte in weissen, sublimirenden Krystallen ausscheidet, zweifach gechlortes Amylenchlorid, $C_5H_8Cl_4$ (Sdp. 230 bis 240°); bei -17° soll dagegen nach Angaben von Bauer nur Amylenchlorid entstehen. Wir haben den Versuch von Bauer wiederholt. Das Chlor wurde langsam in das Amylen, welches sich in einem mit Eis und Kochsalz gekühlten Kolben befand, geleitet; directes Sonnenlicht wurde ausgeschlossen. Die Reactionswärme ist eine sehr bedeutende, sodass es nur mit Mühe gelang, die Temperatur der Umgebung des Kolbens unter Null zu halten. Das Chlorgas wurde in das Amylen so lange eingeleitet, bis eine herausgenommene Probe beim Zutropfen von Brom dieses nur langsam entfärbte. Wir erhielten: 31 g C_5H_9Cl , 44 g $C_5H_{10}Cl_2$, nahezu 10 g $C_5H_9Cl_3$ (flüssiges) und nur sehr wenig $C_5H_8Cl_4$; ein krystallinisches Trichlorpentaen erhielten wir nicht. Auch die Anwesenheit von $C_5H_{11}Cl$ war nicht nachzuweisen. Die Siedepunkte der einzelnen Fractionen fanden wir

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1866, 380, 667.

etwas abweichend von den Angaben Bauer's: Monochloramylen, C_5H_9Cl , siedet bei gewöhnlichem Druck bei $92-93^\circ$, Amylenchlorid, $C_5H_{10}Cl_2$, bei gewöhnlichem Druck bei $130-133^\circ$, bei 12 mm Druck bei $28-29^\circ$ (die Siedepunkte des C_5H_9Cl , $C_5H_{10}Cl_2$ stimmen völlig überein mit den Siedepunkten des C_5H_9Cl , $C_5H_{10}Cl_2$, welche man bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amylen erhält); Chloramylenchlorid, $C_5H_9Cl_3$, siedet bei gewöhnlichem Druck bei $174-180^\circ$, bei 12 mm bei $63-65^\circ$ (denselben Siedepunkt erhielten wir für das Trichlorpentan bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorid auf das bei obiger Reaction entstehende Monochloramylen). Die Chloride sind sämtlich ölige, angenehm riechende, leicht bewegliche, schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüchtige Flüssigkeiten, die mit Wasserdampf und Alkoholdampf leicht überdestilliren, in Wasser nur schwer löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Was die Angabe von Bauer anbelangt, dass bei -17° nur Amylenchlorid entsteht, so ist anzunehmen, dass auch unter den Bedingungen, die Bauer angiebt, stets C_5H_9Cl , $C_5H_{10}Cl_2$, $C_5H_9Cl_3$ nebeneinander entstehen. Dafür spricht der von Bauer für das Amylenchlorid angegebene Siedepunkt von 145° statt $130-133^\circ$. Die Chloride mischen sich so innig miteinander, dass das ganze Reactionsproduct der Einwirkung des Chlors auf Amylen in engen Grenzen überdestillirt, und nur durch sorgfältige, mühsame Fractionirung gelingt es, die Producte von einander zu trennen. Da die Trennung der Chloride ungemein schwer ist, und da bei der Einwirkung des Chlors auf Amylen auch bei den besten Kühlervorrichtungen doch viel Amylen verloren geht, so eignet sich die Methode der directen Chlorirung nicht gerade gut zur Darstellung des Amylenchlorids. Es wurde daher noch die von Guthrie¹⁾ empfohlene Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Amylen näher verfolgt.

B. Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Amylen.

Guthrie giebt an, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amylen Amylenchlorid entsteht. In der That aber erhält man mehr Monochloramylen, C_5H_9Cl , als Amylenchlorid, unter Umständen auch Trichlorpentan. Die beste Ausbeute an Amylenchlorid ergibt sich nach folgendem von uns ausgearbeiteten Verfahren:

Phosphorpentachlorid in wenig mehr als äquivalenter Menge (ein grösserer Ueberschuss muss vermieden werden) wird, trocken zerrieben und vor Feuchtigkeit geschützt, in einen Kolben, der durch Eis und Salz gekühlt ist, gebracht und hierauf das Amylen trocken zufließen gelassen, was so langsam geschehen muss, dass sich keine Salzsäuredämpfe bemerkbar machen. Ist alles Amylen zugeflossen, so schüttelt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 121.

man, unter fortwährender Kühlung des Kolbens tüchtig um, bis sich eine weisse dicke Masse gebildet hat, die allmählich gänzlich erstarrt. Die Masse lässt man einige Tage stehen, damit die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Amylen eine vollständigere wird, wobei man sie vor Feuchtigkeit schützt. Die Masse wird in kleinen Portionen auf Eisstückchen, die sich im Ueberschuss in einem Scheidetrichter befinden, geworfen und das bei der Reaction gebildete Wasser fortwährend abfliessen gelassen. Ist die ganze Masse auf diese Weise aufgelöst, so trennt man sofort das ölige Gemisch von Dichlorid und Monochloramylen von dem die Phosphorsäure und phosphorige Säure enthaltenden Wasser, treibt die Chloride mit Wasserdämpfen über, trocknet mit Chlorcalcium und fractionirt langsam unter Anwendung von Gummikorken und dichtem Verschluss der Vorlage. Nach wiederholtem Fractioniren erhält man auf diese Weise 55 pCt. Dichlorid und 44 pCt. Monochloramylen. Der Siedepunkt des Amylenchlorids ist $130-133^{\circ}$, des Monochloramylens $92-93^{\circ}$. Die Fraction $127-130^{\circ}$ enthält noch 4.5 pCt. Monochloramylen. Ueberhaupt gelingt es nicht, sogar bei Abwesenheit von Trichlorpentan, das Amylenchlorid von Monochloramylen vollständig zu trennen. Erwärmt man die weisse Masse vor dem Auflösen durch die Eisstückchen, so erhält man ausser C_5H_9Cl , $C_5H_{10}Cl_2$ noch $C_5H_9Cl_3$, wodurch die Trennung der Chloride von einander ungemein erschwert wird, so dass es kaum gelingt, die einzelnen Chloride für sich rein zu erhalten. Da bei der Einwirkung des Chlors auf Amylen dieses schwer trennbare Gemenge stets erhalten wird, so muss zur Darstellung des Amylenchlorids die Einwirkung des Phosphorpentachlorids gegenüber der des freien Chlors entschieden vorgezogen werden.

II. Darstellung des Trichlorpentans.

Es wurde schon erwähnt, dass bei der Einwirkung des Chlors auf Amylen auch Trichlorpentan entsteht. Bei längerem Durchleiten des Chlors entsteht weiter Trichlorpentan aus dem Monochloramylen durch Addition von zwei Chloratomen und aus dem Amylenchlorid durch Substitution. Indessen zeigt sich, dass ein längeres Einleiten von Chlor in Amylen zur Darstellung des Trichlorpentans nicht geeignet ist, da man ein Gemisch von C_5H_9Cl , $C_5H_{10}Cl_2$, $C_5H_9Cl_3$, $C_5H_9Cl_4$ erhält, welche durch fractionirte Destillation nicht rein zu erhalten sind. Auch die Einwirkung von Chlor auf Monochloramylen, welches man ziemlich rein bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amylen erhalten kann, führt zu Tetrachlorpentan. Diese letztere Reaction ist aber insofern interessant, da sie deutlich erkennen lässt, dass die Reactionswärme kleiner ist, als bei der Einwirkung des Chlors auf Amylen. Reines Trichlorpentan erhält man bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Monochloramylen, welches

in grosser Menge beim Zusammenbringen des Phosphorpentachlorids mit Amylen entsteht. Die Ausführung des Versuches geschieht unter denselben Bedingungen, wie beim Amylen. Aber während bei diesem die Einwirkung des Phosphorpentachlorids unter sehr bemerklicher Temperaturerhöhung und Freiwerden von Salzsäure stattfindet, tritt eine Reaction zwischen Monochloramylen und Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht ein und erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht unter Auflösung des Phosphorpentachlorids im Monochloramylen die Bildung des Trichlorpentans vor sich. Abspaltungsproducte des Trichlorpentans sind nicht aufzufinden. Der Siedepunkt des Trichlorpentans liegt bei gewöhnlichem Druck zwischen $174-180^{\circ}$, bei 12 mm zwischen $63-65^{\circ}$.

Das Charakteristische für die Einwirkung des Chlors auf Amylen ist die Bildung einer grossen Menge von Monochloramylen, welches höchst wahrscheinlich durch Abspaltung von Salzsäure vom Amylenchlorid in Folge der grossen Reactionswärme bei der Einwirkung des Chlors auf Amylen entstehen konnte. Das Dichlorid bildet sich durch Anlagerung von Chlor an Amylen. Das Trichlorpentan entsteht unter gewöhnlichen Umständen sowohl durch Addition von Chlor an Monochloramylen, als auch durch Substitution des Amylenchlorids; das Tetrachlorpentan entsteht wahrscheinlich aus dem Trichlorpentan nur durch Substitution, da kein $C_5H_8Cl_2$ nachgewiesen werden konnte. Sehr wichtig ist zum Verständniss der bei der Einwirkung des Chlors auf Amylen sich abspielenden Prozesse das procentische Verhältnisse an den verschiedenen Chlorderivaten bei nicht zu weit geführter Chlorirung: wir erhielten, wie oben bei der Einwirkung des Chlors auf Amylen erwähnt wurde, 31 g C_5H_9Cl , 44 g $C_5H_{10}Cl_2$, und nahezu 10 g $C_5H_8Cl_3$, was auf Amylen berechnet 45 pCt. Monochloramylen, 47.8 pCt. Amylenchlorid und 7.2 pCt. Trichlorpentan ausmacht. Daraus ergeben sich für die Bildung der Chlorivate die folgenden Gesichtspunkte:

1. dass das Amylenchlorid sich leichter unter Abspaltung von Chlorwasserstoff dissociirt, als dass ein Wasserstoff im Amylenchlorid durch Chlor substituirt wird;

2. dass die Einwirkung des Chlors auf Amylen leichter erfolgt, als auf Monochloramylen, wie dies auch aus dem oben erwähnten Verhalten der beiden Substanzen gegenüber dem Phosphorpentachlorid deutlich hervorgeht; denn stellen wir uns vor, es wäre $\frac{2}{3}$ des Amylens der Einwirkung des Chlors unterworfen gewesen, so würde $\frac{1}{3}$ Monochloramylen, $\frac{1}{3}$ Amylenchlorid und falls keine Verluste durch Verflüchtigung stattgefunden hätten $\frac{1}{3}$ Amylen vorhanden sein. Würde nun das Chlor ebenso leicht auf Monochloramylen, als auf Amylen einwirken, so müsste der Betrag an Trichlorpentan ein höherer sein, als er thatsächlich gefunden wurde. Verflüchtigt sich, was ja kaum zu vermeiden sein wird, während der Chlorirung Amylen, so wird das

oben erwähnte Verhältnisse der Chloride zu einander ($\frac{1}{3} : \frac{1}{3} : \frac{1}{3}$) schon früher eintreten, ehe $\frac{2}{3}$ des Amylens der Einwirkung des Chlors unterworfen war, das procentische Verhältniss an den erhaltenen Chlorderivaten musste noch mehr zu Gunsten des Trichlorpentans ausfallen.

3. Da im Allgemeinen die Addition von Chlor an ungesättigte Verbindungen leichter stattfindet, als die Substitution von Wasserstoff in gesättigten Verbindungen, so folgt, dass unter Umständen, unter welchen eine Substitution nicht mehr nachweisbar sein wird, das Trichlorpentan durch Anlagerung des Chlors an Monochloramylen noch entstehen kann. Schon unter -50° erhielten wir fast kein Tetrachlorpentan mehr, welches jedenfalls ein Product der Substitution des Trichlorpentans ist; mit fortschreitender Kühlung wird auch die Substitution des Amylenchlorids und die Bildung des Trichlorpentans nicht nachweisbar sein. Bei noch weiterer Temperaturerniedrigung wird fast keine Addition von Chlor an Monochloramylen stattfinden und unter den Reactionsproducten überhaupt kein Trichlorpentan nachgewiesen werden. Möglicherweise wird bei einer gewissen Temperaturerniedrigung auch keine Salzsäure aus dem primär gebildeten Amylenchlorid mehr sich abspalten.

III. Einwirkung von Brom auf Amylen.

Bauer giebt kurz an, dass bei der Einwirkung von Brom auf Amylen Amylenbromid entsteht. Ein eingehenderes Studium dieser Einwirkung ergab, dass ausser Amylenbromid noch die höheren Bromide Tribrompentan, Tetrabrompentan und ausserdem durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Amylen das gesättigte Isamylobromid sich bilden; dagegen war es uns nicht möglich, das Analogon des bei der Einwirkung von Chlor auf Amylen in so grosser Menge auftretenden Monochloramylen aufzufinden.

Lässt man mittelst eines zu einer Spitze ausgezogenen Scheidetrichters das Brom in einer etwas weniger als äquivalenten Menge zu dem Amylen, welches sich in einem Kolben am Rückflusskühler mit Quecksilberabschluss befindet, so langsam unter Ausschluss des directen Sonnenlichtes zufließen, dass keine Tropfen in der Kühlröhre wahrnehmbar werden, so vereinigt sich das Brom mit dem Amylen unter hörbarem Zischen und starker Wärmeentwicklung, die jedoch, wie aus der bedeutend geringeren Menge des vom Eis abschmelzenden Wassers hervorgeht, geringer sein muss, als die bei der Einwirkung des Chlors auf Amylen. Das Product der Einwirkung des Broms auf Amylen wurde hierauf durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser vom Bromwasserstoff und etwaigem freien Brom befreit, durch Chlorcalcium getrocknet, zuerst bei gewöhnlichem atmosphärischem Druck bis $130-135^{\circ}$, dann der Rückstand unter vermindertem Druck bei 12 mm abdestillirt und fractionirt. Der unter gewöhnlichem

Druck bis $130\text{--}135^\circ$ übergehende Theil wurde für sich untersucht (siehe weiter unten); der oberhalb dieser Temperatur übergehende Theil ergab nach sorgfältiger Fractionirung im Vacuum bei 12 mm als Hauptproduct Amylenbromid 1450 g, dann Tribrompentan 200 g, und nur Spuren von Tetrabrompentan. Die Mengenverhältnisse des Dibromids zum Tribromid, auf Amylen berechnet, sind wie 90.8:9.2. Lässt man das Brom möglichst rasch zu dem Amylen in einem zur besseren Kühlung mit Schlangenkühler versehenen Kolben zufließen, ohne durch Eis und Salz zu kühlen, so erhält man mehr Tribrompentan und ca. 2 pCt. Tetrabrompentan. Die Siedepunkte des Dibromids wurden von uns bei 10 mm zu 58° , bei 12 mm zu 61.5° , bei gewöhnlichem Druck zu 175° bestimmt, der Siedepunkt des Tribrompentans (flüssigen) wurde bei 12 mm zu 106° (Spuren von Dibromid erniedrigen den Sdp. auf 104°), bei 20 mm zu $118\text{--}119^\circ$ gefunden; der Siedepunkt des Tetrabrompentans bei 12 mm ist $148\text{--}156^\circ$. Die Eigenschaften der Körper sind: das Amylbromür, Amylenbromid, Tribrompentan, Tetrabrompentan sind sämtlich ölige Flüssigkeiten, mit Wasserdampf flüchtig, mit Alkoholdampf nimmt die Flüchtigkeit mit der Zahl der Bromatome ab, so dass das Tribrompentan nur noch wenig mit Alkoholdämpfen übergetrieben werden kann. In Wasser sind sie fast unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich. Die höheren Bromide reizen die Augen heftig zu Thränen, auf die Haut wirken sie etwas brennend; das Dibromid spaltet schon bei $130\text{--}140^\circ$ etwas Bromwasserstoff ab, alkoholisches Cyankalium spaltet bei einer Temperatur von $30\text{--}40^\circ$ langsam beim Dibromid Bromwasserstoff ab, bei $60\text{--}70^\circ$ schon ziemlich rasch; das Tribrompentan ist gegen Wärme beständiger, alkoholisches Cyankalium spaltet sogar auf dem Wasserbade nur sehr wenig Bromwasserstoff ab.

Es war von Interesse zu untersuchen, ob sich bei der Einwirkung des Broms auf Amylen analoge Prozesse abspielen, wie bei der Einwirkung des Chlors auf Amylen, d. h. ob auch hierbei durch Abspaltung von Bromwasserstoff ein Monobromamylen und daraus durch Anlagerung von Brom ein Theil des Tribrompentans sich bilde. Wir haben daher die niedrigsiedenden Producte, die bei der Einwirkung des Broms auf Amylen entstehen und unter 135° bei gewöhnlichem Druck überdestilliren, eingehender untersucht. Ihre Hauptmenge siedete ziemlich gleichmässig zwischen 93 und 113° ; die nach achtmaliger Fractionirung zwischen $93\text{--}96^\circ$ und zwischen $109\text{--}113^\circ$ übergehenden Antheile, von denen der eine das Monobromamylen, der andere Isoamylobromid hauptsächlich enthalten musste, wurden mit 1 Mol. Brom versetzt. Dabei zeigte es sich, dass gerade auf den zwischen $93\text{--}96^\circ$ siedenden Antheil das Brom stärker einwirkt, als auf den Antheil $109\text{--}113^\circ$. Das durch diese Einwirkung des Broms entstandene Product wurde näher untersucht und es ergab sich hierbei, dass keine

der beiden Fractionen das Tribrompentan in solcher Menge enthielt, dass daraus gefolgert werden konnte, dass die genannten Fractionen aus Monobromamylen in vorwiegender Menge bestanden. Die Fraction 93—96° enthielt einfach mehr beigemengtes Amylen, als die Fraction 109—113°, und beide gaben daher hauptsächlich zur Bildung von Amylenbromid Veranlassung, als dieselben mit Brom zusammengebracht wurden.

IV. Einwirkung von Brom auf Amylenbromid.

Um gewiss zu sein, dass bei der Einwirkung des Broms auf Amylenbromid sich Tribrompentan nur durch Substitution und nicht in derselben Zeit durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Amylenbromid und Addition von Brom an das entstandene Monobromamylen gebildet habe, liessen wir Brom auf das Dibromid auf dem Wasserbade einwirken, also bei einer Temperatur, welche bedeutend niedriger liegt, als diejenige, bei welcher das Dibromid Bromwasserstoff abspaltet. Schon bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln findet die Substitution, wenn auch sehr langsam, statt, zwischen 75—80° lässt sich ein deutliches Auftreten von Bromwasserstoff nachweisen; im kochenden Wasserbade verschwindet das in kleinen Portionen zugesetzte Brom ziemlich rasch. Um zu sehen, ob bei dieser Temperatur gleichzeitig ausser Tribrompentan noch höhere Bromide erhalten werden, wurde etwas weniger als 1 Mol. Brom zufließen gelassen. Der Zufluss des Broms wird derart geregelt, dass keine Bromdämpfe im Kolben bemerkbar sind. Die weitere Behandlung war, wie gewöhnlich. Bei der Fractionirung der Producte ergab es sich, dass ein Theil des Dibromids unverändert geblieben, der grösste Theil in Tribrompentan übergegangen war und sich ausserdem noch etwa 18—20 pCt. an Tetrabrompentan gebildet hatte. Lässt man auf dieselbe Weise das Brom bei 120—125° einwirken, so erhält man über 25 pCt. Tetrabromid, es lassen sich sogar einige Gramm eines höheren Bromids, wahrscheinlich Pentabrompentans, nachweisen. Der Siedepunkt des Tetrabrompentans konnte hier genau bestimmt werden. Die Reinheit des Productes wurde auch durch eine Brombestimmung bestätigt. Der Siedepunkt des Tetrabrompentans bei 12 mm ist 152—154°, und der Siedepunkt der höheren Bromide stieg bei 12 mm bis 195—200°. Der genaue Siedepunkt des Pentabrompentans konnte sogar bei 12 mm Druck nicht bestimmt werden, da Bromwasserstoffabspaltung stattfindet und ausserdem die Menge der höheren Bromide zu gering war, um eine einigermaßen sichere Fractionirung unternehmen zu können.

Während somit bei der Einwirkung des Chlors auf Amylen Monochloramylen in grosser Menge als Abspaltungsproduct und das Trichlorpentan hauptsächlich durch

Anlagerung von Chlor an Monochloramylen entstehen, bildet sich bei der Einwirkung des Broms auf Amylen kein Monobromamylen als Abspaltungsproduct und das Tribrompentan, ebenso wie das Tetrabrompentan sind nur durch Substitution hervorgegangen. Hier liegt der wesentliche Unterschied zwischen der Einwirkung des Broms und Chlors auf Amylen, was um so bemerkenswerther ist, als das Dibromid viel weniger beständig gegen Wärme und alkalische Lösungen ist, als das Dichlorid.

V. Während wir bei der Einwirkung des Broms auf Amylen ein flüssiges Tribrompentan erhalten haben, erhielt Bauer¹⁾ durch Anlagerung von Brom an Monobromamylen, welches aus dem Amylenbromid durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittelst alkoholischen Kalis erhalten wird, ein weisses, krystallinisches Tribrompentan. Die beiden Bromide sind von verschiedener Constitution und Eigenschaften und lassen sich nicht in einander verwandeln. Die Eigenschaften des krystallinischen Tribrompentans, wie sie schon Bauer angiebt, sind folgende: die Krystalle besitzen einen kampherähnlichen Geruch, sind in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Aether leicht löslich, sie sublimiren noch vor dem Schmelzen — als weitere Eigenschaften des krystallinischen Tribrompentans sei hier noch erwähnt: schon Spuren in der Luft reizen die Augen sehr heftig zu Thränen, es wirkt auf die Haut brennend, mit Wasserdampf und Alkoholdampf ist es nicht flüchtig; gegen Wärme ziemlich beständig: erst bei ca. 170° spaltet es Bromwasserstoff ab. Der Schmelzpunkt des krystallinischen Tribrompentans liegt bei 207°. Eine Brombestimmung ergab 77.59 pCt. Brom, berechnet 77.67 pCt. Was die Reactionswärme der Einwirkung des Broms auf Monobromamylen anbelangt, so ist sie sichtlich kleiner, als bei der Einwirkung des Broms auf Amylen.

Eine krystallisirte Verbindung bildet sich auch bei der Einwirkung des Broms im Sonnenlichte auf Amylenbromid. Ob dieselbe ein Tribrompentan und identisch mit der Bauer'schen Verbindung ist, müssen wir einer weiteren Untersuchung noch überlassen. Auch bei der Anlagerung von Brom an Monochloramylen, welches analog durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Amylenchlorid entstanden ist, bilden sich Krystalle, dagegen konnten wir bis jetzt aus dem bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Amylen entstandenen Monochloramylen bei der Anlagerung des Broms keine krystallinische Verbindung erhalten.

Stuttgart, im Januar 1891.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 120, 167.

39. Svante Arrhenius: Bemerkungen zu Hrn. J. Traube's
Kritik der Hypothese der elektrolytischen Dissociation.

(Eingegangen am 15. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In seinem Aufsätze über die Dissociationshypothese¹⁾ hat Herr Traube eine solche Menge von Einwänden zusammengehäuft, dass eine eingehende Discussion derselben einen viel grösseren Raum in Anspruch nehmen würde, als ich für eine Antwort in diesen Berichten verlangen dürfte. Ich werde daher nur kurz die verschiedenen Behauptungen Hrn. Traube's durchmustern, um zu zeigen, inwiefern dieselben haltbar sind.

Die Hypothese der elektrolytischen Dissociation verlangt, dass die Moleküle eines Elektrolyten (Salz, Säure oder Base), z. B. Chlornatrium in wässriger Lösung, theilweise in ihre mit positiver resp. negativer Elektrizität geladenen Ionen (Na^+ und Cl^-) zerfallen sind. Wenn also ein Salz in homogener Lösung sich befindet, so sind in jedem Theil der Lösung gleich viele positive und negative Ionen und diese bewegen sich ganz unabhängig von einander, denn durch diese freie Bewegung wird die Homogenität nie gestört werden. Die Ionen treten folglich vollkommen frei auf, genau wie in einem geschlossenen Raume zwei gemischte Gase (z. B. O_2 und H_2). Wenn dagegen die Lösung eines Salzes nicht homogen ist, z. B. eine concentrirte Chlornatrium-Lösung mit einer verdünnten in Berührung steht, so diffundiren im allgemeinen die Ionen verschieden schnell aus dem concentrirten in den verdünnten Theil hinein. In unserem Beispiel geht das negative Chloreitwas schneller als das positive Natrium aus der concentrirten Lösung heraus. Die Folge davon wird, dass die verdünnte Lösung sich negativ, die concentrirte sich positiv ladet, wie die Erfahrung lehrt. Wenn diese Ladungen nicht weggeführt werden, so üben sie einen Zwang auf die Bewegung der Ionen aus, so dass in unmessbar kurzer Zeit gleich viele Na^+ wie Cl^- in die verdünnte Lösung pro Zeiteinheit hineindiffundiren²⁾. In derselben Weise geht es, wenn man den einen Theil der Ionen aus einer Lösung ausscheiden will, sofern Elektrizität nicht zugeführt wird (Elektrolyse). Die beiden Ionen verhalten sich in diesem Fall wie von einander untrennbar, oder es muss das eine Ion durch ein anderes ersetzt werden. Ganz anders ist das Verhältniss, wenn die gemischten Theile nicht elektrisch geladen sind (z. B. bei der gewöhnlichen Dissociation), in welchem Falle die gemischten Körper durch verschiedene Mittel (z. B. Diffusion), wenigstens theilweise von ein-

¹⁾ Traube, diese Berichte XXIII, 3519.

²⁾ Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 620 (1888). Planck, Wied. Ann. 39, 161 (1890).

ander gesondert werden können. Hr. Traube hat daher gewissermaßen Recht, wenn er sagt, dass die elektrolytische Dissociation in Wirklichkeit keine gewöhnliche Dissociation ist. Nur in homogener Lösung (Mischung) besitzen die beiden Arten von Dissociation dieselben Eigenschaften. Nun hat man früher hauptsächlich die Producte betrachtet, welche man aus den Lösungen (ohne Zufuhr von Elektrizität) ausscheiden kann, und ist auf diesem Wege zu der Erfahrung gelangt, dass die Salze in Lösung keine gewöhnliche Dissociation erleiden. Aber bisher hat man keine Erfahrung angeführt, welche der Annahme der elektrolytischen Dissociation widerspricht (1.3).¹⁾

Hr. Traube ist auch der Meinung, dass nach unserer Hypothese die Annahme einer besonderen Wirkung der Körper in statu nascendi nicht mehr haltbar ist. Dies würde wohl nicht sehr gegen die Dissociationshypothese sprechen, denn die meisten werden schon ohne Weiteres zugeben, dass die Statusnascendihypothese äusserst wenig befriedigend ist²⁾. Aber, soviel ich übersehen kann, werden diejenigen Fälle, bei welchen die Statusnascendihypothese als provisorischer Ausweg benutzt worden ist, nicht nennenswerth von der Dissociationshypothese berührt (2).

Nach Hrn. Traube kann die Auffassung Ostwald's, dass das Salz $2\text{KCN} + \text{Ni}(\text{CN})_2$ oder richtiger $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ die Ionen 2K und $\text{Ni}(\text{CN})_4$ besitzt, nicht allgemein angenommen werden. Irgend ein Grund gegen diese Annahme ist weder von Hrn. Traube noch von Anderen, soviel mir bekannt, angeführt, mehrere aber sowohl von Ostwald³⁾ (Farbe, Reactionen), wie von Kistiakowsky⁴⁾ (Leitungsvermögen, Gefrierpunkt) dafür (4).

Einige Versuche von Raoult und Rüdorff über den Gefrierpunkt von Gemischen von Lösungen stehen nach Hrn. Traube nicht mit der Dissociationshypothese im Einklang. Diese Behauptung ist mir völlig unverständlich (5).

Nach der Dissociationshypothese bedingt jedes Ion im Allgemeinen eine bestimmte charakteristische Färbung der Lösungen, in welchen es vorkommt. Es wäre daher nach Hrn. Traube unverständlich, dass dasselbe Eisenatom (nicht Eisenion) in den allerverdünntesten

¹⁾ Die Ziffern (1.3.) deuten auf die entsprechenden Nummern der von Hrn. Traube aufgezählten 15 Einwände.

²⁾ Berthelot sagt (Essai de mécanique chimique T. 2, p. 457, 1879) die Statusnascendihypothese betreffend: »Dans l'immense majorité des cas, de tels états (états naissants) sont purement fictifs, et il est inutile de les invoquer dans l'explication des phénomènes«.

³⁾ Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 901 (1889).

⁴⁾ Kistiakowsky, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 100 u. 110 (1890).

Lösungen von Schwefelcyaneisen roth, von Berlinerblau blau, von Eisenvitriol grün und von Eisenchlorid gelb gefärbt ist. Hr. Traube hat hier ein recht gutes Beispiel der Anwendbarkeit der Dissociationstheorie gefunden. Die farbenbedingenden Ionen sind nämlich in den vier Fällen vollkommen verschieden, nämlich im sogenannten Rhodaneisen — $K_3Fe(CNS)_{12}$ — $^1) Fe(CNS)_{12}$ mit der negativen Elektrizitätsmenge 9 geladen, in löslichem Berlinerblau — $KFe_2(CN)_6$ — $Fe_2(CN)_6$ mit der negativen Menge 1, in Eisenvitriol — $FeSO_4$ — Fe mit der positiven Menge 2 und in Eisenchlorid — $FeCl_3$ — Fe mit der positiven Menge 3 (6).

Nach Hrn. Traube verlangt die Dissociationshypothese, dass sämtliche Eigenschaften der verdünnten Lösungen additiver Natur seien. Dies ist nicht richtig. Zur Erläuterung mögen zwei Beispieldienen. Das spezifische Leitungsvermögen des Wassers ändert sich mit einer bestimmten Grösse, wenn eine bestimmte, geringe Menge Salz zugesetzt wird. Wenn die doppelte Menge zugesetzt wird, so ist die Aenderung doppelt so gross. Dagegen ändert sich der spezifische Widerstand des Wassers nicht mit dem doppelten Werth für die doppelte Menge, als für die einfache Menge Salz. Von den Eigenschaften erster Art verlangt unsere Hypothese, dass sie additiver Natur seien, von den anderen aber nicht. Keine einzige Ausnahme von dieser Regel ist mir bisher bekannt, und Hr. Traube führt keine an (7).

Die Hydrattheorie steht nach Hrn. Traube im Widerspruch mit der Dissociationshypothese. Einige Vertreter der Hydrattheorie haben wirklich Speculationen über die Eigenschaften von Lösungen veröffentlicht, welche mit der Dissociationshypothese im Widerspruch stehen. So versuchte Mendelejew, der vornehmste Anhänger der Hydrattheorie, im »Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft« einige Einwände gegen die Dissociationshypothese geltend zu machen. In einer Antwort darauf zeigte ich, dass die von Mendelejew als Stütze für die Hydrattheorie angeführten Curven in keiner Weise den Beobachtungen entsprechen ²⁾, eine Thatsache, welche später von dem eifrigsten Vertheidiger der Hydrattheorie, Pickering, in der deutlichsten Weise constatirt wurde ³⁾. Die später erschienenen Versuche von Hrn. Pickering ⁴⁾ und Trötsch ⁵⁾ die Eigenschaften von

¹⁾ Krüss und Morath, Ann. Chem. Pharm. 260, 193 (1890).

²⁾ Arrhenius, Phil. Mag. April 1889, 33.

³⁾ Pickering, Zeitsch. für phys. Chem. 4, 16 (1890): »Wir können also nur schliessen, dass Mendelejeff, indem er dem ersten aus ihnen abgeleiteten Differentialquotienten einen geradlinigen Charakter zuertheilte, einen Irrthum begangen hat.

⁴⁾ Pickering, Nature Bd. 42, 626 (Oct. 23, 1890). Gleichzeitig in Chem. News erschienen.

⁵⁾ Trötsch, Wied. Ann. 41, 284 (1890).

einigen Lösungen mit Hilfe der Hydrattheorie zu erklären, dürften wohl als die überzeugendsten Beweise für die Unanwendbarkeit dieser sogenannten Theorie auf den behandelten Gebieten dienen können (8).

Verschiedene Umstände scheinen darauf hinzudeuten, dass in homogenen Flüssigkeiten und in concentrirten Lösungen Verbindungen von gleichen Molekülen, sogenannte Molecularcomplexe vorkommen. Hr. Traube meint nun, dass die Dissociationshypothese gegen die Annahme von Molecularcomplexen in diesen Fällen auftrete. Dies ist keineswegs der Fall, wie aus der folgenden Aeusserung hervorgeht: »Damit sei nicht die Möglichkeit geleugnet, dass solche Molecularcomplexe auch in den Lösungen von anderen Salzen (als den Sulfaten der Magnesiumgruppe) und besonders in concentrirten Lösungen existiren¹⁾.« Ueber concentrirte Lösungen äussert sich die Dissociationshypothese nur mit grosser Reservation, erst nachdem mehr Material auf diesem Gebiete vorliegt, dürfte man die Geltung der für verdünnte Lösungen gefundenen Gesetze (mit geeigneten Modificationen) auf die nicht verdünnten Lösungen übertragen. Für verdünnte Lösungen sind die Gasgesetze (von van't Hoff) mit Zuhilfenahme der Dissociationshypothese ohne Ausnahme bisher als gültig erwiesen (genau wie für die Gase). Bei höheren Concentrationen treten (anfängs kleine) Abweichungen ein, über deren Ursache man zum Theil noch nicht die ausreichenden Vorstellungen ausgebildet hat (ebenso bei den Gasen). Die Hilfshypothesen, von welchen Hr. Traube sagt, dass sie aufeinander folgen, betreffen gerade diese Abweichungen. Die Gesetze für verdünnte Lösungen (worunter die Dissociationshypothese) sind ebenso unabhängig von den Ansichten, welche man über die Ursache der Abweichungen bei höheren Concentrationen annimmt, wie die einfachen Gasgesetze (von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro) von den Annahmen über Anziehung zwischen den Molekülen und über das Eigenvolumen der Moleküle u. s. w., welche zur Erklärung des Verhaltens der Gase bei grösseren Concentrationen erfunden sind (9).

Es ist wohlbekannt, dass die von der Gastheorie geliehene Formel $\mu_{\infty} - \mu_v = \text{konst. } \mu^2$, welche nach Ostwald's und van't Hoff's und Reicher's Untersuchungen über die Säuren eine äusserst glänzende Bestätigung gefunden hat, die Leitungsfähigkeit der Salzlösungen zu berechnen nicht ausreicht. Wenn man die Gelegenheit gehabt hätte, die binären Salze (vom Typus Chlorcalcium) auf einem grösseren Gebiete der Veränderlichkeit des Dissociationsgrades zu untersuchen, als dasjenige, welches zur Berechnung benutzt werden kann und worauf der Dissociationsgrad nur etwa im Verhältniss 0.75 zu 1 variirt, so würde man ohne Zweifel längst die störenden Umstände gefunden

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. für phys. Chem. 1, 640 (1887).

haben, welche die absolute Anwendbarkeit der genannten Formel verhindern. Aber es ist wohl zu hoffen, dass diese Frage, worauf die Aufmerksamkeit zur Zeit scharf gerichtet ist, nicht lange ihrer Erklärung harren wird. Der Umstand, dass es zur Zeit und hoffentlich in einer weit entfernten Zukunft offene Fragen giebt, zu deren Lösung noch nicht das genügende Material vorliegt, oder mit anderen Worten dass dieses Gebiet noch lange nicht ausgebaut ist, dürfte nicht all zu sonderbar auffallen.

Die Meinung von Hrn. Traube, dass die Formel $\mu^2 = \text{konst. } v$ bessere Resultate, als die oben genannte, ergiebt, kann nicht eine nähere Prüfung aushalten, wie leicht aus den Ziffern von z. B. van't Hoff und Reicher¹⁾ zu ersehen ist (10).

Weiter soll die Dissociationshypothese mit den Erscheinungen der Thermochemie in Widerspruch stehen, indem die Trennung der Ionen sehr häufig mit einer (relativ geringen) Wärmeerzeugung verbunden ist. Da aber Hr. Traube den analogen Fall von Wärmeerzeugung bei der Bildung von einer grösseren Anzahl (drei) Sauerstoffmolekülen aus einer geringeren Anzahl (zwei) Sauerstoffmolekülen anführt, welche jedenfalls sicher constatirt ist, brauche ich nicht näher auf diesen Umstand einzugehen.

Hr. Traube hat übrigens sehr grosse Widersprüche zwischen den Ausführungen von Ostwald und mir bezüglich der Neutralisationswärmen gefunden. Diese Widersprüche habe ich vergebens an den angeführten Stellen²⁾ nachgesucht (11).

In den letzten vier Unterabtheilungen seines Aufsatzes kommt Hr. Traube zu den Umständen, welche wahrscheinlich den Ausgangspunkt für seine Kritik bilden und ihn vermuthlich zu der mühsamen Durchmusterung der Literatur für die Aufreihung von weiteren Argumenten veranlasst haben. Aus Hrn. Traube's Aeusserungen scheint hervorzugehen, dass er bisher nicht veröffentlichte eigene Untersuchungen über das Leitungsvermögen und die Capillarität von Lösungen bearbeitet hat, welche ihn zu höchst unerwarteten Schlüssen geleitet haben. Hr. Traube sagt nämlich S. 3525: »Es ist ein Irrthum (mit der Dissociationshypothese) anzunehmen, dass alle organischen indifferenten Stoffe kein eigenes Leitvermögen haben (als indifferent können hier nur Körper bezeichnet werden, welche weder als Salze noch Säuren noch Basen auftreten, denn alle diese besitzen nach der Dissociationshypothese ein eigenes Leitungsvermögen); jeder Stoff ist durch ein bestimmtes mit der Concentration abnehmendes³⁾,

¹⁾ van't Hoff und Reicher, Zeitschr. für phys. Chem. 2, 779 (1888).

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 3, 592 und 4, 105 (1889).

³⁾ Soll wahrscheinlich sein »mit zunehmender Concentration abnehmendes moleculares Leitvermögen.« Die Cursivirung hier wie im folgenden (und auch das Ausrufezeichen) ist von Hrn. Traube.

moleculares Leitvermögen charakterisirt, dessen Grösse von Stoff zu Stoff ausserordentlich variirt und oft dem der Salze nahe kommt.« Er bestreitet die Richtigkeit des Gesetzes von Kohlrausch und fügt zu: »auch handelt es sich nicht nur um Säuren und deren Salze! (Die Basen sind vergessen). Als Beispiele zweier Nichtelektrolyte werden Ameisensäure und Essigsäure angeführt (S. 3529). Von diesen »Nichtelektrolyten« heisst es: »Es erscheint kaum zweifelhaft, dass für die Nichtelektrolyte wesentlich eine andere Leitung in Betracht kommt als für die stark dissociationsfähigen Körper.« Dass die Anwendungen, welche Ostwald und ich von dem Kohlrausch'schen Gesetz gemacht haben, darunter Ostwald's hypothetische (?) Berechnung von μ_{∞} für organische Stoffe mit all ihren wichtigen Folgerungen Hr. Traube »höchst bedenklich« erscheinen, ist selbstverständlich, da das Gesetz selbst nicht für »Nichtelektrolyte« (nach Hr. Traube's Nomenclatur) giltig sein soll. Es dürfte erlaubt sein, die Richtigkeit der Schlüsse von Hr. Traube zu bezweifeln, wenigstens so lange, als seine zu so überraschenden Consequenzen führenden Versuche noch nicht publicirt sind.

Einige Angaben über Thatsachen, welche diese theoretischen Ausführungen unterstützen sollen, sind etwas ungenau und sind deshalb in Folgendem von mir corrigirt. Hr. Traube sagt, dass nach einer Aeusserung von mir »selbst $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{6}$ normale Lösungen von Alkoholen, Fettsäuren, Estern u. s. w. nicht kryoskopisch untersucht werden können«. Die betreffende Aeusserung lautet so, dass ich wegen der Versuchsfehler (0.005°) »im Allgemeinen auf solche Messungen verzichtet habe, welche eine Gefrierpunktniedrigung von weniger als etwa 0.2° ergeben«¹⁾. 0.2° entspricht nun für die genannten Körper $\frac{2}{19}$ oder rund 0.1 normalen Lösungen, welche ich auch meistentheils untersucht habe, wie aus den Tabellen hervorgeht.

Aus Raoult's Untersuchungen glaubt Hr. Traube schliessen zu können, dass der »osmotische Coëfficient sämmtlicher organischer Stoffe in hinreichend verdünnten Lösungen gleich oder sehr nahe demjenigen der Salze ist«. Dabei stützt sich Hr. Traube auf vier von Raoult gegebene Curven (moleculare Erniedrigung) für Alkohol, Weinsäure, Rohrzucker und Oxalsäure, welche Curven in der Nähe von der Ordinatenaxe (bei verdünnten Lösungen) gegen die Ordinatenaxe sich hinaufbiegen. Dieses Verhalten ist für die Elektrolyte in quantitativer Uebereinstimmung mit der Dissociationshypothese, wie ich u. A. für Oxalsäure nachgewiesen habe. Zu dieser Gruppe gehört auch die Weinsäure. Dagegen steht dieses Verhalten

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Ch. 2, 493 (1888).

der Nichtelektrolyte, z. B. Rohrzucker und Alkohol, in Stroit mit der Dissociationshypothese. Ich habe diese beiden Körper deshalb näher untersucht, besonders Rohrzucker, denn Alkohol weicht nach Raoult's Messungen kaum merkbar von den Forderungen der Dissociationshypothese ab — und dabei Verdünnungen benutzt, welche denjenigen Raoult's gleich kommen oder dieselben übertreffen. Die nach Raoult's Curven stattfindende Anomalie wurde nicht wiedergefunden. Ich habe ausserdem 15 andere Nichtleiter geprüft (bis zu gleichen Verdünnungen), welche alle Resultate ergaben, welche Hrn. Traube's Vermuthung in keiner Weise unterstützen. Diejenigen Stützen für Raoult's diesbezügliche Beobachtungen, welche, nach Hrn. Traube, in den Arbeiten von Klobukow, Magnanini, Paternò, Eykman u. A. zu finden sind, habe ich an den angeführten Stellen vergebens nachgesucht.

Hr. Traube sagt weiter, dass ich bei meiner ersten Berechnung des Dissociationsgrades angenommen habe, dass Raoult's Lösungen 1 g im Liter enthalten haben, und dass Raoult meist 1 und $\frac{1}{2}$ normale Lösungen (der Elektrolyte) untersucht hat, was in vielen Fällen zu Fehlern von 20, 30 und noch mehr Procenten geführt haben soll. Damit verhält es sich folgendermassen. Raoult hat bei seinen Untersuchungen eine Grösse (A) tabellirt, welche er nennt »abaissement du point de congélation par gramme de substance dans 100 grammes d'eau¹⁾. Diese Grösse habe ich aus der Leitfähigkeit der Elektrolyte berechnet und demgemäss angenommen, dass die betreffenden Lösungen 10 g pro Liter gehalten haben²⁾. Raoult hat auch an einer anderen Stelle gesagt: »j'ai employé le plus souvent des dissolutions très diluées et renfermant moins de 1 mol. de matière dans 2 kg d'eau³⁾. Später hat es sich herausgestellt, dass Raoult die Grösse A aus etwas concentrirteren (etwa 3 Mol.) Lösungen mit Hilfe des Blagden'schen Gesetzes berechnet hat. Da nun das Blagden'sche Gesetz bisweilen beträchtlich von der Erfahrung abweicht, in den meisten Fällen sehr wenig, so müssten, wenn die Dissociationshypothese richtig ist, meine Berechnungen ziemlich beträchtlich von den beobachteten Werthen in den ersteren Fällen abweichen, in den anderen (der Mehrzahl) aber nicht. Dies ist auch der Fall und Raoult sagt: »Diese Abweichungen (zwischen Beobachtung und Be-

¹⁾ Raoult, Ann. d. ch. et d. phys. [6] 2, 69 und 116 (1883), 4, 402, 403, 404, 407, 408 und 411 (1884).

²⁾ In Zeitschr. f. phys. Ch. 1, 633 (1887) steht leider durch einen Fehler 1 g anstatt 10 g. Aus dem Zusammenhang — die Angabe, dass die berechneten Ziffern Raoult's Ziffern entsprechen — ebenso wie aus der Grösse des Dissociationsgrades geht aber hervor, dass die Lösungen, worüber Rechnungen angestellt wurden, als einprocentig angenommen wurden.

³⁾ Raoult, Ann. d. ch. et d. phys. [6], 2, 69 (1883).

rechnung) finden ihre Erklärung darin, dass für diese Verbindungen die Werthe von C/P (welche nach Blagden's Gesetz constant sein sollten) schnell und bedeutend mit zunehmender Verdünnung wachsen¹⁾. Ich habe deshalb 40 Körper (darunter alle diejenigen, welche die genannten Abweichungen zeigten) in verschiedenen Verdünnungen untersucht und die mit den beobachteten verglichenen, berechneten Ziffern für genau dieselben Concentrationen ermittelt. Das Ergebniss dieser Untersuchung war, dass für sehr verdünnte Lösung die Uebereinstimmung ausgezeichnet war. Hr. Traube giebt auch zu, dass die Uebereinstimmung einigermaassen ist. Aber »vorläufig lässt sich über die (17) Nichtelektrolyte nichts aussagen«, weil das Kohlrausch'sche Gesetz für »Nichtelektrolyte« (nach Hr. Traube's Nomenclatur) nicht giltig ist. Warum, wird man wohl aus Hr. Traube's ausführlicher künftiger Abhandlung erfahren (12, 13, 14, 15).

Auf die schliesslichen Andeutungen Hr. Traube's, dass mehrere aufgezählte Arbeiten ihm »manches zu enthalten scheinen, was sich besser mit anderen Annahmen als mit der Dissociationshypothese vertragen würde«, kann ich nicht näher eingehen.

Zuletzt muss ich auf eine die ganze Darstellung Hr. Traube's durchziehende unrichtige Auffassung aufmerksam machen. Hr. Traube ist immer bemüht, hervorzuheben, wie ungewöhnlich häufig sowohl Theorie und Erfahrung, als auch verschiedene Forscher einander auf diesem Gebiete widersprochen haben. Nichts kann mehr unrichtig sein. Denn es ist wohl bisher von Allen zugegeben worden, theils dass die kühnsten theoretischen Schlüsse auf diesem Gebiete in der ausgiebigsten Weise von der Erfahrung bestätigt worden sind²⁾, theils dass eine seltene Eintracht zwischen den verschiedenen Bearbeitern desselben stattgefunden hat. Und es sind ohne Zweifel diese beiden Umstände, welche vor Allem dazu beigetragen haben, den neuen Ansichten eine so ungewöhnlich schnelle und allgemeine Verbreitung zu verschaffen.

Upsala, im Januar 1891.

¹⁾ Raoult, Zeitschr. f. phys. Ch. 2, 488 (1888).

²⁾ vgl. z. B. Nasmi, Analogia tra la materia allo stato gossoso etc. p. 12 und 108 (1890).

40. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung des Oxaldiäthylesters auf das Acetothiënon.

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

Vor Kurzem habe ich gezeigt¹⁾, dass das Pyrrolmethylketon mit Leichtigkeit auf Oxalester einwirkt, und dabei ein Condensationsproduct — den Pyrrolylbrenztraubensäureester — liefert, welcher in vieler Hinsicht dem Benzoylbrenztraubensäureester entspricht. Es schien mir daher nicht uninteressant, das Verhalten des entsprechenden Ketons der Thiophenreihe, des Acetothiënon, in dieser Beziehung zu untersuchen, weil die Thiophenderivate bekanntlich eine sehr bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit den Benzol- und Pyrrolabkömmlingen aufweisen.

Oxalsäurediäthylester wirkt sofort auf Acetothiënon in Gegenwart von Natriumalkoholat ein und liefert den

Acetothiënonoxalester, $C_4H_3S \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOC_2H_5$, über dessen Eigenschaften ich in der vorliegenden Mittheilung nur kurz berichten möchte, da ich in einer späteren Abhandlung das nähere Verhalten dieses Körpers und anderer damit verwandten Verbindungen ausführlicher beschreiben werde.

Wenn man Acetothiënon (1 Mol.) mit Natriumäthylat in eitelalkoholischer Lösung (1 Atom Natrium auf die 12 fache Menge Alkohol) zusammenbringt und in die abgekühlte Flüssigkeit nach und nach Oxalester (1 Mol.) einträgt, so geseht das Ganze alabald zu einer gelben, halbfesten Masse, welche die Natriumverbindung des neuen Condensationsproductes darstellt. Dieselbe wird abgepresst, mit Aether gewaschen und in wässriger Lösung mit Essigsäure zersetzt. Das ausgeschiedene gelbe Krystallpulver lässt sich aus Petroläther reinigen, wobei man grosse, gelbe Krystalle erhält, die bei 42° schmelzen.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche für die obige Formel sprechen.

	Gefunden	Ber. f. $C_{10}H_{10}SO_4$
C	53.56	53.10 pCt.
H	4.60	4.42 »
S	13.84	14.15 »

Der Acetothiënonoxalester ist in Benzol, Alkohol und Chloroform leicht löslich; die entsprechenden, concentrirten warmen Lösungen scheiden beim Erkalten den Körper zunächst in Oeltropfen aus, die sich langsam in grosse Krystalle verwandeln.

Mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure giebt er eine intensive, blauviolette Färbung. — Alkoholisches Kali zersetzt den neuen

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1793, 2154.

Ester sofort in Acetothiënon und Oxalsäure, alkoholisches Ammoniak giebt hingegen damit eine gelbliche, krystallinische Verbindung, die ich noch nicht näher untersucht habe. Die alkoholische Lösung des Acetothiënonoxalesters giebt mit Kupferacetat eine in lichtgrünen Nadeln krystallisirende Kupferverbindung; mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Lösung.

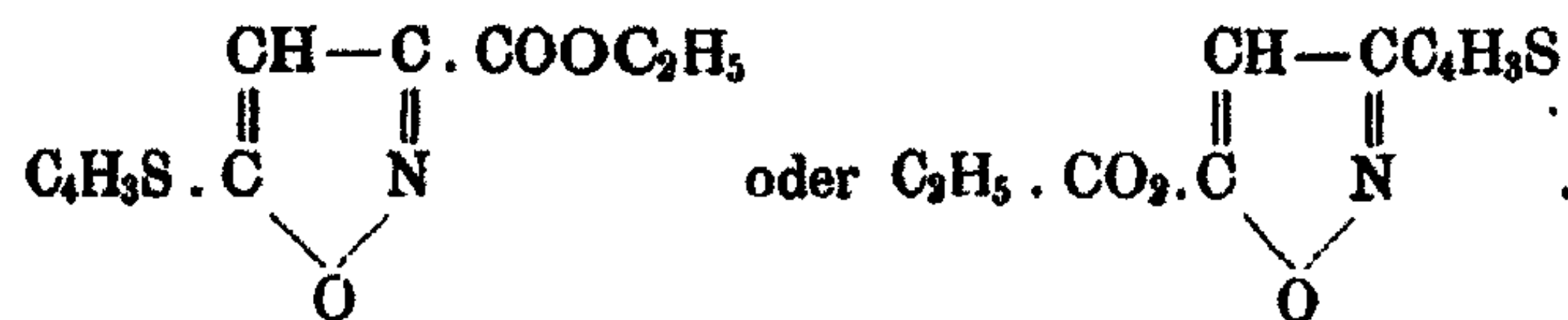
Acetothiënonoxalester verbindet sich mit Anilin und Phenylhydrazin. Auch Hydroxylamin liefert damit ein Condensationsproduct welches mit den aus Benzoylbrenztraubensäureester und aus Pyrrolylbrenztraubensäureester¹⁾ erhaltenen Verbindungen grosse Aehnlichkeit besitzt. Wenn man Acetothiënonoxalester mit der doppelten Menge salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung während einer Stunde kocht, so erhält man eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, welche beim Eindampfen eine ölige Substanz zurücklässt, die indessen alsbald krystallinisch erstarrt. Aus verdünntem, siedendem Alkohol umkrystallisirt bildet der neue Körper lange, farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 48° liegt.

Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel:



	Berechnet	Gefunden
S	14.35	14.64 pCt.

und man wird nicht fehl gehen, wenn man in Anbetracht seiner Analogie mit den oben erwähnten Verbindungen ihm eine der folgenden Constitutionsformeln zuschreibt:



Der neue Körper, welcher somit die Zusammensetzung eines Oxim-Anhydrides des Acetothiënonoxalesters besitzt, färbt sich nicht mit Isatin und Schwefelsäure und giebt mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat eine violette Färbung.

Bologna, 15. Januar 1891.

Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

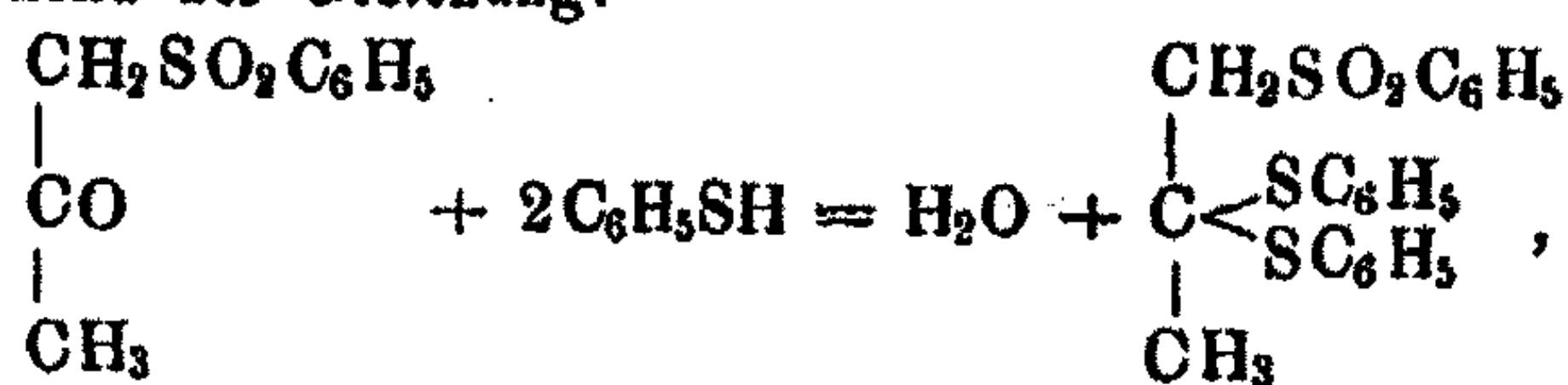
¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2158.

41. Robert Otto und Adelbert Rössing: Zur Kenntniss des Phenylmercaptols des Phenylsulfonacetons.

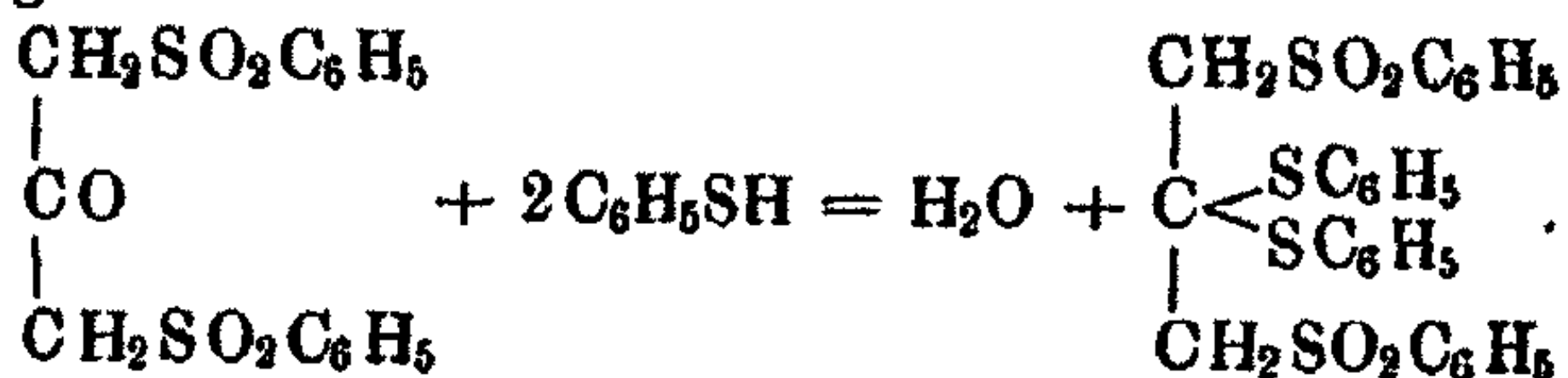
[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. A. Pinner.)

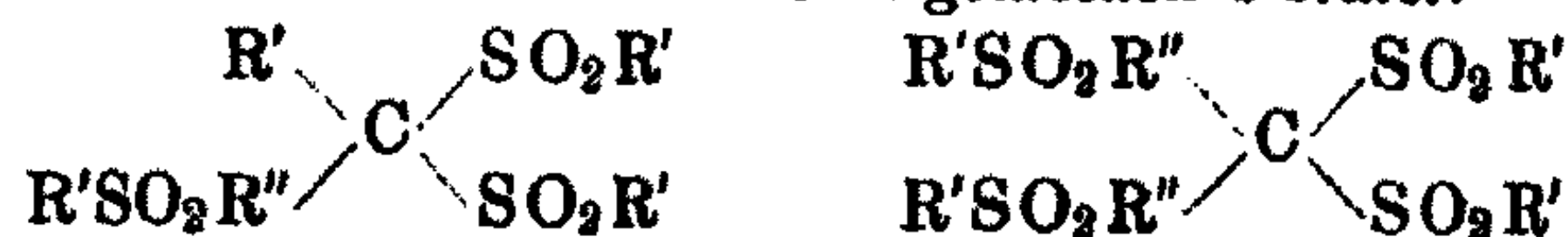
Im Jahre 1887 hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit W. Otto nachgewiesen¹⁾, dass sich nach dem Vorgange von E. Baumann das Phenylsulfonaceton wie auch das entsprechende Diphenylsulfonsubstitut durch Behandlung mit Thiophenol bei Gegenwart von wasserentziehenden Agentien leicht in ein Mercaptol verwandeln lässt, entsprechend der Gleichung:



beziehungsweise:



Die Darstellung dieser Mercaptole wurde damals wesentlich unternommen, um die Frage zu entscheiden, ob es möglich sei, durch Oxydation dieser oder analog zusammengesetzter Verbindungen zu Trisulfonen bzw. Tetrasulfonen der allgemeinen Formel:



zu gelangen.

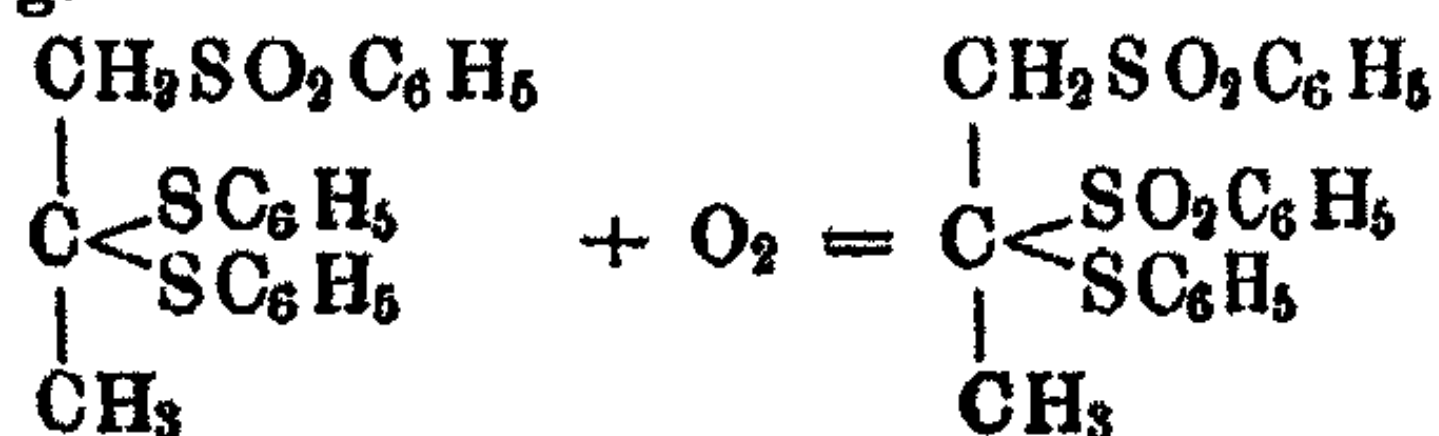
Ueber die in dieser Richtung nunmehr angestellten Versuche soll im Nachstehenden berichtet werden, wobei auch die Ergebnisse einiger anderer, zur Kenntniss der Reactionen der in Rede stehenden Verbindungen unternommenen Versuche einen Platz finden mögen.

Verhalten des Phenylsulfonacetonmercaptols gegen Kaliumpermanganat.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass das Mercaptol mit einer 3 procentigen wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat unter jeweiligem Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von wenig Benzol — um das wasserunlösliche Mercaptol in Lösung überzuführen und so leichter der Wirkung des Oxydants zugänglich zu machen — in der Kälte geschüttelt wurde, bis die

¹⁾ R. Otto und W. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Sulfonketone, Journ. für pract. Chem. (N. F.) 36, 401.

Flüssigkeit auch bei längerem Stehen roth blieb. Dann wurde der Ueberschuss des Permanganates mittelst Alkohol entfernt, das Manganhyperoxydhydrat mit dem etwa sonst noch vorhandenen in Wasser Unlöslichen (U) auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und dann mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure behandelt, die unter Zurücklassung des Organischen, welches dem Manganhyperoxyd beigemischt war, dieses als Dithionsäuresalz in Lösung überführte. Das in der wässrigen schwefligen Säure nicht Lösliche, in allen Fällen nur ein geringer Bruchtheil vom Gewichte des angewandten Mercaptols, wurde gesammelt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Bei zwei Versuchen wurden auf diese Weise kleine bei 101° schmelzende Nadeln erhalten, welche wohl im Wesentlichen aus unverändertem Mercaptol (Schmp. 103—104°) bestanden. Bei einem dritten Versuche ergab sich ein bei 148—149° schmelzender, körnig krystallinischer, wasserheller Körper, in kaltem Alkohol schwerlöslich, welcher seiner elementaren Zusammensetzung nach nur als ein unvollständiges Oxydationsproduct des Mercaptols, aus diesem entstanden nach Gleichung:



angesehen und demnach als das in die Reihe der Sulfidsulfone gehörende Thiophenyldiphenylsulfonpropan angesprochen werden kann.

	Berechnet	Gefunden
C	58.31	58.08 pCt.
H	4.63	4.86 »
S	22.22	21.90 »

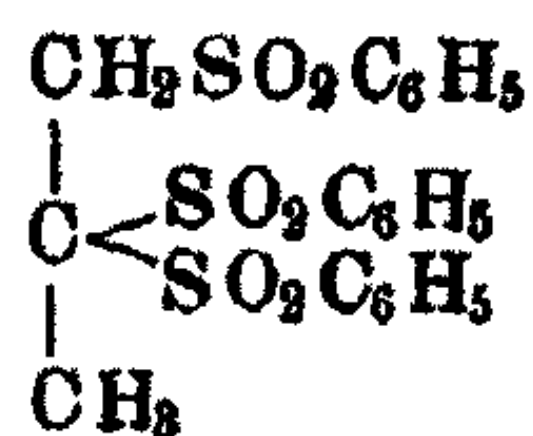
Bei allen Versuchen enthielt die von dem Manganhyperoxydhydrat (U) abgehende saure Flüssigkeit reichliche Mengen von Benzolsulfonsäure, die dem nach Neutralisation mittelst Kaliumcarbonat beim Eindampfen sich ergebenden Rückstände durch siedenden absoluten Alkohol in Form ihres Kaliumsalzes entzogen werden konnte.

0.4025 g des so bei einem Versuche erhaltenen bei 150° getrockneten Salzes gaben 0.1785 g Kaliumsulfat = 19.85 pCt. Kalium. C₆H₅SO₃Ka verlangt 19.9 pCt. Kalium.¹⁾

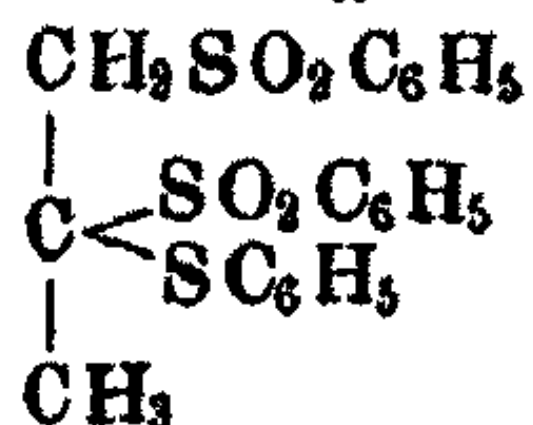
Aus den bei den anderen Versuchen erhaltenen Kaliumsalzen wurden mittelst Phosphorpentachlorid ölige Chloride dargestellt, welche durch wässriges Ammoniak leicht in Amide übergeführt werden konnten, welche den Schmelzpunkt und auch die sonstigen Eigenschaften des Benzolsulfonamids zeigten, so dass die Salze nur benzolsulfonsaures Kalium sein konnten.

¹⁾ Acetat konnte nicht in dem Salzurückstände nachgewiesen werden.

Wenn es nun auch diesen Ergebnissen gegenüber wenig wahrscheinlich war, dass sich das Mercaptol durch Kaliumpermanganat zu dem Sulfone

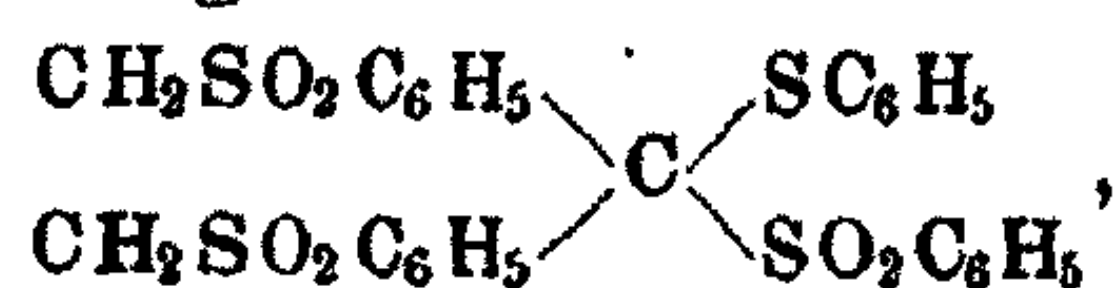


würde oxydiren lassen, vielmehr angenommen werden dürfte, dass das anfangs entstehende unvollständige Oxydationsproduct



bei weiterer Oxydation sofort unter Bildung von Benzolsulfonsäure eingehend zersetzt werde, so schien es doch nicht überflüssig, zur weiteren Unterstützung dieser Annahme direct das Verhalten jenes unvollständigen Oxydationsproductes bei der Oxydation zu prüfen. Zu dem Zwecke wurden einige Decigramme der Verbindung mit einer 1procentigen Kaliumpermanganatlösung, sonst genau wie oben angegeben ist, behandelt. Als nach etwa 12 Tagen keine Verfärbung mehr eintrat, wurde die Flüssigkeit in bekannter Weise aufgearbeitet. Das Manganhyperoxydhydrat erwies sich völlig löslich in wässriger schwefliger Säure, und die von jenem abgegangene saure Flüssigkeit enthielt die entsprechende Menge von Benzolsulfonsäure (nachgewiesen durch Ueberführung des Kaliumsalzes in flüssiges Chlorid und demnächst in einen Körper von den Eigenschaften des Sulfobenzolamide).

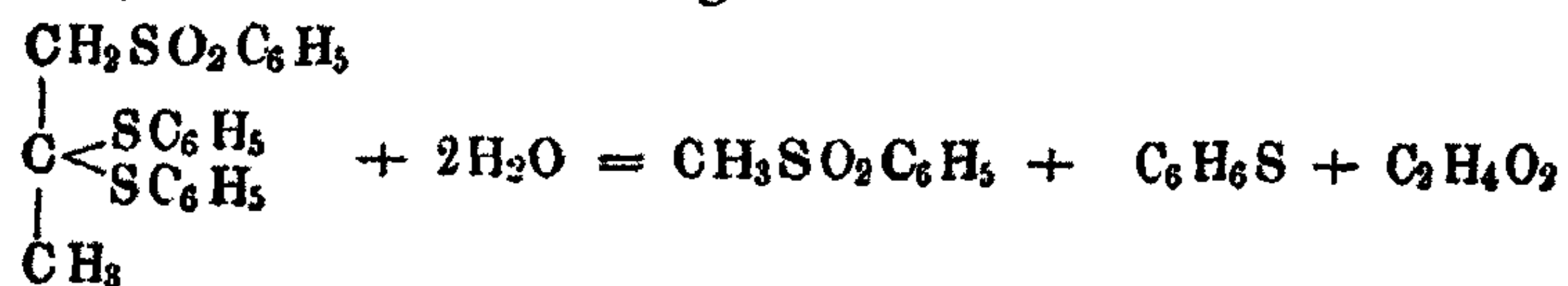
In Anbetracht dieser negativen Versuchsergebnisse haben wir es für überflüssig gehalten, zu versuchen, aus dem Diphenylsulfonaceton auf dem Wege der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat ein Tetrasulfon darzustellen. Es lässt sich annehmen, dass der Process glatt höchstens bis zur Bildung von



sich würde vollzogen haben.

Verhalten des Phenylsulfonmercaptols gegen Kalilauge.

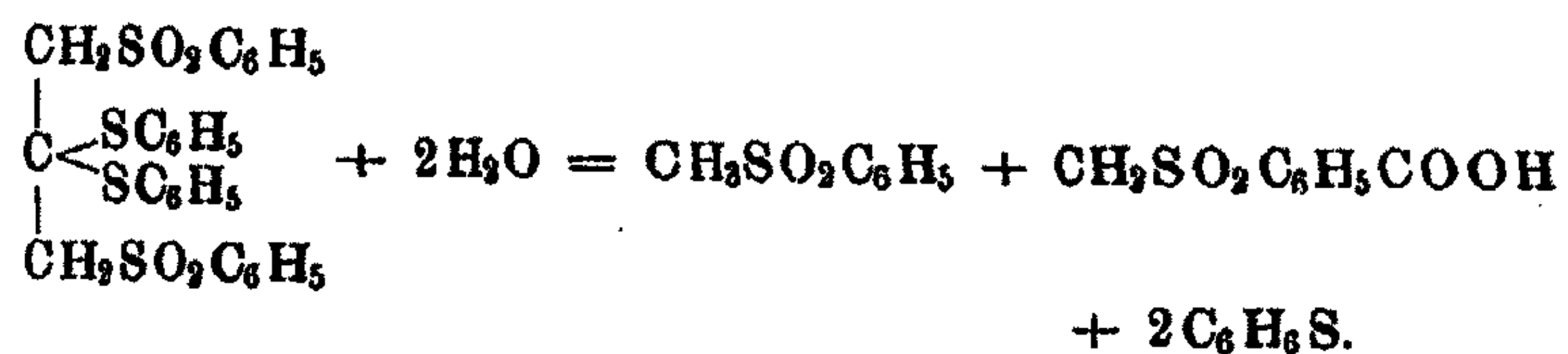
Wässrige Kalilauge zersetzt schon bei gelindem Erwärmen das Mercaptol leicht nach Gleichung:



in Methylphenylsulfon, Thiophenol und Essigsäure, wie sie das Phenylsulfonaceton in Methylphenylsulfon und Essigsäure spaltet.¹⁾

Einige Gramm des Mercaptols wurden mit concentrirter wässriger Kalilauge einige Zeit erwärmt, dann die alkalische Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Das ungelöste Oel erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch und erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist als bei 88—89° schmelzendes Methylphenylsulfon. Die von diesem abgegangene alkalische Flüssigkeit, die auf Zusatz von Salzsäure starken Thiophenolgeruch entwickelte, schied beim Stehen an der Luft reichliche Mengen von Phenyldisulfid ab (Schmp. 60°) und liess nach Beseitigung desselben Essigsäure erkennen.

Da hiernach das Mercaptol des Monophenylsulfonacetons sich dieser seiner Muttersubstanz analog gegen Kalilauge verhält, so lässt sich wohl ohne Weiteres annehmen, dass auch das Mercaptol des Diphenylsulfonacetons sich letzterem hinsichtlich seines Verhaltens gegen dasselbe Agens an die Seite stellen, d. h. wie das Diphenylsulfonaceton dadurch in Methylphenylsulfon und Phenylsulfonacetsäure gespalten, in Methylphenylsulfon, Phenylsulfonacetsäure und Thiophenol zersetzt werden wird:



Wir haben es demnach für überflüssig gehalten, den bezüglichen Versuch anzustellen.

Verhalten des Phenylsulfonacetonmercaptols gegen nascenten Wasserstoff.

Während nascenter Wasserstoff in saurer Lösung das Phenylsulfonaceton leicht zu Isopropylalkohol und Benzolsulfhydrat reducirt, wirkt ein Gemenge von verdünnter Schwefelsäure und Zink auf das Mercaptol nicht im Geringsten ein. Nach tagelanger Berührung mit einem solchen konnte aus der Flüssigkeit nur unverändertes Mercaptol wiedergewonnen werden. Da, wie sich aus Obigem ergibt, ätzende Alkalien das Mercaptol leicht in Methylphenylsulfon, Thiophenol und Essigsäure spalten, so haben wir von einem Versuche der Einwirkung von Wasserstoff in alkalischer Flüssigkeit (Natriumamalgam) Abstand genommen.

¹⁾ a. a. O.

42. W. A. Noyes: Die Einheit der Atomgewichte.

(Eingegangen am 19. Januar.)

Von den in den letzten zwanzig Jahren gemachten Bestimmungen des Atomgewichtes des Sauerstoffes hat nur eine einen höheren Werth wie 15.90 gegeben. Lord Rayleigh¹⁾ hat das Verhältniss der Dichte des Wasserstoffes zu der des Sauerstoffes 1 : 15.884 gefunden. Morley²⁾ hat kürzlich das Volumverhältniss bei der Vereinigung dieser Elemente sehr genau ermittelt und das Verhältniss 1 : 2.00023 festgestellt. Aus diesen Zahlen ergibt sich das Atomgewicht 15.882. Morley³⁾ hat auch das Verhältniss der Dichte der Gase bestimmt und den Werth 1 : 15.884 gefunden. Van der Plaate⁴⁾ hat geglaubt, durch Verbrennung von bestimmten Volumen Wasserstoff, Werthe von 15.94 bis 15.96 für das Atomgewicht des Sauerstoffes zu finden. Aber wenn man die Ergebnisse neu berechnet, indem man das Gewicht eines Liters Wasserstoff, wie es durch Regnault gefunden und durch Crafts⁵⁾ corrigirt, gebraucht, werden diese Werthe 15.89 bis 15.91. Oder wenn man die durch Morley und Rayleigh gefundenen Werthe gebraucht, werden sie 15.86 bis 15.88. Cooke und Richards⁶⁾ haben den Werth 15.869 und Lord Rayleigh⁷⁾ 15.89 gefunden. Ich⁸⁾ selbst habe 15.896 gefunden. Nur Keiser⁹⁾ hat den höheren Werth 15.949 gefunden. Ich habe gezeigt¹⁰⁾, dass diese Zahl wahrscheinlich mit einem Fehler behaftet ist.

Morley¹¹⁾ hat auch einen Fehler in der Arbeit von Dumas gezeigt, wodurch derselbe einen zu hohen Werth erhalten hat.

Es ist daher fast bewiesen, dass das wahre Atomgewicht des Sauerstoffes nicht grösser wie 15.90 ist. Ich selber glaube, die Zukunft wird zeigen, dass es zwischen 15.88 und 15.90 liegt.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. 43, 356.

²⁾ Nature 42, 530.

³⁾ Ibid.

⁴⁾ Ann. Chim. Phys. 1886, 7, 529.

⁵⁾ Compt. Rend. 106, 1664.

⁶⁾ Am. Chem. Journ. 10, 191.

⁷⁾ Proc. Roy. Soc. 43, 425.

⁸⁾ Am. Chem. Journ. 12, 441.

⁹⁾ Ibid. 10, 249.

¹⁰⁾ Ibid. 12, 459.

¹¹⁾ Am. Chem. Journ. 12, 460.

Jedenfalls dürfen wir nicht mehr den Werth 15.96 gebrauchen. Sollen wir nun die ganze Reihe der Atomgewichte neu berechnen, indem wir den Werth 15.89 für Sauerstoff gebrauchen? Ich glaube nicht. Wenn man 16 für das Atomgewicht des Sauerstoffes setzt, sind die Atomgewichte $C = 12$, $P = 31$, $Cl = 35.5$, $Ca = 40$, $Fe = 56$, $Br = 80$, $Ag = 108$ und $I = 127$ fast genau richtig, und man kann sie für alle gewöhnlichen Berechnungen gebrauchen. Wenn wir im Gegentheil $O = 15.89$ setzen, so werden wir genöthigt, entweder mit Bruchtheilen zu rechnen oder Zahlen zu gebrauchen, welche ziemlich weit entfernt von dem wahren Atomgewichte sind. Zum Beispiel man würde $Pb = 207$ gebrauchen, aber das wahre Atomgewicht würde $Pb = 205.5$ ($O = 15.89$) sein. Das, was am meisten Gewicht für diese Frage hat, ist, dass wenn wir $O = 16$ setzen, viele der gewöhnlichen Elemente Atomgewichte haben, welche ganzen Zahlen sehr nahe sind. Es ist von grösserer Bedeutung, $C = 12$ zu haben, als dass zwanzig Elemente, wie Didym oder Indium ganze Zahlen haben sollten.

Für Wasserstoff würde es nur selten nothwendig sein, den Werth 1.007 zu gebrauchen, wenn wir dem Sauerstoff den Werth 16 zuschreiben. Die gewöhnlichen Verbindungen von Wasserstoff sind Salze mit Krystallwasser, Ammoniumverbindungen und organische Verbindungen. Wenn ein Salz 30 pCt. Krystallwasser hat, so giebt es nur 0.02 pCt. Differenz zwischen der Berechnung mit $H = 1$ und $H = 1.007$. Bei organischen Verbindungen wird der Wasserstoff immer in der Form des Wassers gewogen, und wenn man ein Neuntel des Wassers als Wasserstoff berechnet, so werden die zwei Fehler der Berechnung beinahe ausgeglichen. Für Kohlenstoff und die anderen Elemente werden die Fehler selten so gross wie 0.05 pCt. sein.

So viel ich weiss, haben nur Meyer und Seubert gegen $O = 16$ als Basis für die Atomgewichte gesprochen. Es würde gewiss sehr bequem sein, wenn alle Chemiker einig werden könnten und die eine Basis benutzten.

Um wie viel besser die Basis $O = 16$ für den gewöhnlichen Gebrauch ist, wird aus folgender Tabelle ersichtlich. Die Zahlen wurden aus dem von Meyer und Seubert gegebenen Atomgewicht (1882) berechnet. Unter d werden die Differenzen von den nächststehenden ganzen Zahlen (für Cl, Cr und Sr halben Zahlen) gegeben. Für $O = 16$ giebt es nur sechs Elemente (Na, S, K, Ag, I und Pt), für welche diese Differenzen grösser sind als die möglichen Ungenauigkeiten der Atomgewichte. (Siehe Meyer und Seubert: Die Atomgewichte der Elemente, S. 242.) Schon für drei von diesen (Ag, I, Pt) werden die Differenzen von ganzen Zahlen nur 0.06 bis 0.12 pCt. der Atomgewichte.

O = 16				O = 15.89				
		d	pCt.			d	pCt.	
H	=	1.007	+ 0.007	0.7	H	=	1	—
Li	=	7.03	+ 0.03	0.43	Li	=	6.98	- 0.02
B	=	10.93	- 0.07	0.64	B	=	10.86	- 0.14
C	=	12.00	—	—	C	=	11.92	- 0.08
N	=	14.04	+ 0.04	0.28	N	=	13.94	- 0.06
O	=	16.00	—	—	O	=	15.89	- 0.11
F	=	19.11	+ 0.11	0.58	F	=	18.98	- 0.02
Na	=	23.05	+ 0.05	0.22	Na	=	22.89	- 0.11
Mg	=	24.00	—	—	Mg	=	23.84	- 0.16
Al	=	27.11	+ 0.11	0.41	Al	=	26.92	- 0.08
Si	=	28.07	+ 0.07	0.25	Si	=	27.88	- 0.12
P	=	31.04	+ 0.04	0.13	P	=	30.83	- 0.17
S	=	32.06	+ 0.06	0.19	S	=	31.84	- 0.16
Cl	=	35.46	- 0.04	0.11	Cl	=	35.22	- 0.28
K	=	39.13	+ 0.13	0.33	K	=	38.86	- 0.14
Ca	=	40.01	+ 0.01	0.03	Ca	=	39.74	- 0.26
Cr	=	52.58	+ 0.08	0.15	Cr	=	52.22	- 0.28
Mn	=	54.93	- 0.07	0.13	Mn	=	54.55	- 0.45
Fe	=	56.02	+ 0.02	0.04	Fe	=	55.64	- 0.36
Ni	=	58.74	- 0.26	0.44	Ni	=	58.33	- 0.67
Co	=	58.75	- 0.25	0.42	Co	=	58.34	- 0.66
Cu	=	63.34	+ 0.34	0.54	Cu	=	62.91	- 0.09
Zn	=	65.04	+ 0.04	0.06	Zn	=	65.59	- 0.41
As	=	75.1	+ 0.10	0.13	As	=	74.58	- 0.42
Br	=	79.96	- 0.04	0.05	Br	=	79.41	- 0.59
Sr	=	87.52	+ 0.02	0.02	Sr	=	86.92	- 0.58
Ag	=	107.93	- 0.07	0.06	Ag	=	107.19	- 0.81
Cd	=	111.98	- 0.02	0.02	Cd	=	111.22	- 0.78
Sn	=	117.64	- 0.36	0.30	Sn	=	116.94	- 1.06
Sb	=	119.9	- 0.10	0.08	Sb	=	119.1	- 0.90
I	=	126.86	- 0.14	0.10	I	=	125.99	- 1.01
Ba	=	137.2	+ 0.20	0.15	Ba	=	136.3	- 0.70
Pt	=	194.78	- 0.22	0.12	Pt	=	193.44	- 1.56
Au	=	196.69	- 0.31	0.16	Au	=	195.34	- 1.66
Hg	=	200.3	+ 0.30	0.15	Hg	=	198.9	- 1.10
Tl	=	204.2	+ 0.20	0.10	Tl	=	202.8	- 1.20
Pb	=	206.91	- 0.09	0.04	Pb	=	205.49	- 1.51
Bi	=	208	—	—	Bi	=	206.6	- 1.40
Ur	=	240.4	+ 0.40	0.17	Ur	=	238.8	- 1.20
Mittel 0.11				Mittel 0.55				

Rose Polytechnic Institute, Terre Haute, Ind. U. S. A.

48. W. Majert und Albr. Schmidt:
Zur Kenntniss des Spermins, dessen Nichtidentität mit Piperazin,
dem sogenannten Aethylenimin Ladenburg's.

[Mittheilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der chemischen Fabrik
auf Actien (vorm. E. Schering)].

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

Wie wir in unserer vorigen Publikation¹⁾ mittheilten, haben wir die Darstellung des sogenannten Aethylenimins deshalb unternommen, weil die Identität desselben mit Spermin nach Ladenburg und Abel²⁾ ausserordentlich wahrscheinlich erscheinen musste. Von der Voraussetzung ausgehend, dass ein Körper mit dem Dreiring des Aethylenimins nicht existenzfähig sei, und dass die wahre Constitution des Aethylenimins die des Piperazins sei, richtete der eine von uns sein Augenmerk direct auf die Darstellung des Piperazins. Dass die nach einem neuen Verfahren dargestellte Base thatsächlich das gesuchte Piperazin und identisch mit dem Ladenburg'schen Aethylenimin sei, haben weiter unsere gemeinsamen Arbeiten ergeben, deren Resultat in der erwähnten Publikation niedergelegt ist. Diese Identität ist inzwischen auch von Hofmann³⁾ und von Ladenburg⁴⁾ bestätigt. Es kam uns nun weiter darauf an, die Identität des Spermins mit dem sogenannten Aethylenimin, die man nach Ladenburg's und Abel's Untersuchungen⁵⁾ als sehr wahrscheinlich betrachten musste, zu constatiren. Durch die Güte des Hrn. Dr. Schreiner, dem wir auch von dieser Stelle unsern Dank aussprechen, sind wir endlich in den Besitz einiger Centigramm des von ihm aus thierischen Organen hergestellten phosphorsauren und salzsauren Spermins gelangt. Trotz der geringen Quantität des uns zur Verfügung stehenden Schreiner'schen Spermins glauben wir, bei den charakteristischen Reactionen sowohl des Spermins als des Piperazins, aussprechen zu können, dass beide Basen nicht identisch sind.

Allerdings zeigt das Spermin, dessen empirische Zusammensetzung nach Schreiner's Analysen des salzsauren Salzes und des Goldsalzes wohl als feststehend und demgemäss als zusammenfallend mit der des Aethylenimins zu betrachten ist, viele Analogieen mit unserem

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3718.

²⁾ Diese Berichte XXI, 764.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 3723.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 3740.

⁵⁾ Diese Berichte XXI, 764.

Piperazin. Auch das Spermin ist, wie wir uns überzeugten, aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig. Durch den Geruch sind beide Basen kaum zu unterscheiden, nur ist der des Spermins etwas trimethylaminartiger. Die salzsauren Salze beider Basen sind durch nichts Wesentliches unterschieden. Die Goldsalze, in beiden Fällen perlmutterglänzende hellgelbe Täfelchen, sind mikroskopisch nicht besonders charakteristisch.

Wir mussten uns auf die genaue mikroskopische Vergleichung der Jodwismuth-Doppelverbindungen und der phosphorsauren Salze beschränken. Die Unterschiede dieser charakteristischen Salze sind so bedeutend, dass an eine Identität des Spermins mit dem Piperazin kaum mehr gedacht werden kann.

Ganz besonders eignen sich zur Charakterisirung der Basen die Jodwismuth-Doppelverbindungen aus sehr verdünnter, schwach salzsaurer Lösung; die Reaction mit Jodkaliumwismuthjodid-Lösung ist in beiden Fällen ganz ausserordentlich empfindlich, und man ist daher im Stande, auch mit geringen Materialmengen zahlreiche Reactionen unter abgeänderten Bedingungen anzustellen, um sich von der Beständigkeit der Unterschiede der beiden Doppelverbindungen zu überzeugen. Wir destillirten Schreiner's Spermin, da es, von der Bereitungsweise herrührend, noch Spuren anderer organischer Substanz enthielt, über Kalihydrat und stellten fest, dass die nichtdestillirte Base dieselben Reactionen, wie die destillirte giebt. Beide Jodwismuth-Verbindungen sind bezüglich Farbe und Beschaffenheit durchaus verschieden; die des Piperazins ähnlich dem Quecksilberjodid tief grauroth, von hohem specifischen Gewicht, die des Spermins stets orange und mehr flockig krystallinisch. Noch mehr in die Augen fallend ist die verschiedene Beschaffenheit unter dem Mikroskop. Die Grundformen der Piperazinverbindung sind rechteckige, nach einer Richtung mehr oder weniger gestreckte Täfelchen, die man aus nicht allzu verdünnter Lösung erhält. Aus sehr verdünnter Lösung erhält man die Piperazinverbindung in Stäbchen, die entweder parallel, öfters aber kreuzweise nach allen Richtungen zu zierlichen Sternchen aneinander gelagert sind. Die Grundformen der entsprechenden Sperminverbindung sind lange spitze Nadelchen; dieselben gruppieren sich zu zarten federförmigen Gebilden. Beide Wismuthjodidverbindungen lösen sich bei gelinder Wärme und kommen nach dem Erkalten wieder in ihrer charakteristischen Form zum Vorschein.

Die Phosphate sind bezüglich ihrer Krystallform durchaus verschieden: Das phosphorsaure Spermin — die sogenannten Charcot'schen Krystalle in Sperma, Milz und in dem Blut Leukämischer — krystallisirt aus Wasser in den von Schreiner abgebildeten spitzen abgerundeten Pyramiden, die sich zu zierlichen Rosetten vereinigen.

Unser phosphorsaures Piperazin dagegen krystallisirt stets in total verschiedenen flachen Täfelchen von quadratischem Umriß, deren Ecken öfters nach einer Diagonale abgestumpft sind; auch beim Eintrocknenlassen mit Eiweiss wurde immer nur diese Krystallform erhalten. Die Löslichkeit beider Phosphate ist nicht erheblich verschieden. Die Schwerlöslichkeit des phosphorsauren Spermins in kaltem Wasser ist bekannt. Aber auch das Piperazin bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches Salz von der oben beschriebenen Krystallform, wenn man auf $1\frac{1}{2}$ Mol. Piperazin 1 Mol. Orthophosphorsäure anwendet. Ein Ueberschuss an Phosphorsäure verhindert die Ausscheidung.

Ob die Krystalle Schreiner's Calcium erhielten, also, wie Ladenburg vermuthete, aus einem Calciumsperminphosphat der Zusammensetzung $(C_4H_{14}N_2)_2 \cdot Ca \cdot (Po_4)_2$ beständen, konnten wir aus Mangel an Material nicht feststellen, dagegen fanden wir, dass das Piperazin mit Calcium und Phosphorsäure keine Doppelverbindung bildet. Setzt man z. B. zu 2 Mol. Base und 2 Mol. Phosphorsäure 1 Mol. Chlorcalcium, so entsteht kein Niederschlag, fügt man nun 1 Mol. NH_3 oder besser 1 Mol. Base zur siedenden Lösung, so entsteht ein Niederschlag von phosphorsaurem Kalk; aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten das phosphorsaure Piperazin ohne Calcium heraus.

Um mit Sicherheit zu entscheiden, ob das Spermin eine Benzoylverbindung bildet, besaßen wir nicht genügend Material.

Nach Allem, was wir gesehen haben, müssen wir die Identität beider Basen für ausgeschlossen halten. Die Constitution des Spermins erscheint demnach vorläufig noch dunkel.

Noch Einiges über das Verhalten des Piperazins im menschlichen Organismus: 0.5—1.5 g (pro dosè) der reinen Base, in den Magen eingeführt, passiren, wie wir gefunden haben, den menschlichen Organismus unzersetzt und lassen sich in kurzer Zeit im Harn nachweisen. Ob hierbei oder eventuell bei der subcutanen Anwendung die Harnsäure-lösende Wirkung des Piperazins im Organismus therapeutisch zur Geltung kommt, müssen klinische Versuche entscheiden.

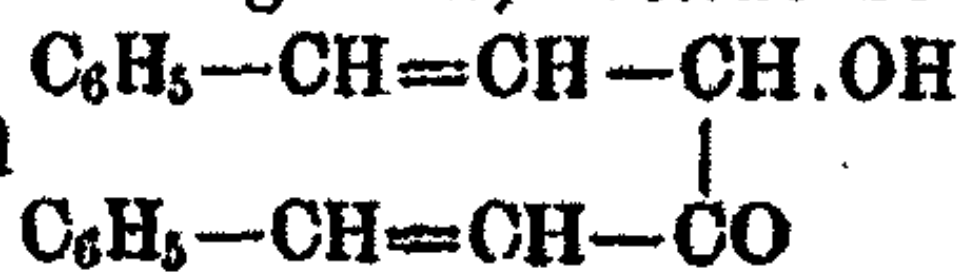
Berlin, 20. Januar 1891.

44. A. Naer: Untersuchungen über den Zimmtaldehyd. II.

[Aus dem chem. Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 29. Januar.)

Vor einigen Jahren haben Zincke und v. Hagen¹⁾ mit dem Zimmtaldehyd eine Reihe von Versuchen begonnen, welche bezweckten, denselben in einen Ketonalkohol



und in einen Aldehydalkohol $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}\cdot\text{OH}-\text{CH}\cdot\text{OH}-\text{COH}$ überzuführen; sie konnten aber keine dieser Verbindungen erhalten, und später erneuerte Versuche sind ebenfalls erfolglos geblieben²⁾. Die Umwandlung aromatischer Aldehyde in Ketonalkohole unter dem Einfluss von Cyankalium scheint nur dann zu gelingen, wenn COH direct mit dem Benzolrest in Verbindung steht. Die Darstellung des Aldehydalkohols scheiterte an der Zersetzbarkeit des Zimmtaldehyddibromids, welches leicht Bromwasserstoff abspaltet und in ein Monobromderivat übergeht. Dieses letztere haben Zincke und v. Hagen genauer untersucht und durch Darstellung des Phenylhydrazons und der Nitroderivate genügend charakterisirt. Weitere Versuche mit dem Zimmtaldehyd unterblieben aber, da gleichzeitig auch von anderer Seite über denselben gearbeitet wurde³⁾.

Auf Veranlassung von Professor Zincke¹⁾ habe ich die seiner Zeit abgebrochene Untersuchung fortgesetzt, namentlich die der Nitroderivate des Bromzimmtaldehyds und zugleich die Einwirkung von Chlor auf den Aldehyd untersucht. Wie nicht anders zu erwarten war, ist der Verlauf der Reaction derselbe wie bei Anwendung von Brom, man erhält zunächst ein leicht zersetzliches Dichlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{COH}$, und aus diesem durch Abspaltung von Salzsäure ein Monochlorderivat, welches in Allem der entsprechenden Bromverbindung gleicht.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1814.

²⁾ Aus dem Ketonalkohol hoffte ich zu einem 5werthigen Ketonalkohol $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}\cdot\text{OH}-\text{CH}\cdot\text{OH}-\text{CO}$, aus dem Dioxyaldehyd zu einem 5werthigen Aldehydalkohol gelangen zu können, welche ich mit den Zuckerarten $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ vergleichen wollte, um die von mir zuerst ausgesprochene Ansicht (diese Berichte XIII, 641), dass in jenen Zuckerarten Ketonalkohole vorliegen könnten, experimentell zu beweisen. Mit Unrecht citiren verschiedene Lehrbücher, z. B. die von E. v. Meyer, von Bernthsen und von Beilstein, bei Erwähnung der Ketonformel für Zuckerarten $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ nicht mich, sondern V. Meyer.

Th. Zincke.

³⁾ Pinner, diese Berichte XVII, 2010. Peine, ebend. XVII, 2109.

Bei der Oxydation liefert es die von Töl zuerst beschriebene α -Chlorzimmtsäure, $C_6H_5CH=CCl-COOH$, ganz ebenso wie das Bromderivat die α -Bromzimmtsäure geliefert hat. Beide Halogenverbindungen des Zimmtaldehyds sind also α -Derivate, und haben Zincke und v. Hagen das Bromderivat auch so bezeichnet. Durch einen Irrthum ist aber in den Formeln das Brom an die β -Stelle gerückt und in Folge dessen der Bromzimmtaldehyd und seine Derivate in Beilstein's Lehrbuch als β -Derivate (Phenyl- β -bromacrolein etc.) beschrieben worden.

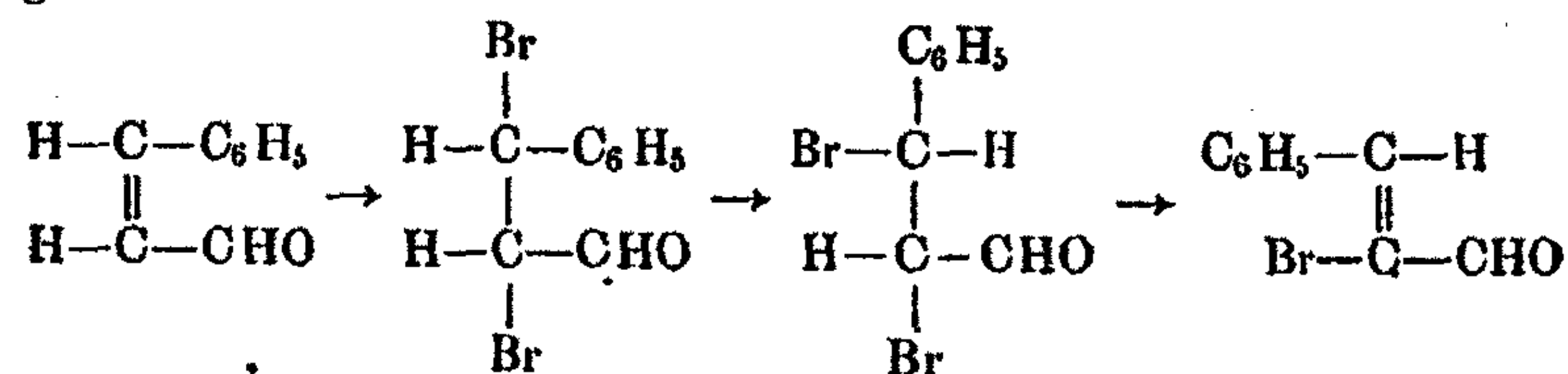
Nach neueren Untersuchungen leiten sich die α - und β -Halogen-derivate der Zimmtsäure von zwei verschiedenen Säuren ab. Schon vor einigen Jahren hat W. Roser¹⁾ die folgende Tabelle aufgestellt:

Zimmtsäure	Schmelzp. 133°	—
Monobromzimmtsäure	» 131°	Schmelzp. 120°
Dibromzimmtsäure	» 139°	» 100°

Dabei wurde auch erwähnt, dass die Isomerie der beiden aus Zimmtsäuredibromid entstehenden Monobromzimmtsäuren nicht durch eine verschiedene Stellung der Halogenatome bedingt sein werde. Die Lücke in der Tabelle ist inzwischen durch die Entdeckung der Isozimmtsäure ausgefüllt, und die Zugehörigkeit der Monobromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 120° zu dieser letzteren Säure ist neuerdings durch Erlenmeyer bewiesen. Nach W. Roser findet Indonbildung nur in der Isoreihe statt, in dieser sind daher Phenyl und Carboxyl gleichseitig gebunden anzunehmen.

In welche Reihe gehört nun aber der Zimmtaldehyd, zur Zimmtsäure oder zur Isozimmtsäure?

Die Umwandlung des Zimmtaldehyds in Chlor- resp. Bromzimmtaldehyd verläuft glatt und bei niederen Temperaturen, so dass Umlagerungen ausgeschlossen erscheinen; sie kann, da ein α -Halogenderivat entsteht, in welchem C_6H_5 und CHO an entgegengesetzten Seiten sich befinden, nur durch das folgende Schema ausgedrückt werden:



woraus folgen würde, dass in dem Ausgangsproduct, also im Zimmt-

¹⁾ Diese Berichte XX, 1576.

aldehyd ein Isoderivat vorliegt. — Es lohnt sich wohl, die Berechtigung dieses Schlusses experimentell durch geeignete Oxydation des Zimmtaldehyds zu prüfen.

Zimmtaldehyddichlorid.
(Phenyl- $\alpha\beta$ -dichlorpropionaldehyd).
 $C_6H_5CHCl-CHCl-CHO.$

Man leitet in eine Lösung von 1 Theil Zimmtaldehyd in 3 Theilen Chloroform in der Kälte so lange Chlor ein, bis dasselbe im Ueberschuss vorhanden ist und lässt dann das Chloroform verdunsten. Es hinterbleibt eine krystallinische Masse, welche durch Abwaschen mit etwas Benzin und Benzol gereinigt werden kann; dieselbe besitzt einen unangenehmen, zu Thränen reizenden Geruch, löst sich leicht in Alkohol und Aether und zersetzt sich leicht unter Abgabe von Chlorwasserstoff.

Ber. für $C_9H_8Cl_2O$	Gefunden
Cl 34.9	32.5 pCt.

Eine genauere Analyse konnte ich auch bei raschem Arbeiten nicht erhalten, da die Abspaltung von Salzsäure sich sofort nach dem Abdunsten des Chloroforms bemerkbar macht.

Bei dieser Zersetzung entsteht natürlich Monochlorzimmtaldehyd, den man aber besser durch Einwirkung von Kaliumacetat darstellt.

α -Monochlorzimmtaldehyd.
(Phenyl- α -chloracrolein).
 $C_6H_5-CH=CCl-COH.$

Man stellt diese Verbindung am besten so dar, dass man das rohe Zimmtaldehyddichlorid in Eisessiglösung mit einem geringen Ueberschuss von Kaliumacetat einige Zeit am Rückflusskühler kocht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser gefällt, und das ausgefällte Oel in der Kälte stehen gelassen, bis es krystallinisch erstarrt ist, dann presst man aus und krystallisirt aus Aether-Benzin um.

Grosse glänzende, rhombische Krystalle¹⁾ bei 34—36° schmelzend, in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich.

¹⁾ Die krystallographische Untersuchung des α -Chlor und Bromzimmtaldehyds ist von Hrn. Dr. Brauns ausgeführt worden. (N. Jahrb. d. Min. 1891, I.) Die Verbindungen sind isomorph; der Bromzimmtaldehyd ist nicht wie anfangs vermuthet wurde, monoklin.

Berechnet für C_9H_7ClO		Gefunden
C	64.86	64.10 pCt.
H	4.20	4.35 „
Cl	21.32	20.56 „

In seinem Verhalten gleicht der α -Chlorzimmtaldehyd durchaus der correspondirenden Bromverbindung; er giebt wie diese mit Hydroxylamin, mit Phenylhydrazin sowie mit Dimethyl-*p*-phenylendiamin charakteristische Verbindungen; beim Nitriren entstehen zwei isomere Nitroverbindungen, die Ortho- und die Paranitroverbindung, welche ebenfalls mit den oben angeführten Verbindungen reagiren.

Die zahlreichen auf diese Weise aus dem α -Chlor- und α -Bromzimmtaldehyd dargestellten Verbindungen, habe ich einschliesslich der von Zincke und v. Hagen bereits beschriebenen in der folgenden Tabelle zusammengestellt ¹⁾.

<i>α-Monochlorzimmtaldehyd,</i> Schmp. 34—36°.	<i>α-Monobromzimmtaldehyd,</i> Schmp. 72—73°.
---	--

Aldoxim.

$C_6H_5-CH=CCl-CH(N.OH).$ Schmp. 157—159°, leicht löslich in Alkohol, krystallisirt in langen Tafeln.	$C_6H_5-CH=CBr-CH(N.OH).$ Schmp. 135—136°, krystallisirt aus warmem Alkohol in perlmutterglänzenden Tafeln.
--	--

Hydrazon.

$C_6H_5-CH=CCl-CH(N_2HC_6H_5).$ Schmp. 160°, aus Alkohol in schmalen, gelben Blättchen krystallisirt, bräunt sich an der Luft.	$C_6H_5-CH=CBr-CH(N_2HC_6H_5).$ Schmp. 129—130°, bildet gelbe, glänzende Blättchen, unbeständig am Licht (Z. u. v. H.)
---	---

Dimethyl-*p*-phenylendiaminderivat.

$C_6H_5-CH=CCl-CH[NC_6H_4N(CH_3)_2].$ Schmp. 122—124°, orangegelbe Nadeln aus Alkohol, wird leicht beim Kochen mit Säuren zersetzt.	$C_6H_5-CH=CBr-CH[NC_6H_4N(CH_3)_2].$ Schmp. 253—255°, gelbe Schuppen, schwer löslich in Alkohol und in Benzol.
--	--

Nitroderivate.

Beim Nitriren von α -Chlor- und α -Bromzimmtaldehyd entstehen gleichzeitig Para- und Orthonitroderivate. Die Nitrierung der Chlorverbindung bietet keine Schwierigkeiten, die der Bromverbindung muss unter 0° vorgenommen werden.

¹⁾ Sämmtliche Verbindungen sind analysirt worden.

p-Nitro- α -chlorzimtaldehyd,
 $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CCl-COH}$.

Schmp. 145°, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, krystallisirt in gelblichen Nadelchen, wird durch Aether von dem *o*-Derivat getrennt.

p-Nitro- α -bromzimtaldehyd,
 $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CBr-COH}$.

Schmp. 136°, gelbliche Nadelchen, in Alkohol schwerer löslich als das *o*-Derivat. (Z. u. v. H.)

Aldoxim.

$\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CCl-CH(N.OH)}$.

Schmp. 213—215°, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nadeln.

$\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CBr-CH(N.OH)}$.

Schmp. 205—207°, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nadeln.

Hydrazon.

$\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CCl-CH(N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)$.

Schmp. 179°, zinnberrothe Blättchen, in Alkohol und Eisessig schwer löslich; beständig gegen Säuren und Alkalien.

$\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CBr-CH(N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)$.

Schmp. 154°, schön rubinrothe Kryställchen, in heisser Essigsäure ziemlich löslich. (Z. u. v. H.)

Dimethyl-*p*-phenylendiaminderivat.

$\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CCl-CH[NC}_6\text{H}_4\text{N(CH}_3)_2]$.

Schmp. 185°, dunkelbraune Nadeln aus Benzol, wird leicht durch Säuren zersetzt.

$\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CBr-CH[NC}_6\text{H}_4\text{N(CH}_3)_2]$.

Schmp. 172—173°, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in broncefarbigen glänzenden Nadeln aus.

o-Nitro- α -chlorzimtaldehyd,
 $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CCl-COH}$.

Schmp. 112—113°, gelbliche Nadeln aus Alkohol oder Aether, leichter löslich als das *p*-Derivat.

o-Nitro- α -bromzimtaldehyd,
 $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CBr-COH}$.

Schmp. 96—97°, lange, gelbliche Nadeln aus Benzol-Benzin, leichter löslich als die *p*-Verbindung. (Z. u. v. H.)

Aldoxim.

$\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CCl-CH(N.OH)}$.

Schmp. 191°, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadelchen.

$\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CBr-CH(N.OH)}$.

Schmp. 161—162°, gelbe Nadeln aus Alkohol.

Hydrazon.

$\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CCl-CH(N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)$.

Schmp. 140—141, gelbe, an der Luft sich bräunende Blättchen, aus Eisessig krystallisirbar.

$\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CBr-CH(N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)$.

Schmp. 134°, goldgelbe Blättchen aus Eisessig. (Z. u. v. H.)

Dimethyl-*p*-phenylendiaminderivat.

$\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CCl-CH[N.C}_6\text{H}_4\text{N(CH}_3)_2]$.

Schmp. 128—130°, rothbraune Prismen aus Aether und Benzin.

$\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CBr-CH[N.C}_6\text{H}_4\text{N(CH}_3)_2]$.

Schmp. 172—173°, glänzende, broncefarbige Nadeln.

Wie sich aus obiger Zusammenstellung ergibt, schmelzen die Bromderivate stets niedriger als die Chlorderivate, nur die mit Dimethyl-*p*-phenylendiamin erhaltenen Derivate, welche nach dem Vorgange von Calm (diese Berichte XVII, 2938) dargestellt wurden, machen eine Ausnahme.

Durch Oxydation können die oben erwähnten Halogenzimmtaldehyde in α -Halogenzimmtensäuren übergeführt werden; die *p*-Nitroderivate ferner durch stärkere Oxydation in *p*-Nitrobenzoesäure, während die *o*-Nitroderivate unter gleichen Verhältnissen völlig zerstört werden; bei der Reduction geben die Nitrohalogenzimmtaldehyde complicirte Verbindungen¹⁾.

α -Monochlorzimmtsäure.

(Phenyl- α -chloracrylsäure.)



Die Oxydation gelingt am leichtesten in essigsaurer Lösung mit überschüssiger Chromsäure; man erwärmt einige Zeit gelinde, fällt mit Wasser aus und krystallisirt aus heissem Wasser um. Die Säure bildet dann weisse, bei 138—139° schmelzende Nadeln.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{ClO}_2$		Gefunden
C	59.18	59.04 pCt.
H	3.83	4.04 »

Charakteristisch für die Säure ist das Baryumsalz; es scheidet sich als krystallinisches Pulver aus, wenn eine Lösung der Säure in Ammoniak mit Chlorbaryum versetzt wird; aus heissem Wasser krystallisirt es in glänzenden Blättchen. Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $(\text{C}_9\text{H}_6\text{ClO}_2)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$.

Berechnet		Gefunden
Ba	26.45	26.71 pCt.
H_2O	3.47	3.46 »

Die Säure ist identisch mit der zuerst von Toel²⁾ aus gechlortem Styrocin, später synthetisch von Plöchl³⁾ dargestellten Säure; auch von Jutz⁴⁾ und von Forrer⁵⁾ ist sie erhalten worden.

¹⁾ Vergl. Zincke und v. Hagen, diese Berichte XVII, 1816. Ich habe die dort erwähnten Versuche fortgesetzt, aber nur constatiren können, dass es sich um hochmoleculare Verbindungen handelt, deren Reinigung grosse Schwierigkeiten bietet.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 70, 7.

³⁾ Diese Berichte, XV, 1945.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 788.

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 20, 182.

p-Nitro- α -chlorzimmtsäure.
(*p*-Nitrophenyl- α -chloracrylsäure.)
 $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CCl}-\text{COOH}$.

Zuerst von Lipp¹⁾ aus der Nitrophenylchlormilchsäure erhalten; entsteht *p*-Nitrochlorzimmtaldehyd durch Oxydation in Eisessiglösung mit Chromsäure; man wendet etwa die gleiche Menge Chromsäure an und erhitzt längere Zeit, fällt mit Wasser, reinigt mit kohlensaurem Natron und krystallisirt aus heissem Wasser um.

Feine, verfilzte Nadelchen, welche bei 219—220° unter Zersetzung schmelzen; in Alkohol leicht löslich (224° Lipp).

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClNO}_4$	Gefunden
C	47.47	47.15 pCt.
H	2.64	3.09 »
Cl	15.60	15.56 »
N	6.15	6.23 »

Oxydirt man den *p*-Nitrochlorzimmtaldehyd mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so erhält man *p*-Nitrobenzoësäure.

o-Nitro- α -chlorzimmtsäure.
(*o*-Nitrophenyl- α -chloracrylsäure.)
 $p-\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CCl}-\text{COOH}$.

Wird in derselben Weise wie die *p*-Säure dargestellt, doch muss ein Ueberschuss von Chromsäure vermieden werden.

Krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden, bei 201—202° schmelzenden Nadelchen, welche sich in Alkohol leicht lösen.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClNO}_4$	Gefunden
N	6.15	6.36 pCt.

Wendet man zur Oxydation des *o*-Nitrochlorzimmtaldehyds ein Gemisch von Kaliumchromat und Schwefelsäure an, so tritt vollständige Zersetzung ein.

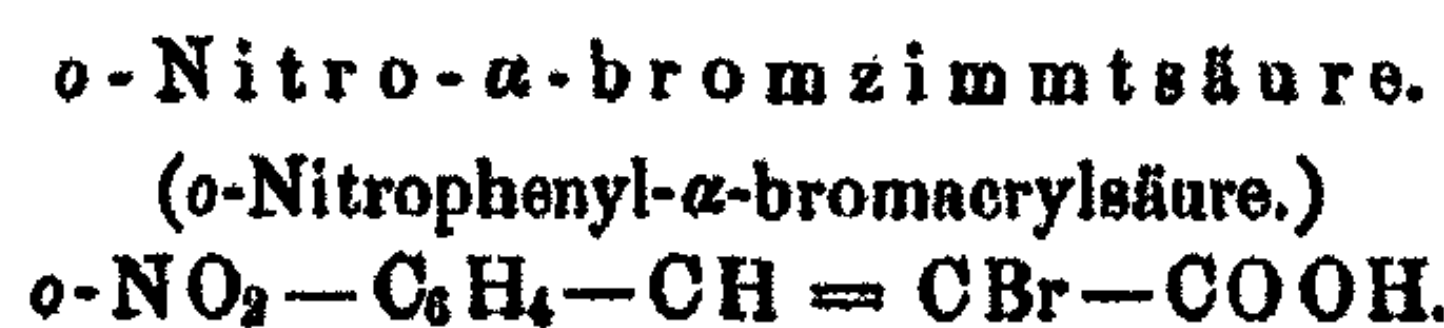
p-Nitro- α -bromzimmtsäure.
(*p*-Nitrophenyl- α -bromacrylsäure.)
 $p-\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CBr}-\text{COOH}$.

Diese bereits von C. L. Müller²⁾ dargestellte und untersuchte Säure erhielt ich durch Oxydation des *o*-Nitrobromzimmtaldehyds mit Chromsäure in Eisessiglösung. Aus heissem Wasser krystallisirte die Säure in feinen Nadeln, welche bei 205—206° schmolzen.

Oxydirt man den Aldehyd mit dem Gemisch von Chromat und Schwefelsäure, so entsteht *p*-Nitrobenzoësäure.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2646.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 185.



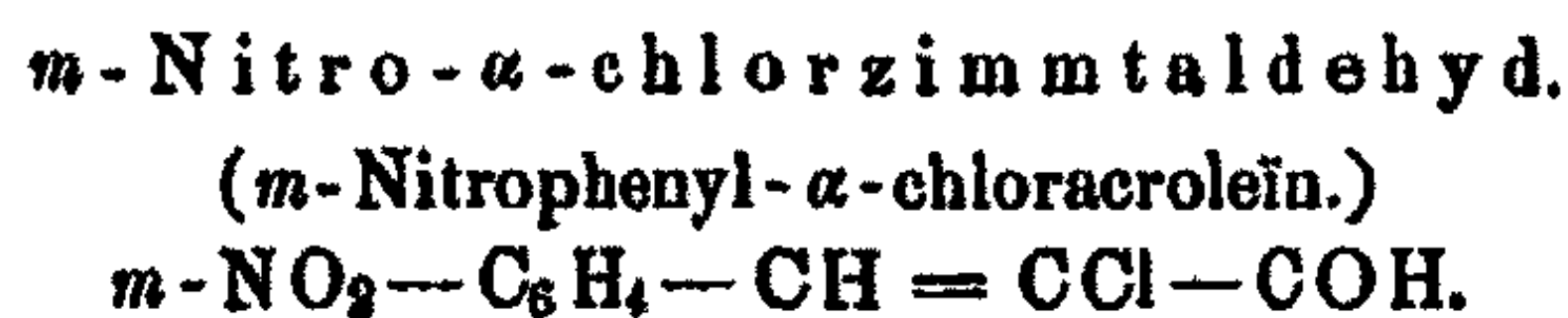
Wird ebenso dargestellt, wie die entsprechende Chlorverbindung. In heissem Wasser ist sie schwer löslich, sie krystallisirt in feinen, weissen, bei 211—212° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{BrNO}_4$	Gefunden
N 5.15	5.42 pCt.

Halogenderivate des m-Nitrozimmtaldehyds.

Der *m*-Nitrozimmtaldehyd verhält sich wie Kinkelin¹⁾ gezeigt hat, gegen Brom genau so wie der Zimmtaldehyd; er addirt 2 Atome Brom und das entstehende Bibromid spaltet leicht Bromwasserstoff ab unter Bildung von *m*-Nitrobromzimmtsäure. Die Stellung des Broms in der Seitenkette kann nach dem oben Gesagten nicht zweifelhaft sein, es wird am α -Kohlenstoff sich befinden.

Ganz ähnlich ist das Verhalten des *m*-Nitrozimmtaldehyds gegen Chlor; in Chloroform gelöst nimmt er leicht Chlor auf, und beim Stehen des entstandenen Additionsproductes mit essigsaurem Kali und Eisessig wird Salzsäure abgespalten und es entsteht die Monochlorverbindung.



Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schwach gelben Blättchen, welche bei 112° schmelzen; leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClNO}_3$	Gefunden
C 51.06	50.81 pCt.
H 2.93	3.26 "
Cl 16.78	16.53 "

Aldoxim. Schmp. 185—186°; aus Alkohol in schwach gelben Nadelchen.

Hydrazon. Schmp. 154—156°; aus Eisessig in hellgelben Schuppen krystallisirend.

Dimethyl-p-phenylendiaminderivat. Schmp. 225—227°; krystallisirt aus Alkohol in braunen, stumpfen Nadelchen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 485.

m-Nitro- α -bromzimmtaldehyd.(m-Nitrophenyl- α -chloracrolein.)Von Kinkelin dargestellt ¹⁾.*Aldoxim.* Schmp. 199–200; aus Alkohol in hellgelben Nadelchen krystallisierend.*Hydrazon.* Schmp. 120; goldgelbe Blättchen aus Alkohol (Kinkelin).*Dimethyl-p-phenylendiaminderivat.* Schmp. 145–147°; aus Alkohol in rothbraunen Prismen krystallisierend.*m*-Nitrochlorzimmtsäure.(m-Nitrophenyl- α -chloracrylsäure.)Lässt sich in derselben Weise darstellen, wie die isomere *p*- und *o*-Verbindung. Krystallisiert aus heissem Wasser in weissen, verfilzten Nadelchen, welche bei 205–207° schmelzen.

Berechnet für C ₉ H ₆ ClNO ₄		Gefunden
C	47.47	47.31 pCt.
H	2.64	2.87 »
N	6.15	6.33 »

m-Nitro- α -bromzimmtsäure.(m-Nitrophenyl- α -bromacrylsäure.)

Aus dem zugehörigen Aldehyd durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung dargestellt. Krystallisiert aus heissem Wasser in kleinen verfilzten Nadelchen, welche bei 211–213° schmelzen.

Berechnet für C ₉ H ₆ ClNO ₄		Gefunden
N	5.14	5.36 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 485.

46. K. Buchka und A. Magalhaes: Ueber das Cytisin.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Im 16. Hefte dieser Berichte 1890, S. 3201 findet sich eine kurze Mittheilung von A. Partheil über das Cytisin, das von Husemann und Marmé¹⁾ im Samen und andern Theilen von *Cytisus Laburnum* zuerst aufgefundene Alkaloid, für welches von den zuletzt genannten beiden Forschern die Formel $C_{20}H_{27}N_3O$ aufgestellt worden war. In der angeführten Arbeit von Partheil wird nun eine neue und einfachere Darstellungsweise des Cytisins beschrieben, und gleichzeitig auf Grund der Analysen des Platinchlorid- und Goldchloriddoppelsalzes die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ für das Cytisin aufgestellt.

Auch wir sind schon seit längerer Zeit mit der Untersuchung des Cytisins beschäftigt, da seit den Untersuchungen von Husemann und Marmé über die chemischen Eigenschaften dieser Base nichts weiter bekannt geworden war, die vorliegenden Angaben aber eine erneute Untersuchung wünschenswerth erscheinen liessen. Da unsere Untersuchung beim Erscheinen der Partheil'schen Arbeit schon bis zu einem gewissen Punkte vorgeschritten und es gelungen war, eine wie es scheint, noch einfachere Methode zur Gewinnung des Cytisins auszuarbeiten, so haben wir seiner Zeit Hrn. Partheil davon brieflich in Kenntniss gesetzt, dass wir leider nicht in der Lage seien, unsere Arbeit abbrechen zu können, gleichzeitig die Bitte hinzufügend, dass auch Hr. Partheil seine Untersuchung fortführen möge. Nachdem wir dann in einer Sitzung der Göttinger chemischen Gesellschaft am 16. December 1890 Mittheilungen über die bisherigen Ergebnisse unserer Untersuchung machten, lassen wir nunmehr einen kurzen Bericht über unsere allerdings noch nicht abgeschlossene Arbeit folgen.

1. Darstellung des Cytisins.

Die Gewinnung des Cytisins nach der von Husemann und Marmé (a. a. O.) angegebenen Methode ist eine höchst mühselige und giebt anscheinend nur geringe Ausbeuten. Nach den Angaben der genannten Forscher soll der gröblich zerkleinerte Cytisussamen mit kalter verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, die saure Lösung mit Kalk nahezu neutralisirt, colirt und durch Ausfällen mit Bleiessig gereinigt werden. Aus der vom Bleiniederschlag abfiltrirten Lösung wird durch Schwefelsäure das überschüssige Blei ausgefällt und die Lösung durch Soda neutralisirt. Die Lösung wird sodann durch Eindampfen concentrirt, durch Tanninlösung das Cytisin als Tannat gefällt, und dieses durch Bleiglätte wieder zerlegt.

¹⁾ Zeitschr. für Chemie 1865, 161; Neues Jahrbuch für Pharmacie 26, 172 und 31, 198.

Die darauf mit Alkohol ausgezogene freie Base wird schliesslich nach dem Verdunsten des Alkohols in das schön krystallisirende salpetersaure Salz übergeführt. Um aus diesem endlich die freie Base zu gewinnen, soll das entwässerte und gepulverte Nitrat in einem schmalen Reagensröhrchen mit einer heiss bereiteten Lösung von Kaliumhydroxyd von solcher Concentration, dass sie beim Erkalten völlig erstarrt, versetzt und so lange gekocht werden, bis sich eine vollkommen klare und fast farblose, dickölige Schicht von geschmolzenem Cytisin obenauf abgeschieden hat, und nach dem Erstarren mechanisch von dem unten anhängenden festen Gemenge von Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat getrennt werden kann.

Der von Partheil a. a. O. mitgetheilte Weg der Gewinnung des Cytisins ist allerdings schon sehr viel einfacher. Nach diesen Angaben soll der gröblich gepulverte Samen mit salzsäurehaltigem Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und durch Versetzen des Filtrates mit Bleiacetat eine Entfernung der Farbstoffe bewirkt werden. Nach nochmaliger Filtration soll schliesslich alkalisch gemacht und die freie Base mittelst Amylalkohol ausgeschüttelt werden. Durch Ausschütteln der amyalkoholischen Lösung endlich mit salzsäurehaltigem Wasser wird das salzsaure Salz gewonnen, das aber nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung noch stark gefärbt erscheint, die färbenden Substanzen jedoch an kalten absoluten Alkohol leicht abgibt, und dann durch Umkrystallisiren aus Wasser in wohlausgebildeten farblosen, durchsichtigen Krystallen erhalten wird. Ueber eine Isolirung des Cytisins selbst findet sich übrigens in der Partheil'schen Mittheilung noch keine Angabe.

Unser Bemühen war nun von Anfang an vor Allem darauf gerichtet, eine einfachere und ergiebigere Methode zur Gewinnung des Cytisins auszuarbeiten. Die von Husemann und Marmé mitgetheilten Angaben über die Eigenschaften der freien Base und ihrer Salze gaben allerdings aber kaum einen Hinweis auf eine mögliche Vereinfachung der Gewinnungsart. Insonderheit schienen der Isolirung der freien Base selbst ihre von den genannten Forschern hervorgehobenen stark basischen Eigenschaften, sowie die Unlöslichkeit des Cytisins in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff hindernd im Wege zu stehen.

Die letzteren Angaben sind indessen nur zum Theil richtig. Das Cytisin ist keine sehr starke Base, und lässt sich durch fixe Alkalien leicht und vollständig auch aus den wässerigen Lösungen seiner Salze ausscheiden. Ferner ist das Cytisin auch in Aether und in Benzol löslich; besonders leicht aber löst es sich in Chloroform auf, und kann durch Ausschütteln einer alkalischen Lösung mit Chloroform leicht

jener Lösung entzogen werden. Darnach gestaltet sich die Darstellung des Cytisins nun sehr einfach in folgender Weise.

Der gemahlene Cytisussamen wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, die durch Eindampfen concentrirte Lösung alkalisch gemacht und mit Chloroform durchgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibt das Cytisin als ein beim Erkalten schnell krystallinisch erstarrendes, schwach gelb gefärbtes Oel. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wird die Base nahezu farblos erhalten. Die Ausbeute an Cytisin beträgt ca. 3 pCt. des verarbeiteten Samens. Es gelingt nach dieser Methode leicht, in wenigen Tagen ohne erhebliche Kosten grosse Mengen von Cytisin darzustellen.

2. Die Eigenschaften des Cytisins.

Das so gewonnene Cytisin bildet grosse wasserklare, briefcouvert-ähnliche Krystalle vom Schmp. 156° (uncorr.) (Husemann giebt 154.5° corr. an). Das Cytisin ist sublimirbar und sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, löslich auch in Aether, Amylalkohol und in Aceton, aber unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

Die Analyse ergab Folgendes:

- I. 0.3299 g Substanz gaben 0.8334 g Kohlensäure und 0.227 g Wasser.
- II. 0.2413 g » » 0.6154 g » » 0.1676 g »
- III. 0.2241 g » » 0.567 g » » 0.1544 g »
- IV. 0.1844 g » » bei 14° C. und 749 mm Druck 23.4 ccm feuchten Stickstoff.
- V. 0.1972 g Substanz gaben bei 5° C. und 752 mm Druck 23.9 ccm feuchten Stickstoff.
- VI. 0.2081 g Substanz gaben bei 10° C. und 756 mm Druck 26.2 ccm feuchten Stickstoff.
- VII. 0.202 g Substanz gaben bei 9° C. und 758 mm Druck 25.3 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VI.
C	68.89	69.55	69.00	—	—	—	—
H	7.66	7.73	7.67	—	—	—	—
N	—	—	—	14.71	14.67	14.99	15.02

Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O$

C	69.42 pCt.
H	7.38 »
N	14.75 »

Zur Ermittlung der Moleculargrösse des Cytisins wurde die Raoult-Beckmann'sche Methode der Gefrierpunktserniedrigung angewandt und dabei Folgendes gefunden.

- I. 0.65 g Cytisin in 20 ccm Wasser gelöst ergaben eine Gefrierpunktniedrigung von 0.302° .
 II. 1.635 g Cytisin in 20 ccm Wasser gelöst ergaben eine Gefrierpunktniedrigung von 0.713° .

M	Gefunden		Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O$.
	I.	II.	
	201	214	190 pCt.

Durch die Ergebnisse der Analysen, sowie der Moleculargewichtsbestimmung der freien Base wird mithin bestätigt, dass das Cytisin nicht die von Husemann und Marmé aufgestellte Formel $C_{20}H_{27}N_3O$, sondern die von Partheil zuerst mitgetheilte Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ besitzt. Dass die von uns gewonnene und analysirte Base mit dem von den zuerst genannten Forschern entdeckten Cytisin identisch ist, ergibt sich übrigens aus dem nahezu übereinstimmend beobachteten Schmelzpunkte, dem gesammten Verhalten der Base gegen verschiedene Reagentien und endlich der grossen, auch von Husemann und Marmé hervorgehobenen Krystallisationsfähigkeit des salpetersauren Salzes.

Zu weiterer Bestätigung der Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ haben wir zunächst noch einige weitere Salze des Cytisins dargestellt und analysirt.

3. Die Salze des Cytisins.

Das Cytisin ist eine zweisäurige Base, welche sich mit einem und mit zwei Molekülen Chlorwasserstoffsäure zu gut charakterisirten Salzen zu vereinigen vermag.

Einfach salzsaures Cytisin, $C_{11}H_{14}N_2O \cdot HCl$.

Dieses Salz entsteht bei der Einwirkung von einem Molekül Chlorwasserstoffsäure auf das Cytisin in wässriger Lösung, und wird ferner auch erhalten beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung des Cytisins in Chloroform. Das Salz scheidet sich dabei sofort in langen, schneeweissen Fäden aus, und wird durch Auswaschen mit Chloroform, Alkohol und Aether gereinigt. Das getrocknete Salz stellt ein amorphes, schneeweisses Pulver dar, das erst bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen sich zersetzt. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Die Analyse ergab Folgendes:

- I. 0.1755 g Substanz gaben 0.3766 g Kohlensäure und 0.1108 g Wasser.
 II. 0.1956 g Substanz gaben 0.4186 g Kohlensäure und 0.1140 g Wasser.
 III. 0.22 g Substanz gaben bei $14^{\circ}C$. und 751 mm Druck 23.6 ccm feuchten Stickstoff.
 IV. 0.2004 g Substanz gaben bei $12^{\circ}C$. und 751 mm Druck 20.6 ccm feuchten Stickstoff.
 V. 0.3105 g Substanz gaben 0.1934 g Chlorsilber.
 VI. 0.2794 g Substanz gaben 0.1708 g Chlorsilber.
 VII. 0.293 g Substanz gaben 0.1837 g Chlorsilber.

	I.	II.	Gefunden				pCt.
			III.	IV.	V.	IV.	
C	58.52	58.36	—	—	—	—	—
H	7.01	6.46	—	—	—	—	—
N	—	—	12.46	12.05	—	—	—
Cl	—	—	—	—	15.39	15.11	15.50

Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O \cdot HCl$

C	58.25 pCt.
H	6.63
N	12.39
Cl	15.62

Aus alkoholischer Lösung krystallisirt das einfach salzsaure Cytisin in prachtvollen, farblosen, wasserklaren Krystallen, die anscheinend $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallalkohol enthalten.

Eine krystallographische Messung dieser Krystalle hatte Hr. cand. phil. A. Tornquist im hiesigen mineralogischen Institut auszuführen die Güte, und theilt derselbe über diese Messungen uns das Folgende mit:

Die zur Untersuchung entgegengenommenen Krystalle des salzsauren Cytisins waren derart durch Luft und Feuchtigkeit corrodirt, dass die geometrische Bestimmung nicht mit der wünschenswerthen Genauigkeit ausgeführt werden konnte. Bestimmt wurden:

Monoklin:

$$a : b : c = 0.731 : 1 : 0.714$$

$$\beta = 107\frac{1}{2}'$$

Beobachtete Formen:

$$p = (110); \quad q = (011).$$

Gemessen:

$$011 : 110 = 58\frac{1}{4}^\circ$$

$$110 : 1\bar{1}0 = 69\frac{3}{4}^\circ$$

$$011 : 0\bar{1}1 = 68\frac{1}{2}^\circ$$

Das Klinopinakoïd ist die Ebene der optischen Axen. Die erste Mittellinie liegt im stumpfen Winkel β unter 55° gegen c geneigt. Zwei Schlitze senkrecht auf (100) und (001) ergaben fast senkrechten Axenausstritt auf diesen beiden Flächen. Axenwinkel also gleich ca. 72°

Dispersion $\rho > \nu$

Geneigte Dispersion nicht nachweisbar.

Zweifach salzsaures Cytisin,



Dieses Salz entsteht beim Auflösen von Cytisin in überschüssiger Salzsäure und krystallisirt aus wässriger Lösung in farblosen, wasserklaren, harten, leicht löslichen, kleinen Krystallen.

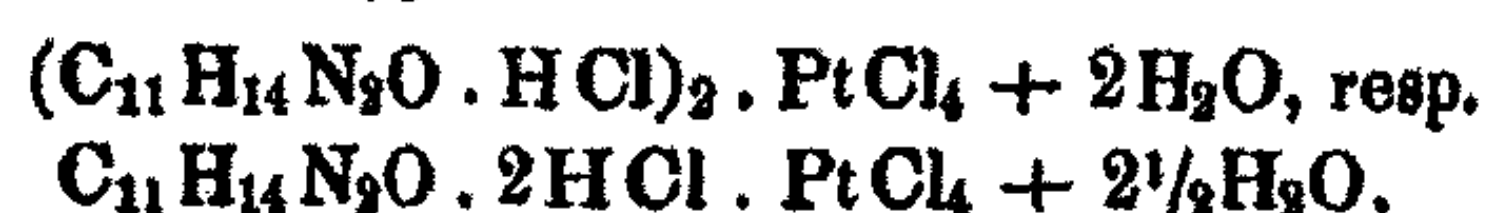
Die Analyse der anscheinend nicht völlig reinen Verbindung ergab die folgenden Annäherungswerte:

- I. 0.3164 g Substanz gaben beim Erhitzen auf 0.049 g Wasser.
 II. 0.3006 g Substanz gaben 0.2731 g Chlorsilber.

	Gefunden		für $C_{11}H_{14}N_2O \cdot 2HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$	Berechnet
	I.	II.		
H ₂ O	15.48	—		14.60 pCt.
Cl	—	22.45		23.01 »

Cytisinplatinchloriddoppelsalze.

Entsprechend den beiden salzsauren Salzen bildet das Cytisin auch zwei Platinchloriddoppelsalze von der Formel



Das erstere Salz entsteht beim Versetzen der wässerigen Lösung des einfach salzsauren Salzes mit einer neutralen Platinchloridlösung und scheidet sich bei genügender Concentration in Form hellgelber, glänzender Nadeln oder Blätter aus. Dieses Doppelsalz ist in Wasser schwer löslich und zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.

Die Analyse ergab Folgendes:

- I. 0.3283 g Substanz gaben beim Erhitzen auf 100° 0.014 g Wasser.
 II. 0.3126 g Substanz gaben geglüht 0.0734 g metallisches Platin.
 III. 0.3035 g Substanz gaben geglüht 0.0712 g metallisches Platin.
 IV. 0.3053 g Substanz gaben geglüht 0.0717 g metallisches Platin.

	Gefunden				für $(C_{11}H_{14}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Berechnet
	I.	II.	III.	IV.		
H ₂ O	4.26	—	—	—		4.38 pCt.
Pt	—	23.48	23.45	23.45		23.58 »

Das zweite Cytisinplatinchlorid,

$C_{11}H_{14}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist bereits von Partheil a. a. O. beschrieben worden. Wir können seine Angaben über die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses Salzes nur bestätigen. Dieses Salz entsteht bei der Einwirkung von Platinchlorid auf die salzsaure Lösung des Cytisins bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure, und ferner auch, wie uns besondere Versuche zeigten, beim Umkrystallisiren des ersten Doppelsalzes aus verdünnter Salzsäure.

Die Analyse ergab Folgendes:

- I. 0.3167 g Substanz gaben beim Erhitzen auf 100° 0.0229 g Wasser.
 II. 0.2663 g Substanz gaben geglüht 0.0807 g metallisches Platin.
 III. 0.3167 g Substanz gaben geglüht 0.095 g metallisches Platin.

	Gefunden			für $C_{11}H_{14}N_2O_2HCl.PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$	Berechnet
	I.	II.	III.		
H ₂ O	7.23	—	—		6.98 pCt.
Pt	—	30.30	29.99		30.21 »

Das Golddoppelsalz,

$C_{11}H_{14}N_2O.HCl.AuCl_3$, ist bereits von Partheil dargestellt und analysirt worden und können wir seine Angaben bezüglich der Krystallform und des Schmp. (213°) nur bestätigen.

Die Analyse ergab:

- I. 0.3059 g Substanz gaben gegläht 0.1142 g metallisches Gold.
- II. 0.1114 g Substanz gaben gegläht 0.0416 g metallisches Gold.

	Gefunden		für $C_{11}H_{14}N_2O.HCl.AuCl_3$	Berechnet
	I.	II.		
Au	37.33	37.33		37.11 pCt.

Cytisinzinkchlorid,

$C_{11}H_{14}N_2O.2HCl.ZnCl_2$. Dieses Salz entsteht beim Auflösen des Cytisins in concentrirter Salzsäure und Versetzen dieser Lösung mit einer Zinkchloridlösung. Es scheidet sich erst aus sehr concentrirter Lösung in durchsichtigen, kleinen farblosen Krystallen aus, die in Wasser leicht löslich sind.

Die Analyse ergab Folgendes:

- I. 0.0485 g Substanz gaben 0.0685 g Chlorsilber.
- II. 0.152 g Substanz gaben 0.3055 g Chlorsilber.

	Gefunden		für $C_{11}H_{14}N_2O.2HCl.ZnCl_2$	Berechnet
	I.	II.		
Cl	34.92	35.10		35.54 pCt.

4. Verhalten des Cytisins bei der Destillation mit Natronkalk und bei der Oxydation.

Es sei dann noch erwähnt, dass das Cytisin bei der trockenen Destillation mit Natronkalk in sehr reichlicher Menge ein stark nach Pyrrol und nach Pyridin- und Chinolinbasen riechendes, öliges Destillat giebt. Wir erhielten aus 40 g Cytisin 20 g dieses Oeles, in welchem es bisher gelang, das Pyrrol durch die bekannten Reactionen (Rothfärbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahnens und Bildung von Pyrrolroth beim Erwärmen mit verdünnten Säuren) nachzuweisen. Wird nach Entfernung des Pyrrols das erhaltene Oel weiter destillirt, so geht zwischen 200 und 250° ein hellgelbes, chinolinähnlich riechendes, stark basisches Oel über, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind. Uebrigens beobachtet man die Bildung von Pyrrol auch bei starkem Erhitzen des Cytisins für sich allein, sowie bei der Destillation mit Zinkstaub.

Durch Kaliumpermanganat wird das Cytisin leicht oxydirt, und es entsteht eine in Aether unlösliche, syrupförmige Säure, deren Untersuchung uns gleichfalls noch beschäftigt. Wir werden weitere Mittheilungen demnächst folgen lassen.

Göttingen, Universitätslaboratorium, 25. Januar 1891.

46. C. Avenarius: Umlagerung von Alkylthiosinaminen und Alkylallylsulfosemicarbasiden in isomere Basen.

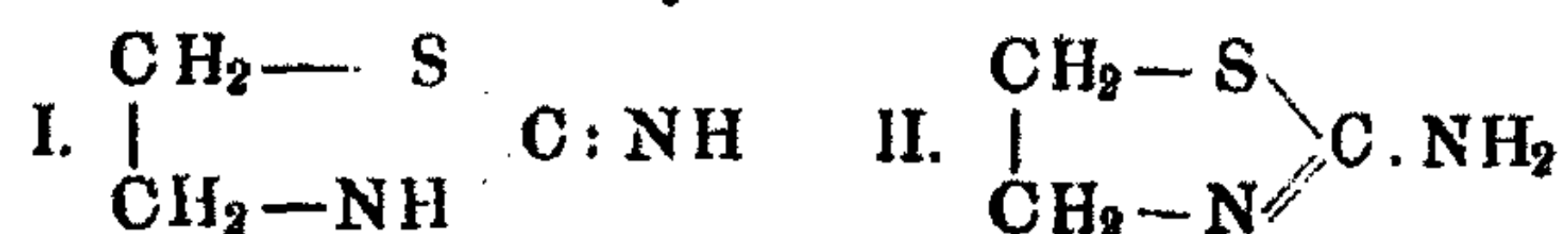
[Aus dem Berl. Univ.-Labor. No. DCCCIX.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel).

(Eingegangen am 26. Januar.)

I. Thiosinamine.

Im vergangenen Jahre hat S. Gabriel¹⁾ durch Einwirkung von Rhodankalium auf bromwasserstoffsäures Bromäthylamin nicht den erwarteten Bromäthylthioharnstoff, sondern eine neue, diesem isomere Base erhalten; Allylthioharnstoff giebt nach seinen Versuchen beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure ebenfalls eine isomere Base. Für die neuen Basen aus Bromäthylamin werden die Formeln



aufgestellt; eine sichere Entscheidung zwischen beiden wird nicht getroffen, doch scheint die Formel I den Vorzug zu verdienen.

Von B. Prager²⁾ wurden alsdann auf analogem Wege durch Umlagerung von aromatisch substituirten Allylthioharnstoffen Basen erhalten, denen unzweifelhaft die Amidoformel

zukommt.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} - \text{S} \\ | \\ \text{C} : \text{NHR} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{N} \end{array}$$

Im Folgenden sollen einige Versuche beschrieben werden, die ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. Gabriel unternommen habe. Ich versuchte einige aliphatisch substituirte Allylthioharnstoffe nach Maassgabe der von Gabriel und Prager gemachten Beobachtungen umzulagern. Ich will eine Beschreibung der angewandten Thiosinamine, soweit sie noch nicht bekannt sind, voranschicken.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1139, 2984.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2991.

Methylthiosinamin, $\text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NHC}_3\text{H}_5$

wurde durch Zusammenbringen von Methylamin und Allylsenföhl erhalten. Am zweckmässigsten verwendet man das käufliche, wässrige Methylamin, welches bedeutend wohlfeiler und bedeutend bequemer zu handhaben ist, als die flüchtige, wasserfreie Base. Die beiden Flüssigkeiten werden vorsichtig unter Vermeidung einer zu heftigen Reaction in ein Schiessrohr gebracht und nach dem Verschliessen des Rohres unter Abkühlung durch einander gemischt. Um die Reaction zu vervollständigen, erhitzt man noch kurze Zeit auf 100° . Ein Ueberschuss von Allylsenföhl wird leicht mit Wasserdämpfen abgeblasen. Das Reactionsproduct ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel, das beim Erkalten zu einer sehr schön krystallisirten Masse erstarrt, welche bei 46° schmilzt.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$	Gefunden
C	46.15	45.66 pCt.
H	7.69	7.91 »
S	23.84	23.92 »

Das Methylthiosinamin ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

Aethylthiosinamin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCSNHC}_3\text{H}_5$.

Hinterberger¹⁾ hat diesen Körper als ein braunes Oel beschrieben, ihn jedoch nicht analysirt.

Ich stellte die Aethylverbindung analog dem Methylkörper dar und erhielt sie in schönen, farblosen Tafeln vom Schmelzpunkte 41° . Es zeigt die gleichen Lösungsverhältnisse, wie das Methylthiosinamin.

Eine Schwefelbestimmung ergab:

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$	Gefunden
S	22.22	22.24 pCt.

Propylthiosinamin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCSNHC}_3\text{H}_5$

wurde durch Eintröpfeln von wasserfreiem Propylamin in die ätherische Lösung der berechneten Menge Allylsenföhl bereitet. Hierauf kocht man zur Vertreibung des überschüssigen Allylsenföles mit Wasser. Wendet man die genügende Menge Wasser an, so entsteht eine klare Lösung und beim Erkalten krystallisirt der Propylkörper in schönen,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 88, 346.

überaus dünnen Tafeln aus, welche einen Schmelzpunkt von 61° zeigen und bei der Analyse folgende Zahlen liefern:

Ber. für C ₇ H ₁₄ N ₂ S	Gefunden
S 20.38	19.94 pCt.

Amylthiosinamin, C₅H₁₁NHCSNHC₃H₇

wurde wie die Propylverbindung dargestellt. Der Körper liess sich jedoch nicht krystallisirt erhalten, sondern war ein gelbliches Oel, welches bei der Analyse folgende Werthe ergab:

Ber. für C ₉ H ₁₈ N ₂ S	Gefunden
N 15.05	15.01 pCt.

Ferner wurden noch die folgenden zwei disubstituirten Thiosinamine dargestellt:

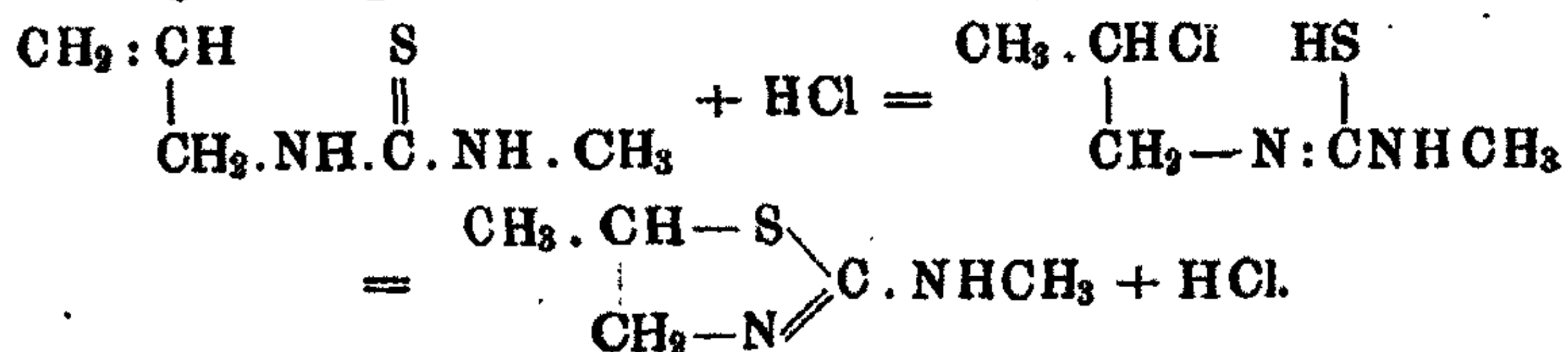
Das eine derselben, das Diäthylthiosinamin, ist bereits von Gebhardt¹⁾ in schönen Krystallen vom Schmelzpunkt 55° erhalten worden; das andere, das Piperylthiosinamin, aus Piperidin und Allylsenfö, ist ein gelbliches Oel, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. Es lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für C ₉ H ₁₆ N ₂ S	Gefunden
N 17.39	17.73 pCt.

Sämmtliche bisher genannte Thiosinamine lösen sich ausser in Alkohol, Aether u. s. w. in kalter rauchender Salzsäure leicht auf, fallen jedoch auf Wasserzusatz unverändert wieder aus.

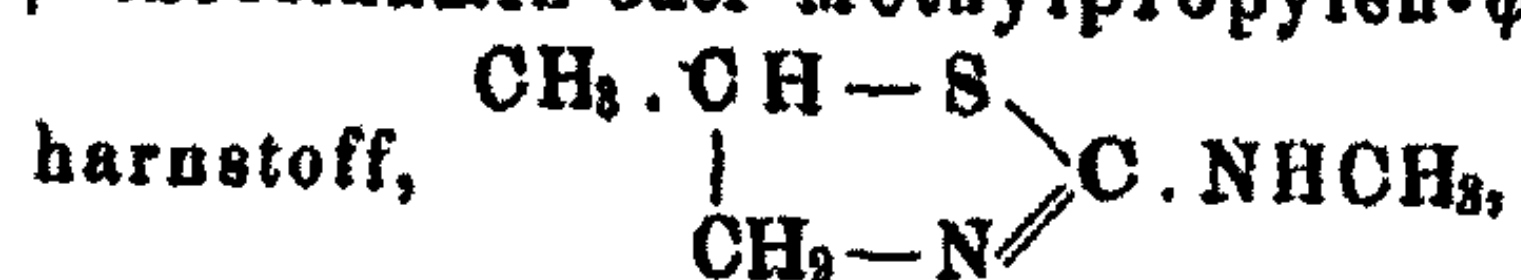
Umlagerung der Thiosinamine.

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° gehen die soeben beschriebenen Thiosinamine sämmtlich in isomere Basen über. Die Umlagerung vollzieht sich, wie aus vorliegender Untersuchung hervorgeht, nach folgender Gleichung:



Die durch Umlagerung entstehenden Basen sind theilweise gut krystallisirt; sie destilliren unzersetzt unter gewöhnlichem Druck. Sie lösen sich, wenn auch schwer, doch mit so stark alkalischer Reaction in Wasser auf, dass ihre Moleculargrösse durch Titration bestimmt werden konnte. Sie bilden schwer lösliche Pikrate und Gold- und Platindoppelsalze. Sie zeigen sämmtlich einen widerlichen, stark basischen Geruch.

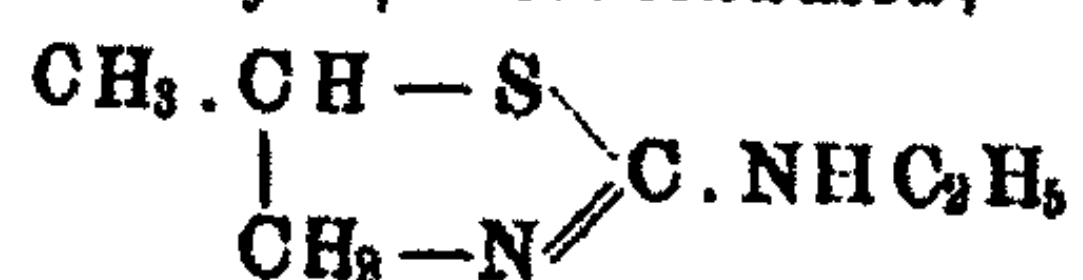
¹⁾ Diese Berichte XVII, 3038.

Methyl- ψ -thiosinamin oder Methylpropylen- ψ -thio-

5 g des Methylthiosinamines wurden mit 15 ccm rauchender Salzsäure 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich ein schwacher Druck und Geruch nach Schwefelwasserstoff. Trotz der hierdurch angezeigten geringen Zersetzung ist die Reaction eine quantitative zu nennen, da 4.8 g der isomeren Base erhalten wurden. Der Röhreninhalt wurde in einer Schale auf dem Wasserbade stark eingedampft; er erstarrte bei mehrtägigem Stehen im Exsiccator nicht. Das Product wurde in einem Scheidetrichter mit starker Kalilauge versetzt. Es schied sich ein gelbes Oel ab, das nach dem Trocknen mit Aetzkali destillirt wurde. Der Siedepunkt liegt bei 228°; das Destillat erstarrt in der Vorlage zu langen, farblosen Nadeln, die einen stark basischen Geruch besitzen. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin schmelzen die Krystalle bei 57°. Eine Stickstoffbestimmung ergab die folgenden Zahlen:

Ber. für C ₆ H ₁₀ N ₂ S	Gefunden
N 21.54	21.35 pCt.

Das schwerlösliche Pikrat zeigt einen Schmelzpunkt von 147°.

Aethyl- ψ -thiosinamin,

wird ebenso, wie das Homologe bereitet. Das Chlorhydrat erstarrte auch hier nicht. Die Base besitzt ebenfalls einen unangenehm fischartigen Geruch. Sie siedet unzersetzt gegen 230°. Aus Ligroin umkrystallisirt, zeigen die feinen Nadeln einen Schmelzpunkt von 63°.

Die Analysen lieferten folgende Werthe:

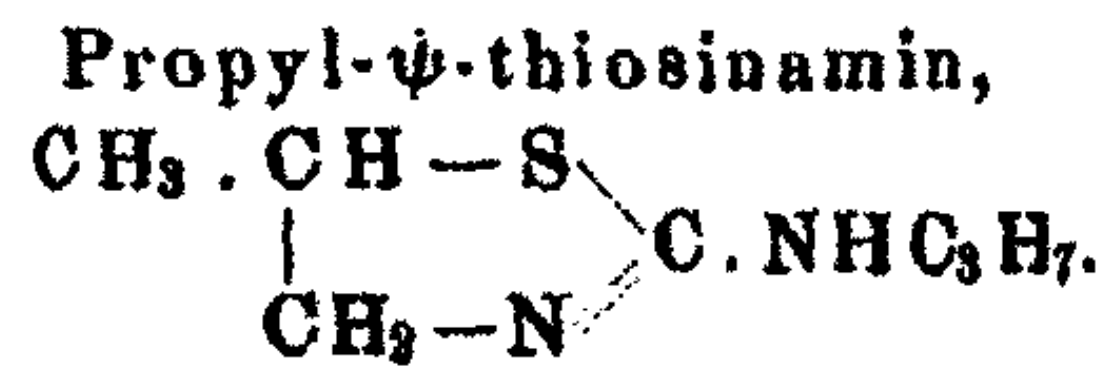
Ber. für C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₇ S	Gefunden
C 50.00	49.74 pCt.
H 8.33	8.36 >
N 19.45	19.49 >
S 22.22	22.37 >

Die Zusammensetzung des Chlorhydrates wurde durch Titration bestimmt. Zur Sättigung von 1.565 g Base wurden 10.82 ccm Normalsalzsäure verbraucht. Hieraus ergibt sich für das Chlorhydrat die Formel C₆H₁₂N₂S · HCl.

Das schwerlösliche Pikrat schießt beim Erkalten der alkoholischen Lösung in feinen, goldgelben Nadelchen an, die einen Schmelzpunkt von 143° zeigen und bei der Analyse folgende Werthe lieferten:

Ber. für $B_{12}H_{15}N_6O_7S$	Gefunden
N 18.75	19.02 pCt.

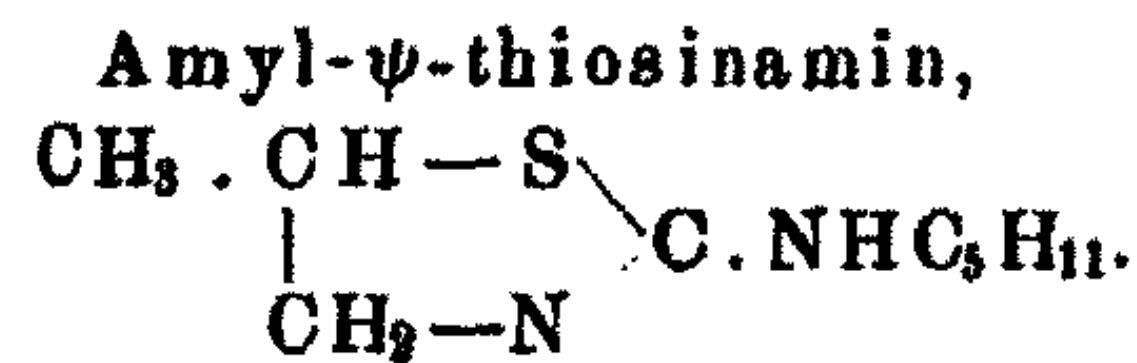
Das Platindoppelsalz ist ebenfalls schwerlöslich.



Durch Umlagerung des Propylthiosinamins erhielt ich ein gelbes Oel von stark basischem Geruch, dass bei etwa 237° siedete. In festem Zustande habe ich die Base nicht erhalten können. Eine Schwefelbestimmung nach Carius ergab:

Ber. für $C_7H_{14}N_2S$	Gefunden
N 20.38	20.12 pCt.

Die Base bildet ein gut krystallisiertes Platindoppelsalz und ein Pikrat vom Schmelzpunkte 123° .

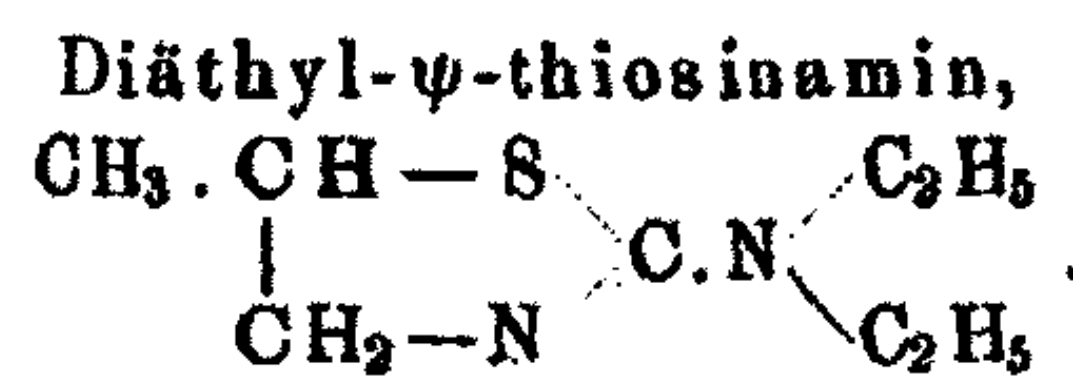


Durch Umlagerung des entsprechenden Harnstoffes entsteht eine Base von widrigem Geruch. Sie siedet bei 267° . Nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator erstarrte die Base zu einem weissen Krystallfilz. Die Krystalle schmolzen bei 32° .

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_9H_{18}N_2S$	Gefunden
S 17.21	17.43 pCt.

Tertiäre ψ -Thiosinamine.



Das von Gebhardt ¹⁾ beschriebene, bei 55° schmelzende Diäthylthiosinamin liefert bei der Umlagerung ebenfalls eine starke, widerlich riechende Base, die bei 226° (Quecksilber ganz im Dampf) siedet und ein völlig farbloses Oel ist.

Bei der Analyse ergab die Base folgende Zahlen:

Ber. für $C_9H_{18}N_2S$	Gefunden
S 18.60	18.95 pCt.

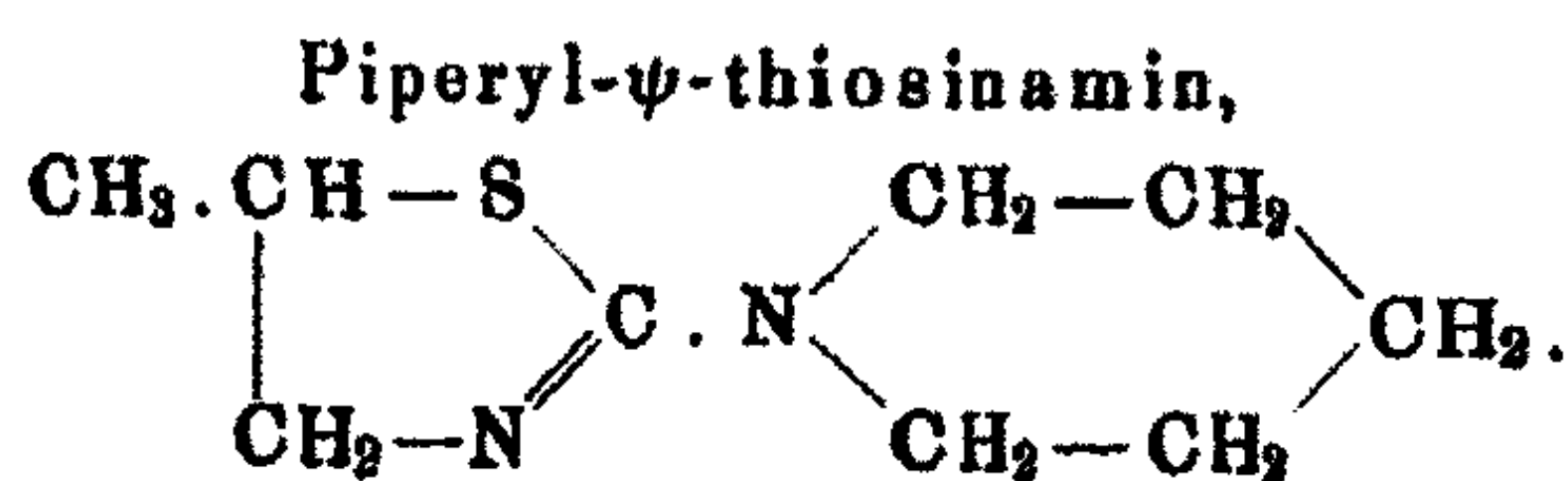
Zur Sättigung von 0.7877 g der Base wurden 4.5 ccm (statt 4.6 ccm) Normalsalzsäure verbraucht, somit ist das Chlorhydrat $C_9H_{18}N_2S \cdot HCl$.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 3038.

Das gut krystallisirte Platindoppelsalz, das bei 160° schmilzt, gab bei der Analyse die Werthe:

Ber. für $(C_8H_{16}N_2SHCl)_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt 25.89	26.00 pCt.

Das ebenfalls gut krystallisirte Pikrat schmilzt bei 99°.



Aus dem Piperylthiosinamin erhält man die Base als gelbliches Oel vom Siedepunkt 277° (Quecksilber ganz im Dampf). Die Base ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Bei der Analyse wurden die folgenden Werthe erhalten:

Ber. für $C_9H_{16}N_2S$	Gefunden
C 58.69	58.53 pCt.
H 8.69	8.98 »
N 15.22	15.00 »
S 17.40	17.33 »

Die Base ist in Wasser sehr schwer löslich; sie wurde daher in der Weise titrirt, dass man die abgewogene Menge mit einem kleinen Ueberschuss titrirter Säure löste und diesen dann mit Natronlauge zurücktitrirte. Es wurden dabei zur Sättigung von 3.100 g Base 16.7 ccm Salzsäure statt 16.8 ccm verbraucht.

Das Pikrat, welches aus Alkohol umkrystallisirt wurde und einen Schmelzpunkt von 112° zeigte, lieferte bei der Analyse:

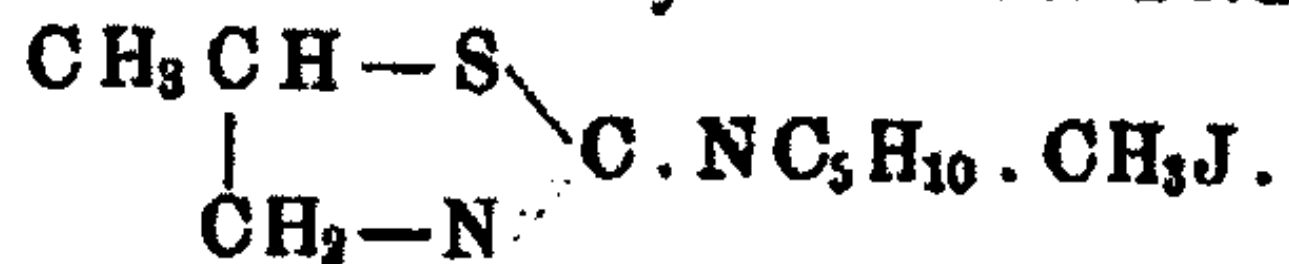
Ber. für $C_{14}H_{17}N_6SO_7$	Gefunden
N 16.94	16.56 pCt.

Die Base ist ausserordentlich beständig. Reducirende Agentien üben keinerlei Einwirkung auf dieselbe aus: sowohl nach der Behandlung mit Natrium und Amylalkohol in der Siedehitze als auch nach mehrstündigem Erhitzen mit Jodphosphonium auf 200° wurde die Base unverändert wieder erhalten, wie der Schmelzpunkt des Pikrates und die folgende Stickstoffbestimmung des wieder abgeschiedenen Productes beweisen:

Ber. für $C_8H_{14}N_2S$	Gefunden
N 15.22	15.21 pCt.

Jodmethylat des Piperyl- ψ -thiosinamins.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Piperyl- ψ -thiosinamin in der Kälte erhält man ein Jodmethylat von der Formel



Es ist dies ein gut krystallisirter, sehr hygroskopischer Körper, der bei 67° schmilzt. Er ist in Wasser und anderen Lösungsmitteln, ausser Aether, sehr leicht löslich, ich konnte ihn daher nicht umkrystallisiren.

Eine Analyse des auf Thon im Exsiccator getrockneten Körpers ergab:

Ber. für $C_9H_{17}N_2SJ$	Gefunden
J 38.96	39.15 pCt.

Behandelt man das Jodmethylat mit feuchtem Silberoxyd und schüttelt das Reactionsproduct mit Aether aus, so erhält man ein schwach gelblich gefärbtes Oel, dass halogenfrei ist und einen äusserst starken, an Hummer erinnernden Geruch besitzt.

Die Analyse des Körpers ergab einen geringeren Wasserstoffgehalt, als ihn die quaternäre Base verlangt:

Berechnet für $C_9H_{16}N_2S \cdot CH_3(OH)$	Gefunden	
	I.	II.
C 55.55	55.39	56.06 pCt.
H 9.26	8.87	8.89 »

Die Oxydation des Piperyl- ψ -thiosinamins.

4 g des salzsauren Salzes der Base löste man in 200 g Wasser und leitete bis zur Sättigung Chlor ein. Nach dem Eindampfen bestand der Rückstand aus einer dunkelbraunen Schmiere, die nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator zu einem Krystallbrei gestand. Diesen strich man auf Thon und trocknete ihn im Exsiccator mehrere Tage lang. Die vom Thon abgelöste Masse wurde mit absolutem Alkohol längere Zeit gekocht, der unlösliche Rückstand abfiltrirt und mit absolutem Alkohol nachgewaschen, dann in Wasser gelöst und mit Thierkohle bis zum Verschwinden der Gelbfärbung gekocht. Das farblose Filtrat setzte beim Einengen der Lösung schneeweisse Krystalle ab, die, nach dem Absaugen und Auswaschen mit etwa 50 procentigem Alkohol, sich bei der Betrachtung unter dem Mikroskop (schöne, rhombische Täfelchen) und durch die folgende Analyse als β -Methyltaurin erwiesen:

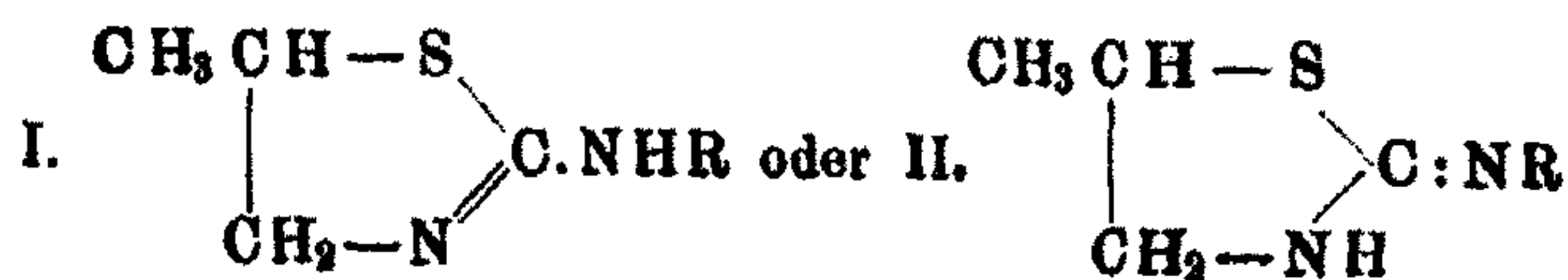
Ber. für $C_2H_7NSO_3$	Gefunden
S 23.02	23.03 pCt.

Die Reaction ist also, wie erwartet, verlaufen.

Aethylirung des Aethyl- ψ -thiosinamins.

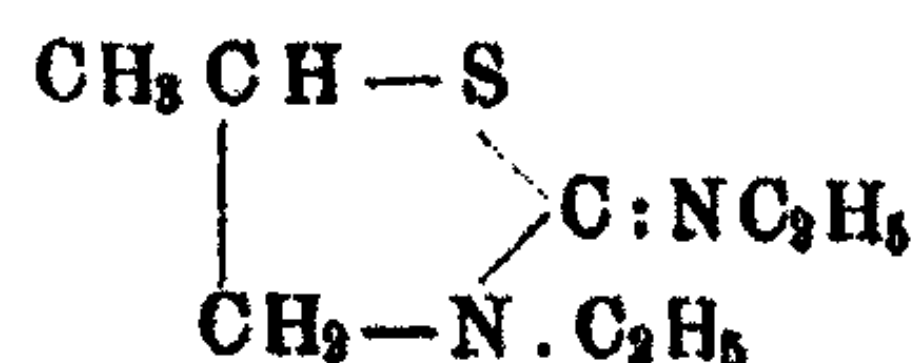
Nachdem durch die Oxydation der Piperylbase die durch das Schwefelatom bewirkte Ringschliessung von Neuem nachgewiesen war, handelte es sich noch um die Entscheidung, ob die aus dem alipha-

tischen Monoalkylthiosinamin ¹⁾, $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH}_2 . \text{NH} . \text{CS} . \text{NHX}$ hervorgegangenen ψ -Thiosinamine die Formel:



besäßen.

Die Einwirkung von Jodäthyl auf die Monoäthylbase konnte hierüber Licht verbreiten, denn wenn die Imidoformel (II) die richtige ist, so sollte eine der oben beschriebenen Diäthylbase isomere Verbindung von der Constitution

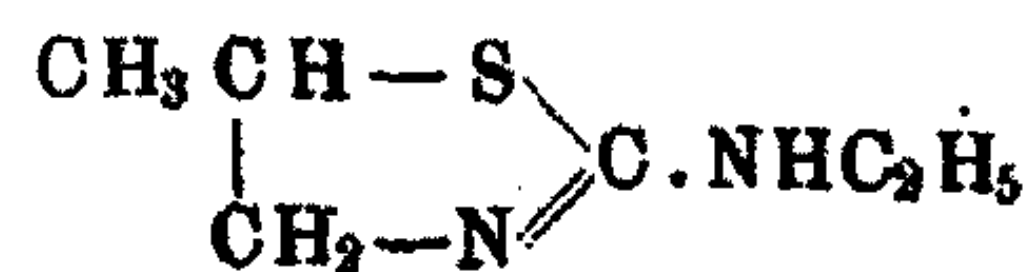


entstehen.

Trifft dagegen die Formel I zu, so sollte eine mit der oben beschriebenen Diäthylbase identische Base sich bilden.

Es wurden 5 g der Monoäthylbase mit einem geringen Ueberschuss von Jodäthyl versetzt und im geschlossenen Rohr eine Zeit lang auf 100° erwärmt. Hierauf erhitze man das Reactionsproduct zur Vertreibung des Ueberschusses an Jodäthyl auf dem Wasserbade. Der Rückstand gab auf Zusatz von starker Kalilauge ein gelbes Oel, das nach dem Trocknen mit Aetzkali bei 226° (Quecksilber ganz im Dampf) siedete.

Nach ihrem Siedepunkt zu urtheilen und vor allem nach dem Schmelzpunkt ihres Pikrates (99°) erscheint die so erhaltene Base identisch mit dem oben beschriebenen Diäthyl- ψ -thiosinamin; es dürfte mithin für die Aethylbase die Amidoformel



zu wählen sein.

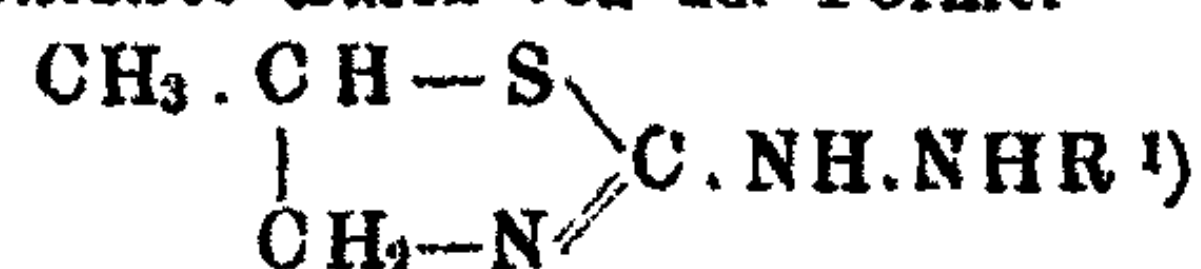
Die für die Aethylbase ermittelte Constitution ist sicherlich auch den übrigen in vorliegender Abhandlung beschriebenen, aliphatischen Alkyl- ψ -thiosinaminen zuzuschreiben; letztere leiten sich mithin, ebenso wie die von Prager (l. c.) untersuchten aromatischen Alkylthiosinamine der Formel I entsprechend vom Amidothiazolin ab.

¹⁾ Für die aus Dialkylthiosinaminen, $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH}_2 . \text{NH} . \text{CS} . \text{NXY}$ (wie Diäthylthiosinamin oder Piperylthiosinamin) hervorgehenden Basen ist selbstverständlich nur die dem Schema I entsprechende Constitution anzunehmen.

II. Sulfosemicarbazide.

Bringt man moleculare Menge Hydrazin und Senföl zusammen, so entstehen bekanntlich Thioharnstoffe, welche, da sie statt einer Amidogruppe den Complex $\text{HN}-\text{NHR}$ enthalten, von E. Fischer Sulfosemicarbazide genannt worden sind.

Es war zu versuchen, ob diese Allylsulfosemicarbazide analog den oben beschriebenen Thiosinaminen durch moleculare Umlagerung in ringförmig constituirte Basen von der Formel



übergehen würden.

Im Folgenden mag zunächst eine kurze Beschreibung der von mir zu diesen Versuchen verwandten symmetrischen Allylsulfosemicarbazide folgen, über die ich Angaben in der Literatur nicht habe finden können.

Phenylallylsulfosemicarbazid ²⁾,
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{NHCSNHNHC}_6\text{H}_5$.

Unter Eiskühlung wurden in einem Kölbchen moleculare Mengen von Allylsenföl und Phenylhydrazin gemischt. Da die bei der Reaction auftretende Wärmeentwicklung eine sehr bedeutende ist, muss man die Mischung langsam vornehmen. Nach beendeter Reaction erwärmt man den entstandenen Syrup noch etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade, erhitzt dann mit dem doppelten Volumen heissen Alkohols und lässt über Nacht stehen. Die Masse erstarrt dann völlig zu einem Filz weisser, nadelförmiger Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol ganz rein erhalten werden. Sie zeigen einen Schmelzpunkt von 118° , sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$	Gefunden	
C	57.97	58.30	— pCt.
H	6.28	6.50	— „
N	20.29	20.35	— „
S	15.46	15.91	14.90 „

o-Tolylallylsulfosemicarbazid,
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{NHC}_7\text{H}_7$

wird auf analoge Weise erhalten, nur kann man hier das Hydrazin schneller eintragen, da die Wärmeentwicklung nicht so heftig ist.

¹⁾ Die zweite, nach den vorangehenden Versuchen weniger wahrscheinliche Formel ist der Uebersichtlichkeit halber nicht mit angeführt.

²⁾ Dieser Körper ist kürzlich von Dixon (Chem. Soc. 1890, I, 257—267) dargestellt worden.

Der Körper krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 105°, zeigt die gleiche Löslichkeit, wie die Phenylverbindung; ein minder reines, rosa gefärbtes, jedoch noch gut krystallisirtes Product kann man durch vorsichtiges Ausfällen der alkoholischen Mutterlaugen mit Wasser erhalten.

Eine Schwefelbestimmung ergab die folgenden Werthe:

Ber. für $C_{11}H_{15}N_3S$	Gefunden
S 14.48	14.03 pCt.

p-Tolylallylsulfosemicarbazid, analog dem Vorhergehenden bereitet, bildet weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 128°.

Analyse:

Ber. für $C_{11}H_{15}N_3S$	Gefunden
N 19.00	19.31 pCt.

β -Naphtylallylsulfosemicarbazid. Weisser, schwach bläulich gefärbter Krystallfilz vom Schmelzpunkt 155°.

Eine Schwefelbestimmung ergab die Zahlen:

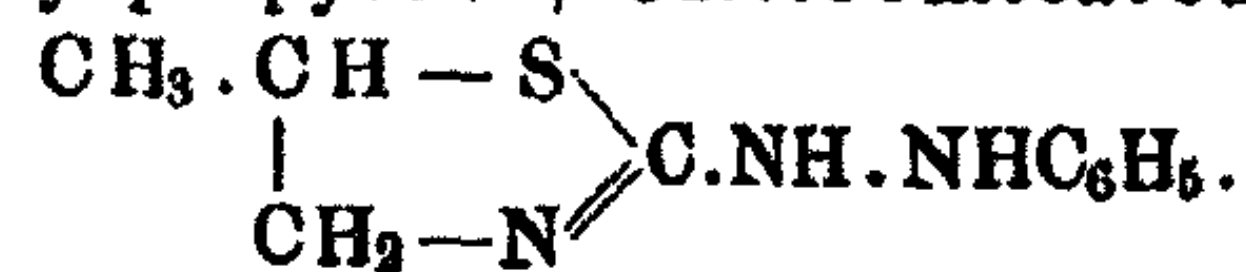
Ber. für $C_{14}H_{15}N_3S$	Gefunden
N 12.45	12.14 pCt.

Umlagerung der Sulfosemicarbazide.

Beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° gehen die eben beschriebenen Verbindungen in ihre Isomere über.

Dies sind schwache Basen, die nur schwierig krystallisirt erhalten werden können. Sie sind in Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht, in Ligroin schwer löslich. Die Basen geben meist schwer lösliche Pikrate, Platin- und Golddoppelsalze. Die beiden letzteren jedoch zersetzen sich schon beim Erwärmen unter Grünfärbung.

Phenylpropylen- ψ -sulfosemicarbazid,



12 g Phenylallylsulfosemicarbazid wurden mit 30 ccm rauchender Salzsäure im geschlossenen Gefäss 2 Stunden lang auf 100° erbitzt. Nach dem Erkalten haben sich an den Gefässwänden sternförmig gruppirte Krystalle von rosarother Farbe angesetzt, die sich leicht in Wasser lösen; der Schmelzpunkt ist 202°. Es liegt das Chlorhydrat der neuen Base vor:

Ber. für $C_{10}H_{14}N_3SCl$	Gefunden
Cl 14.9	14.8 pCt.

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak, so fällt die Base als eine klebrige Schmiere aus. Nimmt

man die Fällung in verdünnter, etwa 50° warmer Lösung vor, so erhält man die Base in flockigem Zustande. Der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag wird nun im Exsiccator getrocknet und in siedendem Ligroin gelöst.

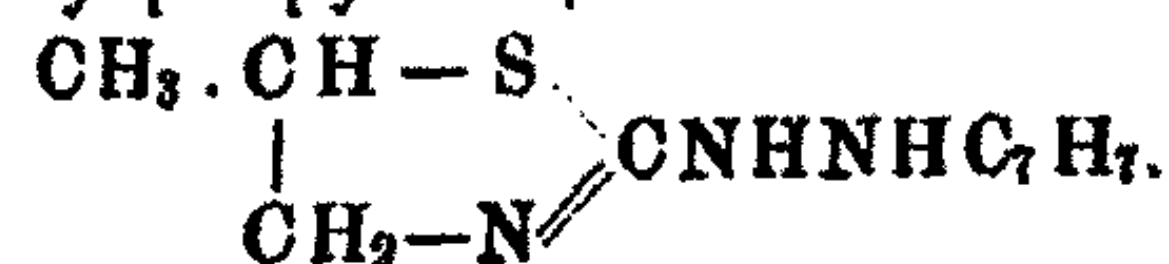
Nach längerem Stehen scheiden sich dann schwach gelb gefärbte Blättchen der reinen bei 93° schmelzenden Base ab. Dieselben wurden analysirt und lieferten folgende Zahlen:

Ber. für $C_{20}H_{13}N_3S$	Gefunden
C 57.97	58.26 pCt.
H 6.28	6.79 „
N 20.29	20.14 „
S 15.46	15.14 „

Das pikrinsaure Salz ist schwerlöslich und schmilzt bei 167°.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_6SO_7$	Gefunden
H 19.2	18.92 pCt.

o-Tolylpropylen- ψ -sulfosemicarbazid,



Ihr salzsaures Salz ist gleich dem der Phenylbase rosagefärbt und lässt in wässriger Lösung auf Zusatz von Ammoniaklösung die freie Base als bräunliche Schmiere fallen. Es ist mir nicht gelungen, dieselbe in den krystallinischen Zustand überzuführen.

Das Pikrat, das gegen 160° sinterte, ergab bei der Analyse:

Ber. für $C_{17}H_{19}N_6SO_7$	Gefunden
N 18.62	18.34 pCt.

p-Tolylpropylen- ψ -sulfosemicarbazid.

Das salzsaure Salz der Base krystallisirt beim Erkalten aus der heissen, wässrigen Lösung. Auf Zusatz von Ammoniak fällt die freie Base aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates als flockiger Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die freie Base in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 133°:

Ber. für $C_{11}H_{15}N_3S$	Gefunden
N 19.00	18.84 pCt.

β -Naphthylpropylen- ψ -sulfosemicarbazid.

Das salzsaure Salz wurde durch Versetzen der heiss gesättigten wässrigen Lösung mit rauchender Salzsäure in krystallisirtem Zustande gefällt. Das so gereinigte Chlorhydrat giebt auf Zusatz von Ammoniak einen flockigen Niederschlag der Base, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gegen 160° unter vorangegangener Sinterung schmolz:

Ber. für $C_{14}H_{15}N_3S$	Gefunden
C 65.37	65.45 pCt.
H 5.84 .	5.92 »

Oxydation des Phenylpropylen- ψ -sulfosemicarbazides.

Die Oxydation der ψ -Sulfosemicarbazide muss zum β -Methyltaurin führen, wenn die Base den ψ -Thiosinaminen analog constituirte sind.

5 g des Chlorhydrates der Phenylbase wurden unter Umschütteln mit 1500 ccm Bromwasser versetzt und zunächst auf dem Wasserbade, dann über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Der nach völligem Verdampfen zurückbleibende braune Syrup wurde mit etwas 96procentigem Alkohol versetzt, im Exsiccator längere Zeit stehen gelassen und die krystallinische Ausscheidung nach dem Abfiltriren mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Den Rückstand krystallisirte man hierauf aus sehr wenig Wasser um. Die erhaltenen Krystalle zeigten völlig den Habitus des β -Methyltaurins und lieferten bei der Analyse:

Ber. für $C_7H_9NSO_3$	Gefunden
C 25.89	26.30 pCt.
H 6.47	6.25 »
S 23.02	23.30 »

Bei einem anderen Versuche gelang es bei der Oxydation mit Bromwasser eine körnige Ausscheidung zu erhalten. Aus ihr sublimirte gegen 150° ein gelber Körper, der jedoch in so geringer Menge auftrat, dass er nicht näher untersucht werden konnte.

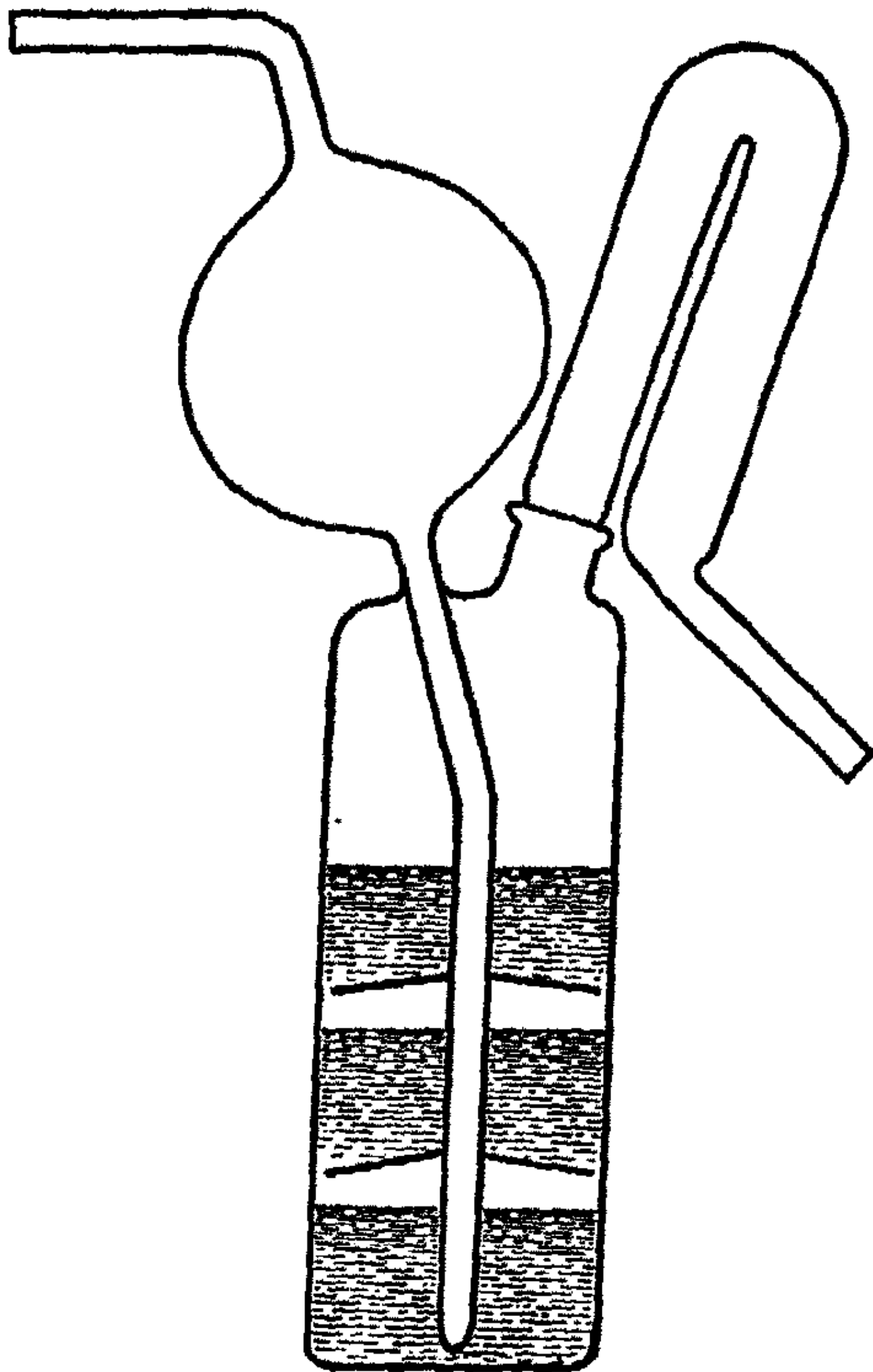
47. Alfred Delisle: Ein neuer Kaliapparat zur Benutzung bei Elementaranalysen.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Die günstige Beurtheilung, welche einem nun schon vor nahezu Jahresfrist nach meinen Angaben verfertigten Kaliapparat seitens einiger mir nahestehenden Fachgenossen zu Theil geworden ist, veranlasst mich, denselben auch weiteren Kreisen bekannt zu geben.

Der neue Apparat, dessen mittlerer Querschnitt hier in $\frac{3}{4}$ der natürlichen Grösse abgebildet ist, besitzt im Wesentlichen eine cylindrische Gestalt. Die der Verbrennungsröhre entströmenden Gase werden, nachdem sie eine Kugel, die zur Aufnahme von allenfalls zurücksteigender Kalilauge bestimmt ist, passirt haben, durch eine in

das cylindrische Gefäss eingeschmolzene Glasröhre bis nahe auf den Boden desselben geleitet und entweichen, sofern sie nicht durch die Lauge absorbiert werden, durch das aufgeschliffene U-förmig gebogene Kaliröhrchen. An zwei Stellen der Gaszuleitungsröhre sind Scheiben oder vielmehr Kappen in der Weise angebracht, dass daselbst die Röhre zunächst zu Kugeln aufgeblasen und noch in der Hitze zusammengedrückt wurde. Diese Kappen verlaufen schwach conisch nach unten und reichen mit ihrem äusseren Umfange sehr nahe an die innere Wandung des Gefässes. Es fangen sich daher unter den-



$\frac{3}{4}$ natürl. Gröase.

selben, sowie die Verbrennung eingeleitet wird, Luftblasen an und heben die Kalilauge derart, dass dieselbe sich in drei durch zwei Luftkissen vollkommen von einander geschiedene Schichten trennt und die Waschung der Verbrennungsgase eine dreifache ist. Die Füllung und Entleerung des Apparates geschieht durch den Tubulus, in welchen das Kaliröhrchen eingeschliffen ist. Das letztere wird zweckmässiger Weise zur Hälfte (der aufsteigende Theil) mit Chlorcalcium oder Natronkalk, zur Hälfte (der nach abwärts gerichtete Theil) mit Kalistückchen gefüllt. Die Kalilauge soll nach der Füllung nur wenig, etwa 3 mm,

über die obere Kappe zu stehen kommen. Das Gewicht des Apparates¹⁾ im Gebrauch beträgt ca. 65 g.

Da die mit diesem Apparate schon zahlreich ausgeführten Kohlensäurebestimmungen an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen, so zweifle ich nicht, dass derselbe in Bälde mit Rücksicht auf die äusserst bequeme Handhabung, namentlich was Füllung und Reinigung anbelangt, sich neue Freunde gewinnen wird.

Karlsruhe, im Januar 1891.

48. Paul Jannasch: Ueber eine neue Methode zur Aufschliessung der Silikate.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Die nachstehende Mittheilung enthält ein neues Verfahren zum Aufschliessen derjenigen Silikate, welche durch Salzsäure unter den gewöhnlichen Verhältnissen nicht vollkommen zersetzbar sind und infolge dessen durch Schmelzen mit Soda, sowie zur Bestimmung der Alkalien durch eine besondere Behandlung mit Flusssäure und Schwefelsäure aufgeschlossen werden müssen. Meine Methode hat vor Allem den Zweck, den üblichen, sehr umständlichen systematischen Gang dieser Analysen bedeutend zu vereinfachen und dadurch wesentlich an Zeit und auch an Genauigkeit zu gewinnen. Am Geeignetsten zur Erreichung des obigen Zieles erwies sich mir die Behandlung der bisher durch Salzsäure quantitativ nicht aufschliessbaren Silikate mit dieser Säure unter Druck bei höherer Temperatur. Versuche hierüber im blossen Glasrohr sind schon angestellt worden²⁾, mussten aber für die quantitative Analyse bedeutungslos bleiben, insofern ja das Glas selbst ein Silikat ist und in variablen Mengen ebenfalls mit angegriffen wird. Ich habe mich von diesen Nebenwirkungen dadurch völlig unabhängig gemacht, dass ich die Aufschliessung in einem besonderen Platingefäss vornehme und das Glasrohr nur als Umhüllungsrohr benutze. Nach diesem Princip ist die Möglichkeit gegeben, jede Silikatanalyse in eine einfache Zeolithanalyse zu verwandeln, ein Vortheil, dessen Tragweite für den Analytiker klar zu Tage liegt.

¹⁾ Derselbe wird von der Firma Cornel Heinz in Aachen zu einem mässigen Preise in tadelloser Ausführung geliefert.

²⁾ Auf die speciellen Literaturnachweise komme ich später in einer ausführlichen Abhandlung über die Methode zurück.

Diese Art der Aufschliessung habe ich zunächst mit Erfolg bei einem Feldspath ausgeführt. Ich wählte hierzu den Labrador von der St. Paulsinsel, dessen Löslichkeitsverhältnisse und Zusammensetzung mir durch eine frühere Untersuchung desselben genau bekannt waren ¹⁾.

Der von mir für die Ausführung der Analyse construirte



$\frac{1}{3}$ natürl.
Grösse.

Apparat (cf. beifolgende Zeichnung desselben) stellt ein unten geschlossenes und oben mit einer besonderen Aufsatzkapsel versehenes, nach unten zu ein wenig conisch verlaufendes Platinrohr dar. Das Rohr wird offen gehalten durch eine in der Verschlusskapsel eingelöthete Platinröhre, welche etwa bis zur Hälfte in den Innenraum derselben hinabreicht. Die Gesammtlänge der Platinröhre ist 178 mm, wovon 151 mm auf das Hauptrohr allein und 43 auf die Kapsel kommen, und greift letztere bei dem geschlossenen Apparate 16 mm über. Das Communicationsrohr misst 32 mm (nach aussen 23 und nach innen 9 mm) und schliesslich beträgt die Weite des Hauptrohres im obersten Theile 15, die der Kapsel = 17 und diejenige der angebrachten Mittenröhre = 5 mm im Lichten. Der ganze Apparat wiegt 57.5 g (das blosser Rohr 39.4 g, die Kapsel 18.1 g). Der Fassungsraum der Platinröhre (ohne Verschluss) ist = 26 ccm ²⁾. — Die Art der Ausführung der Analyse, die Füllung des Platinapparates u. s. w. geschieht in der folgenden Weise.

Vorausgesetzt wird ein vollkommen fein gepulvertes Material. Verfügt man über eine grosse Achatschale, so erreicht man diesen Zweck bei ausdauerndem und geschicktem Zerreiben in einer halben Stunde, sodass man das immerhin missliche Beuteln der Substanz umgehen kann. Man spannt sodann das Hauptplatinrohr in eine eiserne Klammer lose ein, giebt das Silicat durch einen Einfülltrichter hinein und fügt hierauf 10 ccm Salzsäure von der Concentration 4 Vol. Salzsäure zu 1 Vol. Wasser hinzu. Die innige Mischung des Pulvers mit der Säure erfolgt nun vermittelt eines langen starken, am Ende kreisförmig umgebogenen Platindrahtes, den man beim Herausziehen mit 5 ccm derselben Säure abspritzt. Als Spritzflasche habe ich mir für diese Zwecke einen kleinen engen, graduirten Maasscylinder eingerichtet. Das mit der Kapsel dicht verschlossene Rohr lässt man jetzt behutsam in das unten zugeschmolzene Kaliglasrohr gleiten, was bei einiger Aufmerksamkeit und bei passender Neigung der beiden Röhren leicht und sicher von Statten geht, worauf man in das Glasrohr soviel Salzsäure füllt, dass sich das Hauptplatinrohr bis zur Hälfte etwa in

¹⁾ cf. meine »Gesammelte chem. Forschungen«. Göttingen 1886, bei E. A. Huth, pag. 181 und Neues Jahrbuch für Mineralogie etc. 1884, Bd. II, 42.

²⁾ Dieser Apparat ist mir von Heraeus in Hanau hergestellt worden.

der Säure befindet. Beabsichtigt man das Kaliglasrohr zwei- oder dreimal in Gebrauch zu nehmen, so ist hierzu die Platinkapsel dicht unter ihrer Spitze mit einer Oese versehen für einen daran zu befestigenden Platindraht, woran der ganze Apparat nach Beendigung des Versuches und Oeffnung des Glases mit der erforderlichen Vorsicht herausgezogen werden kann. Das Kaliglasrohr, welches für die Aufnahme des Platinapparates bestimmt ist, muss eine passende Weite und Glasdicke besitzen; auch hat man auf eine gute Qualität des Glases Rücksicht zu nehmen. Die durchschnittliche Weite im Lichten ist = 22 mm und die geringste Glasdicke = etwas über 2 mm. Die Salzsäure im Glasrohr darf sich nicht capillar bis an den Rand der Kapsel hinaufziehen. Das mit dem gefüllten Platinapparat versehene Rohr wird weiterhin an der erforderlichen Stelle durch Ausziehen vor der Gebläseflamme stark verengt und schliesslich alle Luft durch Kohlensäure vollständig verdrängt, wobei zu beachten ist, dass man auch zeitweilig das Gas direct in den Platinapparat hineinleitet. Nach Erledigung dieser letzten Operation wird das Rohr mit allergrösster Sorgfalt zugeschmolzen und endlich im Bombenofen wenigstens 10 bis 12 Stunden auf 190—210° erhitzt. Bei den ersten Versuchen glaubte ich möglichst concentrirte Salzsäure und möglichst hohe Temperaturen (225—250°) anwenden zu müssen, was aber zur Folge hatte, dass die meisten Röhren heftig explodirten, besonders diejenigen, bei welchen in das Glasrohr selbst gar keine Salzsäure gegeben worden war. Später erzielte ich mit einer verdünnteren Salzsäure (4:1) und geringerer Hitze die gleichen anschliessenden Wirkungen; auch wurde das Platin unter letzteren Verhältnissen weit weniger angegriffen und gelöst, wie unter den früheren Bedingungen¹⁾.

Die gleichzeitige Lösung von Platin durch Salzsäure unter Druck möglichst zu verhindern, hat mir viel Mühe gekostet. Im Durchschnitt waren auch bei den mit verdünnterer Salzsäure angestellten Experimenten immerhin noch 2—3 pCt. Platin in der Analyse zugegen, zum grössten Theil gelöst und zu sehr geringen Antheilen bei der Kieselsäure.

Nach einer Reihe von Abänderungen der Versuche erreichte ich endlich mein Ziel durch Verdrängung der Luft mit einem Kohlensäurestrom unmittelbar vor dem Zuschmelzen des Glasrohres. Auch ist gleichzeitig auf einen nicht allzu seltenen Chlorgehalt der zur Verwendung kommenden Salzsäure Rücksicht zu nehmen und daher auch diese mit Kohlensäure zu behandeln. Die zuletzt bei Gegenwart einer Kohlensäure-Atmosphäre ausgeführten Aufschliessungen enthielten

¹⁾ Es muss hier ergänzend erwähnt werden, dass bis dahin alle Aufschliessungen bei Gegenwart von Luft in den Röhren angestellt waren.

noch ca. 0.5 pCt. Platin beigemischt. — Nach Beendigung der einstündigen Erhitzung des beschickten zugeschmolzenen Rohres und dem Erkalten desselben bricht man dessen Spitze ab, wozu es keiner Vorsichtsmaßregeln bedarf, da in dem Rohr so gut wie kein Druck vorhanden ist. Der Inhalt des Platinapparates lässt sich leicht quantitativ in eine Platinschale entleeren unter Zuhilfenahme einer Federfahne und eines Gummischlauch-Glasstabes, worauf man auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne verdampft, am Schluss unter Umrühren. Ein nachheriges Erhitzen des Rückstandes im Luftbade auf 108° ist überflüssig, da nach der Behandlung desselben mit Salzsäure und heissem Wasser so gut wie keine Kieselsäure in Lösung verbleibt. Der Versuch ergab bei der zweiten Eindampfung des Filtrates der Kieselsäure zur Trockniss, Erhitzung der Masse während einer Stunde auf 110° u. s. f. nicht über 0.0005 g in verdünnter Säure unlöslichen Antheil. Zu beachten ist bei dem Abfiltriren der Hauptkieselsäure deren trübes Durchlaufen, besonders bei dem Auswaschen, eine Folge ihrer äusserst feinen Vertheilung und Beschaffenheit. Man bediene sich daher eines Doppelfilters, wobei nur anfänglich eine Trübung auftritt, die man durch nochmaliges Zurückgiessen des Filtrates beseitigt; das Abspritzen der Platinschale und das nunmehrige Auswaschen der Kieselsäure aber muss durch heisse, sehr verdünnte Salzsäure geschehen, was die Hauptsache ist. Diese Behandlungsweise der Kieselsäure liefert ein absolut klares Filtrat. In die so erhaltene erwärmte Flüssigkeit wird zur Entfernung einer geringen Menge Platin Schwefelwasserstoffgas geleitet, darauf die Fällung auf dem Wasserbade so lange bedeckt stehen gelassen, bis sich die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit vollkommen geklärt hat, nun das Platinsulfid abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Nach der Wiederoxydation des schwefelwasserstoff- und auch schwefelfreien Filtrates mit Wasserstoffsuperoxyd fällt man Thonerde und Kalk in der üblichen Weise¹⁾. Benutzt man zum Abfiltriren des Aluminiumtrihydroxydes zwei geräumige Filter, so dass der Niederschlag verhältnissmässig rasch ausgewaschen wird, so kann man sich die nochmalige Auflösung der Thonerde ersparen, ohne sich der Gefahr eines Kalkverlustes auszusetzen. Das mit Ammonoxalat ausgeschiedene Calciumoxalat ist natürlich noch einmal zu fällen. Selten werden bei dem Verdampfen der Kalkfiltrate so grosse Quantitäten Ammonsalze vorhanden sein, dass man gezwungen wäre, am Schluss unter Umrühren einzutrocknen. In der Mehrzahl der Fälle genügt ein einstündiges Erhitzen des Rückstandes im Luftbade auf 150° , um darnach die Ammonsalze zuerst auf einer Asbestplatte und schliesslich

¹⁾ cf. »Gesammelte chem. Forschungen« S. 259 und N. Jahrbuch f. Mineralogie etc. 1889 Bd. I, 196.

direct über einer zollhohen Gasflamme zu verjagen. Aus dem Rückstande wird jetzt die Magnesia durch Quecksilberoxyd entfernt, worauf man zur Trennung von Kali und Natron mit Platinchlorid schreitet.

Selbstverständlich haften der neuen Methode noch mancherlei kleine Mängel und Unvollkommenheiten an, deren Verbesserung und Beseitigung sicherlich nur eine Frage der Zeit ist. Hierher gehört vor Allem die unbedeutende Verunreinigung der Silicatlösung mit Platinchlorid, sowie diejenige der isolirten Kieselsäure mit geringen Mengen von Thonerde, Kalk und Alkali. In der weiter unten mitgetheilten Feldspath-Analyse I. hinterliess die mit Flusssäure und Schwefelsäure verflüchtigte Kieselsäure = 1.08 pCt. Thonerde und 0.29 pCt. Calciumoxyd; bei Analyse II. = 1.09 pCt. Thonerde und 0.12 pCt. Calciumoxyd. Die Menge des beigemengten Natrons betrug für beide Analysen = 0.25 pCt. Allein die specielle quantitative Bestimmung dieser Verunreinigungen ist nebenbei so rasch erledigt, dass sie wenig ins Gewicht fällt. Auch hat man dieser Thatsache gegenüber zu erwägen, dass die hier in Frage kommende Beimengung bei allen Zeolithanalysen nahezu die gleiche ist, sich sogar gar nicht selten höher beziffert, was eine recht genaue quantitative Untersuchung der durch Salzsäure abgeschiedenen Kieselsäure jedem gewissenhaften Analytiker klar legen dürfte.

Die von mir erzielten Resultate sind in den folgenden zwei Feldspath-Analysen I. und II. zusammengestellt:

	I.	II.	III. ¹⁾
SiO ₂	54.26	54.36	54.09 pCt.
Al ₂ O ₃ }	29.29	29.36	29.49 »
Fe ₂ O ₃ }			
MnO	Sp.	Sp.	Sp. »
CaO	11.26	11.16	11.20 »
MgO	Sp.	Sp.	0.05 »
K ₂ O	0.48	0.63	0.43 »
Na ₂ O	4.87	4.81	4.76 »
Li ₂ O	Sp.	Sp.	Sp. »
H ₂ O	0.22	0.22	0.19 »
	100.38	100.54	100.21 pCt.

Ueber eine allgemeine Verwendbarkeit meiner neuen Methode wage ich vorläufig nichts Bestimmtes zu sagen. Sie bedarf noch der Ausführung einer grossen Anzahl von Silicatanalysen der verschiedensten Art, auf deren Grundlage eine Vervollkommnung und Verallge-

¹⁾ Meine frühere Analyse von diesem Feldspath (cf. Einleitung).

meinerung des Verfahrens abzuwarten ist. Die jetzige Publication hatte zunächst wesentlich den Zweck, mir das Recht der weiteren Ausarbeitung meiner Methode zu sichern. Ausführlichere Mittheilungen behalte ich mir vor.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

49. G. Mazzara: Untersuchungen über Carbazol.

(Eingegangen am 24. Januar.)

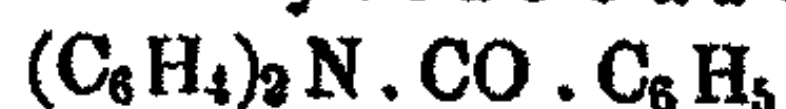
Obleich zahlreiche stickstoffhaltige Körper in den letzten Jahren mehr oder weniger eingehend untersucht worden sind, hat das schon seit längerer Zeit bekannte Carbazol die Aufmerksamkeit der Chemiker noch nicht in erheblichem Maasse auf sich gelenkt.

Unter den wenigen Abkömmlingen des Carbazols sind zu nennen Hydrocarbazol, Carbazolin, Carbazolsäure, einige halogenisirte Derivate, vier Tetrauitroproducte, Carbazoldisulfosäure, welche zuerst von Gräbe und Glaser¹⁾ und später von J. Bechold²⁾ beschrieben worden ist, ferner das Diamidocarbazol, welches Täuber³⁾ erhielt, als er Diamidobenzidinchlorhydrat mit Salzsäure im Robre 10 Stunden lang auf 180—190° erhitze. Sieht man von letzterem ab, so ist die Constitution aller dieser Derivate noch unbekannt.

Es fehlen die Mono- und Dinitroderivate; nur in einer Patentschrift über die Darstellung der Tetrazoderivate des Carbazols wird ein Dinitroproduct und seine Reduction erwähnt ohne Beschreibung der Eigenschaften und Angabe von Analysen.

Es schien mir daher von Interesse, eine Untersuchung der Abkömmlinge des Diphenylenimids anzustellen; ich theile in vorliegender Notiz die bis jetzt erhaltenen Resultate mit und gedenke demnächst ausführlicher auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Benzoylcarbazol



wird erhalten, wenn man in einem Kolben gleiche Moleküle Carbazol und Benzoylchlorid im Oelbade auf 160—170° erhitze. Auf 10 g Carbazol wurden 9 g d. h. ein geringer Ueberschuss von Chlorid an-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 347.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2114.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 3266.

gewandt. Die Reaction beginnt gegen 150° , indem das Carbazol zu einer grünblauen Masse schmilzt und Salzsäure entweicht. Die Operation dauert etwa 2 Stunden. Der Kolbeninhalt wird mit einer verdünnten Sodalösung in der Wärme behandelt, um das überschüssige Chlorid zu entfernen. Nach dem Erkalten filtrirt man die feste, abgesetzene Masse ab und krystallisirt sie mehrmals aus siedendem Alkohol um. Das Benzoylcarbazol schießt in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 98.5° an, welche ziemlich hell chromgrün gefärbt sind. Der Körper löst sich ziemlich leicht in Aether und in Eisessig besonders in der Wärme auf. Letzterer nimmt dabei eine intensive Grünfärbung an. Die Substanz wird wenig von Benzol, noch weniger von Petroleumäther aufgenommen. Beim Kochen mit Wasser schmilzt sie, ohne sich zu lösen, und verflüchtigt sich zum Theil unter Verbreitung eines hässlichen Geruches.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

- I. 0.379 Substanz gaben 15.6 ccm Stickstoff bei 754 mm und 8° ;
 II. 0.3513 Substanz gaben 14.9 ccm Stickstoff bei 758.37 mm bei 6° .

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{19}H_{13}NO$	I.	II.
N	5.16	4.93	5.20 pCt.

Der Benzoylkörper wird nicht zerlegt, wenn man ihn eine gewisse Zeit hindurch mit 20 procentiger Kalilauge kocht, dagegen zerfällt er durch alkoholisches Kali in Carbazol und Benzoesäure: demnach liegt ein benzoylirtes Imid vor, d. h. die Benzoylgruppe haftet am Stickstoff. — Um noch sicherer zu beweisen, dass kein Keton vorliegt, hielt ich es für zweckmässig, den Körper der Einwirkung von Hydroxylamin und von Phenylhydrazin zu unterwerfen.

Zu dem Ende werden 4.5 g Benzoylcarbazol in Methylalkohol mehrere Stunden lang mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3 g Soda gekocht; filtrirt man die Flüssigkeit heiss vom Kochsalz ab, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, welche an ihren physikalischen Eigenschaften als Carbazol ernannt wurden.

Durch das Hydroxylamin ist also das Benzoylcarbazol in Carbazol und Benzamid gespalten worden; letzteres war jedoch in nur geringer Menge entstanden und mit ersterem gemischt, konnte daher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Das Benzoylcarbazol bleibt, wenn man es, in Alkohol gelöst, stundenlang mit 1 Mol. Phenylhydrazin kocht, unangegriffen.

Als ich Benzoylchlorid auf Carbazol einwirken liess, beobachtete ich, dass sich zuweilen eine ätherunlösliche Substanz in kleinen Mengen bildete: auf letztere ist vielleicht die blauviolette Färbung zurückzuführen, welche in alkoholischen Lösungen bei der Reinigung des neuen

Productes auftritt, während die reine Verbindung dem Alkohol nur eine schwach violette Färbung erteilt.

Ich muss schliesslich erwähnen, dass bei dieser Reaction allerdings in kleiner Menge eine gelblich gefärbte Substanz auftritt, welche sich spärlich in Alkohol löst und welche ich, da sie harziger Natur ist, noch nicht habe untersuchen können; sie soll indess, da sie möglicherweise ein Isomeres darstellt, noch genauer geprüft werden.

Einwirkung der Salpetersäure auf Benzoylcarbazol; Nitrobenzoylcarbazol,
($C_6H_5NO_2 \cdot C_6H_4$)N . $CO C_6H_5$.

Gräbe und Glaser¹⁾ haben in ihrer Arbeit über das Carbazol die Einwirkung der Salpetersäure auf diese Verbindung erwähnt. Später ist von Gräbe²⁾ durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Carbazol ein Tetranitroderivat erhalten worden. Alsdann haben Ciamician und Silber³⁾, indem sie Acetylcarbazol nitrirten, vier Tetranitrocarbazole isolirt.

Da es der Zweck dieser Untersuchung war, die Constitution der Carbazolderivate zu ermitteln, so habe ich versucht, zunächst durch Einwirkung von Salpetersäure auf eine Lösung von Benzoylcarbazol in Eisessig ein Mononitroderivat zu gewinnen, welches besser als die bereits Bekannten zur Bestimmung der Constitutionsformeln der Carbazolderivate dienen könnte.

Zu dem Zwecke löste ich 9 g Benzoylcarbazol in 55 g heissem Eisessig und fügte zu der Lösung, als sie noch lauwarm war und Krystalle abzuscheiden begann, allmählich 18 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.48; dabei schlug die grüne Farbe der Lösung in Rothbraun um.

Die Einwirkung wurde vervollständigt, indem man das Ganze einige Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmte. Die Lösung gestand bald schnell, bald nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse, welche nach dem Erkalten mit der Pumpe abgesaugt wurde, um die Salpetersäure und Essigsäure zu entfernen.

Die auf dem Filter verbliebenen Krystalle wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig gereinigt, aus welchem sie sich beim Erkalten in gelben, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 181° abschieden. Sie sind löslich in warmem Aether und Benzol, sehr wenig in Alkohol und Petroleumäther. Sie werden selbst durch längeres Kochen mit Kalilauge nicht angegriffen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 343.

²⁾ Ebend. 202, 26.

³⁾ Gazz. chim. ital. 12, 277.

Aus der oben angegebenen Menge Benzoylcarbazol werden 7 g völlig reiner Substanz gewonnen. Der im Eisessig verbleibende Antheil des Körpers scheidet sich auf Zusatz von Wasser oder bei freiwilliger Verdunstung der Lösung ab, erscheint als Harzmasse, und ist zunächst noch nicht darauf geprüft worden, ob er ein Isomeres darstellt.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

0.3470 g Substanz, in einem trocknen Luftstrom bei 110° getrocknet gaben 25.3 ccm Stickstoff bei 745.89 mm Druck und 1.7° C.

0.3993 g Substanz, in einem trocknen Luftstrom bei 110° getrocknet gaben 1.0646 g Kohlensäure und 0.1672 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	72.11	72.15 pCt.
H	4.63	3.79 „
N	8.93	8.86 „

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Benzoylnitrocarbazol; Mononitrocarbazol,
(C₆H₄. C₆H₃. NO₂)NH.

5 g Benzoylnitrocarbazol werden in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade einige Stunden lang mit 50 g 6 pCt. alkoholischem Kali gemacht. Das rothe Reactionsproduct befreit man durch Abdampfen vom Alkohol, wäscht es mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction aus und krystallisirt es aus siedendem Alkohol um, aus welchem es sich beim Erkalten in Blättchen oder Schuppen abscheidet, die zuweilen zu derben Krystallen vereinigt sind und bei 210° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Sie lösen sich wenig selbst in warmem Eisessig, Chloroform und Benzol, nahezu gar nicht in Aether und Petroleumäther. Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen:

I. 0.3916 gaben 40 ccm Stickstoff bei 758.99 mm und 6°;

II. 0.3884 gaben 41.2 ccm Stickstoff bei 750.9 mm und 8.5°, d. h.:

	Berechnet für C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
N	13.20	12.76	12.53 pCt.

Ich bin gegenwärtig mit der Untersuchung dieser Körper beschäftigt und hoffe die Ergebnisse demnächst mittheilen zu können.

Parma, Chemisches Institut, Januar 1891.

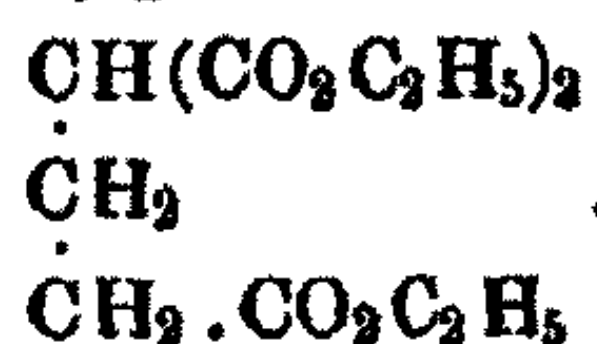
50. William Orren Emery:
 Ueber die Einwirkung von β -Brompropionsäureester
 auf Malonsäureester und Acetessigester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Der zu den folgenden Versuchen nöthige β -Brompropionsäureester wurde aus Acrolein und Bromwasserstoff nach dem von Lederer¹⁾ angegebenen Verfahren bereitet. Derselbe siedet unter einem Druck von 11—12 mm bei 69—70° (Temperatur des Bades 90°).

Carboxyglutarsäureester,



Der Carboxyglutarsäureester wurde in folgender Art erhalten. Zu einer Lösung von 2.5 g Natrium in absolutem Alkohol wurden 18 g Malonsäureester und 18.5 g β -Brompropionsäureester gegeben. Die Umsetzung erfolgt leicht, und nach halbstündigem Erhitzen am Rückflusskühler war die Reaction zu Ende. Der Alkohol wurde abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mehrmals gewaschen. Das so erhaltene Oel ergab beim Rectificiren im Vacuum zwei Fractionen, welche folgende Siedepunkte besitzen.

I. 161° 178—180° (Temp. des Bades) 12—13 mm Druck.
 II. 215° 235—240° „ „ „ 13 „ „

Die erste Fraction betrug 21 g, die zweite 5 g.

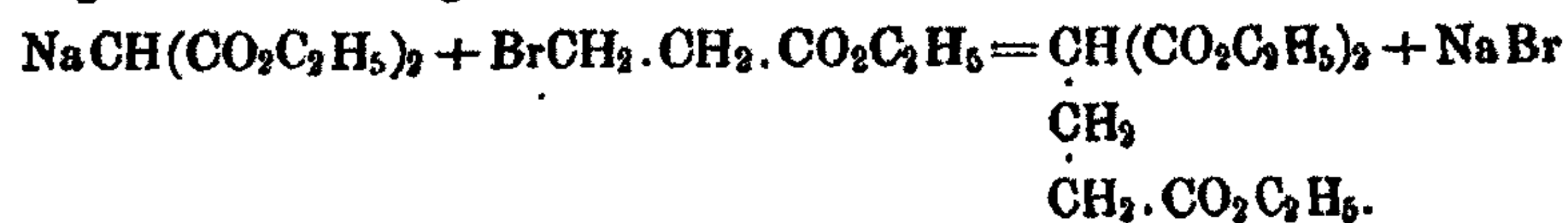
Die Analyse der ersten Fraction führte zur Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$.

I. 0.1511 g Substanz ergaben 0.3070 g Kohlensäure und 0.1048 g Wasser.

II. 0.1560 g Substanz ergaben 0.3163 g Kohlensäure und 0.1092 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$	Gefunden	
C	55.38	55.41	55.29 pCt.
H	7.69	7.71	7.77 „
O	36.92	—	— „

Der neue Ester bildet eine farblose Flüssigkeit und ist nach der folgenden Gleichung entstanden.



¹⁾ Journ. für prakt. Chem., N. F. 42, 384.

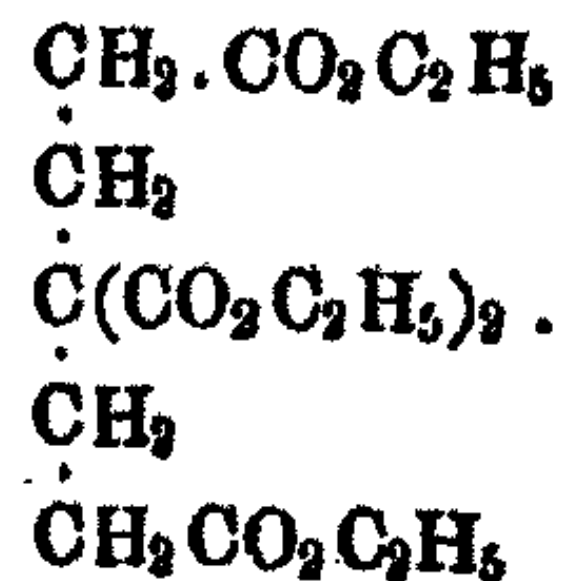
Mit einem Sprengel'schen Pyknometer wurde das spezifische Gewicht zu

$$d \frac{20}{4} = 1.0808$$

gefunden.

Der Carboxyglutarsäureester besitzt ein durch Natrium sowie Halogen vertretbares Wasserstoffatom. Aus der Halogenverbindung dieses Esters dürfte man zu der α -Oxyglutarsäure resp. deren Lacton gelangen können.

1, 3, 3, 5 - Pentantetracarbonsäureester,



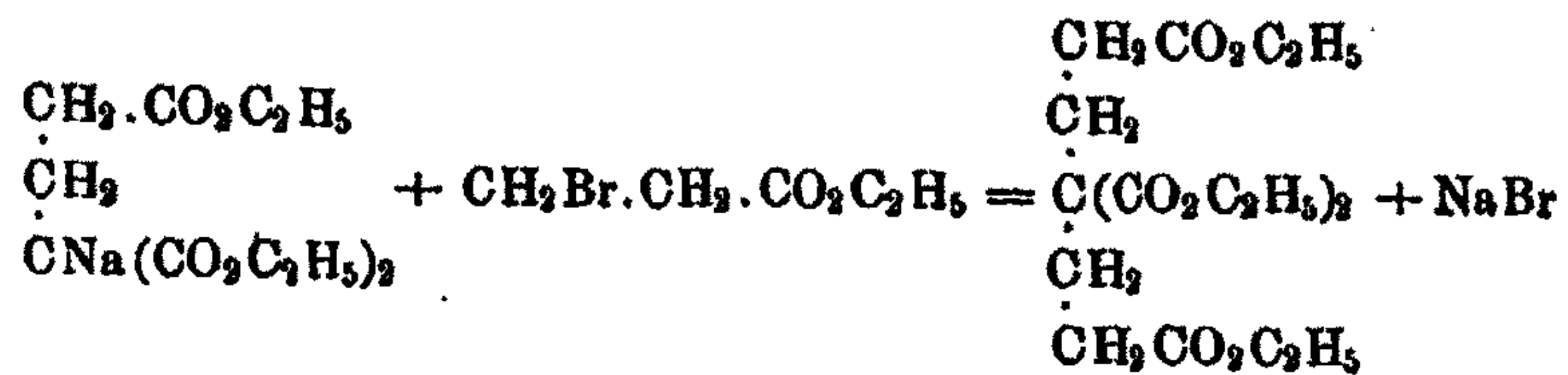
Die Analyse von Fraction II führte zur Formel $\text{C}_{17} \text{H}_{28} \text{O}_8$.

I. 0.1545 g Substanz ergaben 0.3204 g Kohlensäure und 0.1069 g Wasser.

II. 0.1606 g Substanz ergaben 0.3320 g Kohlensäure und 0.1108 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{17} \text{H}_{28} \text{O}_8$	Gefunden	
C	56.67	56.38	56.56 pCt.
H	7.78	7.66	7.69 „
O	35.55	—	— „

Es ergibt sich aus obigen Zahlen, dass der neue Ester aus einem Molekül des zuerst gebildeten Carboxyglutarsäureesters und einem Molekül β -Brompropionsäureester entstanden ist.



Der 1, 3, 3, 5-Pentantetracarbonsäureester bildet ein farbloses, dickflüssiges Öl vom spec. Gewicht:

$$d \frac{20}{4} = 1.1084.$$

Glutarsäure.

In der Hoffnung, die freie Carboxyglutarsäure zu gewinnen, wurde der Ester mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat am Rückflusskühler bis zur Verseifung gekocht. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure trat keine Kohlensäureentwicklung ein. Die saure Lösung wurde nun mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Aus-

züge hinterliessen beim Verdunsten einen dickflüssigen Syrup, welcher nach mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure keine Neigung zum Erstarren zeigte. Da hiernach wenig Aussicht auf die Gewinnung der vierbasischen Säure in fester Form vorhanden zu sein schien, wurde der Syrup so lange mit Salzsäure gekocht, bis keine Kohlensäure mehr abgegeben wurde. Beim Eindampfen erstarrte der rückständige Syrup zu farblosen Prismen, welche, einmal aus einem Gemisch von Aether und Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 98° zeigten. Die Analyse führte zur Formel $C_5H_8O_4$.

I. 0.1513 g Substanz ergaben 0.2506 g Kohlensäure und 0.0818 g Wasser.
II. 0.1521 g Substanz ergaben 0.2521 g Kohlensäure und 0.0824 g Wasser.

Ber. für $C_5H_8O_4$		Gefunden	
C	45.45	45.17	45.20 pCt.
H	6.06	6.01	6.02 „
O	48.48	—	— „

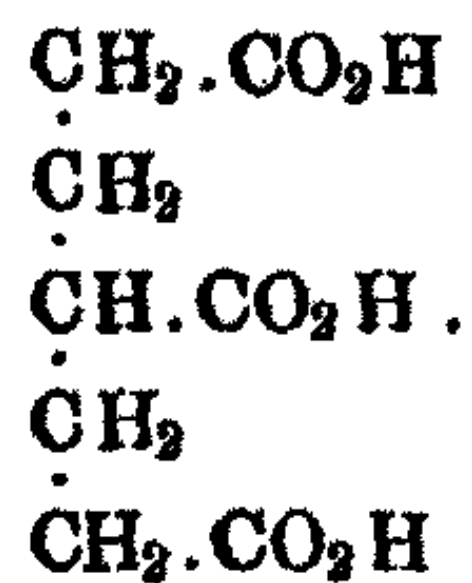
Das Silbersalz, aus dem neutralen Ammoniumsalz bereitet, bildet einen weissen, voluminösen Niederschlag, welcher bei der Analyse Folgendes ergab:

I. 0.2122 g Substanz gaben 0.1320 g Silber.
II. 0.2198 g Substanz gaben 0.1365 g Silber.

Ber. für $C_5H_8O_4Ag_2$		Gefunden	
Ag	62.43	32.20	62.10 pCt.

Aus dem Schmelzpunkte sowie den Resultaten der Analyse folgt, dass die Glutarsäure in der That vorliegt.

1, 3, 5-Pentantricarbonsäure,



Eine Verseifung des 1, 3, 3, 5-Pentantetracarbonsäureesters mittelst alkoholischen Kalis ergab durchaus ähnliche Resultate, wie beim Carboxyglutarsäureester. Ein zähflüssiger, nicht erstarrender Syrup wurde erhalten. Letzterer wurde nun so lange mit starker Salzsäure gekocht, bis ein Entweichen von Kohlensäure nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Beim Eindampfen der sauren Flüssigkeit wurde ein farbloser Syrup erhalten, welcher bald zu einer aus Nadeln bestehenden krystallinischen Masse erstarrte. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Säure lag bei $106-107^{\circ}$.

Die Analyse führte zur Formel $C_5H_{12}O_6$.

I. 0.1517 g Substanz ergaben 0.2620 g Kohlensäure und 0.0810 g Wasser.
 II. 0.1516 g Substanz ergaben 0.2628 g Kohlensäure und 0.0818 g Wasser.

Ber. für $C_8H_{12}O_6$		Gefunden	
C	47.06	47.10	47.17 pCt.
H	5.88	5.93	5.96 »
O	47.06	—	—

Das Silbersalz, aus dem neutralen Ammoniumsalz dargestellt, bildet einen weissen, voluminösen Niederschlag.

I. 0.1518 g Substanz ergaben 0.1020 g Kohlensäure und 0.0251 g Wasser.
 II. 0.1802 g Substanz ergaben 0.1108 g Silber.

Ber. für $C_8H_9O_6Ag_3$		Gefunden	
C	18.29	18.32	— pCt.
H	1.71	1.84	— »
Ag	61.71	—	61.49 »
O	18.29	—	— »

Aus obigen Zahlen geht hervor, dass bei der Verseifung des 1,3,3,5-Pentantetracarbonsäureesters die 1,3,5-Pentantricarbonsäure entstanden ist.

α -Acetglutarsäureester.

Der α -Acetglutarsäureester ist schon von Wislicenus und Limpach¹⁾ dargestellt worden, und zwar durch Einwirkung von β -Jodpropionsäureester auf Acetessigester. Diesen Ester habe ich mir nun aus α -Brompropionsäureester und Acetessigester nach dem allgemeinen Verfahren zur Darstellung von Acetessigesterderivaten bereitet, speciell um sein Verhalten gegen Ammoniak und Aminbasen kennen zu lernen, sowie die daraus durch Verseifung mit Salzsäure entstehende γ -Acetbuttersäure einem genaueren Studium zu unterwerfen.

Der α -Acetglutarsäureester siedet unter einem Drucke von 11 mm constant und ohne Zersetzung bei 162° (Temp. des Paraffinbades 180°). Die Analyse ergab Folgendes:

0.1573 g Substanz ergaben 0.3313 g Kohlensäure und 0.1112 g Wasser.

Ber. für $C_{11}H_{16}O_5$		Gefunden	
C	57.39	57.44	pCt.
H	7.82	7.86	»
O	34.78	—	»

Das spec. Gewicht mit einem Sprengel'schen Pyknometer bestimmt, wurde zu

$$d \frac{20}{4} = 1.07115.$$

gefunden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 128.

Der α -Acetglutarsäureester reagirt mit Ammoniak und Alkylaminen unter Bildung von Amido- resp. Alkylamidoderivaten des α -Aethylidenglutarsäureesters, die sich durch Condensation unter Abspaltung von Alkohol in Lactame überführen lassen.

Bonn, den 20. Januar.

51. J. W. Brühl: Ueber die Messung der Brechungs-
exponenten bei höheren Temperaturen mittelst des Total-
reflectometers.

(Eingegangen am 24. Januar.)

Die Bestimmung der Brechungsindices bei höheren Temperaturen bietet bekanntlich nicht geringe Schwierigkeiten. Da neuerdings für chemische Zwecke das Bedürfniss zur Feststellung der Refraktionsverhältnisse nicht nur der flüssigen, sondern auch der gewöhnlich festen Körper im geschmolzenen Zustande sich immer mehr geltend macht, so habe ich mir die Ansarbeitung bequemer und zugleich genauer experimenteller Methoden zur Aufgabe gestellt. Durch die überaus glückliche Anwendung, welche das Princip der Totalreflexion in dem sogenannten Refractometer von Pulfrich gefunden hat, ist dieses Instrument zu einem handlichen Requisit für die Praxis des chemischen Laboratoriums geworden. Es lag daher nahe, zunächst für diesen Apparat ein geeignetes Verfahren ausfindig zu machen. Im Folgenden ist ein solches, nachdem es sich durch längere Anwendung bewährt hat, beschrieben. Später gedenke ich eine Methode für nach Meyerstein'schem Princip gebaute Spectrometer mitzuthemen.

Bei dem Pulfrich'schen »Refractometer für Chemiker«, wie es in Fig. 9 dargestellt ist, befindet sich die zu untersuchende flüssige oder zu verflüssigende Substanz in einem oben und unten offenen Glasrohr, welches auf eine horizontal gelegte Kathetenfläche eines rechtwinkligen Vollprismas von Flintglas aufgekittet ist. Dieses den Boden des Flüssigkeitsgefässes bildende Prisma ruht auf einem soliden metallenen Stativ, welches sich wiederum mit dem eisernen Fusse des Apparates in directer Berührung befindet. Die dem Untersuchungsobjecte zugeführte Wärme wird daher durch das Prisma und die Metalltheile beständig nach unten abgeleitet und es bedurfte mancher Versuche, um die hieraus hervorgehenden Schwierigkeiten zu überwinden. Es zeigte sich, dass zur Erhaltung einer constanten Temperatur kein Thermostat allein genügt, sondern dass ferner ein Rührwerk hinzu kommen muss,

welchem die Aufgabe zufällt, die Flüssigkeit während der Dauer der Beobachtung beständig durchzumischen. Ich habe diesen beiden Vorrichtungen schliesslich die im Folgenden beschriebene Gestalt gegeben.

Der **Thermostat** besteht aus einem abgestumpften Conus, welcher in der Verticalen cylindrisch durchbohrt ist und an zwei entgegengesetzten Punkten der Peripherie die Zinken einer zweitheiligen Gabel, die weiter in einen Rundstab auslaufen, trägt. Das Ganze ist aus Rothkupfer in einem Stück gegossen, nirgends gelöthet. Fig. 1 und 2 stellt den Apparat in perspectivischer und in der Ansicht von oben dar. Die Höhe des Conus beträgt 20 mm, die cylindrische Bohrung hat einen Durchmesser von 25 mm, die Wandstärke misst oben 1.5 mm, unten 10 mm. An der Basis, unmittelbar neben der Einmündung einer der Gabelzinken befindet sich ein 5 mm hoher und 5 mm breiter Ausschnitt, durch welchen der Eintritt des Lichtes in das Refractometer stattfindet.

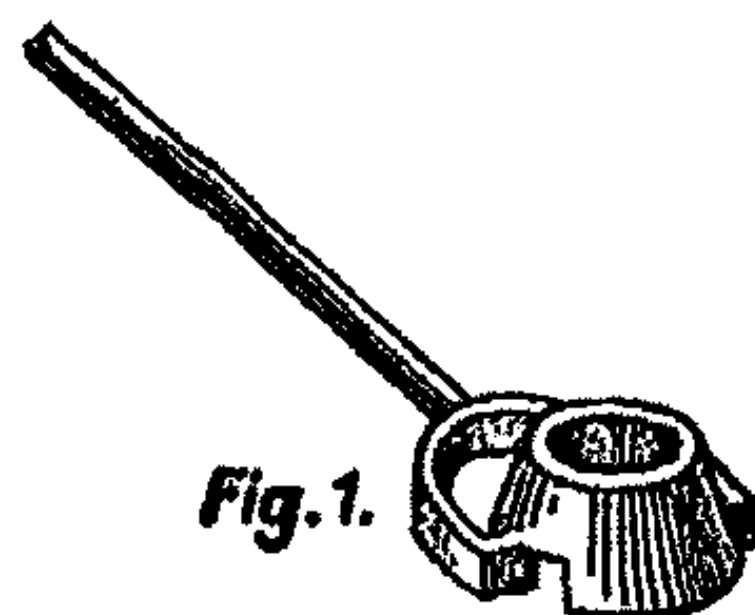


Fig. 1.

Der Conus wird auf das die Substanz enthaltende Glasrohr aufgeschoben und zwar so weit, dass der Boden desselben, d. h. die

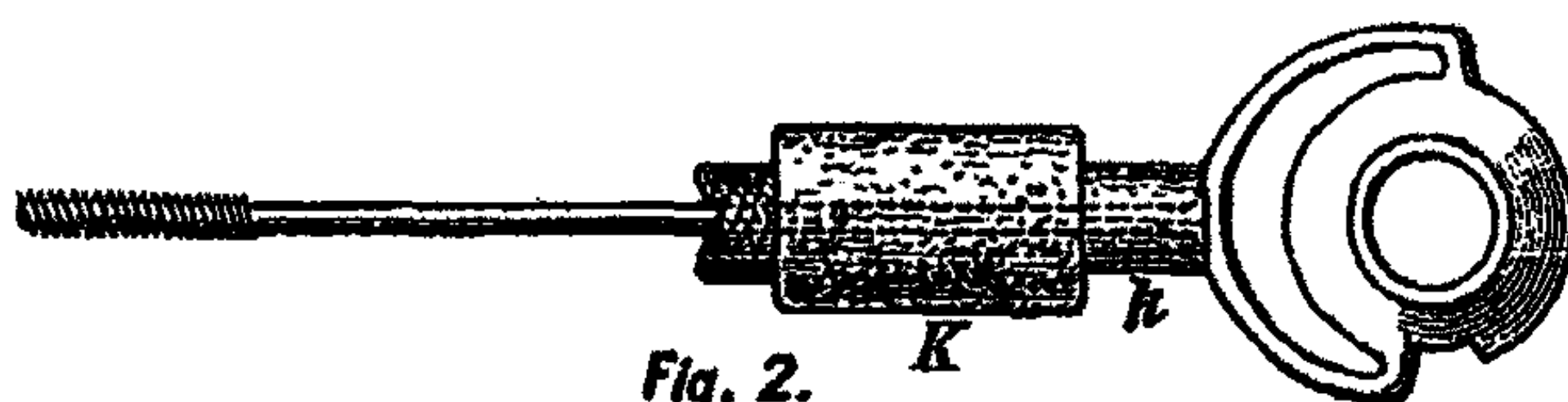


Fig. 2.

horizontale Prismenfläche, fast berührt wird. Alsdann befindet sich das Glasrohr in ungefähr $\frac{2}{3}$ seiner Höhe umgeben von dem conischen kupfernen Mantel, welchem die Wärme mittelst der Gabel und des durch einen Bunsenbrenner erhitzten Rundstabs zugeführt wird. Die Gabelzinken und der Rundstab besitzen einen Durchmesser von circa 7 mm. Die Länge der beiden Zinken ist, um die Wärmeleitung an diametralen Punkten stattfinden zu lassen, ungleich, und zwar ungefähr 40 und 50 mm. Der Stiel ist 250 mm lang und am Ende auf eine Entfernung von 50 mm mit einem Schraubengewinde versehen. Die Erhitzung erfolgt an dieser Stelle und wie ersichtlich, bezweckt das Gewinde die Vergrößerung der Heizfläche. Der Flammenkegel der untergestellten Lampe muss weit genug sein, um die Peripherie des Gewindes derart zu umhüllen, dass bei geringen Gasdruckschwankungen nur die Höhe der Flamme geändert wird, die Heizfläche aber nahezu constant bleibt.

Auf den Stiel der Gabel ist ein fest aufsitzender Kork *k* von ca. 30 mm Länge und 25 mm Durchmesser aufgeschoben und ein zweiter

K, 50 mm lang und 40 mm im Durchmesser. Dieser grössere Kork umfängt den Rundstab lose, derart, dass letzterer mit gelinder Reibung um seine Längsaxe in dem grossem Korne drehbar bleibt.

Um den Wärmeverlust des Thermostaten nach aussen möglichst zu verringern, ist der Rundstab vom Korne *K* ab dem Ende zu bis an das Gewinde zuerst mit einer ca. 25 mm dicken Lage von Asbestschnur, dann mit Asbesttuch umwickelt. Die Umhüllung der Gabelzinken von der Mündung in den Conus bis an den kleineren Kork *k* besteht aus feinem Wollentricot, einem ganz vorzüglichen Wärme-

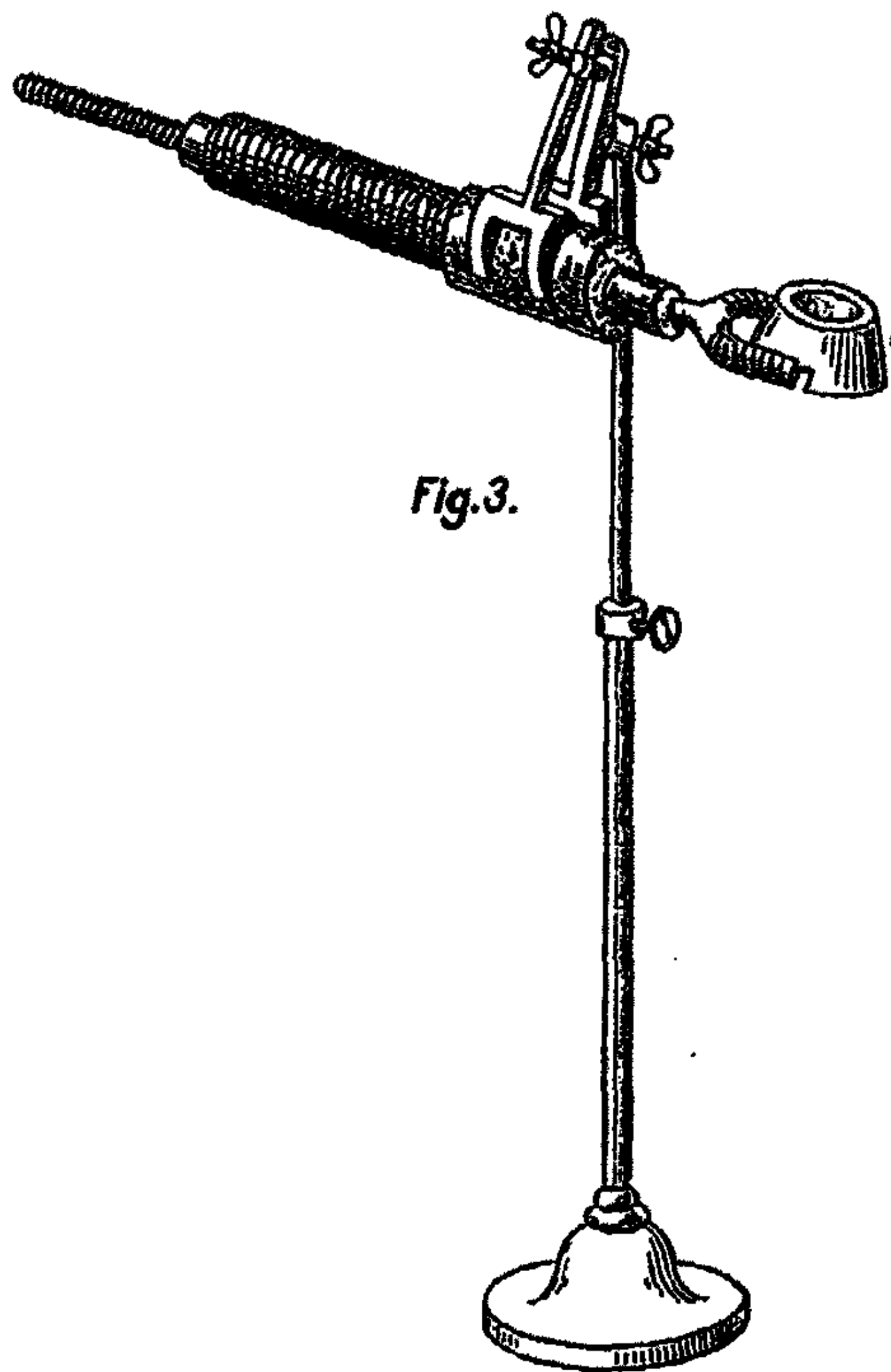


Fig. 3.

isolator. Der Conus selbst ist im Inneren geschwärzt, auf den Aussen-
seiten zur Verminderung der Wärmestrahlung stark vernickelt.

Fig. 3 zeigt den Thermostaten in voller Montirung und mittelst des grossen Korkes *K* in ein geeignetes Stativ gefasst, welches, wie die Zeichnung ergibt, alle möglichen Bewegungen des Thermostaten im Raume, ausgenommen diejenige um die Längsaxe gestattet. Diese letztere Bewegung ist aber, wie oben beschrieben, mittelst der beiden Korne, von denen der kleinere als Handhabe dient, ausführbar.

Um die Berührung des Glasprismas des Refractometers durch den Conus des geheizten Thermostaten und somit einen sehr starken

Wärmeverlust zu verhindern, wird zuerst eine in Fig. 4 dargestellte, der unteren Fläche des Conus entsprechend ausgeschnittene Asbestscheibe von ungefähr 1 mm Dicke, auf das die Flüssigkeit enthaltende Glasrohr geschoben und bis auf die Basis desselben, also bis auf das Prisma hinabgedrückt. Den Thermostaten schiebt man alsdann auf dem Glasrohr so weit herunter, dass der Conus die Asbestscheibe nicht ganz berührt, sondern noch eine minimale Luftschicht dazwischen bleibt.



Fig. 4.

Um die Erwärmung der Flüssigkeit an der Stelle am ausgiebigsten erfolgen zu lassen, an welcher die Wärmeableitung durch den Prismenkörper u. s. w. am stärksten stattfindet ist eben die conische Form des kupfernen Mantels und die Einmündung der Gabel an der Basis desselben nach mehrfachen Versuchen gewählt und endgültig beibehalten worden.

Wenn der Thermostat über das Glasrohr des Refractometers in richtiger, lothrechter Lage herunter geschoben wird, so bleibt zwischen der Peripherie des Glasrohres und der inneren Mantelfläche des Conus ein Zwischenraum von 1—1.5 mm. Dieser Zwischenraum ist erforderlich, um beim Auf- und Abwärtsbewegen des Thermostaten und bei der lothrechten Orientirung desselben das nicht allzu fest aufgekittete Glasrohr vor dem Abreißen zu schützen. Um nun eine fast vollkommene Berührung des Heizkörpers und des das Untersuchungsobject enthaltenden Glasrohres und somit einen raschen Wärmeaustausch zu bewirken, kann in den Zwischenraum die in Fig. 5 dargestellte Hülse eingeschoben werden. Dieselbe besteht aus einem cylindrisch gebogenen Rothkupferblech, dessen Höhe gleich ist derjenigen des Glasrohres, also ca. 33 mm. Unten befindet sich ein kleiner Ausschnitt, zur Einlassung der Lichtstrahlen und mit den betreffenden Ausschnitten im Conus des Thermostaten und in der Asbestscheibe Fig. 4 correspondirend. Oben sind zwei grössere horizontale Ausschnitte angebracht, welche den Zweck haben, die Ableitung der Wärme nach der Höhe zu verhindern. Der übrig bleibende obere Ring steht somit durch zwei gegenüberliegende Blechstreifen mit dem unteren, circa 20 mm hohen Theil der Hülse in Verbindung. Er dient als Handhabe beim Einschieben und Herausziehen der Hülse. Die letztere kann übrigens bei niedrigeren Temperaturen fortgelassen werden und ist nur bei höheren nothwendig.

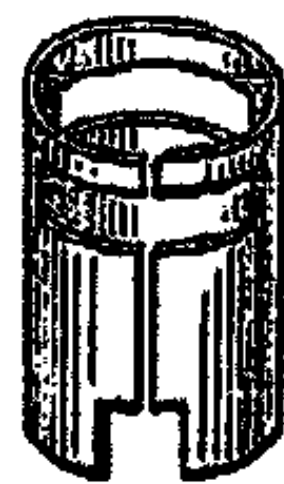


Fig. 5.

Zur Bestimmung der Temperatur dienen in Fünftel-Grade getheilte Geissler'sche Thermometer von ca. 3 mm Durchmesser und 120 mm Länge mit sehr kleinem Quecksilbergefäss, und zwar benutze ich solche von 50° Intervall. Zur Fixirung des Thermometers, welches bis auf den Boden des Glasrohres, also bis zur Berührung des Pris-

mas eingesenkt wird, dient die in Fig. 6 angegebene Scheibe aus geschwärztem Messing, mittelst welcher das Glasrohr bedeckt wird.

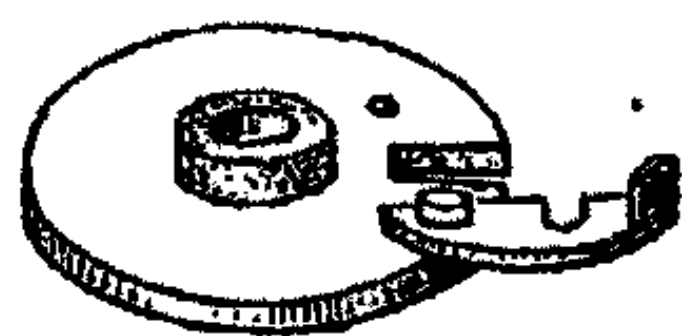


Fig. 6.

Dieselbe ist 2 mm dick, besitzt einen Durchmesser von 30 mm und in der Mitte eine 10 mm weite Durchbohrung, in welcher der das Thermometer haltende Kork befestigt wird. Ausserdem ist ein 9 mm langer und 1.5 mm breiter Schlitz radial in die Platte eingeschnitten, der durch ein Scharnier mit Anschlag, wie es aus

der Figur deutlich zu ersehen ist, derart geschlossen werden kann, dass eine runde, ca. 1.5 mm weite Oeffnung zurückbleibt, welche die Führung für den noch zu erwähnenden Rührer bildet.

Mittelst des hier beschriebenen Thermostaten lassen sich dem in der Glasröhre des Refractometers enthaltenen Versuchsobjecte sehr rasch grosse Wärmemengen zuführen, allein die Temperatur ist, aus den oben schon angeführten Gründen, in den verschiedenen Schichten der Flüssigkeit sehr ungleich. Es wurde z. B. mehrmals beobachtet, dass in bei circa 50° schmelzendem Camphen¹⁾, welches das Glasrohr etwa zur Hälfte anfüllte, die Temperatur an der Oberfläche bis gegen 60° steigen konnte, während der Boden des Gefässes mit dem kristallisirten Körper bedeckt blieb. Diesem, in der Construction des Refractometers begründeten Umstand, dürfte wohl schwerlich durch irgend welche Form eines Thermostaten abzuhefen sein und es wurde daher von der nahe liegenden aber viel complicirteren Anwendung einer Heizung durch Dämpfe Abstand genommen. Es war nach den gemachten Erfahrungen wahrscheinlicher, dass ein gut functionirendes Rührwerk den gewünschten Zweck eher erreichen liesse, und das Experiment hat dies in der That bestätigt.

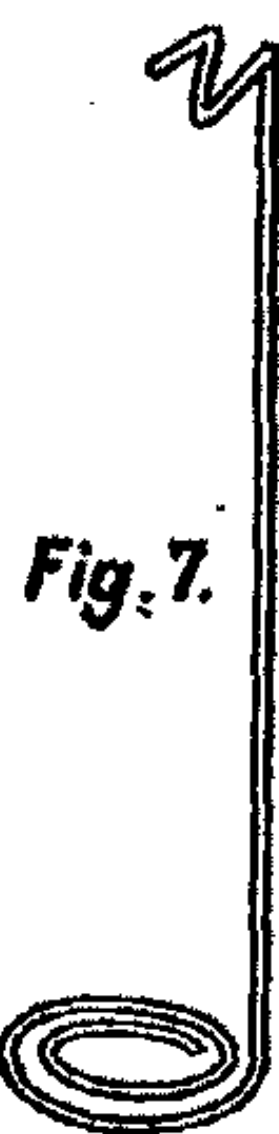
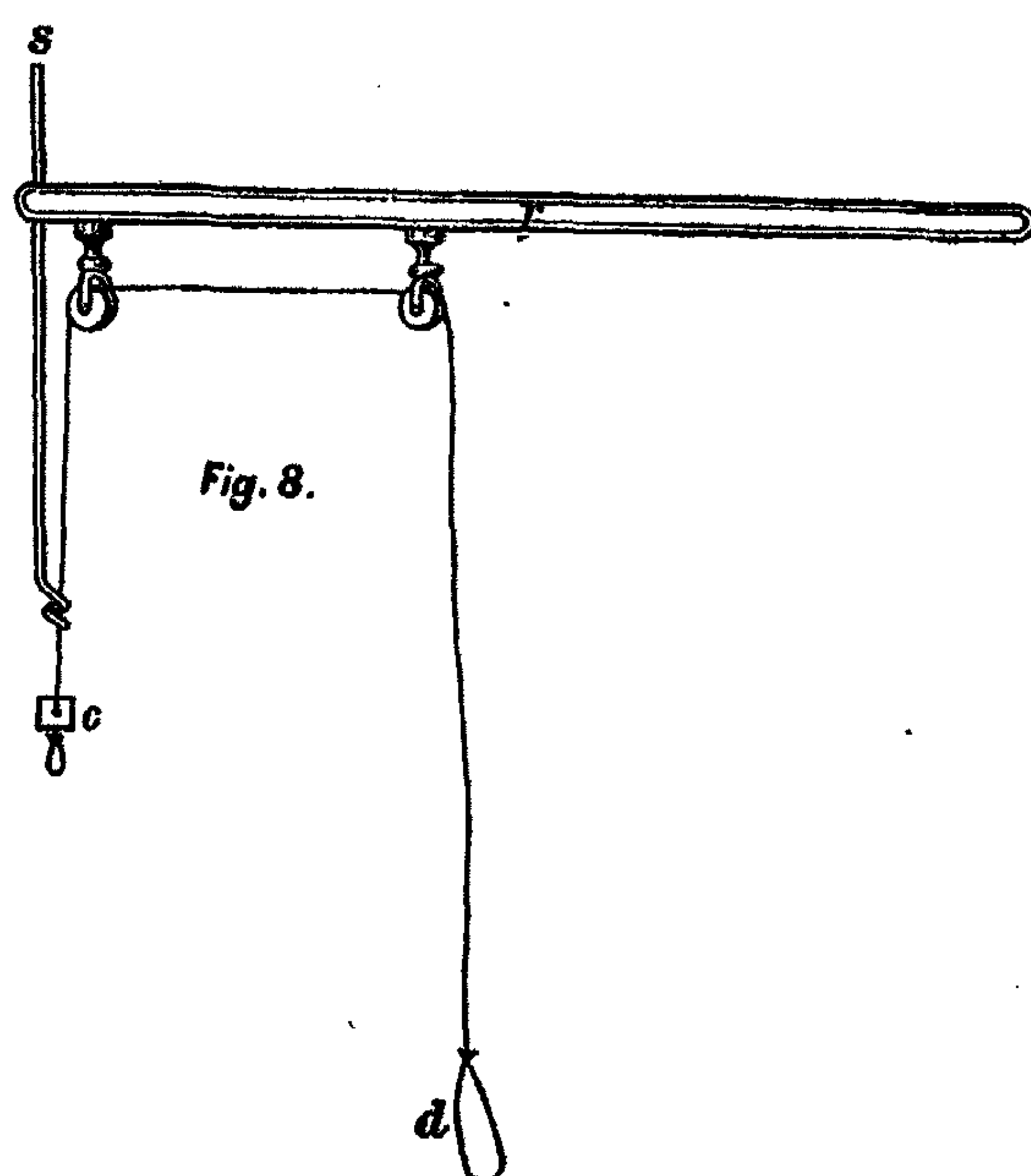


Fig. 7.

Das Rührwerk besteht zunächst aus einem in Fig. 7 skizzirten Glasmischer von ca. 130 mm Länge und nahezu 1.5 mm Dicke. Der Durchmesser der gedoppelten Fussspirale ist fast so gross als derjenige des Glasrohres des Refractometers, in welchem sich der Mischer auf- und ab bewegt, also etwa 18—19 mm. Die Spitze des Glasstäbchens ist ebenfalls spiralig gebogen, so dass die Schnur, welche das Stäbchen hin- und her zieht, sich leicht befestigen lässt und nicht von selbst herabgleiten kann.

¹⁾ Die mittelst des hier beschriebenen Verfahrens bestimmte Molecularrefraction der Camphene behalte ich mir vor demnächst mitzutheilen.

Fig. 8 veranschaulicht die Vorrichtung zur Führung der Zugschnur. Das beiderseits geschlossene Messingrohr r von 320 mm Länge und 15 mm Durchmesser trägt zwei kleine Messingrollen, über welche ein möglichst dünner Seidenfaden läuft. Da die zu untersuchende Flüssigkeit überall von dem Thermostaten umgeben und also von aussen unsichtbar ist, so war es erforderlich, eine Vorrichtung anzubringen, welche die Höhe der Bewegung des Rührwerks automatisch reguliert und auf diese Weise das Herausschleudern der Flüssigkeit und die Beschädigung des Refractometers verhindert. Zu diesem Zwecke ist das Rohr r an einem Ende senkrecht zur Längsaxe durch-



bohrt und trägt daselbst die mit gelinder Reibung auf- und abbewegliche Messingnadel s von ca. 170 mm Länge und 2 mm Durchmesser, welche unten schraubenzieherförmig ausläuft. Der Seidenfaden wird durch diese Schraubenwindung geführt und trägt unmittelbar über der kleinen Schlinge, welche an dem Rührer befestigt wird, das quadratische Cartonblättchen c von etwa 7 mm Seite. Wenn nun der Seidenfaden mittelst der um den Finger gelegten Schlinge d auf- und abgezogen wird, so schlägt das Blättchen c an der Windung der Messingnadel s auf und die Ganghöhe des Rührers wird offenbar durch die Entfernung der Nadel von dem Blättchen bestimmt. Je nachdem mehr oder weniger Flüssigkeit in das Glasrohr des Refractometers eingegossen wurde, (man füllt das Rohr am besten etwas mehr als

zur Hälfte), ist auch die Ganghöhe des Rührwerks durch Einstellung der Nadel s zu bemessen. Der Seidenfaden muss so lang sein, dass er rechts den Experimentirtisch, auf welchem die Hand ruht, fast berührt, alsdann tritt eine Ermüdung derselben bei der Bewegung des kleinen Mechanismus nicht ein.

Wenn das Rohr r in ein passendes Stativ eingeklemmt ist, bedarf das Rührwerk während der Beobachtung keiner weiteren Aufsicht und der Experimentator kann seine ganze Aufmerksamkeit dem optischen Theile des Apparates und hin und wieder dem Thermometer zuwenden.

In Fig. 9 ist das für höhere Temperatur vollständig montirte Refractometer dargestellt. Dasselbe steht sammt dem Thermostaten auf einer matt geschliffenen Glasplatte, um beide Apparate gegen einander leicht und doch nicht ohne Reibung verschieben zu können. Nachdem man das Refractometer zuerst gegen die linker Hand stehende in der Zeichnung fortgelassene Beleuchtungslampe ungefähr orientirt hat, wird der Thermostat aufgeschoben und der genaue Eintritt des Lichtbündels in den Ausschnitt des Conus durch geringe Verschiebung der Beleuchtungslampe bewirkt. Dieselbe muss daher so beschaffen sein, dass die Salzperle bei der Bewegung in der Flamme bleibt. Gut bewährt hat sich die in Fig. 10 skizzirte Vorrichtung, welche ohne Weiteres verständlich ist.

Zu bemerken wäre noch, dass vor dem Aufschieben des Thermostaten auf den Glaszylinder des Refractometers das Fernrohr etwas gehoben werden muss, da das Gegengewicht desselben sonst hinderlich sein würde. Nach erfolgter Feststellung des Thermostaten kann dann das Fernrohr wieder herabgelassen und in jeder beliebigen Lage fixirt werden.

Die Regulirung der Temperatur geschieht einestheils durch Variirung der Grösse der Heizflamme, besonders aber durch Veränderung der Entfernung derselben von dem Conus. Es wäre leicht mittelst des hier beschriebenen Thermostaten die Temperatur auf einige hundert Grad zu bringen, einer solchen Wärmesteigerung ist aber das Pulfrich'sche Refractometer in seiner gegenwärtigen Construction nicht gewachsen. Das Flintglasprisma ist nämlich auf seinem metallenen Träger mittelst eines Harzkittes befestigt, welcher, wie mir durch Hrn. Wolz in Bonn, den Verfertiger des Instrumentes, mitgetheilt wird, kaum einer Temperatur von 100° widersteht. Auf meine Veranlassung sind von Hrn. Wolz Versuche zur Anwendung anderer, widerstandsfähigerer Kitten, angestellt worden, bisher aber leider, wegen der zu ungleichartigen Ausdehnung derselben gegenüber Glas und Metallen, erfolglos geblieben. Diese Experimente werden fortgesetzt und hoffentlich wird es noch gelingen, eine gegen höhere Wärmegrade resistenter Befestigung des Prismas und auch des Glaszylinders ausfindig zu machen.

Meine Versuche mit dem Refractometer in seiner gegenwärtigen Gestalt mussten sich also zunächst auf Temperaturen bis gegen 70° C. be-

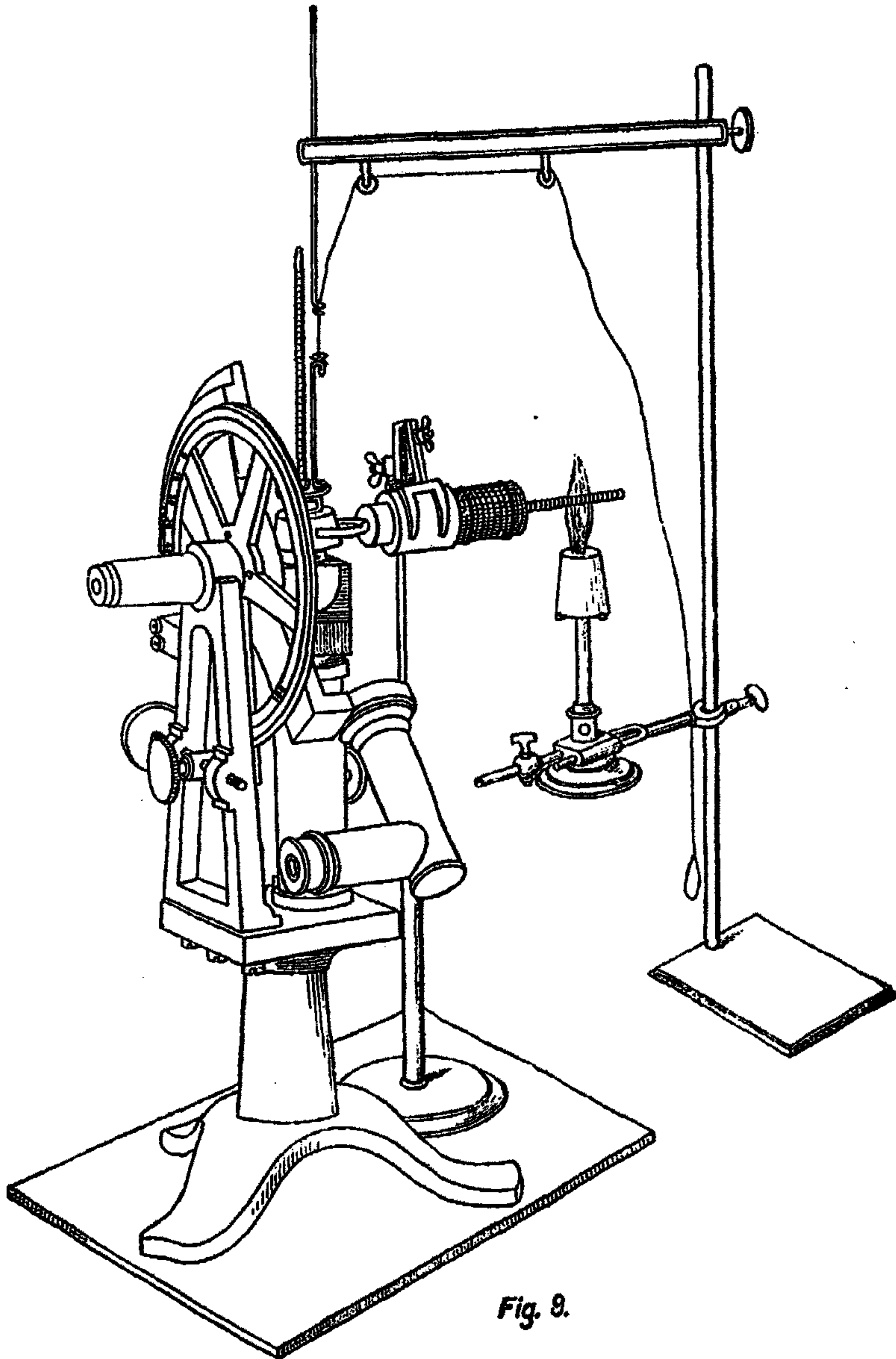


Fig. 9.

schränken. Ich habe mich davon überzeugt, dass der Harzkitt des Prismas dieser Temperatur vollkommen widersteht, ohne auch nur im

Mindesten zu erweichen. Den Glaszylinder befestige ich auf dem Prisma bei Anwendung organischer, wasserfreier Flüssigkeiten mittelst etwas Hausenblase oder Gummi arabicum, wodurch eine, viele Versuche aushaltende Kittung bewerkstelligt werden kann.

Längere Zeit fortgesetzte und auf verschiedenartige flüssige und geschmolzene Körper ausgedehnte Experimente ergaben keine Schwierigkeit, die Temperatur bis auf etwa 1° constant zu erhaltende und die Schwankungen können sogar, falls es nothwendig erscheint, auf einige zehntel Grade beschränkt werden. Ich werde gelegentlich einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit mehrere mit diesen Instrumenten ausgeführte Messungen mittheilen. Um jedoch eine Beurtheilung der

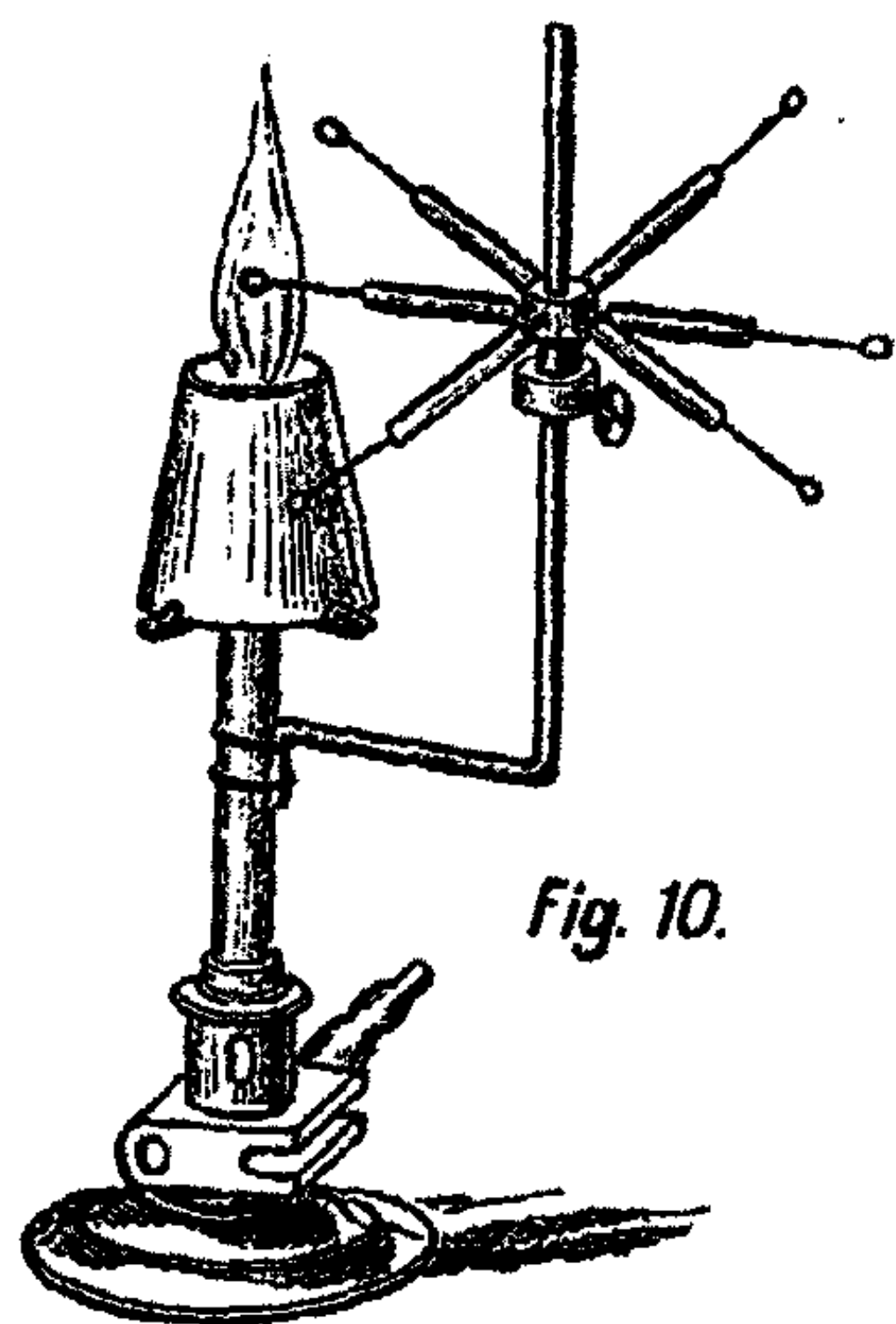


Fig. 10.

zu erzielenden Genauigkeit jetzt schon zu ermöglichen, gebe ich im folgenden die mit einer Substanz erhaltenen Resultate, nämlich mit einem von Schimmel & Co. bezogenen und von mir auf das Sorgfältigste gereinigten französischen Terpentinöl, dessen Siedepunkt zu $155.8 - 156.1^\circ$ T. i. D, B_0 748.9 mm und dessen Dichte zu $d_{20}^{20} = 0.86058$ bestimmt worden war.

Wie bei allen flüssigen Körpern, so wurden auch bei diesem die Brechungsindices zunächst bei gewöhnlicher Temperatur mittelst eines Spectrogoniometers von R. Fuess in Berlin, welches dieselben auf

vier Decimalen genau, in der fünften um einige Einheiten schwankend, angiebt, gemessen und das Nämliche an dem gleichen Präparate mit dem Pulfrich'schen Refractometer wiederholt. Nachdem auf solche Weise die Zuverlässigkeit des letzteren Instruments geprüft war, wurden die Beobachtungen mit Hülfe meines Thermostaten bei höheren Temperaturen vorgenommen. Bei diesen wurde für jede Temperatur eine Serie von mindestens vier Thermometerablesungen und Messungen des Ablenkungswinkels i vorgenommen und die Mittelwerthe zur Ableitung des Brechungsexponenten benutzt. Im Folgenden stelle ich in der ersten Horizontalreihe die mit dem Fuess'schen Spectrometer erhaltenen Brechungsindices zusammen, weiter für das Pulfrich'sche Instrument die unmittelbaren Beobachtungen der Temperatur und des Ablenkungswinkels, aus welchen die vorkommenden Schwankungen ersichtlich werden, ferner die mittleren Temperaturen mit den zugehörigen mittleren Ablenkungswinkeln und Brechungsexponenten.

t°	n_{Li}	$n_{H\alpha}$	n_{Na}	n_{Tl}	
20.7	1.46381	1.46484	1.46714	1.47027	
t°	i_{Li}	t°	i_{Na}	t°	i_{Tl}
21.0	41° 59'.5	20.9	42° 29'.0	20.9	42° 55'.0
21.0	42° 00'.0	21.1	42° 30'.0	21.1	42° 57'.0
21.0	41° 59'.8	21.0	42° 29'.5	21.0	42° 56'.0
Mittelwerthe von t und i					
t°	n_{Li}	$n_{H\alpha}$ interpolirt ¹⁾	n_{Na}	n_{Tl}	
21.0	1.46382	1.46429	1.46707	1.47032	
Mittelwerthe von n bei 21° 0					
t°	i_{Li}	t°	i_{Na}	t°	i_{Tl}
54.1	44° 30'.0	53.6	44° 58'.5	53.9	45° 27'.5
54.1	44° 29'.5	53.7	44° 59'.5	53.6	45° 26'.5
54.0	44° 31'.0	53.9	45° 00'.0	54.1	45° 27'.5
53.9	44° 29'.5	54.0	45° 00'.0	54.2	45° 29'.5
		54.3	45° 02'.0		
		54.3	45° 02'.5		
54.0	44° 30'.0	54.0	45° 00'.4	54.0	45° 27'.8
Mittelwerthe von t und i					
t°	n_{Li}	$n_{H\alpha}$ interpolirt	n_{Na}	n_{Tl}	
54.0	1.44886	1.44933	1.45205	1.45523	
Mittelwerthe von n bei 54° 0					
t°	i_{Li}	t°	i_{Na}	t°	i_{Tl}
60.5	44° 57'.0	60.5	45° 24'.0	60.5	45° 50'.5
60.4	44° 55'.5	60.5	45° 25'.5	60.5	45° 50'.5
60.6	44° 57'.5	60.5	45° 27'.0	60.6	45° 51'.5
60.5	44° 52'.0	60.5	45° 28'.0	60.5	45° 50'.5
		60.5	45° 27'.0		
		60.5	45° 27'.5		
60.5	44° 55'.5	60.5	45° 26'.5	60.5	45° 50'.8
Mittelwerthe von t und i					
t°	n_{Li}	$n_{H\alpha}$ interpolirt	n_{Na}	n_{Tl}	
60.5	1.44630	1.44676	1.44944	1.45293	
Mittelwerthe von n bei 60° 5					

Aus der zweiten und dritten Horizontalreihe, welche die Winkelablesungen an dem Pulfrich'schen Refractometer bei der Temperatur der Umgebung, ca. 21°, angeben, ist zu ersehen, dass bei Temperatur-

¹⁾ Die interpolirten Brechungsindices für H α sind aus den für Li und Na beobachteten mit Cauchy's Formel interpolirt. Diese Art der Ableitung von $n_{H\alpha}$ ist nicht allein, wie unmittelbar ersichtlich, für gewöhnliche Temperatur zuverlässig, sondern, wie das Folgende ergibt, ebenso genau bei höheren Wärmegraden.

schwankungen von ein Zehntel Grad die Ablenkungswinkel höchstens um eine Minute differiren. Da nun bei der hier stattfindenden Grösse der Ablenkung von ca. 45 Grad, wie aus der dem Pulfrich'schen Instrument beigegebenen Tabelle hervorgeht, eine Winkeldifferenz von einer Minute den Brechungsindex um eine Einheit in der vierten Decimale verändert, so ist eine derartige Aenderung bei gewöhnlicher Temperatur sicher bestimmbar und durch mehrfach wiederholte Beobachtungen ist die Genauigkeit auch noch weiter zu steigern. Die Durchschnittswerthe für die mittlere Temperatur von 21°.0, aus einer Reihe von nur zwei Beobachtungen für jede Lichtart abgeleitet, ergeben, wie die Tabelle zeigt, Brechungsindices, welche von den mittelst des Spectrometers bei 20°.7 gemessenen Indices nur sehr wenig abweichen. Die Differenzen beschränken sich auf die fünfte Decimale. Thatsächlich sind die Abweichungen etwas grösser, da die beiden Instrumente nicht bei genau den nämlichen, sondern bei um 0°.3 differirenden Temperaturen verglichen wurden. Berechnet man mit Hilfe der zugehörigen specifischen Gewichte des Terpentins und mittelst einer der gebräuchlichen Refractionsconstanten die am Pulfrich'schen Apparat bei 21°.0 erhaltenen Resultate für die Temperatur von 20°.7, so ergeben sich folgende Zahlen:

t	n_{Li}	$n_{H\alpha}$	n_{Na}	n_{Tl}	
20.7	1.46395	1.46442 ¹⁾	1.46720	1.47044	mit Pulfrich's Refractometer
20.7	1.46381	1.46434	1.46714	1.47027	mit Fuess Spectrometer
	-0.00014	-0.00008	-0.00006	-0.00017	Differenz.

Die Abweichungen erreichen also in keinem Falle zwei Einheiten der vierten Decimale, eine für chemische Zwecke durchaus genügende Uebereinstimmung. Für die Lithium- und Thalliumflamme sind die Resultate stets, wegen der geringeren Lichtstärke, weniger scharf als für Natriumlicht.

Bei den höheren Wärmegraden ist die Constanthaltung der Temperatur natürlich schwieriger, und die Winkelablesungen zeigen grössere Differenzen, es sind daher zur Fehlerausgleichung mehrere Beobachtungen nothwendig. Die grössten Abweichungen, welche in der Tabelle überhaupt vorkommen, ergeben sich für Lithiumlicht und die Temperaturen 60.6 und 60.5° und betragen 5½ Minuten. In allen anderen Fällen sind aber die Unterschiede beträchtlich geringer. Durch eine Reihe von vier bis sechs Messungen wird man also den mittleren Ablenkungswinkel für die Durchschnittstemperatur, welche von den Einzelbeobachtungen in maximo nicht einmal um 0.5° abweicht, leicht auf eine bis zwei Minuten genau feststellen, also den Brechungsindex

¹⁾ Interpolirt.

nahezu ebenso sicher wie bei gewöhnlicher Temperatur bestimmen können.

Man dürfte vielleicht der Vermuthung Raum geben, dass bei höheren Wärmegraden die Temperatur in dem Thermostaten zwar annähernd constant zu halten sei, das Thermometer aber in Folge der vorhin erwähnten Wärmeableitung durch das Refractometer nicht die wahre Temperatur der untersuchten Flüssigkeit angebe. Es lässt sich jedoch zeigen, dass eine solche Annahme unbegründet wäre. Zu diesem Zwecke ist es nur erforderlich, die specifischen Gewichte der Flüssigkeit bei denjenigen Temperaturen zu bestimmen, bei welchen die Brechungsindices gemessen werden, und alsdann die Zahlenwerthe zu vergleichen, welche die gebräuchlichen Refractionsconstanten für die verschiedenen Temperaturen ergeben. Im Folgenden sind für das untersuchte Terpentinöl die betreffenden Daten zusammengestellt.

t°	d_4^t	$\frac{n-1}{d_4^t}$				$\frac{n_{Tl}-n_{Li}}{d_4^t}$
		Li	H ₂	Na	Tl	
20.7	0.86002	0.5393	0.5399	0.5432	0.5468	0.0075
21.0	0.85978	0.5395	0.5400	0.5432	0.5470	0.0075
54.0	0.83219	0.5394	0.5400 ¹⁾	0.5432	0.5470	0.0076
60.5	0.82693	0.5397	0.5403	0.5435	0.5477	0.0080

t°	$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d_4^t}$				$\frac{1}{d_4^t} \left(\frac{n_{Tl}^2-1}{n_{Tl}^2+2} - \frac{n_{Li}^2-1}{n_{Li}^2+2} \right)$
	Li	H ₂	Na	Tl	
20.7	0.3207	0.3211	0.3227	0.3246	0.0039
21.0	0.3208	0.3211	0.3228	0.3247	0.0039
54.0	0.3222	0.3225 ¹⁾	0.3242	0.3262	0.0040
60.5	0.3227	0.3230	0.3246	0.3268	0.0041

Die erste Spalte enthält die Temperaturen t , bei welchen die specifischen Gewichte und Brechungsindices bestimmt wurden, die zweite die betreffenden bei t° gemessenen, auf Wasser von 4° und das Vacuum bezogenen Dichten, die folgenden vier Columnen das specifische Brechungsvermögen in Bezug auf die Gladstone'sche und auf die Lorenz'sche Refractionsconstante. Die letzte Spalte giebt die Differenz des specifischen Brechungsvermögens für die äussersten Strahlen (Thallium- und Lithiumlicht) mittelst beider Refractionsconstanten. Diese Differenzen bilden ein Maass für das specifische Dispersionsvermögen bei verschiedenen Temperaturen.

Der Gladstone'sche Refractionsausdruck ergiebt für das Temperaturintervall von 20.7 bis 60.5° bei allen vier Lichtarten sehr wenig

¹⁾ Die zugehörigen Brechungsindices n_{Na} sind wie oben angegeben interpolirt.

abweichende, und zwar etwas zunehmende Zahlenwerthe. Die Unterschiede halten sich überall innerhalb der vierten Decimale. Auch der Lorenz'sche Ausdruck liefert mit wachsender Temperatur ansteigende Werthe. Die Zunahme für das Intervall von 40° ist für alle Farben nahezu gleich, im Mittel etwa 0.0020, also etwas grösser als für den anderen Refractionsausdruck. Diese Verhältnisse entsprechen durchaus den bisherigen Erfahrungen in Bezug auf die Constanz der gebräuchlichen Refractionsformeln.

Das specifische Dispersionsvermögen ist eine gegen Versuchsfehler viel empfindlichere physikalische Grösse, als das Brechungsvermögen. Es ist durch Gladstone nachgewiesen worden, dass der Werth $\frac{n_1 - n}{d}$ bei flüssigen Körpern für verschiedene Temperaturen annähernd constant bleibt, und dasselbe ergibt sich auch aus obigen Daten. Eine noch vollkommenere Constante stellt der andere Dispersionsausdruck dar, wie in einer im diesjährigen Februarheft der »Zeitschrift für physikalische Chemie« erscheinenden Abhandlung nachgewiesen wird. Die vorstehenden Beobachtungen am Terpentinöl bestätigen dies, insofern die Werthe für $\left(\frac{n_{F1}^2 - 1}{n_{F1}^2 + 2} - \frac{n_{L1}^2 - 1}{n_{L1}^2 + 2} \right) \frac{1}{d_{F1}}$ bei den verschiedenen Temperaturen noch geringere Abweichungen als das Gladstone'sche Refractionsmaass aufweisen.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass die später zu veröffentlichenden Messungen an anderweitigen Präparaten ganz gleichartige und ebenso befriedigende Resultate, wie die hier mitgetheilten, ergeben haben.

Nach Alledem unterliegt es keinem Zweifel, dass die hier beschriebene Methode zur Bestimmung der Brechungsverhältnisse bei höheren Temperaturen ebenso sichere Resultate liefert als die bisherigen, viel schwieriger ausführbaren und namentlich zeitraubenderen Verfahren. Ich glaube daher, dass diese Methode bei spectrochemischen Forschungen mit Vortheil wird Anwendung finden können.

Die erforderlichen Apparate liefert die hiesige mechanische und optische Werkstatt des Herrn L. Zimmermann.

Heidelberg, im Januar 1891.

52. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Hydrocotoin,
einen Bestandtheil der Cotorinde.

(Eingegangen am 28. Januar.)

In einer sehr ausführlichen Abhandlung haben J. Jobst und O. Hesse¹⁾ vor ungefähr 12 Jahren, ihre erschöpfenden Untersuchungen über die Bestandtheile der Cotorinden niedergelegt, aus welchen sie eine Reihe krystallinischer und wohlcharakterisirter Körper darstellen konnten. Unter diesen Substanzen hat das Hydrocotoin, als einer der einfacheren und leichter zu beschaffenden Cotorindenkörper, unsere Aufmerksamkeit besonders erregt, und haben wir deshalb uns entschlossen, mit diesem Körper unsere Untersuchungen zu beginnen.

In der vorliegenden vorläufigen Mittheilung erlauben wir uns einige unserer Beobachtungen kurz zu veröffentlichen, da wir die Absicht haben, diese Versuche fortzusetzen und seiner Zeit in einer ausführlichen Abhandlung zu beschreiben.

Das zur Untersuchung verwendete Hydrocotoin haben wir von der Firma E. Merck in Darmstadt bezogen, und das gereinigte Präparat zeigte alle von Jobst und Hesse angegebenen Eigenschaften²⁾. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bildete es lange, gelbe Nadeln, die bei 98° schmelzen. Es ist in Aether, Aceton, Chloroform und Eisessig leicht löslich, unlöslich dagegen in Wasser.

Wir fanden ferner die von Jobst und Hesse aufgestellte Formel, $C_{15}H_{14}O_4$, durchaus bestätigt, indem auch das nach Raoult in Eisessiglösung bestimmte Moleculargewicht derselben vollkommen entspricht.

	Gefunden		Ber. für $C_{15}H_{14}O_4$
	I.	II.	
C	69.01	69.10	69.38 pCt.
H	5.43	5.50	5.42 »

Im Beckmann'schen Apparate, unter Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel, haben wir die folgenden Moleculargewichte erhalten:

Concentration	Erniedrigung	Gefundenes Moleculargewicht	Für $C_{15}H_{14}O_4$ berechnet
0.7228	0.115°	245	258
1.5243	0.230°	258	258
2.1563	0.323°	260	258
4.2581	0.613°	271	258

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 119, 17.

²⁾ Ibid. 199, 57.

Die Uebereinstimmung mit dem berechneten Moleculargewicht ist somit eine durchaus normale und die von Jobst und Hesse geäußerte Vermuthung, dem Hydrocotoïn könne vielleicht die doppelte Formel zukommen¹⁾, hat sich nicht bewahrheitet.

Diese Forscher haben schon vor 12 Jahren gefunden, dass das Hydrocotoïn sich in Alkalien löst und mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung giebt, und wir können diese Angaben nur bestätigen. Hydrocotoïn löst sich in Aetzalkalien mit gelber Farbe und aus concentrirten Lösungen scheiden sich die Alkaliverbindungen in Form eines Oeles ab. Desgleichen können wir über das Verhalten des Hydrocotoïns gegen concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure nichts Neues hinzufügen, und auch die Beobachtungen Jobst's und Hesse's über die Einwirkung von Salzsäure beim Erhitzen im Rohr auf 130° fanden wir in bester Uebereinstimmung mit unseren Versuchsergebnissen. Es bildet sich in diesem Falle, neben Chlormethyl und Benzoësäure, ein in Aether schwerlöslicher, rothgelber Körper, der sich in kohlensaurem Natron mit tiefgelber Farbe auflöst.

Wir haben auch die Zersetzung mit Jodwasserstoffsäure vorgenommen, um dabei, nach der so werthvollen Zeisel'schen Methode, die Anzahl der Methoxyle zu bestimmen. Der Versuch hat ergeben, dass im Hydrocotoïn zwei Methoxyle enthalten sind, wie dies aus den folgenden Zahlen hervorgeht:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_8O_2(OCH_3)_2$
OCH_3	23.59	24.03 pCt.

Schon aus den Angaben von Jobst und Hesse geht hervor, dass im Hydrocotoïn eine freie Hydroxylgruppe vorhanden sein muss. Dieses ergibt sich sowohl aus seiner Löslichkeit in Aetzalkalien, als auch aus seinem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, weil dabei eine Acetylverbindung entsteht. Wir haben daher versucht, das Hydrocotoïn vollständig zu methyliren, und es ist uns auch gelungen, eine dritte Methylgruppe einzuführen.

Wenn man Hydrocotoïn mit der erforderlichen Menge Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jodmethyl im Rohr im Wasserbade erhitzt, so erhält man nach dem Abdampfen des Lösungsmittels einen gelben, krystallinischen Rückstand, der, nach dem Waschen mit Wasser, aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Man bekommt auf diese Weise kleine, weisse, bei 113° schmelzende Krystalle, welche als Methylhydrocotoïn, $C_{13}H_7O(OCH_3)_3$, anzusprechen sind.

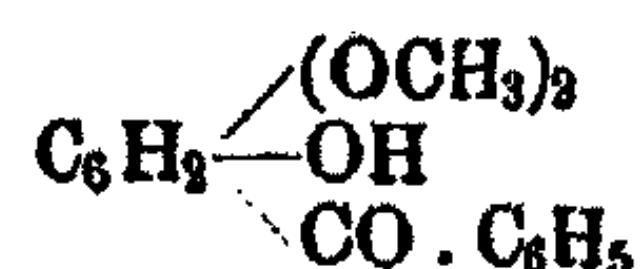
	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}O_4$
C	70.54	70.59 pCt.
H	5.91	5.88 »

¹⁾ loc. cit.

Das Methylhydrocotoïn ist in Aether und heissem Alkohol leichtlöslich, in Wasser und Aetzkalkalien dagegen unlöslich. Mit Eisenchlorid giebt es nur eine hellgelbe Färbung.

Wir wollen ferner noch kurz angeben, dass das Hydrocotoïn, welches durch siedende Alkalien in wässriger und alkoholischer Lösung nicht zersetzt wird, der Einwirkung des alkoholischen Kali beim Erhitzen im Rohr nicht widersteht. Es wird dabei wahrscheinlich in Benzoesäure und einen phenolartigen Körper gespalten, dessen weitere Untersuchung wichtige Aufschlüsse über die Constitution des Hydrocotoïns abgeben dürfte.

Zum Schlusse sei uns noch gestattet zu bemerken, dass, wenn man die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen über Hydrocotoïn überblickt, man nicht umhin kann, die Vermuthung auszusprechen, dass demselben die folgende Constitutionsformel



zukommt, die wir natürlich nur mit dem grössten Vorbehalt mittheilen möchten. Nach dieser Auffassung wäre das Hydrocotoïn ein ketonartiger Körper, und die weitere Untersuchung wird, wir wir hoffen, alsbald den experimentellen Beweis dafür erbringen.

Bologna. Chemisches Universitätslaboratorium, 25. Januar 1891.

58. C. Scheibler und H. Mittelmeier:
Studien über die Stärke. II. Ueber das Gallisin und dessen
Entstehungsweise.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte¹⁾ ist eine Mittheilung von E. Fischer, über die Synthese einer neuen Glucobiose enthalten, wodurch wir veranlasst sind, jetzt schon über ähnliche Beobachtungen, welche wir gleichzeitig mit E. Fischer gemacht haben, zu berichten.

In unserer letzten Mittheilung²⁾ wurde erwähnt, dass wir auch die unvergärbaren Bestandtheile des Stärkezuckers in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen haben. Diese nicht vergärenden Substanzen werden erhalten, indem der Stärkezucker des Handels in

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2, 3687.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2, 3060.

ungefähr der zehnfachen Menge Wasser gelöst, dann durch kräftige Hefe die vorhandene Glucose vollständig zerstört und darauf das Filtrat zum Syrup eingedampft wird.

Ueber diesen Körper, welchen Cobenzl und C. Schmitt Gallisin benannt haben, liegen eine ziemliche Anzahl von Veröffentlichungen vor, die aber weniger Aufklärung über seine chemische Zusammensetzung bringen, sondern sich mehr mit dem analytischen Nachweis und mit seiner Wirkung auf den menschlichen Organismus beschäftigen.

Anthon ¹⁾ charakterisirt die unvergärbare Substanz des Stärkezuckers, indem er von ihr sagt, dass sie kein Gummi mehr ist, aber auch noch kein Zucker. Mehring ²⁾ bezeichnet sie dagegen als Dextrin. In ausführlicherer Weise haben sich Cobenzl, Rosenheck und C. Schmitt ³⁾ mit Untersuchungen über die chemische Natur des Gallisins beschäftigt. Sie behandelten die syrupförmige Lösung desselben mit absolutem Alkohol und Aether und erhielten so ein weisses, amorphes, hygroskopisches Pulver, welches saure Reaction zeigt, Fehling'sche Lösung leicht reducirt, durch Hydrolyse Glucose bildet und beim Erwärmen schon unter 100° Wasser abgibt und Kohlensäure entwickelt. Auf Grund von Elementaranalysen des Gallisins und einer Reihe von Abkömmlingen stellten sie als einzig mögliche Formel $C_{12}H_{24}O_{10}$ auf. Ferner beschreiben sie Gallisinkalium, Gallisimbaryum und Acetylgallisin, welche alle amorph sind. Sie fassen das Gallisin als ein zwischen Stärke und Glucose liegendes Product auf und bezeichnen es als eine vollkommen bestimmte chemische Verbindung.

Die Resultate, welche wir bei Untersuchung des Gallisins erhielten, führen zu völlig anderen Schlussfolgerungen.

Vor Allem liegt kein Grund vor, den Körper als eine vollkommen bestimmte chemische Verbindung aufzufassen, wie es Cobenzl und C. Schmitt thun. Es konnte, ebenso wenig wie seine Derivate, noch nicht in Krystallform gewonnen werden; auch seine anderen Eigenschaften bieten kein Kriterium für seine chemische Einheitlichkeit.

Ebenso können wir die auffällige Thatsache, dass Gallisin beim Erwärmen schon unter 100° C. Kohlensäure entwickelt, nicht bestätigen. Wir haben zwar bei Erwärmung von Gallisin, welches nach Angabe von Cobenzl und C. Schmitt dargestellt war, schon unter 100° ein Aufschäumen beobachtet; dasselbe wurde jedoch nicht durch Entweichen von Kohlensäure verursacht, sondern durch Auftreten von Alkoholdämpfen. Es ist nämlich nicht möglich, Gallisin, das mittelst Alkohol und Aether im festen Zustande dargestellt wird, selbst durch

¹⁾ Dingler's Journal 151, 213.

²⁾ Deutsche Vierteljahrs-Schrift für öffentl. Gesundheitspflege XIV, Heft 2.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1, 1000, 2, 2456.

wochenlanges Stehen über Schwefelsäure im Vacuum vollständig frei von Alkohol zu erhalten; dass auch C. Schmitt's Präparat alkoholhaltig war, geht aus seiner Beobachtung hervor, dass dasselbe mit Essigsäureanhydrid bei höherer Temperatur viel Essigäther bildet.

Die Reinigung des durch Vergärung des käuflichen Traubenzuckers und Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit erhaltenen syrupförmigen Productes haben wir in der Weise vorgenommen, dass wir die möglichst concentrirte Gallisinlösung mit absolutem Alkohol in starkem Ueberschusse fällten und diese Operation einige Male wiederholten. Man erhält so eine weisse, amorphe, dextrinartige, bei längerem Liegen in absolutem Alkohol festwerdende Masse, welche sehr hygroskopisch ist und sich mit grösster Leichtigkeit in Wasser löst. Die Lösung verhält sich gegen Lakmuspapier indifferent, alkalische Kupferlösung wird stark reducirt.

Letzteres Verhalten gegen Fehling'sche Lösung lässt vermuthen, dass das Gallisin einen Zucker enthält, der noch eine freie Aldehydgruppe besitzt.

Diese Vermuthung wird durch das Verhalten der Gallisinlösung zu essigsauerm Phenylhydrazin bestätigt. Bei ungefähr einstündigem Erhitzen der beiden Lösungen auf dem Wasserbade entsteht eine gelbrothe Lösung, die beim Erkalten eine reichliche Menge von gelbgefärbtem Osazon ausscheidet. Durch Abfiltriren und Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird ein Product erhalten, das im äusseren Ansehen den bekannten Osazonen der Biosen sehr ähnlich ist. Beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure wird es braun; durch Verreiben im Mörser nimmt es wieder gelbe Farbe an. Bei mikroskopischer Betrachtung zeigt sich das Osazon aus kleinen Kryställchen zusammengesetzt, die zu kugeligen Gruppen vereinigt sind.

Für die Analyse wurde der mehrmals umkrystallisirte Körper zuerst im Vacuum über Schwefelsäure und dann noch bei 100° getrocknet. Die Verbrennung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{32}N_4O_9$
C	55.22	55.38 pCt.
H	6.34	6.15 >
N	10.69	10.77 >

Das Osazon löst sich wenig in Aether und Aceton, reichlicher in absolutem heissem Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten zum grösseren Theile wieder abscheidet. In heissem Wasser ist es etwas leichter löslich als die bekannten Osazone derselben Zusammensetzung. Beim Erhitzen sintert es gegen 145° und schmilzt zwischen 152—153°; über 200° zersetzt es sich unter Schwärzung und Gasentwicklung. Ist die Reinigung des Gallisins nicht genügend vorgenommen worden, so wird der Schmelzpunkt des Osazones selbst nach mehrmaligem

Umkristallisiren leicht zu niedrig gefunden. Auch Spuren von Feuchtigkeit wirken erniedrigend auf denselben ein.

Aus der Analyse des Osazones folgt, dass das Gallisin einen Zucker von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ enthält. Derselbe setzt sich, da das Gallisin bei der Hydrolyse durch Säuren nur Glucose bildet, aus zwei Glucoseresten zusammen, von denen der eine, wie aus der Fähigkeit der Osazonbildung folgt, noch eine unveränderte Aldehydgruppe enthält.

Ueber die Entstehungsweise dieses unvergärbaren Zuckers $C_{12}H_{22}O_{11}$ haben wir in der letzten Mittheilung die Vermuthung geäußert, dass er ein Product der Hydrolyse der Stärkecellulose sei. Durch folgende Beobachtung gelangten wir jedoch zu einer anderen Anschauung.

Da die Menge des im käuflichen Stärkezucker enthaltenen Gallisins eine sehr geringe ist, so waren wir bestrebt, durch geeignete Hydrolyse der Stärke die Menge des entstehenden Gallisins zu erhöhen. Ist das Gallisin in der That, wie wir vermutheten, ein Zwischenproduct zwischen den Bestandtheilen der Stärke und der Glucose, so musste die Bildung von Gallisin eine grössere sein, wenn der Process der Hydrolyse nur bis zur beginnenden Bildung von Glucose und nicht bis zur fast vollkommenen Umwandlung der Stärke in Glucose geführt wird. Versuche in dieser Richtung zeigten uns jedoch, dass gerade das Gegentheil der Fall war; denn wird die Hydrolyse der Stärke nur bis zur beginnenden Bildung von Glucose ausgeführt, so ist eine unvergärbare Biose nur spurenweise mittelst essigsaurem Phenylhydrazin nachzuweisen; dagegen wird der Nachweis von reichlicheren Mengen der Biose erst dann deutlich, wenn die Einwirkung der Säure genügend lange dauerte, um die Stärke vollständig in Glucose zu verwandeln.

Dieses Verhalten legte es nahe, die Bildung des Gallisins auf eine weitere Einwirkung der Säure auf den durch die Hydrolyse gebildeten Traubenzucker zurückzuführen. Folgender Versuch zeigt die Richtigkeit dieser Vermuthung.

50 g chemisch-reine Glucose wurden mit 500 ccm $2\frac{1}{2}$ procentiger Schwefelsäure zwölf Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, hierauf die Säure mittelst kohlsaurem Baryt gefällt und das Filtrat mit der genügenden Menge von essigsaurem Phenylhydrazin ungefähr eine Stunde lang erhitzt. Während des Erhitzens scheidet sich in reichlicher Menge Phenylglucosazon ab. Dasselbe wird in der Wärme durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt. Letztere scheidet beim Erkalten ein weiteres Osazon in viel geringerer Menge ab, das auf einem Filter gesammelt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wird. Durch öfteres Umkristallisiren aus heissem Wasser wird es dann weiter gereinigt. Wir erhielten ungefähr $\frac{1}{5}$ g eines Osazons, das in allen Eigenschaften, so insbesondere im Schmelzpunkt, mit dem aus

Gallisin erhaltenem vollkommen übereinstimmte. Es kann also mit demselben als identisch betrachtet werden.

Als nächstes Ziel nach diesem Resultate war, zu versuchen, die Condensation des Traubenzuckers in einer von besserer Ausbeute an Biose begleiteten Weise herbeizuführen. Unterdessen ist nun die oben erwähnte Veröffentlichung E. Fischer's erfolgt, in welcher derselbe über ähnliche Arbeiten berichtet. Die Darstellung höherer Zuckerarten aus den Monosen durch Einwirkung von Säuren ist schon von mehreren Chemikern versucht worden ¹⁾ und in der That die Bildung dextrinartiger Körper gelungen. Eine genauere Untersuchung dieser Körper war jedoch damals noch unmöglich, da sie nicht krystallisirten und nicht in krystallisirende Derivate übergeführt werden konnten. Nur Franchimont hat die aus Glucose durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entstehende sogenannte Octacetylsaccharose, welche zuerst Schützenberger und Naudin dargestellt hatten, in krystallisirtem Zustande erhalten. E. Fischer hat nun diese Versuche der Condensation der Glucose mit Hilfe der Säuren wieder aufgenommen und aus den Reactionsproducten mit Hilfe seines ausgezeichneten Reagenzes, des essigsauren Phenylhydrazin, die Bildung einer Glucose, welche er Isomaltose nannte, nachgewiesen.

Das Isomaltosazon zeigt mit dem von uns aus Gallisin und aus Glucose erhaltenen Osazon, insbesondere im Schmelzpunkt und seiner leichteren Löslichkeit in heissem Wasser, solche Aehnlichkeit, dass wir die Identität der beiden nicht bezweifeln, zumal auch die Entstehung der beiden entsprechenden Zuckerarten auf der Einwirkung von Säuren auf Glucose beruht; E. Fischer liess concentrirte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Glucose einwirken, wir verdünnte Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur.

Auf Grund der E. Fischer'schen Mittheilungen werden wir die begonnenen Versuche, in möglichst glatter Weise durch Condensation der Glucose mittelst Säuren zu höheren Zuckerarten zu gelangen, nicht weiter verfolgen; dagegen hoffen wir durch Anwendung von Metallsalzen als Condensationsmittel von der Glucose und anderen Monosen zu höheren Zuckerarten zu gelangen. Es wurden in dieser Richtung bereits mit Zink-, Aluminium- und Calciumchlorid Versuche angestellt. Besonders mit letzterem haben wir durch Einwirkung der concentrirten Lösung desselben auf sehr concentrirte Glucoselösung bei Zimmertemperatur befriedigenden Erfolg gehabt. Bei Abschluss dieser Versuche werden wir uns erlauben, der Gesellschaft darüber Mittheilung zu machen.

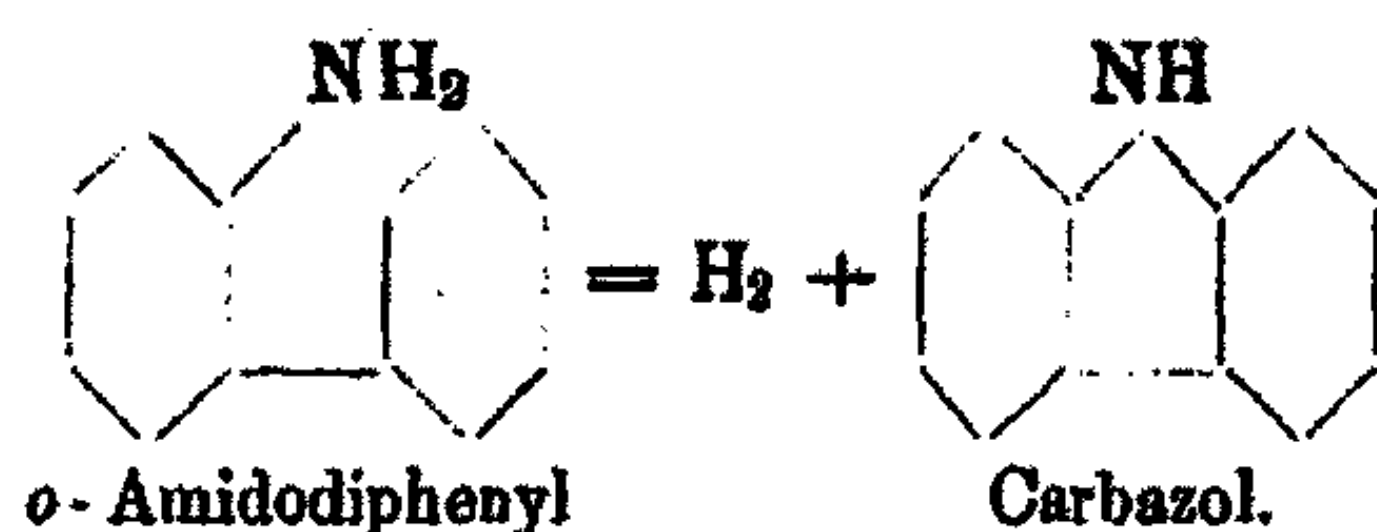
¹⁾ Siehe die Literaturnachweise in E. Fischer's Abhandlung.

54. Albert Blank: Ueber Carbazolsynthesen.

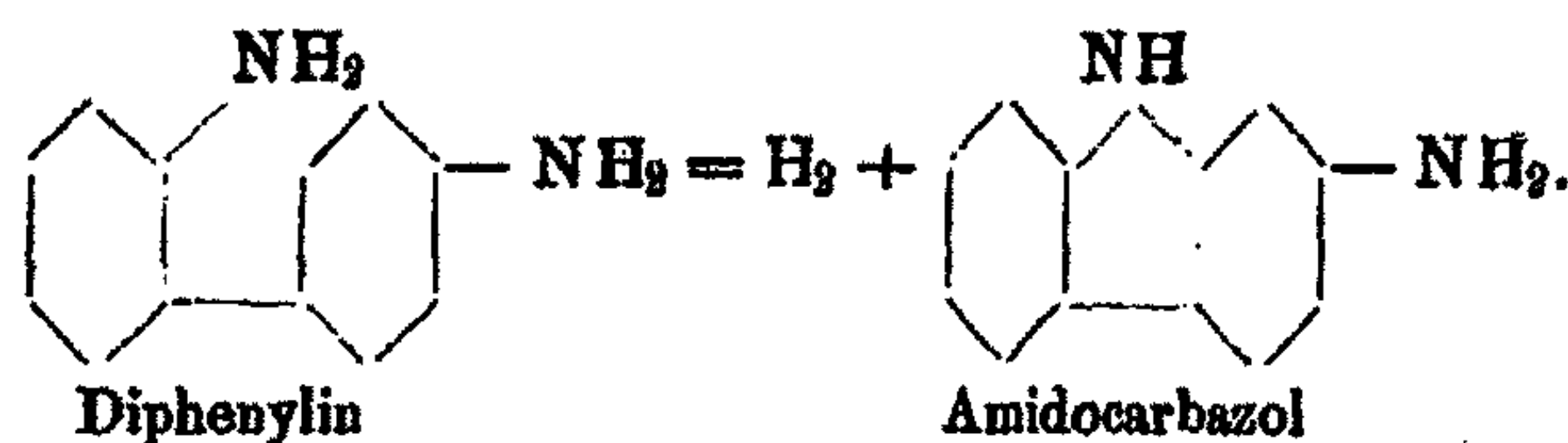
[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. Januar.)

Die im Heft 1 der Berichte dieses Jahres (S. 197) veröffentlichten Untersuchungen von Ernst Täuber veranlassen mich zu der Mittheilung, dass ich von Derivaten des Diphenyls, die eine Amidogruppe in der Ortho-Stellung enthalten, ausgehend auf synthetischem Wege zum Carbazol gelangt bin, worüber bereits am 10. November 1890 in der hiesigen Physikalisch-Medicinischen Societät von mir referirt worden ist. Wird *o*-Amidodiphenyl im Verbrennungsrohr über schwach glühendem Kalk destillirt, so entsteht in reichlicher Menge Carbazol, welches als solches durch die charakteristischen Eigenschaften leicht identificirt werden konnte.



Aus Diphenylin entsteht auf analoge Weise Amidocarbazol, eine schwache Base, deren Salze leicht dissociiren.



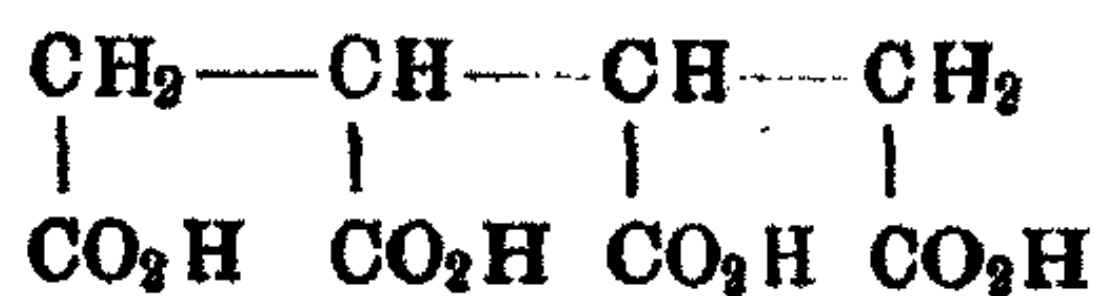
Aus Wasser krystallisirt sie in feinen Nadelchen vom Schmp. 238°, die in Farbe und Glanz dem bei 122° schmelzenden Benzidin täuschend ähnlich sehen. Während die Ringschliessung zum Carbazol bei Täuber sich unter Ammoniakabspaltung zwischen zwei in Ortho-Stellung befindlichen Amidogruppen vollzieht, findet bei den vorstehend erwähnten Synthesen die Condensation unter Abspaltung von Wasserstoff statt. Weitere Mittheilungen behalte ich mir bis zum Abschlusse dieser Untersuchungen vor.

55. K. Auwers: Ueber Synthesen alkylirter Tricarbaldehydsäuren und anderer mehrbasischer Fettsäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

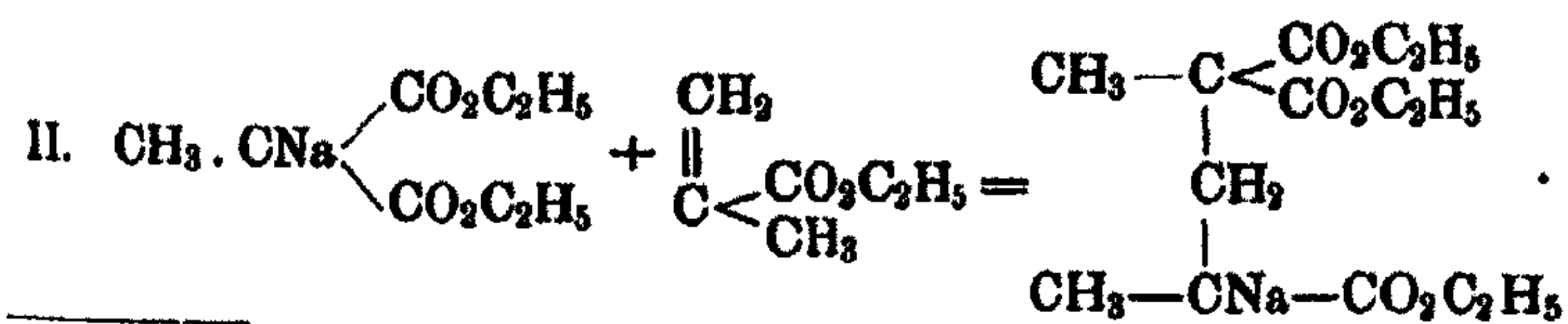
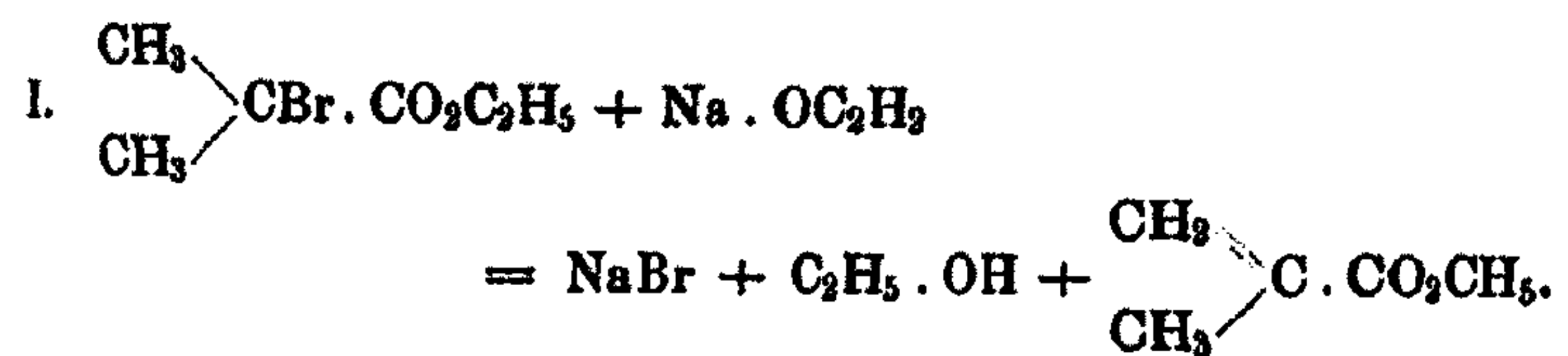
(Eingegangen am 30. Januar.)

Im letzten Hefte des vorigen Jahrgangs der Berichte (XXIII, 3756) theilt W. O. Emery eine Synthese der Tricarbaldehydsäure mit und stellt die Gewinnung einer Tetracarbonsäure



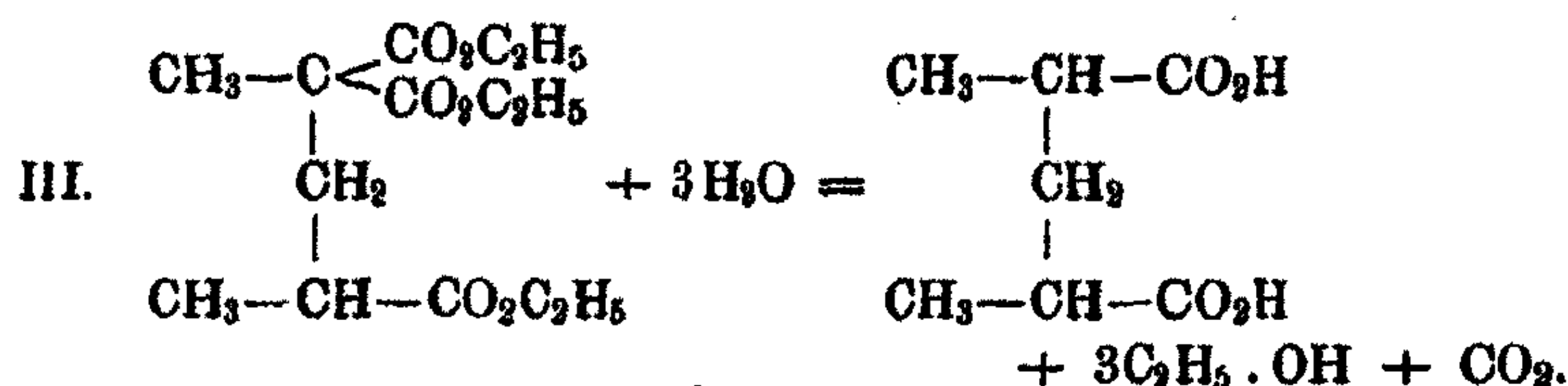
in Aussicht. Auf einem etwas anderem Wege, als dem von Emery eingeschlagenen, ist letztere Säure, sowie eine Anzahl substituierter Tricarbaldehydsäuren im Laufe dieses Wintersemesters im hiesigen Universitäts-Laboratorium dargestellt worden.

Wie C. A. Bischoff¹⁾ einerseits, L. L. Jackson und ich²⁾ andererseits fanden, entsteht bei der Einwirkung von α -Bromisobuttersäureester auf Natriummethylmalonsäureester in alkoholischer Lösung ein Tricarbonsäureester, bei dessen Verseifung an Stelle der erwarteten Trimethylbernsteinsäure symmetrische $\alpha\alpha$ -Dimethylglutarsäure erhalten wird. Zur Erklärung dieses Vorganges nahmen Jackson und ich an, dass zunächst der α -Bromisobuttersäureester durch das alkoholische Alkali in Methakrylsäureester verwandelt würde, darauf aber ein Molekül Methakrylsäureester sich mit einem Molekül Natriummethylmalonsäureester zu einem Condensationsproduct vereinigt, bei dessen Verseifung Dimethylglutarsäure gebildet werden muss. Die einzelnen Phasen der Reaction lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1464.

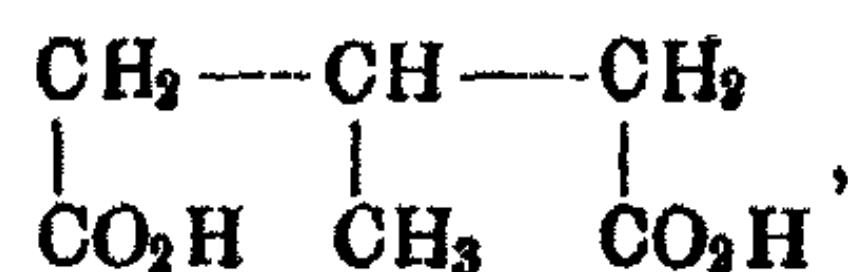
²⁾ Diese Berichte XXIII, 1599.



Um die Zulässigkeit dieser Erklärungsweise zu prüfen, war in erster Linie festzustellen, ob wirklich die Ester ungesättigter Säuren sich direct mit Verbindungen wie Natriummalonsäureester condensiren können. Eine Reihe von Versuchen hat nun gezeigt, dass diese Reaction sich thatsächlich bei den verschiedenartigsten Säuren mit grosser Leichtigkeit vollzieht. Erst im Verlauf dieser Arbeit bemerkte ich, dass bereits vor vier Jahren Michaël¹⁾ derartige Condensationen ausgeführt hat, indem er Zimmtsäureester, sowie Citraconsäureester mit Natracetessigester und Natriummalonsäureester combinirte.

Von den Ergebnissen der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Versuche mögen einige bereits heute kurz mitgetheilt werden, während die ausführlichere Beschreibung der Operationen, sowie der dargestellten Körper erst nach Abschluss der betreffenden Arbeiten erfolgen soll.

Mit dem Methakrylsäureester sind noch keine Versuche angestellt worden, dagegen wurde aus dem nächst höheren Homologon, dem Crotonsäureester, und Natriummalonsäureester in glatter Weise und mit guter Ausbeute die bereits von Komnenos²⁾ auf anderem Wege dargestellte β -Methylglutarsäure oder Aethylidendiessigsäure,



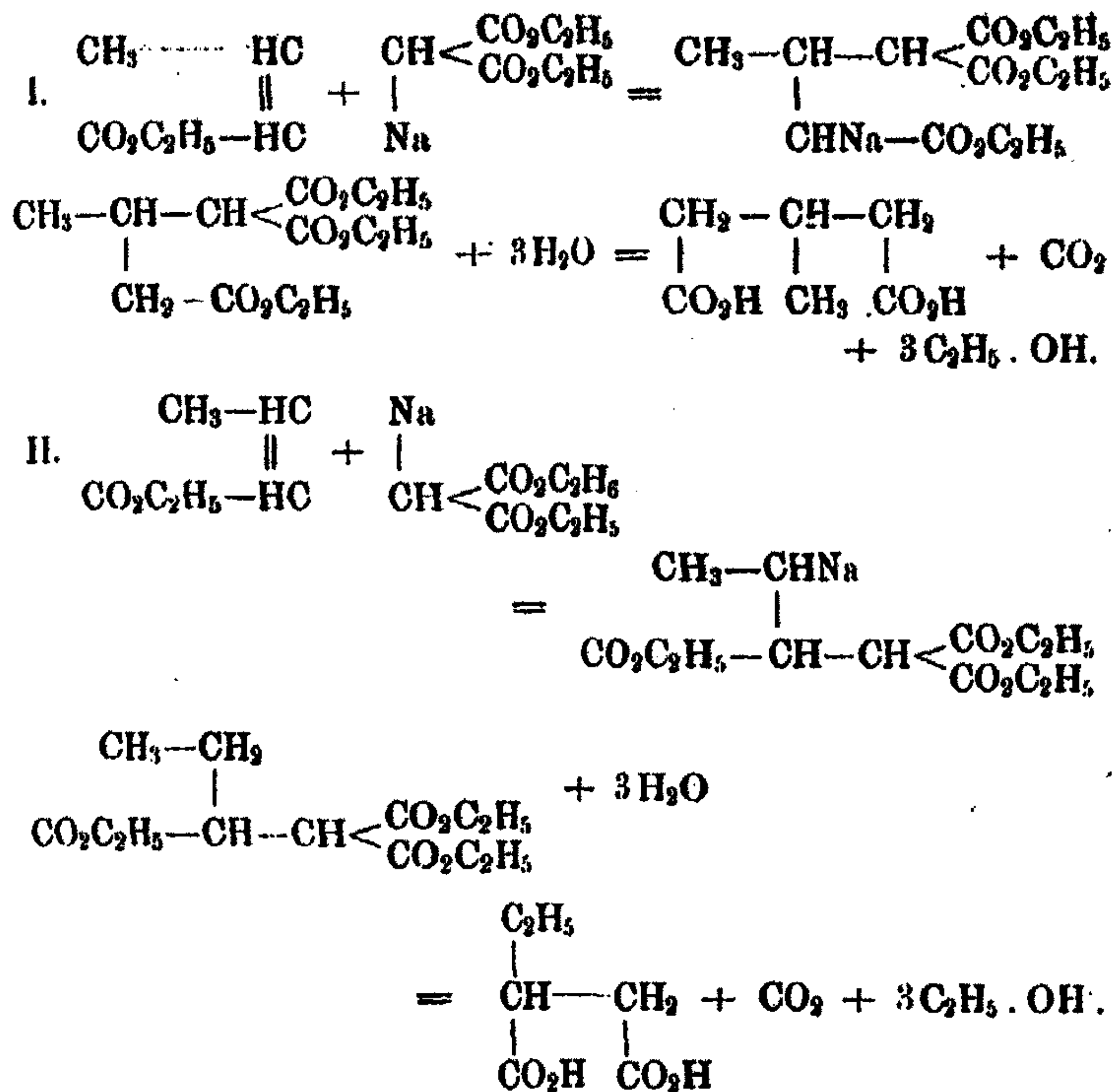
gewonnen. Die Säure schmolz bei 86°, (Komnenos: 85°–86°) und zeigte die von ihrem Entdecker angegebenen Eigenschaften. Die Zusammensetzung der Säure wurde überdies durch die Analyse ihres Silbersalzes festgestellt.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{Ag}_2\text{O}_4$	Gefunden
Ag 60.00	59.60 pCt.

Die Condensation von Crotonsäureester und Natriummalonsäureester konnte in zweifacher Weise sich vollziehen und zu zwei verschiedenen Tricarbonsäureestern führen, von denen der eine bei der Verseifung β -Methylglutarsäure, der andere aber Aethylbernsteinsäure liefern musste:

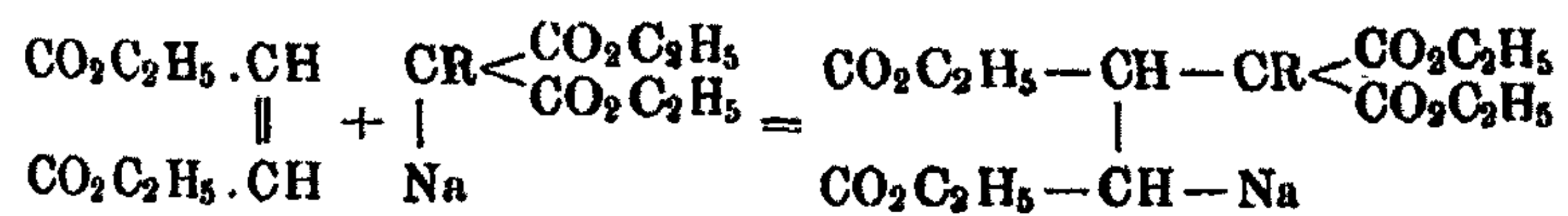
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] XXXV, 349.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 218, 150.

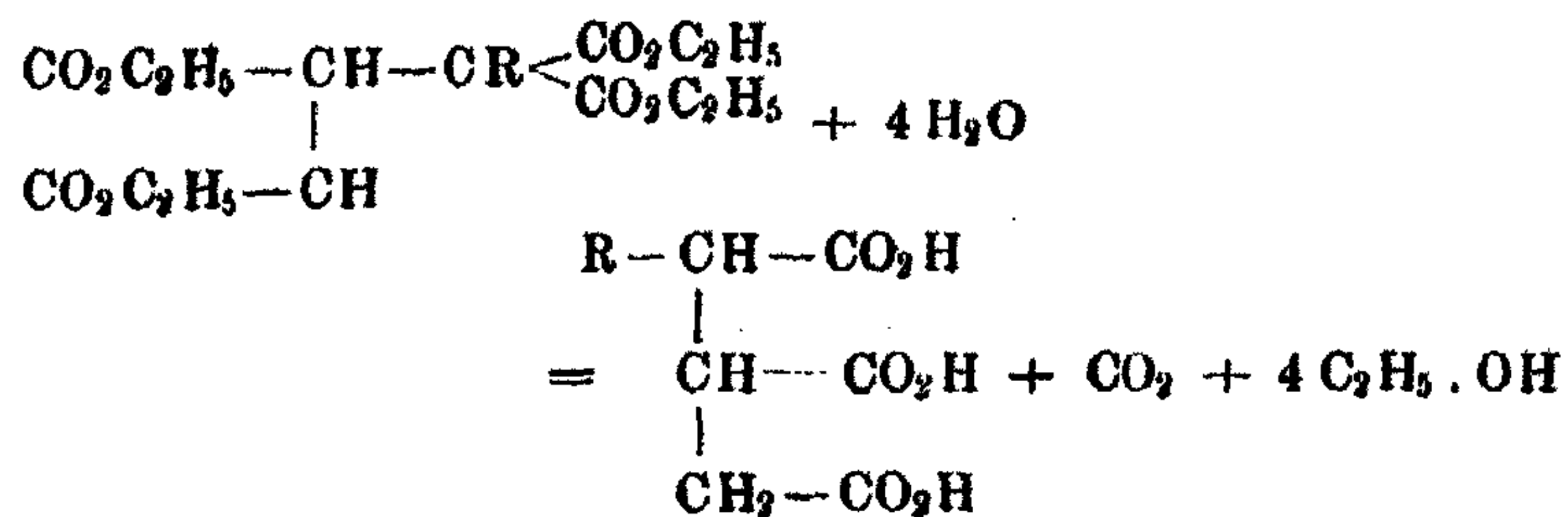


Unter den eingehaltenen Bedingungen verläuft die Reaction ausschliesslich im ersten Sinne, wenigstens konnte in dem Reactionproduct keine Aethylbernsteinsäure nachgewiesen werden. Es entspricht dies vollkommen dem bekannten »positiv-negativen Satze« von Michaël¹⁾, demzufolge das positive Natriumatom sich an dasjenige Kohlenstoffatom anlagert, welches mit dem negativen Carboxyl verbunden ist und daher selbst stärker negativen Charakter besitzt.

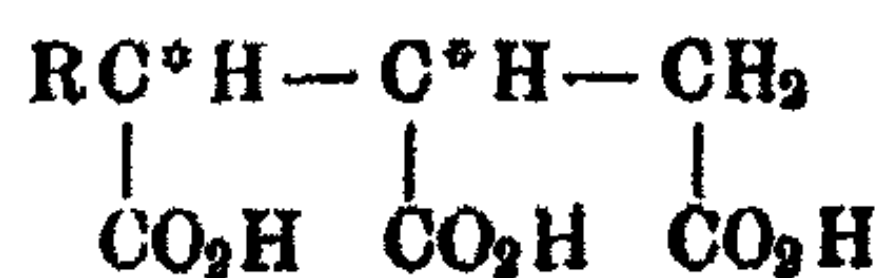
Eine grössere Anzahl von Versuchen wurde mit Fumarsäureester ausgeführt. Durch Condensation dieses Esters mit Natriummalonsäureester bzw. den Natriumverbindungen der Alkylmalonsäureester gelangt man leicht zur Tricarballäure und den bislang noch nicht dargestellten Monoalkyltricarballäuren:



¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] XXXVII, 522.



Auf diese Weise sind von den HHrn. Köbner und v. Meyenburg die Tricarballylsäure selbst, sowie die Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Isopropyltricarballylsäure dargestellt worden. Die Ausbeute an krystallisirter Rohsäure aus den Condensationsproducten ist in allen Fällen eine befriedigende. Aber während die Tricarballylsäure selbst bei der Verseifung des zunächst gebildeten Tetracarbonsäureesters direct in nahezu reinem Zustande gewonnen wird, bietet die Reinigung der alkylirten Säuren erhebliche Schwierigkeiten. Sehr wahrscheinlich bilden sich in diesen Fällen wie bei der Darstellung der alkylirten Bernsteinsäuren nach der Bischoff'schen Methode stets Gemenge stereochemisch isomerer Säuren, was nicht Wunder nehmen kann, da diese Säuren — im Gegensatz zur Tricarballylsäure selbst — zwei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen:



Die Trennung dieser vermuthlichen Isomeren durch fractionirte Krystallisation gelingt nur schwierig, und daher sind bisher nur die höher schmelzenden, in Wasser schwerer löslichen Modificationen im Zustande der Reinheit gewonnen worden.

Die Methyltricarballylsäure schmilzt bei 180°. Ihre Zusammensetzung wurde durch eine Analyse bestätigt.

0.1944 g der Substanz gaben 0.3135 g Kohlensäure und 0.0956 g Wasser.

	Ber. für C ₇ H ₁₀ O ₆	Gefunden
C	44.21	43.98 pCt.
H	5.26	5.45 »

Der Schmelzpunkt der Aethyltricarballylsäure liegt bei 147°—148°.

Analyse:

0.0997 g Substanz gaben 0.1711 g Kohlensäure und 0.0567 g Wasser.

	Ber. für C ₈ H ₁₂ O ₆	Gefunden
C	47.06	46.78 pCt.
H	5.88	6.32 »

Propyltricarballylsäure. Schmelzpunkt 151° — 152° .

Analyse:

0.1718 g Substanz gaben 0.3109 g Kohlensäure und 0.1018 g Wasser.

	Ber. für $C_9H_{14}O_6$	Gefunden
C	49.54	49.37 pCt.
H	6.42	6.58 ,

Isopropyltricarballylsäure. Schmelzpunkt 161° — 162° .

Analyse:

0.1847 g Substanz gaben 0.3305 g Kohlensäure und 0.1100 g Wasser.

	Ber. für $C_9H_{14}O_6$	Gefunden
C	49.54	48.81 pCt.
H	6.42	6.62 ,

Alle diese Säuren sind in Wasser leicht löslich, desgleichen in Alkohol; sehr wenig löslich sind sie in Benzol und Ligroin; in Aether lösen sie sich schwer, scheiden sich aber, einmal gelöst, erst nach starker Eindunstung des Aethers wieder aus.

Ein gewisses Interesse darf von diesen Substanzen die letztgenannte Isopropyltricarballylsäure beanspruchen, da bekanntlich Bredt¹⁾ der Camphoronsäure eine solche Constitution zuschreibt. Die erwähnte Säure ist nun bestimmt verschieden von der Camphoronsäure. Eine weitere Untersuchung der Säure muss lehren, ob überhaupt irgendwelche Beziehungen zwischen ihr und der Camphoronsäure bestehen. Wichtig wird in dieser Hinsicht zumal die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens der Säure sein, da bereits Ostwald²⁾ anlässlich der Bestimmung dieser Constante der Camphoronsäure die Natur einer dreibasischen Säure abgesprochen hat.

Das Studium der erwähnten Säuren wird von den genannten Herren fortgesetzt; besonders soll versucht werden, die vermutheten stereochemischen Isomeren zu isoliren. Auch die Frage nach der Anhydridbildung dieser Säuren wird experimentell geprüft. So hat Hr. Köbner aus Tricarballylsäure und Acetylchlorid eine wasserärmere Säure vom Schmelzpunkt 131° erhalten, deren Constitution noch näher aufgeklärt werden muss.

In Verfolgung dieser Arbeiten lag es nahe, auf analogem Wege auch die Synthese höherer Polycarbonsäuren der Fettreihe zu bewerk-

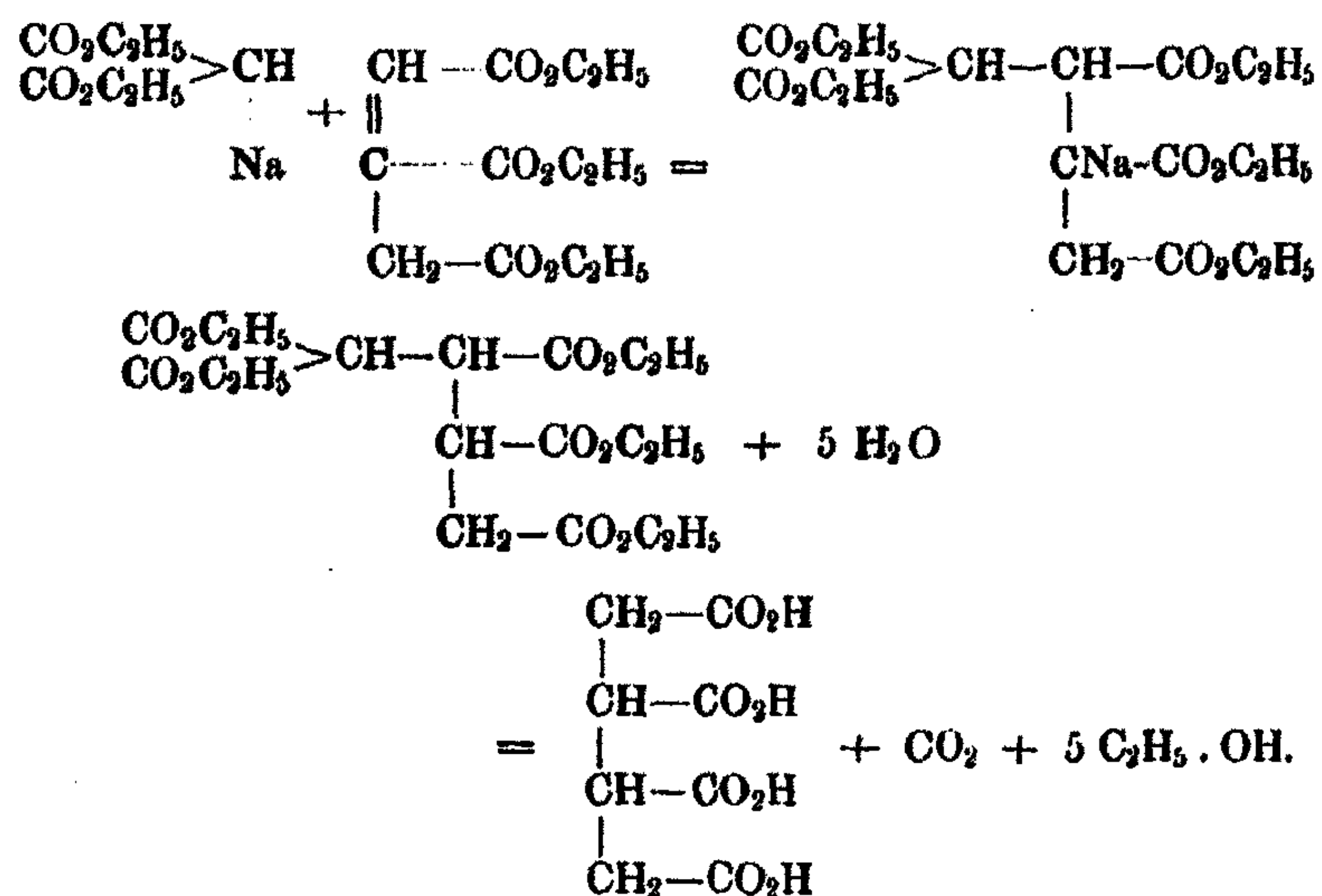
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 226, 249.

²⁾ Abhandl. der math.-phys. Classe der Königl. Sächs. Gesellsch. der Wissensch. XV, 224.

stelligen. Als nächstes Ziel bot sich hier die Darstellung der einfachen normalen Tetracarbonsäure,

$$\begin{array}{cccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\ | & & | & & | & & | \\ \text{CO}_2\text{H} & & \text{CO}_2\text{H} & & \text{CO}_2\text{H} & & \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$

Eine solche Säure konnte man bei der Verseifung des Condensationsproductes von Natriummalonsäureester und Aconitsäureester erwarten:

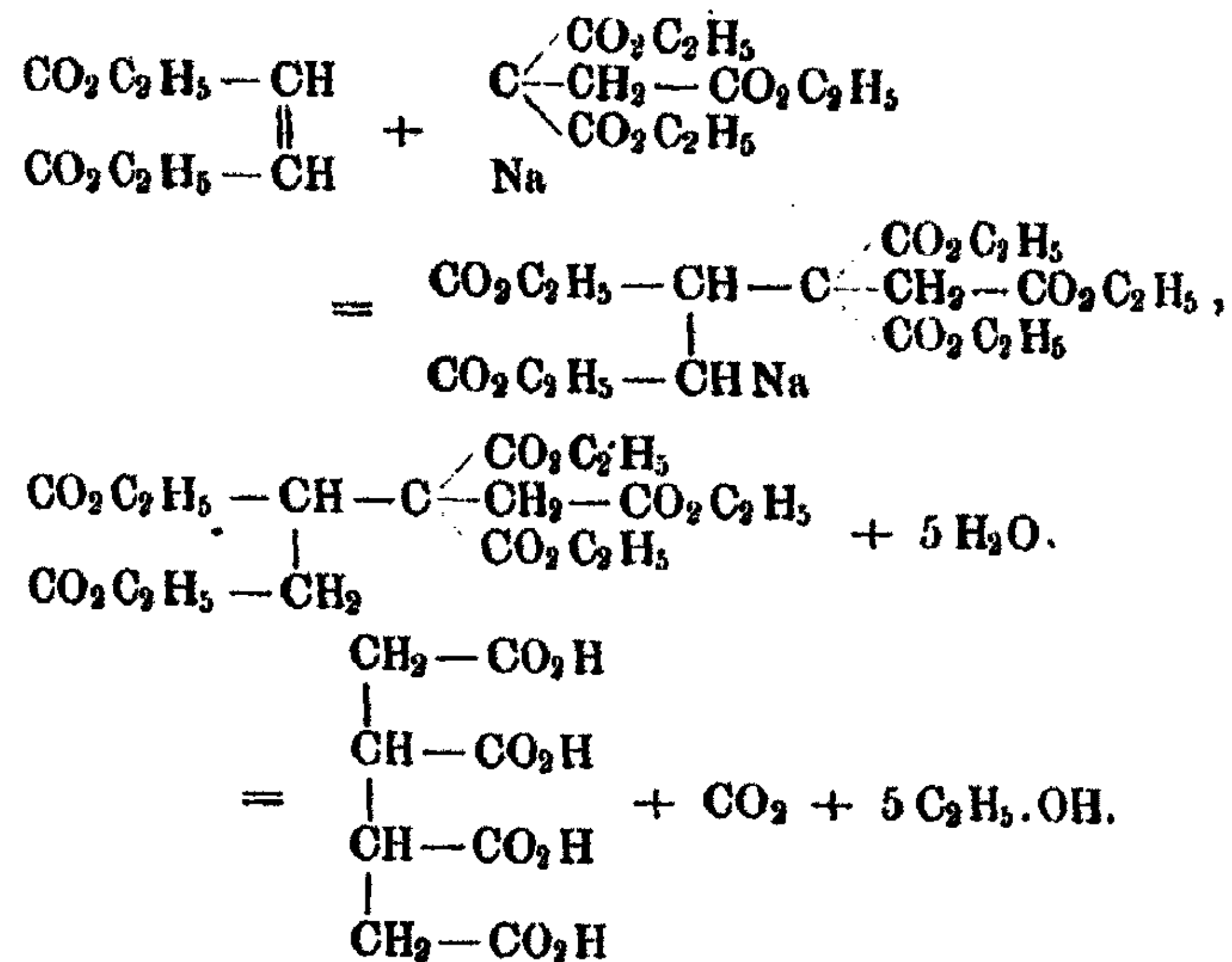


In der That gelang es Hrn. Imhäuser, auf diesem Wege eine Säure von der gewünschten Zusammensetzung zu erhalten. Dieselbe ist durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und schmilzt bei 189°.

0.1469 g Substanz gaben 0.2244 g Kohlensäure und 0.0625 g Wasser.

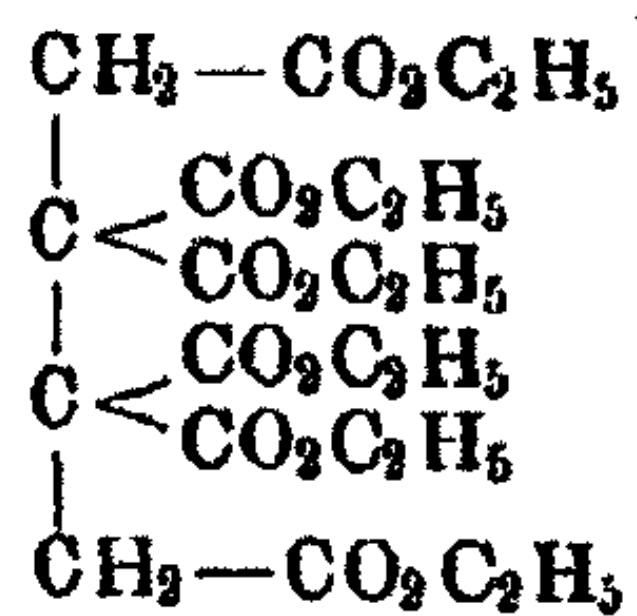
	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8$	Gefunden
C	41.03	41.66 pCt.
H	4.27	4.73 »

War es auch nach dem »positiv-negativen« Satze von Michaël sehr wahrscheinlich, dass der Säure die oben angeführte Constitution zukam, so war doch nicht mit Sicherheit die Möglichkeit ausgeschlossen, dass durch andersartigen Verlauf der Condensation eine Säure mit verzweigter Kohlenstoffkette entstanden war. Um diese Frage zu entscheiden, wurde die Einwirkung von Fumarsäureester auf Aethenyltricarbonsäureester untersucht. Hierbei konnte nur ein Pentacarbonsäureester gebildet werden, welcher bei der Verseifung die gewünschte normale Tetracarbonsäure lieferte;



Bei der Durchführung dieser Reaction wurde eine Säure erhalten, die durch ihren Schmelzpunkt, ihre Krystallform und sonstigen Eigenschaften, sowie durch die Analyse als identisch mit der oben beschriebenen Säure erkannt wurde.

Dieselbe Säure ist sehr wahrscheinlich bereits früher von C. A. Bischoff¹⁾ durch Verseifung des Butonhexacarbonylästers



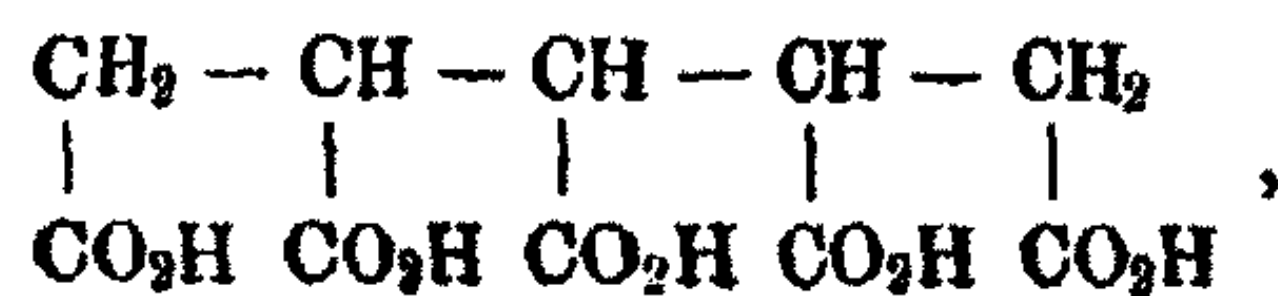
erhalten worden, da hierbei eine Säure entstand, die bei ungefähr 185° schmolz. Daneben beobachtete Bischoff das Auftreten einer Säure vom Schmelzpunkt 230°, in welcher er ein stereochemisches Isomeres vermuthet. Diese letztere Säure konnten wir bisher aus den von uns untersuchten Reactionsproducten nicht isoliren²⁾.

Die im Vorstehenden skizzirten Untersuchungen sollen nach verschiedenen Richtungen weiter ausgedehnt werden. So erscheint es z. B. möglich, auf dem angegebenen Wege auch zu symmetrischen dialkylierten Tricarbonsäuren zu gelangen, wenn man vor der

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2112.

²⁾ Hr. Prof. C. A. Bischoff theilt mir freundlichst mit, dass die höher schmelzende Säure inzwischen analysirt ist und in der That der Formel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6$ entspricht.

Verseifung des zunächst durch Condensation entstandenen Tetracarbonsäureesters auf seine Natriumverbindung Jodalkyle einwirken lässt. Auch die Darstellung höher carboxylierter Fettsäuren mit normaler Kohlenstoffkette, z. B. der einfachsten Pentacarbonsäure,



soll in ähnlicher Weise versucht werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

56. Arnold Reissert: Die Condensationsproducte der Anilidobrenzweinsäure.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCCX.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

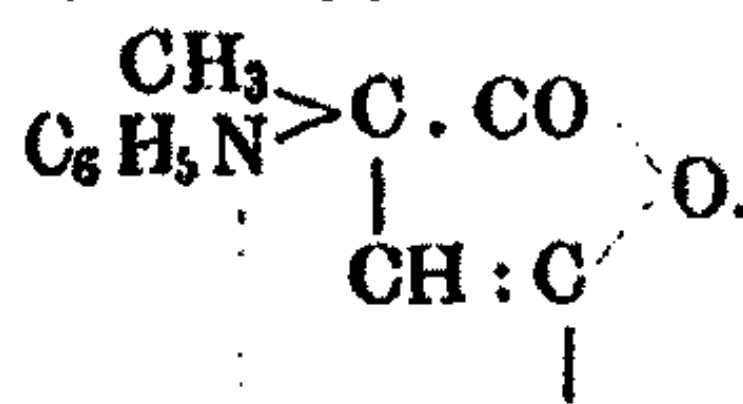
Im Jahre 1888 habe ich eine Reihe von Abhandlungen veröffentlicht¹⁾, welche die Producte behandeln, die man erhält, wenn man die von Schiller-Wechsler²⁾ zuerst dargestellte Anilidobrenzweinsäure,



im Oelbade bis zum Aufhören des Schäumens auf 170—180° erhitzt.

Es wurden hierbei hauptsächlich 2 Verbindungen erhalten, welchen die folgenden Benennungen und Formeln beigelegt wurden:

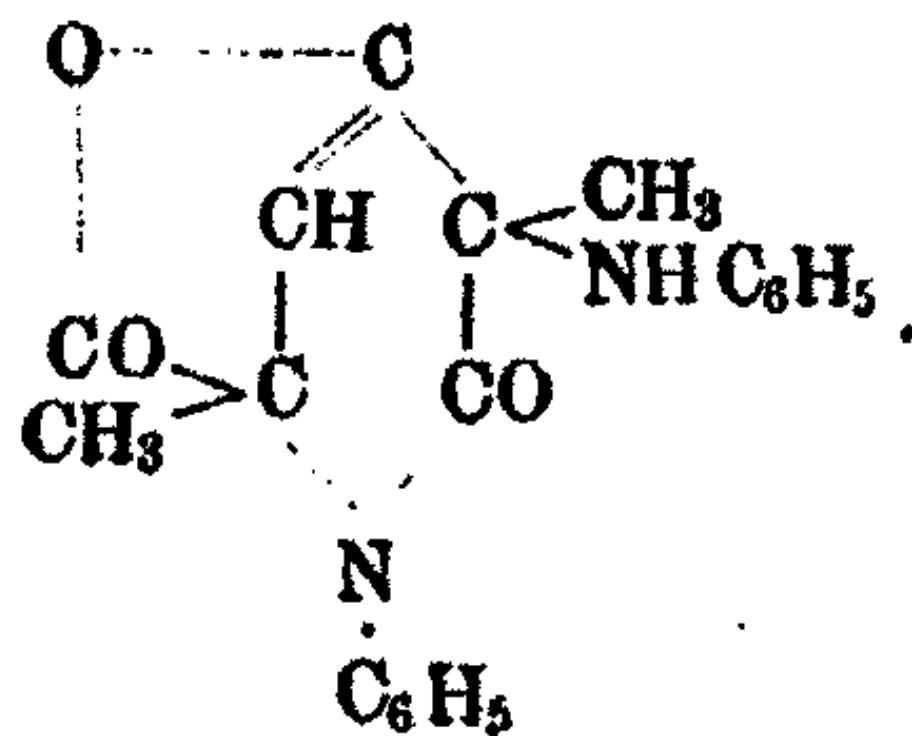
1. Pyranilpyroïnolacton,



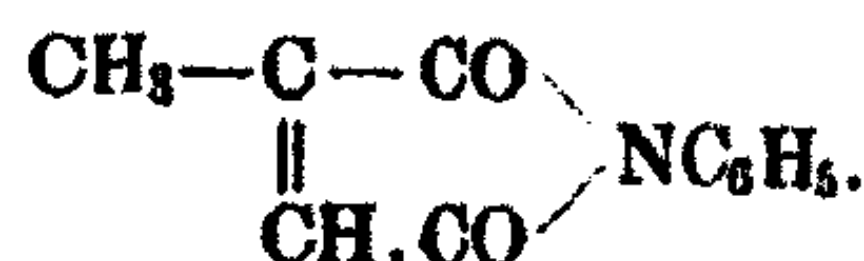
¹⁾ Diese Berichte XXI, 1362, 1380, 1385; vergl. auch diese Berichte XXII, 2281.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1037.

2. *N*-Phenyl- α -keto- γ -oxy- β - α_1 -dimethyl- β -anilido- α_1 -tetrahydropyridinecarbonsäurelacton,



Herr Anschütz¹⁾ hat darauf die von mir aufgestellte Formel des Pyranilpyroïn lactons angegriffen und behauptet, dasselbe sei nichts anderes als Citraconanil,



Hierdurch veranlasst, habe ich das Pyranilpyroïn lacton nochmals dargestellt und nach sorgfältiger Reinigung mit dem aus Citraconsäure und Anilin dargestellten Citraconanil verglichen. Sowohl diese Substanzen, als namentlich die aus denselben durch Addition von 1 Mol. Wasser entstehenden Säuren, die Pyranilpyroïn säure und die Citracon-(Mesacon-)anilsäure, zeigten sehr wesentliche Abweichungen von einander und sprach ich daher die Ansicht aus, dieselben könnten nicht identisch sein²⁾.

Diese erneute Untersuchung hat Hrn. Anschütz veranlasst, selbst die Condensation der Anilidobrenzweinsäure vorzunehmen, um das hierbei entstehende Product mit synthetischem Citraconanil vergleichen zu können³⁾. Hr. Anschütz hat hierbei allerdings Citraconanil aus Anilidobrenzweinsäure und zwar in fast quantitativer Ausbeute erhalten, und die Identität des auf diesem Wege gewonnenen Citraconanils mit dem synthetischen ist durch die von Hrn. Hintze vorgenommene krystallographische Vergleichung beider Substanzen ganz ausser Zweifel gesetzt worden⁴⁾.

Die angeführte Arbeit des Hrn. Anschütz wäre vollkommen beweisend für seine Ansicht gewesen, wenn er die Condensation der Anilidobrenzweinsäure, wie das in diesem Falle geboten war, in der von mir beschriebenen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 115; diese Berichte XXI, 3253, XXII, 731; Anschütz und Hensel, Ann. Chem. Pharm. 248, 219.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2281.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 887.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 2979.

Weise ausgeführt hätte. Das hat Hr. Anschütz jedoch nicht gethan, sondern er ist so verfahren, dass er die Anilidobrenzweinsäure der Destillation im Vacuum unterworfen hat.

Dass unter so veränderten Bedingungen die Condensation der Anilidobrenzweinsäure in ganz anderem Sinne verlaufen kann, braucht nicht erst bewiesen zu werden, dass sie aber hier in der That anders verläuft, geht schon daraus hervor, dass bei der Destillation der Anilidobrenzweinsäure im Vacuum nur Citraconanil entsteht, während beim Erhitzen derselben auf 170—180° mindestens die Hälfte des entstehenden Productes aus dem oben erwähnten zweiten Condensationsproduct besteht.

Ich konnte daher auch nach den letzterwähnten Publicationen des Hrn. Anschütz die Identität des Citraconanils mit dem Pyranilpyroïnolacton keineswegs für bewiesen ansehen und dies hat mich veranlasst, die von mir früher beschriebene Reaction einer abermaligen Prüfung zu unterziehen, deren Ergebnisse im Folgenden kurz beschrieben werden sollen.

Wird das Product, welches man erhält, wenn man Anilidobrenzweinsäure bis zum Aufhören des Schäumens im Oelbade auf 170 bis 180° erhitzt, mit Aether gewaschen, bis es rein weiss geworden ist, so besteht das Ungelöste aus dem fast reinen zweiten Condensationsproduct, welches nach 2—3 maliger Krystallisation aus Alkohol bei 135° schmilzt.

Die ätherische Lösung enthält noch beträchtliche Mengen desselben Körpers; man lässt den Aether verdunsten und behandelt den Rückstand mit Natronlauge in gelinder Wärme. Dann bleibt der grösste Theil des zweiten Condensationsproductes ungelöst zurück, während die früher als Pyranilpyroïnolacton beschriebene Substanz in Lösung geht. Aus der Lösung in Natronlauge wird durch Säuren eine Substanz gefällt, welche selbst nach häufigem Umkrystallisiren aus Alkohol stets die der Pyranilpyroïnsäure zukommenden Eigenschaften, welche von denen der Mesaconanilsäure erheblich abweichen, beibehält.

Wesentlich anders gestaltet sich die Reinigung dieses Productes, wenn man dasselbe nach dem Abdunsten des Aethers direct mit Salzsäure kocht. Hierbei bleibt das zweite Condensationsproduct ungelöst und beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich reines Citraconanil vom Schmp. 97—98° aus, welches nach dem Auflösen in Natronlauge und Fällen mit Schwefelsäure Mesaconanilsäure liefert, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 173—174° schmilzt. Synthetische, aus Citraconsäure und Anilin dargestellte Mesaconanilsäure zeigte, gleichzeitig an demselben Thermometer erhitzt, genau denselben Schmelzpunkt. Auch die sonstigen Eigenschaften der so erhaltenen Säure

stimmen vollständig mit Mesaconanilsäure überein. Das Silbersalz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Ag	34.61	34.73 pCt.

Bei der Oxydation liefert die so erhaltene Mesaconanilsäure gleich der synthetischen nur Oxanilsäure.

Es ist damit erwiesen, dass die Pyranilpyroönsäure keine einheitliche Verbindung darstellt, sondern dass sie ein Gemenge von Mesaconanilsäure mit einer anderen Substanz ist. Die Abscheidung reiner Mesaconanilsäure aus diesem Gemenge lässt sich aber durch die früher angewandte Methode (Lösen in Natronlauge und Fällen mit Säuren) nicht erreichen.

Es trat nun die Aufgabe an mich heran, zu ermitteln, welches die Substanz ist, die, der Mesaconanilsäure beigemischt, dieser die Eigenschaften der sogenannten Pyranilpyroönsäure verleiht. A priori erschien es am wahrscheinlichsten, dass diese Substanz nichts anderes sei, als die aus dem zweiten Condensationsproduct der Anilidobrenzweinsäure vom Schmelzpunkt 135° durch Wasseraddition entstehende Säure, welche bei 150° schmilzt. Diese Säure ist zwar in Mineralsäuren löslich, sie müsste also beim Ausfällen der Pyranilpyroönsäure aus ihrer alkalischen Lösung gelöst bleiben, doch ist es immerhin denkbar, dass die voluminös ausfallende Mesaconanilsäure beträchtliche Mengen dieser Säure einschliesst und so vor der Wiederauflösung durch die überschüssig zugesetzte Mineralsäure schützt.

War diese Annahme richtig, so musste die erwähnte Säure vom Schmp. 150° bei der Oxydation diejenigen Producte liefern, welche die Pyranilpyroönsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben der Oxanilsäure, dem Oxydationsproduct der Mesaconanilsäure, liefert, nämlich die Anilbernsteinsäure resp. β -Anilpropionsäure.

Die Säure vom Schmelzpunkt 150° , deren Natronsalz sich bildet, wenn man das zweite Condensationsproduct der Anilidobrenzweinsäure in Natronlauge löst, wurde mit etwa der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Kaliumpermanganat in 2 procentiger Lösung oxydirt. Nach dem Abfiltriren des Braunsteins und Ansäuern mit Schwefelsäure wurde die Oxydationsflüssigkeit mit Aether erschöpft, der Aether verdunstet, der Rückstand in verdünntem Alkohol gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und mit Baryumchlorid gefällt. Das so dargestellte Baryumsalz wurde abfiltrirt, mit Wasser übergossen, mit Salzsäure zersetzt und die Lösung wiederum mit Aether extrahirt. Die so gereinigte Säure wurde dann noch einmal aus Wasser umkrystallisirt, wobei sie in kleinen undeutlichen Kryställchen vom Schmp. $151-152^{\circ}$ erhalten wurde. Synthetisch dargestellte und durch Krystallisation aus Benzol sorgfältig gereinigte Oxanilsäure schmolz gleichzeitig an demselben Thermometer erhitzt bei 149° .

Dieses Oxydationsproduct stellt noch keine einheitliche Substanz dar, es enthält ohne Zweifel beträchtliche Mengen von Oxanilsäure, daneben aber eine zweite Säure, die, wie der Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften vermuthen lassen, Anilbersteinsäure ist. Da die erhaltene Menge zu einer vollständigen Trennung der gewonnenen Säuren zu gering war, so wurde mit dem Gemenge direct eine Stickstoffbestimmung vorgenommen; dieselbe ergab:

	Berechnet für Oxanilsäure	Berechnet für Anilbersteinsäure	Gefunden
N	6.76	8.48	8.03 pCt.

Wird die wässrige Lösung des Säuregemenges mit Kupfersulfat versetzt, so entsteht ein schwach blaugrün gefärbtes, schwerlösliches Salz, dessen Kupfergehalt zwischen dem des primären anilbersteinsäuren und des oxanilsäuren Kupfers lag:

	Berechnet für (C ₈ H ₅ NO ₃) ₂ Cu	Berechnet für (C ₁₀ H ₃ NO ₄) ₂ Cu	Gefunden	
			I.	II.
Cu	13.34	16.36	15.23	14.98 pCt.

Die vom Baryumsalz abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit gab beim Eindampfen eine krystallinische Ausscheidung, welche, aus heissem Wasser mehrmals umkrystallisirt, bei 112° schmolz und sich durch ihre Eigenschaften und die Analyse als Acetanilid charakterisirte:

	Theorie		Versuch
C ₈	96	71.11	70.96 pCt.
H ₉	9	6.67	6.70 »
N	14	10.37	— »
O	16	11.85	— »
	135	100.00	

Es ist also durch diese Versuche höchst wahrscheinlich gemacht, dass die im Früheren ausführlich beschriebene Anilbersteinsäure als Oxydationsproduct der Säure vom Schmp. 150° anzusehen ist.

Die gleichzeitig auftretende Oxanilsäure verdankt ihre Entstehung wohl einer weitergehenden Oxydation der Anilbersteinsäure.

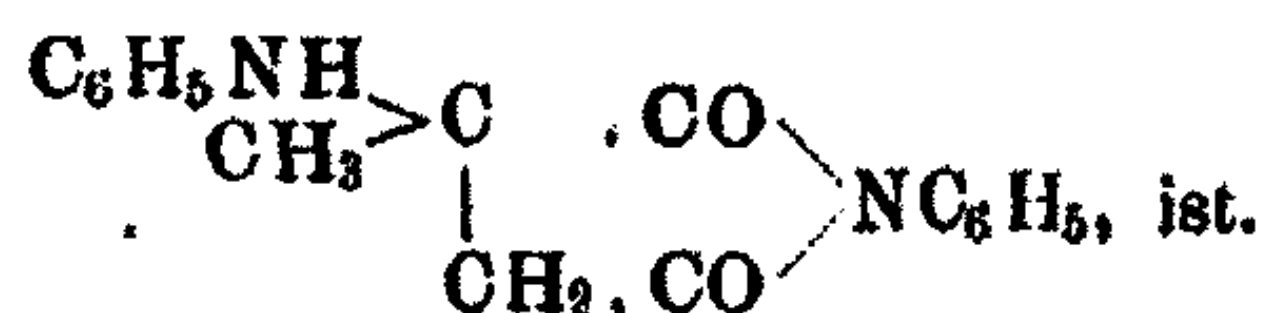
Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche haben also folgendes ergeben:

Pyranilpyroïnlacon ist ein Gemenge von Citraconanil mit dem zweiten Condensationsproduct der Anilidobrenzweinsäure, Pyranilpyroïnsäure ein Gemenge von Mesaconanilsäure mit der Säure vom Schmelzpunkt 150°. Die Namen Pyranilpyroïnsäure und Pyranilpyroïnlacon sind also aus der Literatur zu streichen.

Bis zu diesem Punkte hatte ich meine neuerlichen Versuche fertig gestellt, als mir die letzte Arbeit des Hrn. Anschütz¹⁾ »Ueber das

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 261, 138.

vermeintliche *N*-Phenyl- α -keto- γ -oxy- β - α_1 -dimethyl- β_1 -tetrahydropyridincarbon säurelactone zugeing. In dieser Abhandlung weist Hr. Anschütz nach, dass die von mir mit der Formel $C_{20}H_{18}N_2O_3$ belegte Verbindung, das zweite Condensationsproduct der Anilidobrenzweinsäure, in Wahrheit die Formel $C_{17}H_{16}N_2O_2$ besitzt und Anilidobrenzweinanil,



Der erwähnte, von Hrn. Anschütz geführte Nachweis, den ich als vollkommen einwurfsfrei anerkennen muss, kam mir um so überraschender, als die von mir gefundenen Analysenzahlen nicht unwesentlich von denen abweichen, welche die Formel des Anilidobrenzweinanils verlangt. Ich habe daher zunächst das zweite Condensationsproduct der Anilidobrenzweinsäure nochmals der Analyse unterworfen und hierbei in der That andere Werthe als früher bekommen. Die jetzt gefundenen Zahlen stehen durchaus im Einklang mit der Formel des Anilidobrenzweinanils, $C_{17}H_{16}N_2O_2$.

	Theorie		Versuch		pCt.
			I.	II.	
C_{17}	204	72.86	72.56	—	
H_{16}	16	5.71	5.95	—	›
N_2	28	10.00	—	10.44	›
O_2	32	11.43	—	—	›
	280	100.00			

Die früher von mir gefundenen unrichtigen Analysenzahlen waren es, die meine frühere Interpretation veranlasst haben, obgleich ich schon damals die nunmehr als richtig erkannte Auffassung natürlich auch in Erwägung gezogen habe. Bei der aus diesem Körper entstehenden, bei 150° schmelzenden Säure sind die Zahlen, welche von der Formel der Anilidobrenzweinanilsäure einerseits und der Säure von der Formel $C_{20}H_{20}N_2O_4$ andererseits verlangt werden, bis auf den für Stickstoff geforderten Werth fast übereinstimmend.

Was nun jene Körper betrifft, welche durch Einwirkung von Brom bzw. von Phosphorpentachlorid auf die Verbindung vom Schmelzpunkt 135° entstehen, so will ich sogleich hervorheben, dass ihre zusammengezogenen Formeln durchaus unverändert bleiben, ihre Constitution aber etwas zu modificiren ist, wodurch auch ihre Benennung eine viel einfachere wird. Ich habe früher zur Erklärung der Entstehung dieser Substanzen eine sehr complicirt verlaufende Reaction annehmen müssen, eine Reaction, welche sich bei der neuen Auffassung lediglich als eine Substitution von Wasserstoff durch Halogen darstellt. Was die Stellung der Halogenatome betrifft, so

gebe ich dieselbe in der folgenden tabellarischen Zusammenstellung so, wie sie nach dem früher erwähnten Verhalten dieser Substanzen am wahrscheinlichsten ist, ohne jedoch behaupten zu wollen, dass dieselbe definitiv festgestellt sei.

Zusammengezogene Formel und Schmelzpunkt	Frühere Benennung	Jetzige Formel	Jetzige Benennung
$C_{17}H_{15}N_2O_3Br$ Schmp. 141°	N-Phenyl- α - β , -diketo- β -methyl- β -anilido- α , -brompyrrolidin	$ \begin{array}{l} C_6H_5NH \\ \\ CH_3 \\ \diagup \\ C \cdot CO \\ \\ Br \cdot CH \cdot CO \\ \diagdown \\ NC_6H_5 \end{array} $	Anilidobrombrenzweinanil
$C_{17}H_{17}N_2O_3Br$ Schmp. 157°	α - γ -Dianilido- α -methyl- γ -bromacetessigsäure	$ \begin{array}{l} C_6H_5NH \\ \\ CH_3 \\ \diagup \\ C \cdot CO_2H^1) \\ \\ Br \cdot CH \cdot CONHC_6H_5 \end{array} $	Anilidobrombrenzweinsäure
$C_{17}H_{14}N_2O_3Br_2$ Schmp. 134°	N-Phenyl- α - β , -diketo- β -methyl- β -anilido- α , - β -dibrompyrrolidin	$ \begin{array}{l} C_6H_5NH \\ \\ CH_3 \\ \diagup \\ C \cdot CO \\ \\ Br_2C \cdot CO \\ \diagdown \\ NC_6H_5 \end{array} $	Anilidodibrombrenzweinanil
$C_{17}H_{14}N_2O_3Cl_2$ Schmp. 138°	N-Phenyl- α - β , -diketo- β -methyl- β -anilido- α - β -dichlorpyrrolidin	$ \begin{array}{l} C_6H_5NH \\ \\ CH_3 \\ \diagup \\ C \cdot CO \\ \\ Cl_2C \cdot CO \\ \diagdown \\ NC_6H_5 \end{array} $	Anilidodichlorbrenzweinanil
$C_{17}H_{16}N_2O_3Cl_2$ Schmp. 151°	α - γ -Dianilido- α -methyl- γ - β -dichloracetessigsäure	$ \begin{array}{l} C_6H_5NH \\ \\ CH_3 \\ \diagup \\ C \cdot CO_2H^1) \\ \\ Cl_2C \cdot CONHC_6H_5 \end{array} $	Anilidodichlorbrenzweinsäure

¹⁾ Welche der beiden Carboxylgruppen als solche vorhanden ist und welche den Anilinrest trägt, lässt sich natürlich a priori nicht entscheiden.

Nächste Sitzung: Montag, 9. Februar 1891, Abends 7 1/2 Uhr,
im Grossen Hörsaal des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 9. Februar 1891.

Vorsitzender: Hr. A. W. von Hofmann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Kuznakow, Nikolaus, St. Petersburg;

Hagemann, Dr., Kopenhagen;

Senus, A. H. C. van, Leiden;

Clark, T. H., Worcester, Mass., U. S. A.;

Reischle, Anton, München;

Dashill, P. J.,

Grilpin, J. E.,

Gray, Gr. W.,

Henkelmann, J. W.,

Hopkins, A. J.,

Jones, W.,

Kohler, E. P.,

Lyman, J. A.,

Moale, P. R.,

Parks, R. M.,

Saunders, C. E.,

Schober, W. B.,

Stubbs, M. B.,

Ullmann, H. M.,

Weems, J. B.,

White, J.,

Meyerhoff, Dr. Wilhelm, Amsterdam;

List, Prof. Dr. E., Augsburg;

Thiel, Dr. Hugo, Erlangen;

Diesselhorst, G.,

Zufall, A.,

Früstück, E.,

Wicke, A.,

Binz, A.,

Jenckel, L.,

Baltimore, Md., U. S. A.;

Göttingen;

Müller, Prof. Dr. Max, } Braunschweig;
 Biehringer, Dr. Joachim, }
 Fischer, Wilhelm, Würzburg;
 Morrell, R. S., } Cambridge;
 Hewitt, J. T., }
 Dambmann, Johann, } Giessen;
 Wetz, Heinrich, }
 Chuit, Dr. Philippe, Basel;
 Bach, Robert, Leipzig;
 Roszkowski, J., Krakau;
 Ach, Lorenz, }
 Gumbel, Heinrich, } Würzburg;
 Jensen, Andreas, }
 Reformatzky, Prof. Sergius, Kiew;
 Kayser, Dr. Albert, Magdeburg;
 Krewel, August, Cöln;
 Burkart, Eduard, } Bern;
 Polikier, H., }
 May, Josef, }
 Niederhofheim, Robert, } Berlin;
 Kinzel, Wilhelm, }
 Georgescu, M., }
 Goldberger, L. von, }
 Margulies, Julian, } Mühlhausen i. E.;
 Minder, Paul, }
 Oswald, Ferdinand, }
 Turner, Charles, }
 Sumner, Harold, }
 Aldrich, Thomas, }
 Fritsche, Eugen, }
 Lindemann, Thorwald, } Jena.
 Möllenhoff, Carl, }
 Müller, Max, }
 Pritzkow, Arthur, }
 Rössler, Emil, }
 Rosengarten, George, }
 Vehse, Adalbert, }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Poehl, Prof. Dr., Vass. Ostr. 7e No. 18, St. Petersburg (durch
 J. F. Holtz und R. Daum);
 Löndahl, Dr. Hjalmar, Docent a. d. Univers. Lund (durch
 P. Klason und C. W. Blomstrand);

Ranschke, Dr. G., Assistent, Breslau (durch B. Fischer und A. Sartori);

Boustead, W. E., School of Practical Science, Toronto (durch W. L. Miller und W. H. Pike);

Rossel, Prof. Dr. Arnold, Bern (durch St. v. Kostanecki und M. Nencki);

Maros-Vasachely, Dr. H. J., } chem. Univers. Labor. Klausen-
Nyiredi, Dr. Géza v., } burg (durch Rud. Fabiny
Rusitzka, Dr. Béla, } und R. Příbram);

Schröder, Prof. Dr. v., Gaisbergstr. 33, Heidelberg (durch K. Auwers und L. Gattermann);

Walden, P., } Assist. am chem. Laborát. d. Polyt.,
Trapesonzjans, Ch., } Riga (durch C. A. Bischoff und
G. Thoms);

Weinland, Rud., } pharm. Institut und Labor. für angew.
Thiel, Dr. Julius, } Chemie, Erlangen (durch A. Hilgers
und O. Fischer);

Cahn, Dr. S., Ritterstr. 75, Berlin (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);

Jaesschin, Dr. H., Schützenstr. 23/24, Posen (durch O. N. Witt und A. Bistrzycki);

Proost, W. F., Keirersgracht 23, Amsterdam (durch J. H. van't Hoff und L. Th. Reicher);

Woy, Dr. R., Zuckerfabrik Döbeln }
bei Dresden } (durch Th. Poleck und
Eckart, Carl, Labor. d. pharm. } Ferd. Tiemann).
Instituts, Breslau }

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 41. (Phenole-Phosphor.) Breslau 1890.
429. Gilbert, Karl Grove. Lake Bonneville. Washington 1890. (Monographs of the U. St. geological survey. Vol. I.)
608. Day, David T. Mineral resources of the United States. Calendar year 1888. Washington 1890.
664. Schaedler, Carl. Biographisch-litterarisches Handwörterbuch der wissenschaftlich bedeutenden Chemiker. Berlin 1891.

Der Vorsitzende:
A. W. von Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

57. R. Hirsch: Ueber die Beständigkeit von Diazoverbindungen in wässriger Lösung.

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

Die im letzten Heft dieser Berichte mitgetheilten Versuche über eine neue Synthese mittelst Diazoverbindungen waren für mich Veranlassung, mich mit der Frage der relativen Beständigkeit der dieser Körperklasse angehörigen Glieder zu beschäftigen. Die gleichzeitig veröffentlichten Untersuchungen von Witt, Nölting und Grandmougin (diese Berichte XXIII, 3635) werfen auf die von mir erhaltenen Resultate ein eigenthümliches Licht und veranlassen mich, dieselben zu veröffentlichen.

Es war mir aufgefallen, dass die Lösungen von Diazoorthotoluol in Phenol viel leichter und stürmischer sich zersetzen, als die auf gleiche Weise und in gleicher Concentration hergestellten Lösungen des Diazoparatoluols. Ein vorläufiger Versuch zeigte ein entsprechendes Verhalten der wässrigen Lösungen; in der folgenden Weise versuchte ich, einen Zahlenausdruck für die relative Beständigkeit der Diazoverbindungen zu gewinnen:

9.3 g Anilin, je 10.7 g *o*- und *p*-Toluidin, 12.1 g Metaxylidin und 17.3 g Sulfanilsäure wurden in ca. 700 ccm Wasser und 30 ccm Salzsäure gelöst und durch Zugabe einer Lösung von 7.2 g Nitrit in so viel Wasser diazotirt, dass das Volum ein Liter betrug. Andererseits wurde eine Lösung von naphtholsulfosaurem Natron (Schäffer'schem Salz) in so viel Wasser hergestellt, dass dieselbe den Diazolösungen genau entsprach. Zu diesem Zweck wurden 25 ccm der Naphtollösung mit einigen Tropfen Ammoniak und etwas Kochsalz versetzt und so lange frisch bereitete Diazolösung aus einer Bürette dazu gegeben, als noch eine Vermehrung des sofort ausfallenden Farbstoffes eintritt. Man lässt zweckmässiger Weise von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Naphtollösung auf Fliesspapier gegen einen Tropfen der Diazoverbindung auslaufen und beobachtet, ob an der Berührungsstelle Rothfärbung erfolgt; aus der Intensität derselben ist ein Schluss auf die Menge noch unverbundenen Naphtols zulässig. Ist dieselbe sehr gering, so tritt die Rothfärbung nicht mehr am Rande, sondern im

Inneren des ausgelaufenen Tropfens auf. Wird zur Titrirung Sulfanilsäure verwandt, so muss entsprechend der Leichtlöslichkeit der entstehenden Verbindung zum Ausfällen viel Salz genommen werden; am besten eignet sich Paratoluidin.

Im Anfange der Versuchsreihe verbrauchten 25 ccm Naphtollösung je 25 ccm der Diazolösungen. Letztere blieben bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und wurden von Stunde zu Stunde untersucht; die folgende Tabelle giebt die Zahl der verbrauchten ccm:

Nach Stunden	Anilin	<i>o</i> -Toluidin	<i>p</i> -Toluidin	<i>m</i> -Xylidin	Sulfanilsäure
1	26	32	25.5	27.5	25.5
2	26.5	40	25.5	30	25.5
3	29	50	25.5	33	25.5
4	30.5	77	26	37.5	25.5
5	31	94	27	43	26
6	34	112	27.5	46	26.5
24	50	265	27.8	70	27
240	—	—	50	—	—

Man sieht, dass der Eintritt der Methylgruppe in die Parastellung dem Diazobenzol eine sehr bemerkenswerthe Beständigkeit gegeben, während die Orthostellung der Methylgruppe in noch höherem Grade im entgegengesetzten Sinne, die Zersetzung fördernd, gewirkt hat. Metaxylidin stellt sich zwischen *o*- und *p*-Toluidin, während diazotirtes Paraxylidin (Amidoparaxylol), welches mir nicht rein zur Verfügung stand, noch viel zersetzlicher zu sein scheint, als Diazoorthotoluol.

Diesen Verhältnissen entspricht es denn auch, dass die Ausbeute an *p*-Kresol durch Zersetzung von Diazoparatoluol erheblich grösser ist, als *ceteris paribus* jene an Orthokresol; letztere habe ich früher (diese Berichte XVIII, 1511) in Uebereinstimmung mit Tiemann und Schotten zu ca. 70 pCt. gefunden, während ich bis zu 90 pCt. Parakresol erhielt. Als Nebenproducte der Zersetzung der Orthoverbindung treten Homologe des Phenyläthers und der Oxydiphenyle auf, indess reicht deren Menge durchaus nicht aus, den grossen Ausfall von 30 pCt. zu erklären. Weitere Versuche in dieser Richtung behalte ich mir vor.

Im Anschluss an obige Versuche mag noch eine Tabelle über das Verhalten einer Diazobenzollösung unter verschiedenen Bedingungen Platz finden. Dieselbe wurde 1. bei gewöhnlicher Temperatur, 2. bei 0°, 3. bei 35° sich überlassen, 4. mit 10 pCt. des Volumens an

Salzsäure, 5. mit überschüssiger Natronlauge und 6. mit Natriumacetat versetzt; 25 ccm Naphtollösung verbrauchten ccm:

Nach Stunden	bei 15°	bei 0°	bei 35°	mit HCl	mit NaOH	mit NaC ₂ H ₃ O
3	29.5	26.5	ca. 1200	27.5	30.5	32
6	34	26.5	—	31	34	37
24	—	29	—	—	—	—

Das beste Mittel, eine Diazoverbindung vor Zersetzung zu schützen, ist mithin starke Abkühlung; ein Zusatz von Säure übt einen, wenn auch nur geringen, erhaltenden Einfluss aus, während ein Zusatz von Acetat oder Alkali fast bedeutungslos ist. Das eigenthümliche Verhalten der Tetrazoverbindungen in dieser Beziehung werde ich später besprechen.

Kirkheaton color works, Huddersfield.

58. Fritz Blau: Zur Constitution des Nicotins.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte erschienene Abhandlung von Pinner und Wolfenstein »Ueber Nicotin« veranlasst mich, da ich mich seit längerer Zeit mit diesem Alkaloid beschäftige, zu der folgenden Mittheilung.

Vor einiger Zeit habe ich das $\alpha\alpha$ -Dipyridyl (Sdp. 272.5°) dargestellt und daraus das $\alpha\alpha$ -Dipiperidyl (Sdp. 259°) durch Hydriren erhalten¹⁾.

Damals fiel mir der relativ niedrige Siedepunkt des seiner Zeit von Liebrecht²⁾ aus dem Nicotin gewonnenen Hexahydronicotins, das derselbe als Dipiperidyl anspricht, nämlich 250—252°, gegenüber 259° meines $\alpha\alpha$ -Dipiperidyls stark auf.

Es ist nämlich mit grösster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass das $\alpha\alpha$ -Dipiperidyl das am niedrigsten siedende Isomere unter allen 6 möglichen Dipiperidylen darstellt, ebenso wie das $\alpha\alpha$ -Dipyridyl niedriger kocht wie alle seine bisher erhaltenen Isomeren.

¹⁾ Monatsh. 1889, S. 294.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2587.

Dieser Umstand veranlasste mich zu der äusserst mühevollen und zeitraubenden Arbeit, grössere Mengen der beiden seiner Zeit von Skraup und Vortmann synthetisch erhaltenen und vollständig aufgeklärten Dipyridyle darzustellen, sie vollständig zu hydriren und die zu erwartenden Producte von der Formel $C_{10}H_{20}N_2$ mit dem Liebrecht'schen Hexahydronicotin zu vergleichen.

Ich habe zunächst den Einen dieser beiden Körper, das $\alpha\beta$ -Dipyridyl aus Metaphenylendiamin auf dem Weg durch das Phenanthrolin und die Dipyridyldicarbonsäure dargestellt und erhielt es entsprechend den Angaben von Skraup und Vortmann. Doch ist die Siedepunktangabe dieser Forscher wohl uncorrectirt zu nehmen, denn der auch von mir unter offenbar gleichen Bedingungen gefundene Sdp. $287-288^\circ$ erhöht sich durch die Correction auf $295.5-296.5^\circ$.

Die Hydrirung wurde mit Natrium und Alkohol nach Ladenburg vorgenommen und dreimal wiederholt; da aber auch dann noch keine erschöpfende Hydrirung eingetreten war, wiederholte ich die Operation noch dreimal mit abnehmenden Mengen Natrium und Amylalkohol nach Bamberger.

Ich ging dabei ähnlich vor, wie ich es seiner Zeit beim $\alpha\alpha$ -Dipiperidyl beschrieben habe.

Das Reactionsproduct wurde schliesslich aus der amyalkoholischen in Salzsäurelösung gebracht, diese zur Reinigung für sich mit Aether behandelt, dann mit Alkali übersättigt, wobei sich die Base theilweise in festem Zustande ausschied, dieselbe in Aether aufgenommen (Aether löst nicht gerade leicht), der Aether mit Kali getrocknet, verdunstet und der Rückstand ins Fractionirkölbchen gebracht. (Er ist ein leicht erstarrendes Oel).

Hierauf wurde im Wasserstoffstrome unter Steigerung der Temperatur bis 240° getrocknet und schliesslich destillirt.

Fast alles ging von $266-272^\circ$ über, davon die Hauptmenge von $268-270^\circ$ (corr.). Das Destillat erstarrte zum Theile schon im Kühlrohr zu einer fast farblosen Krystallmasse, die bei ca. 30° schmilzt und schon bei Zimmertemperatur leicht von selbst wieder erstarrt. (Der Schmelzpunkt konnte in Folge der hygroskopischen Eigenschaften der Substanz nur approximativ bestimmt werden).

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}N_2$
C	71.65	71.37 pCt.
H	11.72	11.92 »

Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser, doch nicht zerfliesslich, sehr schwer löslich in Alkohol; es sieht unter der Lupe völlig homogen aus.

Das Chloroplatinat ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser.

Das Golddoppelsalz ist am leichtesten rein zu erhalten, da es in Wasser nicht leicht löslich ist und gut krystallisiert. Es schmilzt bei 202° und zersetzt sich von da an bis 210° unter Aufschäumen.

Liebrecht's sogenanntes Dipiperidyl aus Nicotin ist flüssig; das Golddoppelsalz schmilzt bei 131—132°.

Die beiden Substanzen sind demnach bestimmt verschieden.

Ich erhielt aus dem $\alpha\beta$ -Dipiperidyl leicht eine Verbindung mit Schwefelkohlenstoff, die gut krystallisiert, ebenso eine Nitrosoverbindung.

Bei Betrachtung der folgenden Siedepunktstabelle

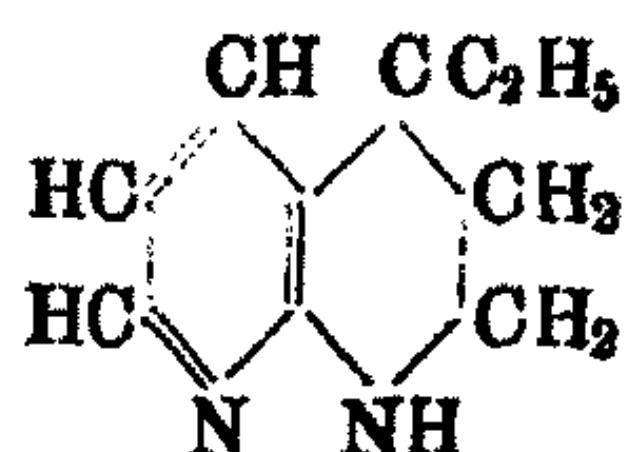
$\alpha\alpha$ -Dipyridyl . .	272.5°
$\alpha\beta$ -Dipyridyl . .	295.5—296.5°
$\beta\beta$ -Dipyridyl . .	corr. über 296° uncorr. 291—292°
$\gamma\gamma$ -Dipyridyl . .	304°
$\alpha\alpha$ -Dipiperidyl . .	259°
$\alpha\beta$ -Dipiperidyl . .	270° vorläufig
Hexahydronicotin .	250—252°

erscheint es höchst wahrscheinlich, dass die beiden noch möglichen β -Dipiperidyle, das $\beta\beta$ - und das $\beta\gamma$ -Dipiperidyl höher sieden werden als das $\alpha\beta$ -Dipiperidyl.

Da nun dieses schon beträchtlich höher siedet als das $\alpha\alpha$ -Dipiperidyl, so erscheint es mir nicht recht glaublich, dass Liebrecht's Hexahydronicotin, das selbst wieder niedriger siedet, als das $\alpha\alpha$ -Dipiperidyl überhaupt in die Dipiperidylreihe gehört. Dann ist aber auch das Nicotin kein Dipyridylderivat.

Ich bin zur weiteren sicheren Entscheidung der Frage mit der Darstellung des $\beta\beta$ -Dipiperidyls beschäftigt und arbeite andererseits an Versuchen, durch weitere Hydrierung des Liebrecht'schen Hexahydronicotins zu einem Körper $C_{10}H_{22}N_2$ zu kommen, was dann möglich sein muss, wenn im Nicotin ausser dem einen sicher nachgewiesenen Pyridinkern kein zweiter geschlossener Ring irgend welcher Art vorhanden ist.

Die in Beilstein's Lehrbuch aufgenommene Formel halte ich auch mit der von Pinner und Wolfenstein angegebenen Aenderung nicht für discutirbar, denn aus einem Körper



kann wohl nie durch Oxydation eine Nicotinsäure erhalten werden, vielmehr ist eine Amido- oder Oxy-Nicotinsäure zu erwarten.

Ebenso wie Pinner und Wolffenstein kann ich das Nicotin derzeit nicht anders als als tertiäre Base betrachten, denn es gelang mir ebenso wenig wie diesen Forschern, eine Nitroverbindung zu erhalten.

Auch Schwefelkohlenstoff reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Nicotin; bei 100° circa bildet sich viel Schwefelwasserstoff, sonst aber nichts Fassbares.

Ich bin seit fast 2 Jahren neben anderen Dingen mit der Untersuchung des Nicotins beschäftigt und habe bisher mit der Publikation zurückgehalten, da ich bei der grossen Schwierigkeit des Gegenstandes fast nur von negativen Resultaten hätte berichten können; doch glaube ich, dass wenn die Herren Pinner und Wolffenstein einerseits und ich andererseits über das Nicotin jeder in seiner Richtung weiter arbeiten, kaum eine Collision entstehen dürfte.

59. Alfr. Ekbon: Ueber die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf 1-6-Nitronaphtalinsulfonsäureamid.

(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit¹⁾ theilte ich die Resultate mit, welche ich bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf 1-5-Nitronaphtalinsulfonsäureamid erhielt.

Von Interesse konnte es nun sein, zu untersuchen, ob isomere Mononitronaphtalinmonosulfonsäuren bei der Reduction mit der erwähnten Säure denselben Gesetzen wie die α -Säure folgen.

Da die 1-6-(β -)Säure von den bisher bekannten Nitronaphtalinsulfonsäuren leicht und in grosser Menge gewonnen wird, habe ich diese Säure denselben Operationen wie die α -Säure unterworfen.

Dabei zeigte es sich, dass die Reactionen bei der β -Säure in gleicher Weise verlaufen.



5g 1-6-Nitronaphtalinsulfonsäureamid — Schmp. 182° C. — wurden über Asbestbad mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.5) und rothem Phosphor 7 Stunden mässig erhitzt. Das Reactionsproduct, das Jodhydrat des Amidonaphtalinsulfonsäureamides, löste sich leicht in Alkohol. Nachdem zurückbleibender Phosphor abfiltrirt worden

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1118.

war, wurde das Filtrat mit schwefliger Säure und Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt, wobei eine krystallinische, gelbe Substanz, Amidonaphtalinsulfonsäureamid, entstand. Das Amid wurde mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert.

Aus der Alkohollösung fielen feine, seidenglänzende Nadeln aus, welche bei 218—219° C. unter Verkohlungs schmolzen.

Das Amidonaphtalinsulfonsäureamid ist in warmem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich und in Wasser unlöslich.

Die Substanz verliert nicht an Gewicht bei 115° C.

Das über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknete Material gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet		Gefunden		
für $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$		I.	II.	III.
C ₁₀	120 54.1	53.9	—	— pCt.
H ₁₀	10 4.5	4.7	—	— „
N ₂	28 12.6	—	12.6	— „
S	32 14.4	—	—	14.5 „
O ₂	32 14.4	—	—	— „
	222 100.0			

Ausbeute: Aus 5 g Nitronaphtalinsulfonsäureamid wurden 2.5 g Amidonaphtalinsulfonsäureamid erhalten; die berechnete Menge des Amidonaphtalinsulfonsäureamides beträgt 4.4 g.

Die oben erwähnten, seidenglänzenden Nadeln sind nicht, wie es zu erwarten war, farblos; sie sind mehr oder weniger rothbraun gefärbt. Dies wird nämlich von einem in Alkohol leicht löslichen, rothbraunen Farbstoff, welcher bei der Reduction in minimalen Quantitäten entsteht, verursacht. Der Farbstoff beeinflusst nicht den Schmelzpunkt.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$

Warme Chlorwasserstoffsäure löst das Amidonaphtalinsulfonsäureamid. Beim Abkühlen krystallisiert das Chlorhydrat in Schuppen aus.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

Berechnet		Gefunden
für $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$		
HCl	14.1	14.3 pCt.

Das Jodhydrat, $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \cdot \text{HJ} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$

krystallisiert aus einer concentrirten, jodwasserstoffsäuren Alkohol-lösung des Amidonaphtalinsulfonsäureamides in schwach gelben, schönen Nadeln.

Das Sulfat fällt in schönen, centimeterlangen Prismen bei der Concentrirung der Lösung des Amidonaphtalinsulfonsäureamides in Schwefelsäure.

Monoacetamidonaphtalinsulfonsäureamid,



Wird das Amidonaphtalinsulfonsäureamid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid behandelt und die Mischung 20 Minuten über Asbestbad zu gelindem Kochen erhitzt, so löst sich das Amid. Beim Zusatz von Wasser schied sich ein gelbrothes Oel — Acetanhydrid und Acetylderivat — aus. Dieses löst sich allmählich in der entstandenen Essigsäure. Die Lösung wurde mit kohlensaurem Ammon neutralisirt und concentrirt. Dabei fiel ein amorphes, hellrothes Pulver aus. Dasselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt — ist darin ziemlich schwerlöslich. Beim Abkühlen krystallisirt das Acetylderivat in kleinen Kugeln aus, welche aus einer Menge von radialen, lichtrothen Nadeln zusammengesetzt waren. Sie wurden mit Alkohol gewaschen, ausgepresst und an der Luft getrocknet. Die Nadeln schmolzen bei 238—239° C.

Das Acetylderivat verliert nichts an Gewicht bei 130° C.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Materials gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
	für $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{cases}$		I.	II.
C ₁₂	144	54.5	54.9	— pCt.
H ₁₂	12	4.5	5.0	— „
N ₂	28	10.6	—	10.8 „
S	32	12.1	—	— „
O ₃	48	18.3	—	— „
	264	100.0.		

Hieraus folgt, dass das Acetylderivat die ebenerwähnte Formel besitzt.

Cleve hat früher die Monoacetylderivate von 1—3-¹⁾ und 1—7-²⁾ Amidonaphtalinsulfonsäureamid und das Diacetylderivat von 1—4-³⁾ Amidonaphtalinsulfonsäureamid dargestellt. Aus 1—5-Amidonaphtalinsulfonsäureamid erhält man, wie ich gezeigt habe⁴⁾, auch das Diacetylderivat.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3264.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3271.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 958.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 1118.

Folgendes Gesetz scheint hier zu bestehen: Steht die Gruppe SO_2NH_2 in β -Stellung, so wird das Monoacetylderivat erhalten, befindet sie sich aber in α -Stellung, so entsteht das Diacetylderivat.

Etwa 0.5 g Amidonaphtalinsulfonsäureamid wurden in geschlossenen Röhren mit Acetanhydrid im Ueberschuss $2\frac{1}{2}$ Stunden bei 156°C ., um ein Diacetylderivat zu erhalten, erhitzt. Der Rohrinhalt war verkohlt.

1-6-Diamidodinaphtyldisulfid, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{S}-\text{S}(\text{NH}_2)\text{H}_6\text{C}_{10}$.

5 g 1-6-Nitronaphtalinsulfonsäureamid wurden mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) und rothem Phosphor versetzt. Als die Jodwasserstoffsäure zugesetzt wurde, entstand eine mit grosser Wärmeentwicklung verknüpfte Reaction — sicher wird dabei das jodwasserstoffsäure Salz des Amidonaphtalinsulfonsäureamides erhalten. Sobald die Reaction aufgehört, wurde über Asbestbad zu gelindem Kochen 3 Stunden erhitzt. Das Reactionsproduct löste sich schwer in Alkohol. Zur alkoholischen Lösung wurden schweflige Säure und Ammoniak bis zur alkalischen Reaction gefügt, wodurch zunächst eine amorphe, dunkelbraune Masse ausfiel. Darüber schied sich ein weisser, durchscheinender Niederschlag aus. Diese wurden mit Wasser ausgewaschen und in Alkohol gelöst. Aus der alkoholischen Lösung fiel beim Zusatz von Wasser eine kaum krystallinische, gelbe Substanz aus. Zugleich nahm die Flüssigkeit ein milchiges Aussehen an. Nach dem Auswaschen des Niederschlages mit Wasser wurde er mit einer kleinen Quantität Alkohol gekocht und filtrirt. Der Niederschlag ward jetzt deutlich krystallinisch und hatte eine lichtgelbe Farbe. Derselbe wurde auf's Neue in Alkohol gelöst, mit Wasser versetzt und filtrirt. Durch Wiederholung dieses Verfahrens, bis keine milchige Flüssigkeit weiter entstand, habe ich das Reactionsproduct in fast farblosen, schwach gelben Nadeln erhalten, welche bei 166°C . zu einer hellen Flüssigkeit schmolzen.

Das Reactionsproduct — Diamidodinaphtyldisulfid¹⁾ — ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in schönen, langen Nadeln. Von Aether wird dasselbe auch gelöst, krystallisirt aber schlecht aus diesem Lösungsmittel. Benzol löst die Base leicht; indessen konnte ich sie daraus nicht in krystallisirtem Zustande wiedergewinnen. Das Amid ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin. Von Eisessig wird es leicht gelöst.

Wird die alkoholische Lösung des Diamidodinaphtyldisulfids mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, so zeigt sich kein Farbenwechsel.

Die Substanz verliert nichts an Gewicht bei 106°C .

¹⁾ Vergl. Diese Berichte XXIII, 1118.

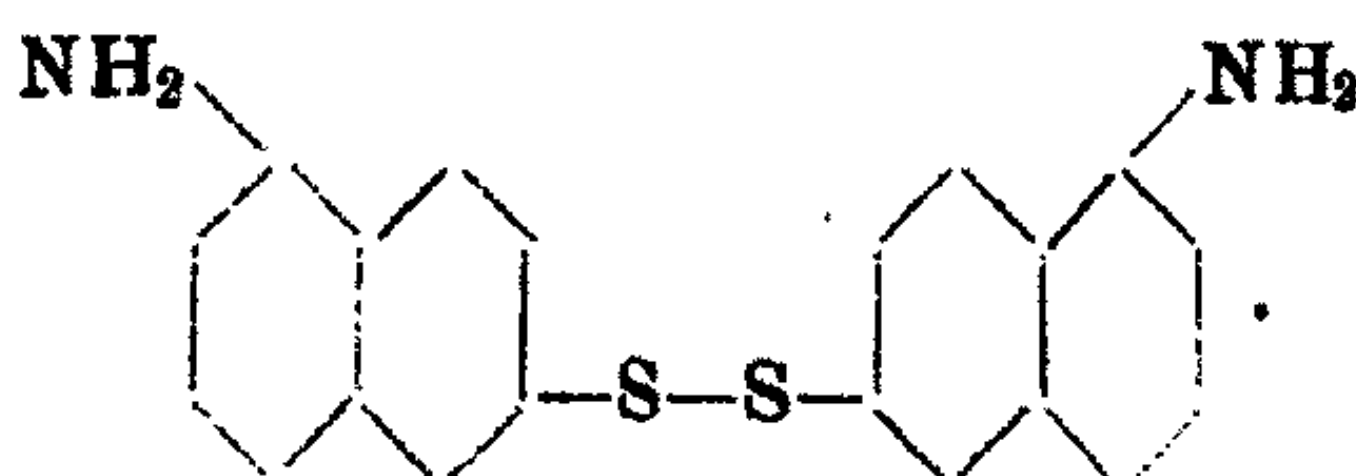
Ueber Schwefelsäure zum constanten Gewicht getrocknetes Material gab bei der Analyse:

Ber. für $C_{20}H_{16}N_2S_2$		Gefunden
C	69.0	69.4 pCt.
H	4.6	5.1 »

Ausbeute: Aus 5 g Nitronaphtalinsulfonsäureamid wurden etwa 1.3 g Diamidodinaphtyldisulfid gewonnen.

Bei der Reduction entsteht ausserdem theils die oben erwähnte, milchige Flüssigkeit, theils ein Farbstoff, welcher sich wie ein schwarzer Theer niederschlägt, wenn das alkoholische Filtrat des β -Diamidodinaphtyldisulfids zur Trockenheit abgedampft wird. Der Farbstoff löst sich mit schön rother Farbe in Alkohol.

5 g Dinitrodinaphtyldisulfid der β -Säure¹⁾ reducirte ich auf gewöhnliche Weise 5 Stunden mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.5 und rothem Phosphor. Mit dem Reductionsproducte wurde wie oben verfahren. Es war eine Substanz entstanden, die bei 166° C. schmolz und übrigens alle Eigenschaften der oben beschriebenen Verbindung zeigte. Das Reductionsproduct des β -Dinitrodinaphtyldisulfides muss daher aus β -Diamidodinaphtyldisulfid bestehen²⁾, wozu die Constitutionsformel wird:



Die Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gab bei der Analyse:

Ber. für $C_{20}H_{16}N_2S_2$			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{20}	240	69.0	69.2	68.9	—	— pCt.
H_{16}	16	4.6	4.9	4.9	—	»
N_2	28	8.0	—	—	8.0	»
S_2	64	18.4	—	—	—	18.1 ³⁾ »
	348	100.0				

Ausbeute: Aus 5 g β -Dinitrodinaphtyldisulfid erhielt ich 1.2 g β -Diamidodinaphtyldisulfid.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1534 und XXI, 1099.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1118.

³⁾ Wie das α -Diamidodinaphtyldisulfid ist auch dieses sehr schwer verbrennlich, weshalb der Schwefel sich nicht zum Sulfat umsetzte, als Oxydation mit Brom stattgefunden.

Ausserdem wurden bei dieser Reduction wie früher eine milchige Flüssigkeit und ein Farbstoff erhalten, beide wahrscheinlich identisch mit den oben erwähnten.

**Bestimmung des Moleculargewichtes
des β -Diamidodinaphtyldisulfides nach der Methode
Raoult's¹⁾.**

Gramm Substanz in 100 g Eisessig	Erniedrigung des Gefrierpunktes	Moleculargewicht Berechnet	Gefunden
1.894	0.230°	348	321.2

**Das Chlorhydrat,
(C₁₀H₆(NH₂)S . S(NH₂)H₆C₁₀) . 2HCl.**

Wenn man das Diamidodinaphtyldisulfid in Alkohol löst und Chlorwasserstoffsäure zuffügt, so fällt das Chlorhydrat beinahe quantitativ als ein weisser Niederschlag aus, welcher sich, unter dem Mikroskop betrachtet, als aus Nadelchen bestehend zeigt. Diese wurden auf dem Filter gesammelt, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gewaschen, an der Luft und schliesslich bis zum constanten Gewicht im Exsiccator getrocknet.

Eine Chlorbestimmung gab:

Ber. für C ₂₀ H ₁₈ N ₂ S ₂ Cl ₂	Gefunden
HCl 17.3	16.8 pCt.

Wird das Hydrochlorat mit Wasser erhitzt, so zerfällt es in Chlorwasserstoffsäure und Diamidodinaphtyldisulfid.

**Das Jodhydrat,
(C₁₀H₆(NH₂)S . S(NH₂)H₆C₁₀) . 2HJ,**

ist das erste Reductionsproduct. Als Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.7 einer Alkohollösung des Diamidodinaphtyldisulfids zugefügt wurde, erschien kein Niederschlag. Nach Concentration auf dem Wasserbade fiel zuerst des Hydrojodat in gelben Nadeln aus. Diese wurden mit einer kleinen Quantität Alkohol gewaschen, zwischen Fließpapier gepresst und zum constanten Gewicht über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

Ber. für C ₂₀ H ₁₈ N ₂ S ₂ J ₂	Gefunden
HJ 42.4	42.8 pCt.

Das Sulfat fällt auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung der Base in farblosen, dem β -Diamidodinaphtyldisulfid ähnlichen Prismen aus.

¹⁾ K. Auwers (diese Berichte XXI, 701) und E. Beckmann (Zeitschr. für phys. Chem. II, 638 und 715).

Diacetdiamidodinaphtyldisulfid,
 $C_{10}H_6(NH.COCH_3)_2S.S(NH.COCH_3)_2H_4C_{10}$.

Wird β -Diamidodinaphtyldisulfid mit überschüssigem Acetanhydrid versetzt, so findet schon in der Kälte Umsetzung statt. Nachdem die Mischung über Asbestbad 10 Minuten erhitzt worden war, wurde Wasser zugefügt u. s. w. und im Uebrigen wie bei dem Monoacetamidonaphtalinsulfonsäureamid verfahren. Das entstandene Rohproduct wurde aus Eisessig krystallisirt; beim Abkühlen der eisessigsauren Lösung fielen mikroskopische, farblose Nadeln aus. Sie wurden mit Alkohol gewaschen, zwischen Fließpapier gepresst und zum constanten Gewicht im Exsiccator getrocknet.

Die Nadeln schmolzen unter Verkohlung bei $276^{\circ}C$. Das Acetylderivat nimmt nichts an Gewicht bei $125^{\circ}C$. ab.

Analyse:

Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_2S_2$	Gefunden
N 6.5	6.8 pCt.

Versetzt man 1—6-Nitronaphtalinsulfonsäureamid, sowie 1—6-Diamidodinaphtyldisulfid mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.96 und erhitzt über Asbestbad zu heftigem Kochen 3—4 Stunden, so wird ein Product erhalten, welches in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Bei dem Zusatz von Ammoniak zu der alkoholischen Lösung fällt ein grünweisser, klebriger Niederschlag aus. Er wurde mit Wasser ausgewaschen und in Alkohol gelöst. Fügt man jetzt Wasser zu, so entsteht eine milchige, der oben erwähnten ähnliche Flüssigkeit, aus welcher sich nach dem Verlaufe einiger Tage eine klebrige, übelriechende Substanz — sicher β -Amidothionaphtol — absetzt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Upsala. Universitäts-Laboratorium, im Januar 1891.

60. Alfr. Ekbon: Ueber *m*-Dinitrodiphenyldisulfid.

(Eingegangen am 3. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich gelegentlich das Chlorid der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure, in Eisessig gelöst, mit durch Phosphor dargestellter Jodwasserstoffsäure — das specifische Gewicht derselben war nicht bestimmt — versetzte, schied sich Jod ab. Die Mischung liess ich auf dem Wasserbade ein paar Stunden stehen, wobei ein Oel erhalten wurde, welches beim Begiessen mit Alkohol krystallinisch erstarrte. Die erstarrte Substanz wurde mit Alkohol ausgewaschen, zwischen

Fliesspapier gepresst und aus Alkohol krystallisirt. Beim Abkühlen der alkoholischen Lösung fielen zuerst Prismen mit rhombischen rhomboëdrischen Seitenflächen, darnach schöne, beinahe farblose Nadeln aus. Die Prismen sowie die Nadeln schmolzen bei 123° C. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt um 1° C. Da das Product nicht einheitlich aussah, wurde es aus Eisessig umkrystallisirt, wobei theils den oben erwähnten Prismen ähnliche Krystalle, theils Nadeln, beide mit dem Schmelzpunkt 124° C., auskrystallisirten. Nach Umkrystallisiren aus Eisessig entstanden nur Prismen — Schmelzpunkt 124° C. Das Product, noch einmal aus Ligroïn umkrystallisirt, zeigte constanten Schmelzpunkt.

Die Verbindung nahm nichts an Gewicht bei 110° C. ab.

Das Material war sowohl frei von Chlor als von Jod.

Bis zu constantem Gewicht über Schwefelsäure getrocknetes Material¹⁾ gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	42.8	42.8	42.7	—	—	—	pCt.
H	3.1	3.1	3.1	—	—	—	„
N	—	—	—	8.5	8.5	—	„
S	—	—	—	—	—	19.4	„

Bestimmung des Moleculargewichtes nach der Methode Raoult's²⁾.

Gramm Substanz in 100g Eisessig:	Erniedrigung des Gefrierpunktes:	Moleculargewicht Gefunden:
1.0898	0.142°	299.3

Verhalten bei der Reduction.

Das oben erwähnte Product — Schmelzpunkt 124° C. — wurde in Eisessig gelöst und mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.5 versetzt. Dabei schied sich Jod ab. Nachdem die Mischung einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt worden war, wurde Wasser zugefügt, bis ein Niederschlag entstand.

Derselbe wurde mit einer kleinen Quantität Alkohol gewaschen und aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt, wodurch zarte, buschartig vereinigte Nadeln und gut ausgebildete, rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 84° C. entstanden. Folglich besteht dieses Reductionsproduct aus *m*-Dinitrodiphenyldisulfid³⁾.

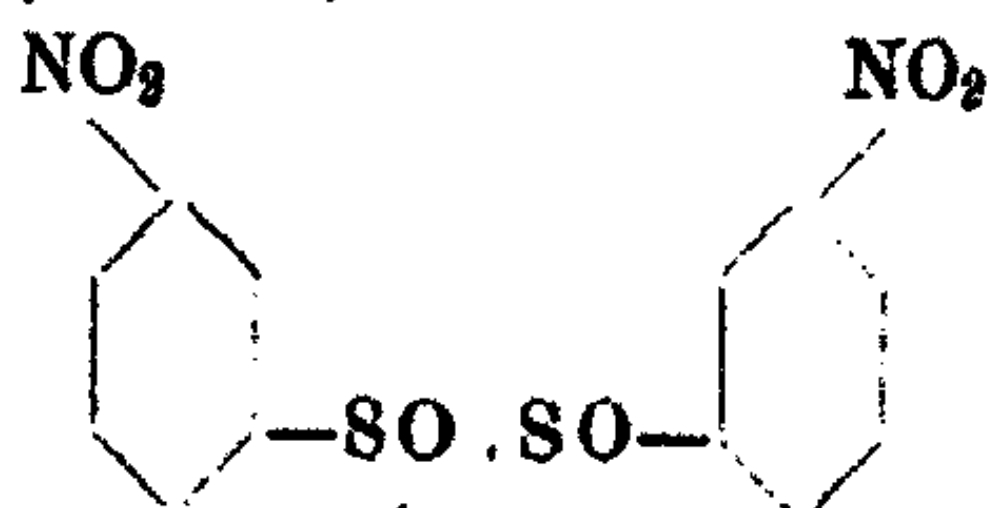
¹⁾ Die Analysen I, II, V und VI sind mit den aus Alkohol krystallisirten Nadeln, III und IV mit den aus Eisessig erhaltenen Prismen ausgeführt.

²⁾ K. Auwers (Diese Berichte XXI, 701) und E. Beckmann (Zeitschr. f. phys. Chemie II, 638 und 715).

³⁾ Cleve, diese Berichte XX, 1534 und XXI, 1099 und Leuckart, Journ. für prakt. Chem. 1890, 198.

Auch von schwefliger Säure wird das Product (124° C.) zu *m*-Dinitrodiphenyldisulfid reducirt.

Die oben erwähnte Verbindung muss den Analysen, der Bestimmung des Moleculargewichtes und ihrem Verhalten bei der Reduction zufolge *m*-Dinitrodiphenyldisulfid,



sein.

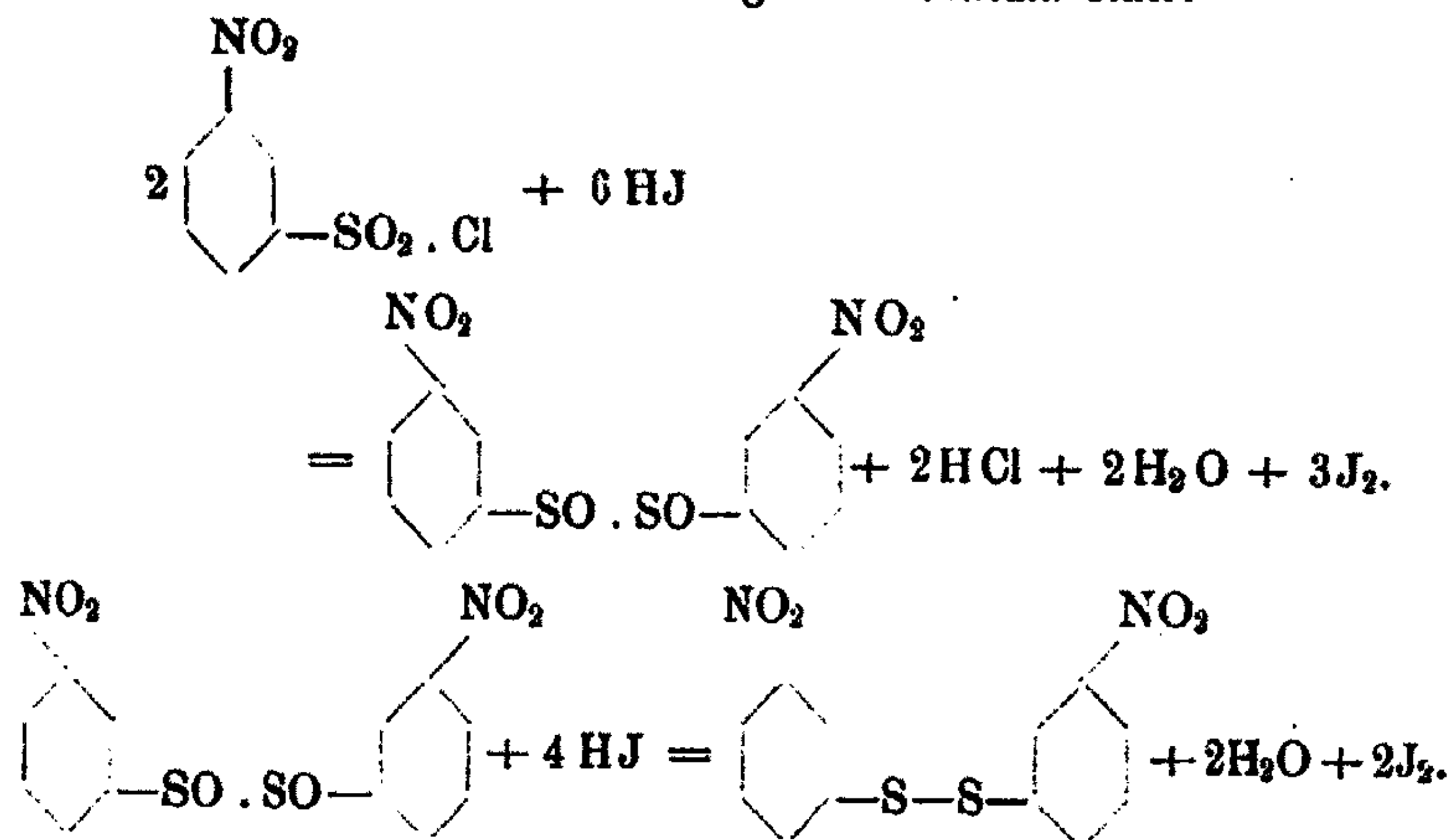
Dieses, dessen Moleculargewicht 340 ist, fordert nämlich:

C ₁₂	144	42.4 pCt.
H ₈	8	2.4 »
N ₂	28	8.2 »
S ₂	64	18.8 »
O ₆	96	28.2 »
	<hr/> 340	<hr/> 100.0 pCt.

m-Dinitrodiphenyldisulfid ist in warmem Alkohol löslich, in kaltem schwerlöslich; von Eisessig wird die Verbindung leichter als von Alkohol gelöst. Sie ist in Ligroin schwerlöslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in Nadeln. In Wasser unlöslich.

m-Dinitrodiphenyldisulfid entsteht durch Einwirkung der berechneten Menge Jodwasserstoffsäure auf das Chlorid der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure — siehe unten! — und wird von Jodwasserstoffsäure zu *m*-Dinitrodiphenyldisulfid — siehe oben! — reducirt.

Die Reactionen finden nach folgendem Schema statt:



Ich gehe nunmehr zur Erwähnung der Experimente über, die ich ausführte, um *m*-Dinitrodiphenyldisulfid darzustellen.

Experiment 1.

5 g Chlorid der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure, in Eisessig gelöst, wurde mit der zur Darstellung von *m*-Dinitrodiphenyldisulfid erforderlichen Menge 20 procentiger Jodwasserstoffsäure versetzt. Jod schied sich ab. Alles liess ich auf dem Wasserbad 10 Minuten stehen, worauf schwefligsaures Wasser zugesetzt wurde; dabei fiel ein gelbes Oel, welches bald erstarrte, aus. Aus demselben erhielt man nach dem Krystallisiren aus Eisessig rhombische, gelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 84° C. Das schwefligsaure Wasser hat also das gebildete Dinitrodiphenyldisulfid zum *m*-Dinitrodiphenyldisulfid reducirt.

Experiment 2.

4.8 g Chlorid der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure wurden mit der zur Bildung des *m*-Dinitrodiphenyldisulfids erforderlichen Menge Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.5 versetzt, auf dem Wasserbade $2\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt und mit Wasser, bis ein Niederschlag entstand, behandelt. Dieser wurde mit Alkohol ausgewaschen und aus Alkohol krystallisirt, wobei schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 124° C. — *m*-Dinitrodiphenyldisulfid — ausfielen.

Experiment 3.

3.6 g Chlorid der *m*-Nitrobenzolsulfonsäure wurden auf dieselbe Weise, wie in Experiment 2 erwähnt ist, behandelt; doch liess ich die Mischung nur 2 Minuten auf dem Wasserbade stehen. Auch bei diesem Experimente erhielt ich *m*-Dinitrodiphenyldisulfid.

Ausbeute: Aus 3.6 g Chlorid wurden 1.2 g *m*-Dinitrodiphenyldisulfid gewonnen; die theoretische Menge beträgt 2.7 g.

Ich behalte mir die Untersuchungen über diese neue Klasse organischer Verbindungen vor.

Upsala. Universitäts-Laboratorium, im Januar 1891.

61. H. Killiani: Ueber Digitonin und Digitogenin.

(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das wasserlösliche (sog. deutsche) Digitalin pur. pulv. des Handels liefert, wie ich früher gezeigt habe¹⁾, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure neben Dextrose und Galactose eine reichliche Menge von Digitogenin, dessen Analyse der Formel $(C_5H_8O)_x$ entsprechende Werthe ergab, während verschiedene Derivate, welche ich schon damals dargestellt hatte, dafür sprachen, dass $x = 3$ zu setzen, also $C_{15}H_{24}O_3$ als die Formel der Substanz zu betrachten sei. Auf Grund dieser Resultate hatte ich die Vermuthung ausgesprochen, dass dem Glycosid Digitonin, der Muttersubstanz des Digitogenins²⁾, die Formel $C_{27}H_{44}O_{13}$ zukomme. Die Richtigkeit dieser — zu jener Zeit keineswegs einwurfsfreien — Schlussfolgerung konnte ich bald darauf bestätigen, indem es gelang, das Glycosid im krystallisirten Zustande zu isoliren. Die Darstellung des reinen Digitonins und die Beschreibung seiner Eigenschaften, sowie die Gewinnung einiger Abbauproducte des Digitogenins sollen den Inhalt der folgenden Mittheilung bilden.

Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften des krystallisirten Digitonins.

Das Digitonin krystallisirt mit grösster Leichtigkeit aus 85procentigem Alkohol (spec. Gewicht 0.831 bei 20° C.), während es sich aus stärkerem Alkohol nur amorph, aus schwächerem dagegen weniger vollständig und zumeist ebenfalls in unkrystallisirtem Zustande abscheidet. Da der Gehalt des im Handel vorkommenden Digitalins pur. pulv. an Digitonin je nach dem Rohmaterial und der Darstellungsmethode ein wechselnder sein wird, empfiehlt es sich, zunächst durch Vorversuche mit kleinen Quantitäten diejenige Menge von Alkohol obiger Concentration auszumitteln, welche die glatteste Abscheidung des Glycosids ermöglicht. Bei dem Material, welches mir von der Firma C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof gütigst zur Verfügung gestellt wurde, erwies es sich am besten, 1 Theil Roh-Digitalin mit vier Theilen Alkohol (0.831) zu übergiessen. Die Substanz verwandelt sich beim Umschütteln sofort in einen Syrup und löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zum grössten Theile auf; der Rest wird durch Erhitzen auf 50—60° leicht in Lösung gebracht. Lässt man hierauf die Flüssigkeit, welche durch eine zwar voluminöse, aber quantitativ sehr geringfügige, flockige Ausscheidung getrübt erscheint,

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1555.

²⁾ Schmiedeberg, Arch. exper. Pathol. 3, 16.

ohne Filtration langsam abkühlen, so beginnt nach kurzer Zeit das Digitonin in weissen Wäzchen auszukrystallisiren und nach ca. 12 Stunden ist die Abscheidung beendet. Die Hauptmenge der stark roth gefärbten Mutterlauge kann einfach abgegossen werden; die Krystallmasse wird auf einem Saugtrichter durch Decken mit Alkohol von gleicher Concentration ausgewaschen und schliesslich trocken gepresst. Ich gewann so regelmässig 43—45 pCt. rohes Digitonin; aus der Mutterlauge lassen sich durch ein etwas complicirteres Verfahren noch ca. 6—8 pCt. abscheiden, sodass der Gesamtgehalt meines Ausgangsmaterials an dem genannten Glycoside etwa 53 pCt. betragen dürfte.

Zur weiteren Reinigung löst man 1 Th. Digitonin in 12 Th. kochenden 85procentigen Alkohole, erhitzt die Lösung noch 2 Minuten mit Thierkohle und filtrirt. Nach dem Erkalten scheiden sich beim Reiben der Gefässwände sehr rasch feine, zu Wäzchen vereinigte Nadeln aus. Doch ist es zweckmässiger, die Lösung langsam abkühlen zu lassen und nicht zu reiben, weil dann die im Verlaufe von etwa 12 Stunden gebildeten Kryställchen compacter und reiner sind. Die erste Krystallisation beträgt ca. 45 pCt. des Rohproductes; die Mutterlauge liefert nach entsprechender Concentration noch mehrere Portionen; doch sei besonders darauf hingewiesen, dass bei freiwilliger Verdunstung der Lösungen vorwiegend amorphe Rückstände erhalten werden, ferner dass in allen Fällen, wo keine Filtration nöthig ist, nur 10 Th. Alkohol (0.831) auf 1 Th. Glycosid genommen zu werden brauchen.

Die Zusammensetzung des völlig reinen, bei 100° getrockneten Digitonins unterscheidet sich nun von derjenigen, welche ich früher vermuthet hatte, nur durch den Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser:

0.1768 g lieferten 0.3528 g Kohlensäure und 0.1203 g Wasser.

Ber. für $C_{27}H_{44}O_{13} + H_2O$		Gefunden
C	54.54	54.42 pCt.
H	7.74	7.56 »

Die Verbindung bleibt beim Erhitzen in der Capillare bis 220° rein weiss, bei 225° beginnt sie zu sintern und erweicht dann allmählich bis 235° unter Gelbfärbung.

Das Glycosid ist linksdrehend; ich fand bei einer nur annähernden Bestimmung für eine Auflösung von 2.8 pCt. Substanz in 75procentiger Essigsäure $[\alpha]_D = -50^\circ$. Es verursacht nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Prof. Boehm in Leipzig keinerlei Herzwirkung und das Gleiche gilt von sämmtlichen, unten zu beschreibenden Derivaten des Digitogenins.

Während das amorphe Digitonin Schmiedeberg's sich in Wasser in jedem Verhältnisse löste, erweist sich das krystallisirte Präparat als sehr schwer löslich: Selbst 100 Th. kalten Wassers ver-

anlassen noch keine vollständige Lösung; beim Erhitzen löst sich die Substanz bedeutend leichter, scheidet sich aber beim Erkalten nicht wieder ab und die heiss bereitete Lösung zeigt immer ein Opalisiren¹⁾, wie dies auch beim Inulin und Glycogen beobachtet wird.

Mit conc. Schwefelsäure giebt das Digitonin eine rothgefärbte Lösung, zu vergleichen mit einer verdünnten Lösung des Eisenrhodanids; durch Zusatz eines Tropfens Bromwassers wird die Intensität dieser Reaction bedeutend verstärkt. Concentrirte Salzsäure erzeugt eine farblose Lösung, welche erst durch längeres Stehen oder durch Erhitzen gelb bezw. roth wird; erhitzt man das reine Glycosid unter den früher beim käuflichen Digitalin angewendeten Bedingungen mit verdünnter Salzsäure, so erhält man nahezu die berechneten Mengen von Digitogenin, Dextrose und Galactose.

Das so gewonnene Digitogenin erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit dem seiner Zeit beschriebenen; namentlich führte auch die Analyse zu dem gleichen Resultate.

0.1928 g bei 105° getrocknete Substanz lieferten 0.5049 g Kohlensäure und 0.1665 g Wasser.

	Ber. für $C_{15}H_{31}O_3$	Gefunden
C	71.43	71.42 pCt.
H	9.52	9.59 »

Die gleichzeitige Bildung von Galactose und Dextrose wurde durch Oxydation des Zuckergemisches nachgewiesen, wobei neben Schleimsäure eine Zuckersäure erhalten wurde, deren saures Kaliumsalz in Uebereinstimmung mit den Angaben E. Fischer's²⁾ nach dem Erwärmen mit Salzsäure die entsprechende Rechtsdrehung zeigte.

Derivate des Digitogenins.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure. Beim Erhitzen von Digitogenin mit conc. Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor im Einschmelzrohre entsteht in grosser Menge ein jodhaltiges Harz; dabei bildet sich, wie besonders, nach den Angaben Zeisel's³⁾ durchgeführte Versuche lehrten, weder Methyl- noch Aethyl-Jodür.

Acetylirung. Erhitzt man 1 Th. Digitogenin mit 1 Th. wasserfreiem essigsäurem Natrium und 6 Th. Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, so tritt alsbald lebhaftere Reaction ein. Nach einstündigem Kochen giesst man die hellröthliche Lösung in feinem Strahle in viel

¹⁾ Diese Erscheinung ist vielleicht durch den immer vorhandenen, geringen Aschengehalt (ca. 0.1 pCt.) bedingt, wenigstens verschwindet sie sofort auf Zusatz von Essigsäure oder verdünnter Salzsäure; auffallender Weise waren aber die Lösungen in 85procentigem Alkohol klar.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2623.

³⁾ Monatsh. 6, 989.

kaltes Wasser, lässt einige Stunden stehen, bis die ausgeschiedene Masse hart geworden, giesst dann die Flüssigkeit ab, verreibt das Product mit Wasser und wäscht es schliesslich vollständig aus. Die getrocknete Substanz wird in der doppelten Gewichtsmenge kochenden absoluten Alkohols gelöst; beim Erkalten beginnt sofort die Ausscheidung von hübschen Nadeln, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 178° schmelzen und in warmem absoluten Alkohol, in Aether und in Eisessig sehr leicht löslich sind. Die Lösungen in Alkohol oder Aether liefern bei freiwilliger Verdunstung regelmässig amorphe Rückstände; man muss also zum Umkrystallisiren immer das Minimum von Lösungsmittel verwenden. Der bei 100° getrocknete Körper hat die Formel $C_{15}H_{23}O_3(C_2H_3O)$.

0.1297 g lieferten 0.3286 g Kohlensäure und 0.1075 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden
	für $C_{15}H_{23}O_3(C_2H_3O)_2$	für $C_{15}H_{23}O_3(C_2H_3O)$	
C	67.86	69.39	69.10 pCt.
H	8.33	8.84	9.20 „

Demnach liegt ein Monoacetyldigitogenin vor; zu dem gleichen Producte gelangt man, wenn an Stelle des essigsauren Natriums concentrirte Schwefelsäure als Condensationsmittel benutzt wird, wogegen die Anwendung von Chlorzink zu amorphen und deshalb nicht weiter untersuchten Verbindungen führt. Das Resultat der Acetylierung steht in einem gewissen Widerspruche mit der Thatsache, dass aus dem Digitonin gleichzeitig zwei Zuckerarten abgespalten werden, wonach man das Vorhandensein von zwei Hydroxylen im Digitogenin vermuthen möchte. Sollte vielleicht das Digitonin ein Glycosid des Milchzuckers sein?

Oxydation durch Chromsäure. Uebergiesst man 1 Th. Digitogenin mit 30 Th. Eisessig, so löst sich beim Umschütteln rasch die Hauptmenge der Substanz auf. Man giebt nun zu der trüben Flüssigkeit im Verlaufe von 4 Stunden nach und nach eine Lösung von 0.7 Th. krystallisirter Chromsäure in 1.4 Th. Wasser und 7 Th. Eisessig. Sobald alle Chromsäure reducirt ist, setzt man zur klaren grünen Lösung das gleiche Volumen Wasser und schüttelt 6 mal mit Aether. Die sämtlichen Auszüge, von denen die zwei ersten intensiv grün gefärbt sind, werden in einem Kolben vereinigt und über Nacht stehen gelassen, wobei sich eine concentrirte Lösung von essigsaurem Chrom zu Boden setzt. Man giesst den Aether, der trotzdem noch ziemlich viel Chrom enthält, ab, destillirt und verdampft die zurückbleibende essigsaure Lösung auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut. Die innerhalb 12 Stunden in reichlichem Maasse entstandenen Krystalle (feine Nadeln) werden abgesaugt, zuerst mit möglichst wenig 50 procentiger Essigsäure (bis zur völligen Ver-

drängung der grünen Mutterlauge), schliesslich mit Wasser gewaschen und trocken gepresst. Die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen auf die Hälfte ihres Volumens noch eine zweite Krystallisation, so dass man im ganzen ca. 60 pCt. Ausbeute an rein weissem, krystallisirten Oxydationsproduct erhält. Dieses löst sich in 10 Th. heissen absoluten Alkohole bis auf ganz geringen Rest auf; man filtrirt in einen Kolben ¹⁾ und erhält nach einigen Stunden eine reichliche Krystallisation, welche zum zweiten Male aus nur sechs Theilen Alkohol umkrystallisirt wird, weil jetzt die Filtration wegfällt. Man erhält so farblose, zu Warzen vereinigte Nadeln oder auch dünne Prismen, leicht löslich in Chloroform und heissem Eisessig, noch ziemlich leicht in kochender 50 procentiger Essigsäure, schwerer in kaltem Alkohol und in Aether, unlöslich in Wasser, sehr schwer benetzbar. Freiwillige, rasche Verdunstung der Lösungen führt auch hier meist zu amorphen Rückständen.

Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt die Substanz; nach dem Befechten mit verdünntem Alkohol reagirt sie deutlich sauer und löst sich leicht in ätzendem wie in kohlensaurem Alkali. Die bei 100° getrocknete Verbindung, welche Digitogensäure heissen soll, wird beim Reiben stark elektrisch, schmeckt ausserordentlich bitter, beginnt bei 146° zu erweichen, ist aber bei erst 150° völlig in eine blasige Masse verwandelt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{14}H_{22}O_4$:

0.1238 g ergaben 0.3014 g Kohlensäure und 0.0982 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	66.14	66.39 pCt.
H	8.66	8.81 „

In Uebereinstimmung damit befindet sich das Resultat einer Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult, welche von Hrn. Dr. von Klobukow ausgeführt wurde: 0.2075 g veranlassten nämlich bei Anwendung von 100 g Eisessig eine Depression von 0.032°, woraus sich das Moleculargewicht 252.9 ergibt (berechnet 254).

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit obiger Formel liefert der Metallgehalt des krystallisirten Magnesiumsalzes. Benetzt man die Säure zuerst mit etwas Alkohol, fügt dann stark verdünnte Kalilauge hinzu, bis gerade noch ein kleiner Rest Säure ungelöst bleibt, und verdünnt hierauf die filtrirte Lösung soweit, dass Magnesiumnitrat (1 : 10) eben noch eine ganz schwache Trübung hervorruft, so scheidet sich nach Zusatz von überschüssigem Reagens innerhalb 24 Stunden das Salz in weissen Krusten (Wärzchen von feinen Nadelchen) ab, welche durch kaltes Wasser ausgewaschen werden.

¹⁾ Beim Stehenlassen der concentrirten Lösungen in Schalen efflorescirt die Substanz in höchst unangenehmer Weise.

0.2429 g im Vacuum getrocknetes Salz lieferten 0.0187 g Magnesiumoxyd.

Ber. für $(C_{14}H_{21}O_4)_2Mg$	Gefunden
Mg 4.51	4.61 pCt.

In ganz ähnlicher Weise kann man ein krystallisirtes Cadmiumsalz von gleichem Habitus darstellen.

Die Digitogensäure ist also einbasisch; auch beim Erhitzen mit überschüssigem, verdünntem Alkali vermag sie nicht mehr Metall zu binden; durch concentrirtes Alkali erleidet sie dagegen eine tiefer gehende Spaltung.

Die Zusammensetzung der Digitogensäure bot den ersten Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Moleculargrösse des Digitogenins, welchem demnach sowie unter Berücksichtigung seiner Elementarzusammensetzung höchst wahrscheinlich die Formel $C_{15}H_{24}O_3$ zukommt¹⁾.

Als Nebenproducte bilden sich bei der Einwirkung der Chromsäure wahrscheinlich Formaldehyd oder Ameisensäure; eine Kohlensäureentwicklung ist nicht zu beobachten; in der stark grünen Mutterlauge der Digitogensäure steckt neben einer geringen Menge eines schwer krystallisirbaren, aldehyd- oder ketonartigen Körpers noch eine grosse Quantität einer ebenfalls hochmolecularen Säure, welche das Chrom merkwürdig fest gebunden enthält und bisher keinerlei krystallisirte Derivate lieferte.

Oxydation der Digitogensäure durch Kaliumpermanganat. Die Säure wird durch dieses Reagens schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht oxydirt und zwar erhält man verschiedene Producte, je nach der Menge des gleichzeitig anwesenden Alkalis.

a) Wird 1 Th. Digitogensäure in 10 Th. Kalilauge (1 : 10) gelöst und nach Verdünnung auf 100 Th. mit Kaliumpermanganat (1 : 50) in kleinen Portionen versetzt, so bleibt die rothe Farbe plötzlich unverändert, sobald auf jedes Molekül $C_{14}H_{23}O_4$ ein Atom Sauerstoff verbraucht wurde. Aus der durch wenige Tropfen Alkohol entfärbten und filtrirten Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure eine in Wasser unlösliche, amorphe Säure aus, welche in diesem Zustande äusserst schwer auszuwaschen und nach dem Trocknen in Alkohol, Chloroform, Essigsäure etc. nur spurenweise löslich ist, so dass von einem Umkrystallisiren auf diesem Wege keine Rede sein kann. Es gelingt dagegen sehr leicht, die Säure direct in krystallisirter Form zu gewinnen, wenn man zu dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrate vom Mangansuperoxyd zunächst $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes 93 pro-

¹⁾ Moleculargewichts-Bestimmungen nach Raoult (in Eisessig) ergaben beim Digitogenin Werthe, welche gegen 360 liegen: doch sprechen verschiedene andere Beobachtungen für die Existenz einer Molecularverbindung zwischen Substanz und Lösungsmittel.

centigen Alkohol und dann an Stelle der Salzsäure 50 procentige Essigsäure in nicht allzu grossem Ueberschusse setzt. Durch diesen Kunstgriff wird die Abscheidung der Säure (wenigstens was deren Hauptmenge betrifft) nur um Secunden oder höchstens einige Minuten verzögert, diese geringe Verzögerung reicht aber hin, um einen rein krystallinischen Niederschlag (stern- oder warzenförmig gruppirte Nadelchen) zu erhalten. Das nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde zu filtrierende Product ist sehr leicht auszuwaschen, seine Menge beträgt ca. 70 pCt. vom Gewichte der angewandten Digitogensäure. Die bei 100° getrocknete Säure erweicht erst gegen 250° , sie ist in den üblichen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich, so dass z. B. 100 g Eisessig 0.3 g Säure noch nicht ganz zu lösen vermögen, beim Reiben wird sie ganz ausserordentlich elektrisch. Eine grössere Anzahl von Analysen führte übereinstimmend zu der Formel $C_{28}H_{42}O_9 = 2C_{14}H_{20}O_4 + H_2O$.

I. 0.1684 g gaben 0.3966 g Kohlensäure und 0.1205 g Wasser.

II. 0.1537 g gaben 0.3625 g Kohlensäure und 0.1123 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	64.36	64.23	64.32 pCt.
H	8.04	7.95	8.11 »

Die Entstehung der Säure ist demnach auszudrücken durch die Gleichung:



Sie soll Oxydigitogensäure heissen; nach dem gleichen Verfahren wie ihre Muttersubstanz lässt sie sich in ein sehr schwer lösliches, krystallisiertes Magnesiumsalz (zu Warzen vereinigte Nadelchen) verwandeln; in diesen wurden 4.74 pCt. Magnesium gefunden, während die Formel $(C_{14}H_{19}O_4)_2Mg$ 4.56 pCt. Metall verlangt. Auch diese Säure ist also einbasisch: zu ihrer Darstellung kann man sich auch des Ferricyankaliums an Stelle des Permanganats bedienen, doch ist dieser Tausch nicht gerade vortheilhaft.

b) Werden im Gegensatze zum Verfahren a) auf 1 Th. Digitogensäure drei Theile Aetzkali genommen, die übrigen Bedingungen aber beibehalten, so wird bedeutend mehr Permanganat verbraucht, das Ende der Reaction ist freilich weniger scharf zu erkennen. Man verwendet zweckmässig auf 1 Th. Digitogensäure 2 Th. des Oxydationsmittels, welche im Verlaufe von etwa 4 Stunden zugegeben werden; die rothe Farbe bleibt zum Schlusse 12 Stunden stehen. Man entfärbt wieder mit wenig Alkohol, filtrirt, setzt zu Filtrat und Waschwasser $\frac{1}{4}$ von deren Gewicht an 93 procentigem Alkohol und dann überschüssige Salzsäure. Die sofort entstehende, relativ schwache Abscheidung (I) wird rasch durch ein Faltenfilter abgesondert; dieselbe besteht aus einem Gemenge von Oxydigitogensäure und einer

zweiten, von mir Digitsäure genannten Verbindung, deren Hauptmenge jedoch in der abfiltrirten Lösung enthalten ist und bei mehrstündigem Stehen der letzteren zum grössten Theile in Form von hübschen, warzen- oder büschelförmig gruppirten Nadeln auskrystallisirt (II). Mutterlauge und Waschwasser dieser zweiten Ausscheidung werden wieder neutralisirt, auf ein kleines Volumen verdampft und dann mit etwas Chlorcalcium versetzt, worauf sich oxalsaurer Kalk abscheidet; die abermals filtrirte Lösung säuert man an und schüttelt dieselbe ohne Rücksicht auf den entstehenden amorphen Niederschlag 6 bis 10 mal mit Aether. Beim Abdestilliren des letzteren verbleibt ein gelber Syrup; diesen erwärmt man mit (nicht zu viel) 50-procentigem Alkohol im Wasserbade, wodurch nochmals eine kleine Quantität Digitsäure zur Krystallisation (III) gebracht wird. Die Mutterlauge hiervon gab bisher nur amorphe Producte.

Die Säurefractionen I und II untersucht man vor Allem auf ihren Schmelzpunkt; reine Digitsäure schmilzt nämlich bei 192° , die Oxydigitogensäure erst gegen 250° . Die Fraction II (sowie auch III) wird zumeist direct den ersteren Schmelzpunkt besitzen; sollte dies nicht der Fall sein, so ist sie nach folgendem Verfahren zu reinigen, welches sich auf die verschieden starke Basicität der fraglichen Säuren gründet ¹⁾:

Man löst das Säuregemenge in der gerade nöthigen Menge Kalilauge von bekanntem Gehalte, verdünnt die Flüssigkeit bis zum Verhältnisse 1 Theil Säure : 100 Th. Lösung und fügt nun je nach der Höhe des gefundenen Schmelzpunktes, d. h. je nach der Quantität der beigemengten Oxydigitogensäure nur $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{6}$ etc. derjenigen Menge Salzsäure hinzu, welche das gesammte Alkali binden könnte. Lässt man dann unter fleissigem Schütteln einige Stunden stehen, so enthält der gebildete Niederschlag in der Hauptsache nur die schwächere Oxydigitogensäure, das Filtrat dagegen die stärkere Digitsäure.

Eine Trennung der beiden Säuren durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Essigsäure etc. erwies sich als undurchführbar, obwohl die beiden Säuren für sich allein ausserordentlich in ihren Löslichkeitsverhältnissen differiren.

Die Digitsäure löst sich nämlich verhältnissmässig leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig, selbst in kochendem 50-procentigen Alkohol; diese letztere Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, wogegen die Lösungen in starkem Alkohol keine Neigung zur Krystallisation zeigen. Aus der Analyse der freien Säure sowie ihres

¹⁾ Die gleiche Methode kann auch für die Fraction I in Anwendung kommen, doch ziehe ich es vor, dieselbe bei einer neuen Oxydation einfach der Digitogensäure beizumischen.

schön krystallisirenden Baryumsalzes ergibt sich die Formel $C_{10}H_{16}O_4$ und der einbasische Charakter der Verbindung.

0.2304 g im Vacuum getrocknete Säure lieferten 0.505 g Kohlensäure und 0.1627 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	60.0	59.78 pCt.
H	8.0	7.85 »

Zur Darstellung des Baryumsalzes löst man die Säure in der äquivalenten Menge Alkali, verdünnt soweit, dass auf 1 Th. Säure 25 Th. der Lösung treffen, und vermischt mit Chlorbaryum. Nach kurzer Zeit scheiden sich prächtige Warzen des in Wasser mässig schwer löslichen Salzes ab. Dieselben sind mit möglichst wenig kaltem Wasser auszuwaschen; ihr Krystallwasser entweicht zum grössten Theile schon im Vacuum, sehr leicht und vollständig bei 100°.

I. 0.2099 g lufttrockenes Salz verloren 0.0359 g Wasser.

II. 0.1728 g wasserfreies Salz ergab 0.0641 g kohlensaures Baryum.

	Ber. für $(C_{10}H_{16}O_4)_2Ba + 6H_2O$	Gefunden
H ₂ O	16.80	17.10 pCt.

	Ber. für $(C_{10}H_{16}O_4)_2Ba$	Gefunden
Ba	25.59	25.79 pCt.

Auch das Kaliumsalz der Säure ist sehr krystallisationsfähig, aber in Wasser äusserst leicht löslich. Löst man eine bestimmte Quantität der Säure in derjenigen Menge $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge, welche dem Verhältnisse $C_{10}H_{16}O_4 : KOH$ entspricht, setzt dann Phenolphthaleïn und einige Tropfen überschüssigen Alkali's hinzu, so bleibt die rothe Farbe auch bei stundenlangem Stehen und beim Erhitzen unverändert; die Säure enthält demnach auch keine Lactonbindung.

Die theilweise sehr naheliegenden theoretischen Schlussfolgerungen, welche sich aus den mitgetheilten Thatsachen ableiten lassen, sollen einer späteren, umfassenden Publication vorbehalten bleiben, in welcher eine Reihe von bereits durchgeführten oder doch in Ausführung begriffenen Versuchen mit den verschiedenen Digitalis-Glycosiden und den Derivaten des Digitogenins zu besprechen sein wird.

München, den 3. Februar 1891.

62. G. Düll: Ueber einige Derivate der Lävulosecarbonsäure.
[Auszug aus der Dissertation des Verfassers.]

(Eingegangen am 4. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschlusse an eine frühere Mittheilung¹⁾, in welcher eine verbesserte Darstellungsmethode der Lävulosecarbonsäure beschrieben wurde, soll im Folgenden die Einwirkung von Ammoniak sowie von Salpetersäure auf jene Säure behandelt werden.

Einwirkung von Ammoniak auf Lävulosecarbonsäure.

Löst man reines Lävulosecarbonsäurelacton in möglichst wenig Wasser, übersättigt mit Ammoniak und setzt zur Lösung vorsichtig Alkohol, so scheiden sich nach kurzem Stehen über Schwefelsäure schöne, prismatische (wahrscheinlich monokline) Kryställchen aus; abgesaugt, mit möglichst wenig Wasser gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, sind sie direct analysirbar.

I. 0.2708 g Substanz lieferten 0.2298 g Platinsalmiak.

II. 0.1770 g Substanz lieferten 0.1424 g Platinsalmiak.

	Berechnet	Berechnet	Gefunden	
	für $C_6H_{13}O_5 \cdot CONH_2$	für $C_6H_{13}O_5 \cdot COONH_4$	I.	II.
N	6.22	5.76	5.33	5.22 pCt.

Selbst bei längerem Erwärmen auf 100° C. konnte nur eine geringe Gewichtsabnahme constatirt werden, während sich gleichzeitig die Substanz etwas gelblich färbte. Es scheint also das Ammoniumsalz der Lävulosecarbonsäure und nicht etwa ein wasserhaltiges Amid vorzuliegen, wie man dies hätte erwarten können, nach den Beobachtungen, welche Fittig und seine Schüler²⁾ bei einfachen Lactonen gemacht hatten³⁾.

Oxydation der Lävulosecarbonsäure.

Man löst je 10 g reine Lävulosecarbonsäure in 20 g verdünnter Salpetersäure (1.2) in Kölbchen, welche im Wasserbad auf 40° C. erwärmt werden. Die Oxydation geht langsam unter ruhiger Gasentwicklung vor sich und ist nach ca. 24 Stunden vollständig beendet. Die Flüssigkeit wird dann auf dem Wasserbade bei 60—70° C. (zum Schlusse unter zeitweisem Zusatze von kleinen Mengen Wasser) ver-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 449.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 255, 257.

³⁾ Ganz ähnlich verhält sich die Dextrosecarbonsäure. Ihr Ammonsalz, in obiger Weise bereitet, bildet annähernd rechteckige, flache (wahrscheinlich monokline) Lamellen, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind und sich schon bei 100° unter Bräunung merklich zersetzen.

dampft, die syrupöse Masse mit der doppelten Menge Wasser aufgenommen und so lange mit Aether geschüttelt, bis sich in einer Probe des letzteren keine Oxalsäure mehr nachweisen lässt; gewöhnlich ist dann auch die Salpetersäure vollständig entfernt. Die mit Kalilauge genau neutralisirte Säurelösung wird nun zunächst in der Kälte, dann unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade so lange mit Chlorcalcium versetzt, als sich der jedesmal entstehende Niederschlag noch vollständig löst. Beim Erkalten und mehrstündigem Stehenlassen scheidet sich ein sehr schwer lösliches Kalksalz in Form einer schwachgelben, krystallinischen Kruste ab. Die Mutterlauge liefert nach vorsichtigem Concentriren (in gelinder Wärme), eventueller Neutralisation und wiederholtem Zusatze von etwas Chlorcalcium noch mehrere solche Ausscheidungen, welche aber bedeutend dunkler gefärbt sind. Man kann so ca. 25 pCt. (vom Gewichte der Lävulosecarbonsäure) an rohem Kalksalz gewinnen.

Zur Reinigung löst man das auf Thon getrocknete Salz in möglichst wenig verdünnter Salzsäure und entfärbt diese Lösung durch Schütteln mit Thierkohle. Darauf wird dieselbe in der Kälte mit einer Lösung von essigsäurem Natrium versetzt, bis eine Spur von bleibendem Niederschlag entsteht; bei vorsichtigem weiteren Erwärmen auf dem Wasserbad kann man noch beträchtlich mehr Natriumacetat zugeben. Nach dem Erkalten scheidet sich binnen 3—4 Stunden das neutrale Kalksalz in krystallinischen Massen — Kügelchen bis gut ausgebildeten, kleinen Kryställchen — zuweilen als harte Kruste aus. Die Mutterlauge liefert bei weiterer Sättigung noch mehrere Krystallisationen. Man thut gut, so concentrirt als möglich zu arbeiten. Durch vorsichtiges, zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren erhält man ein reinweisses Product¹⁾, welches durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt wird. Die Bestimmung des Wasser- und Kalkgehaltes ergab Werthe, welche für die Formel $(C_7H_7O_{10})_2Ca_3 + 6H_2O$ sprechen:

0.3246 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° C. 0.0484 g Wasser und lieferten 0.0748 g Calciumoxyd.

Ber. für $(C_7H_7O_{10})_2Ca_3 \cdot 6H_2O$		Gefunden
H ₂ O	14.80	14.91 pCt.
CaO	23.05	23.04 »

Zur Darstellung der entsprechenden Säure wird das feingepulverte Kalksalz in einem Fläschchen mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure (1:10) geschüttelt; dann setzt man noch

¹⁾ Verdünnt man die Lösung des später zu beschreibenden neutralen Kalksalzes soweit, dass Chlorcalcium in ihr gerade keine sofortige Fällung mehr erzeugt, so scheidet sich das Kalksalz in grossen farblosen, aus einem Aggregat von Prismen bestehenden Krystallen aus.

die gleiche Menge starken Alkohols zu, filtrirt nach mehrstündigem Stehen und wäscht mit Alkohol aus. Die alkoholische Lösung der Säure verdunstet man im Vacuum über Schwefelsäure zum Syrup. Bei Verwendung kleiner Mengen reinen Kalksalzes krystallisirte der Syrup mit grösster Leichtigkeit in mit blossem Auge sichtbaren, farblosen Tafeln, welche durch längeres Aufbewahren über Schwefelsäure weiss und undurchsichtig werden; schnell getrocknet und gepulvert, nahm die Säure schon nach kurzer Zeit constantes Gewicht an, welches sich auch im Vacuum kaum verminderte. Vorsichtiges weiteres Trocknen bei 100° C. ergab nur eine geringe Gewichtsabnahme; die Substanz blieb dabei vollständig weiss.

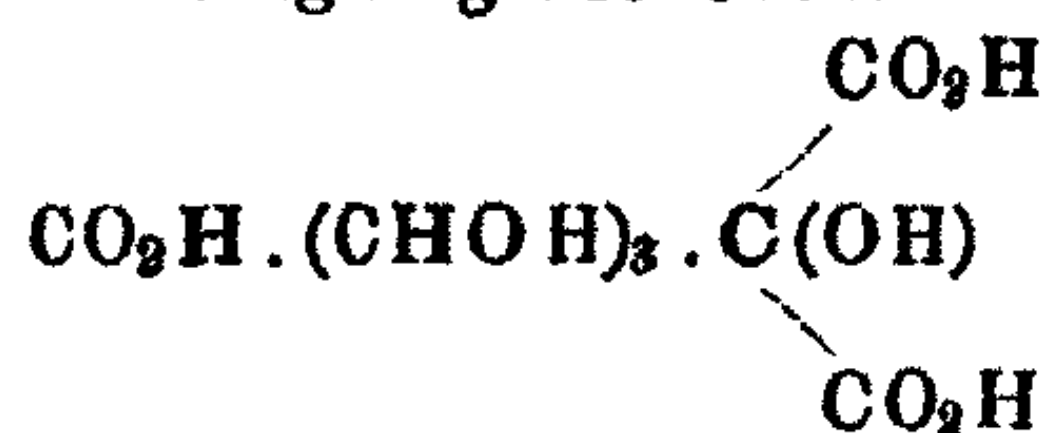
0.1784 g bei 100° getrocknete Säure lieferten 0.2159 g Kohlensäure und 0.0676 g Wasser.

	Ber. für C ₇ H ₁₀ O ₁₀	Gefunden
C	33.07	33.02 pCt.
H	3.94	4.21 »

0.1280 g Säure brauchten bei einer Titration 13.6 ccm Kalilauge (Gehalt: 100 ccm = 0.6473 g KOH).

Berechnet für die dreibasische Säure	Gefunden
13.2	13.6 ccm

Diesen Versuchen zufolge liegt daher eine dreibasische Säure vor, die nach ihrer Darstellung folgende Constitution besitzen muss:



Man könnte sie zweckmässig Tetrahydroxy-*n*-butantricarbonsäure nennen. Dieselbe sintert bei ca. 140° C. sichtbar zusammen; bei 146–147° C. tritt vollständige Schmelzung ein. Zersetzung konnte hierbei nicht bemerkt werden; die erkalteten Schmelzröhrchen liessen aber sehr deutliche Absonderungen von Wassertröpfchen erkennen.

Die Säure scheint übrigens in einer zweiten Modification, vielleicht in Form eines Lactons, zu existiren. Bei Verarbeitung grösserer Mengen Kalksalz konnte nämlich, trotz aller Bemühungen, diese Säure nicht mehr in den compacten, harten, durchsichtigen Krystallen erhalten werden. Der Säuresyrup krystallisirte nur sehr schwierig, erstarrte endlich über Schwefelsäure zu einer weichen, weissen Masse, bestehend aus feinen, langen, oft drusenartig angeordneten Nadelchen, die in viel Mutterlauge eingelagert sind. Es gelang nicht, diese Krystalle durch Absaugen und vorsichtiges Waschen mit starkem Alkohol vollständig von der Mutterlauge zu befreien, da sie selbst in letzterem sehr leicht löslich sind. Für die Anwesenheit eines Lactons in diesem Syrup spricht besonders sein Verhalten zu Alkalien: Die genau neu-

tralierte Lösung wird beim Stehen und namentlich beim Erwärmen rasch wieder sauer.

Die Tetrahydroxy-*n*-butantricarbonsäure liefert verschiedene, gut krystallisierte Salze.

Besonders charakteristisch erwies sich das einfachsaure Kaliumsalz, $C_7H_8O_{10}K_2$, welches leicht durch Verdunsten einer zu $\frac{2}{3}$ mit Kalilauge neutralisirten, wässrigen Lösung von reiner Säure im Vacuum über Schwefelsäure in schönen, grossen, prismatischen Krystallen erhalten wird. Wieder in Wasser gelöst, lässt sich das Salz durch Alkohol schnell in mikroskopisch scharf ausgebildeten schiefen Prismen ausscheiden.

0.2906 g im Vacuum getrocknetes Salz verloren bei $100^\circ C$. 0.023 g Wasser.

0.1882 g Substanz lieferten 0.078 g Chlorkalium.

Ber. für $2(C_7H_8O_{10}K_2) \cdot 3H_2O$	Gefunden
H ₂ O . 7.57	7.91 pCt.
K 21.84	21.70 »

Ausserdem wurden noch dargestellt das zweifachsaure Kaliumsalz, das neutrale Cadmium-, Zink- und Strontiumsalz.

Das Phenylhydrazid der Säure, auf gewöhnliche Weise erhalten, bildet feine, lange, theilweise zu Büscheln vereinte, gelbe Nadelchen, die sich aus der 40fachen Menge kochender 50procentiger Essigsäure umkrystallisiren lassen. Das Product ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Essigsäure; es löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe; bei $200^\circ C$. beginnt das Hydrazid sich zu zersetzen und verkohlt dann zu einer spröden, schwarzen Masse. Den Analysen zufolge scheinen nur 2 Phenylhydrazingruppen in das Säuremolekül eingetreten zu sein.

Wie schon oben erwähnt wurde, besitzt die freie, gut krystallisierte, dreibasische Säure bei ihrem hohen Schmelzpunkt eine grosse Beständigkeit; durch einfaches Erhitzen auf ihre Schmelztemperatur und darüber hinaus gelingt es nicht, grössere Mengen Kohlensäure abzuspalten. In den Schmelzproducten konnte wohl unveränderte, dreibasische Säure, aber weder Zucker-, Isozucker-, Metazucker-, Schleimsäure, noch eine andere fremde Säure nachgewiesen werden, wie man nach analogen Versuchen Kiliiani's über Dioxypropenyltricarbonsäure¹⁾ hätte erwarten sollen. Es scheint auch sehr unwahrscheinlich, jene Säuren durch Zersetzung aus der Tetrahydroxybutantricarbonsäure zu gewinnen, da deren Zersetzungstemperaturen, wenigstens theilweise, nicht viel höher wie diejenige der dreibasischen Säure liegen.

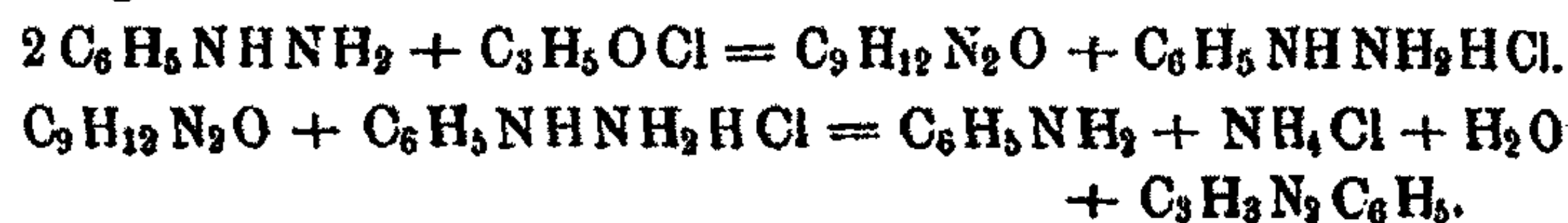
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2516.

68. F. Gerhard: Ueber die Base $C_9H_{12}N_2O$ aus Epichlorhydrin und Phenylhydrazin.

[Mittheilung aus dem Univers.-Laboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 7. Februar.)

L. Balbiano¹⁾ kochte Epichlorhydrin mit der doppelten Menge Phenylhydrazin, ohne auf die dabei eintretende Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin Rücksicht zu nehmen, in einer Lösung von Benzol mehrere Stunden am Rückflusskühler und erhielt bei der Destillation der entstehenden Producte im Wasserdampfstrom ein Gemenge von Anilin und einer Base Phenylpyrazol. Er nahm an, dass sich ausser dem abgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin noch das Additionsproduct $C_9H_{12}N_2O$ gebildet und dass sich dieses dann mit dem salzsauren Phenylhydrazin umgesetzt habe nach den folgenden Gleichungen:



Da auch Ad. Fauconnier²⁾ bei seinen Arbeiten über Epichlorhydrin und Anilin von einer bis jetzt noch nicht untersuchten Einwirkung von Epichlorhydrin auf Phenylhydrazin spricht, so war es von Interesse, das Zwischenproduct $C_9H_{12}N_2O$ zu gewinnen und näher zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurden Epichlorhydrin und Phenylhydrazin nach dem Mengenverhältniss 1:1 $\frac{1}{2}$ in ätherischer Lösung zusammengebracht und bei einer Temperatur, die 15° C. nicht überstieg, stehen gelassen. Es trat langsam Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin ein, die nach etwa vierzehn Tagen beendigt war.

Nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin und langsamen Abdunsten des Aethers hinterblieb neben der Mutterlauge eine krystallinische Masse. Diese wurde zunächst mehrmals aus Aether umkrystallisirt, wodurch die Mutterlauge, die äusserst hartnäckig anhaftete, grösstentheils beseitigt wurde, und dann in warmem Schwefelkohlenstoff gelöst. Beim Erkalten und Verdunsten des letzteren schied sich eine sehr lockere Krystallmasse ab, die durch vielfaches Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und zuletzt aus Benzol gereinigt wurde.

Der erhaltene Körper war schneeweiss, asbestartig. Bei längerem Stehen im Tageslicht ging seine Farbe allmählich in gelb über. Die

¹⁾ Atti d. R. Acc. d. Lincei 1887 I Rndct., S. 339—343. (Diese Berichte XX, Ref. 329.)

²⁾ Compt. rend. (1888) 106, 605—607.

Ausbeute war eine sehr geringe. Der Schmelzpunkt stieg mit der durch wiederholtes Umkrystallisiren zunehmenden Reinheit, bis er bei 103—104° C. stehen blieb. In warmem Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform und heissem Schwefelkohlenstoff ist der Körper leicht löslich. Aus Aether krystallisirt er bei langsamem Verdunsten in harten, perlmutterglänzenden Prismen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0.235 g Substanz lieferten 0.5661 g Kohlensäure = 65.69 pCt. Kohlenstoff und 0.1604 g Wasser = 7.58 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.255 g Substanz lieferten 0.6144 g Kohlensäure = 65.7 pCt. Kohlenstoff und 0.1755 g Wasser = 7.64 pCt. Wasserstoff.
 I. 0.2322 g Substanz lieferten nach der volumetrischen Bestimmung 31.66 ccm = 17.13 pCt. Stickstoff.
 II. 0.2637 g Substanz lieferten 35.6 ccm = 17.33 pCt. Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{12}N_2O$
	I.	II.	
C	65.69	65.7	65.85 pCt.
H	7.58	7.64	7.32 »
O	—	—	6.76 »
N	17.13	17.33	17.07 »

Es liegt also in der That das von Balbiano vermuthete Zwischenproduct $C_9H_{12}N_2O$ vor.

Beim Kochen des Körpers mit reinem salzsauren Phenylhydrazin in benzolischer Lösung im Oelbad, wobei man mit grosser Vorsicht verfahren muss, da sonst leicht Zersetzung eintritt, entstanden die von Balbiano erhaltenen Producte. Nach dem Abdampfen des Benzols wurde zum Nachweis dieser Körper der Rückstand im Wasserdampfstrom destillirt, wobei Anilin und Phenylpyrazol übergingen, während Chlorammonium zurückblieb. Nach Ausziehen des Destillats mit Aether und nach Abdunsten des letzteren hinterblieb nämlich Anilin, das sich durch die bekannten Reactionen nachweisen liess, sowie Phenylpyrazol, das in der Kälte zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Das Platinsalz des letzteren wurde dargestellt. Es zeigte den Schmelzpunkt 173° C. und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.264 g Substanz lieferten 0.0703 g Platin = 26.62 pCt. Platin.

	Gefunden	Berechnet
		für $(C_9H_9N_2HCl)_2PtCl_4, 2H_2O$
Pt	26.62	26.57 pCt.

Das Platinsalz des neuen Körpers $(C_9H_{12}N_2OHCl)PtCl_4, 2H_2O$ wurde erhalten beim Zusatz einer concentrirten, salzsauren Platinchloridlösung. Es schied sich nach längerem Stehen in der Kälte schöne, gelbroth gefärbte, harte, prismenartige Krystalle aus.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1397 g des Salzes lieferten 0.0352 g Platin = 25.26 pCt.

Gefunden	Berechnet für $(C_9H_{11}N_2O)PtCl_2 \cdot 2H_2O$
Pt 25.26	25.19 pCt.

Von dem lufttrockenen Salz verloren 0.197 g bei 120° C. im Toluolbad getrocknet 0.0904 g Wasser, entsprechend 4.57 pCt.

Gefunden	Berechnet für zwei Moleküle Wasser
H ₂ O 4.58	4.67 pCt.

Die Verbindung ist sehr beständig, leicht löslich in warmem Wasser, sowie wasserhaltigem Alkohol, unlöslich dagegen in Aether. Bei 156° C. trat unter Entweichen von Salzsäuredämpfen Schmelzung und Zersetzung des Salzes ein.

Was die weiteren Eigenschaften des neuen Körpers anlangt, so zeigte er deutlich die Hofmann'sche Isonitrilreaction¹⁾, indem beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge und auf Zusatz von einigen Tropfen Chloroform der unangenehme Geruch nach Isonitril auftrat. Ausserdem reducirte er alkalische Kupferlösung (Fehling'sche Lösung) beim Kochen ziemlich leicht. Phenylhydrazin giebt in derselben Weise Isonitril und reducirt Fehling'sche Lösung.

Oxydationsmittel wirkten sehr leicht auf den Körper ein. Mit Salpetersäure entstand anfangs violette Färbung, die bei grösserer Zugabe von Säure oder nach einigem Stehen in Braun überging. Chromsäure bewirkte eine lebhaft Rothfärbung. Kaliumpermanganat wurde reducirt. Auf Zusatz von Eisenchlorid und einigen Tropfen Salzsäure trat eine prächtige weinrothe Färbung ein. Von Reductionsmitteln wurde Natrium und absoluter Alkohol auf den Körper einwirken lassen. Es trat gelinde Rothfärbung des Alkohols ein, und im ätherischen Auszug konnte Phenylhydrazin nachgewiesen werden. Die Bromirung ging leicht von statten, indem beim Zugiessen von Bromwasser die wässrige Lösung des Körpers sich hellgelb färbte und einen aromatischen Geruch annahm. Auf eine eingehendere Untersuchung der durch diese Einwirkungen entstehenden Producte musste jedoch verzichtet werden, weil die Ausbeute an sich und durch die beim Reinigen verursachten Verluste eine allzu geringe war.

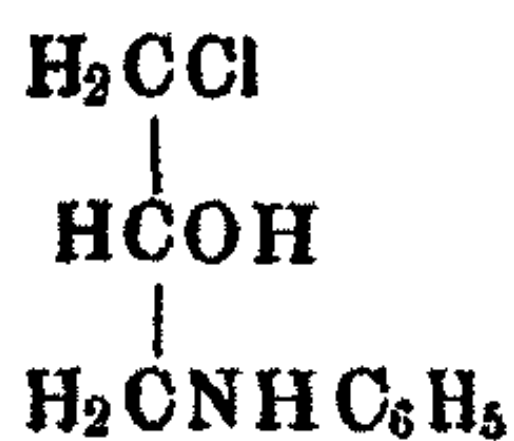
Die Anlagerung des Phenylhydrazins an das Epichlorhydrin erfolgt wohl in entsprechender Weise, wie solche von Anilin an Epichlorhydrin bekannt ist.

J. v. Hoermann²⁾, der die Einwirkung der beiden letztgenannten in verschiedenen Molecularverhältnissen untersuchte, nahm an, dass

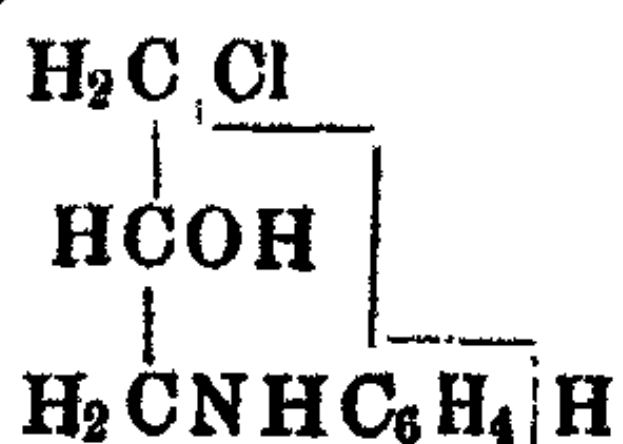
¹⁾ Diese Berichte III, 767.

²⁾ Diese Berichte XV, 1541.

sich beide Körper entweder einfach aneinander lagerten zu der Verbindung:



oder aber, dass sich Salzsäure abspalte, und das dazu erforderliche Wasserstoffatom dem Phenylrest entstamme:



Hoermann liess jedoch die Frage, welche von diesen Annahmen die richtige wäre, unbeantwortet, da er keine reinen Endproducte erhalten konnte. Erst Fauconnier¹⁾ gelang es, das aus zwei Molekülen Anilin und einem Molekül Epichlorhydrin entstehende Product rein darzustellen, für das er nach seinen Untersuchungen zu der Formel kam: $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$. Er nahm also das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe an und wies dieselbe nach durch das Verhalten der Base gegen Essigsäureanhydrid sowie gegen salpetrige Säure, indem der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch die Radicale CH_3CO und NO vertreten wurde. Es diente mithin bei der Umsetzung von einem Molekül Epichlorhydrin und zwei Molekülen Anilin das eine Wasserstoffatom der einen Amidogruppe zur Bindung des Chloratoms am Epichlorhydrin zu Salzsäure, während ein Wasserstoffatom der zweiten Amidogruppe sich mit dem Sauerstoff des Epichlorhydrins zur Hydroxylgruppe vereinigte.

Dass auch die vorliegende neue Base $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ eine Hydroxylgruppe enthielt, bewies die Darstellung des essigsäuren Salzes durch Kochen des Körpers mit Essigsäureanhydrid. Die Analyse des Salzes führte zu folgenden Ergebnissen:

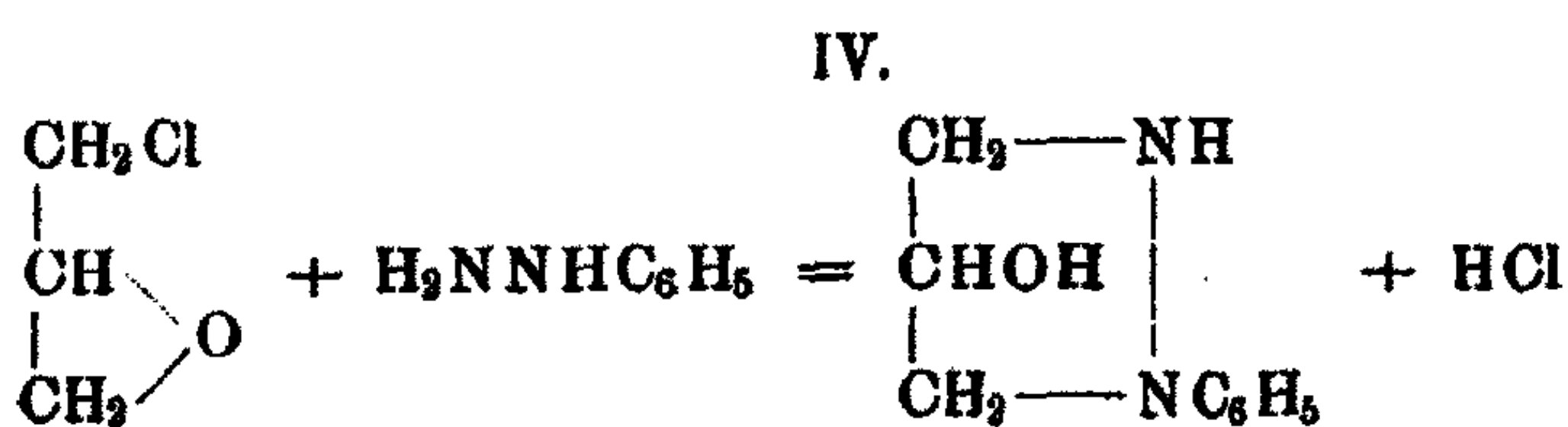
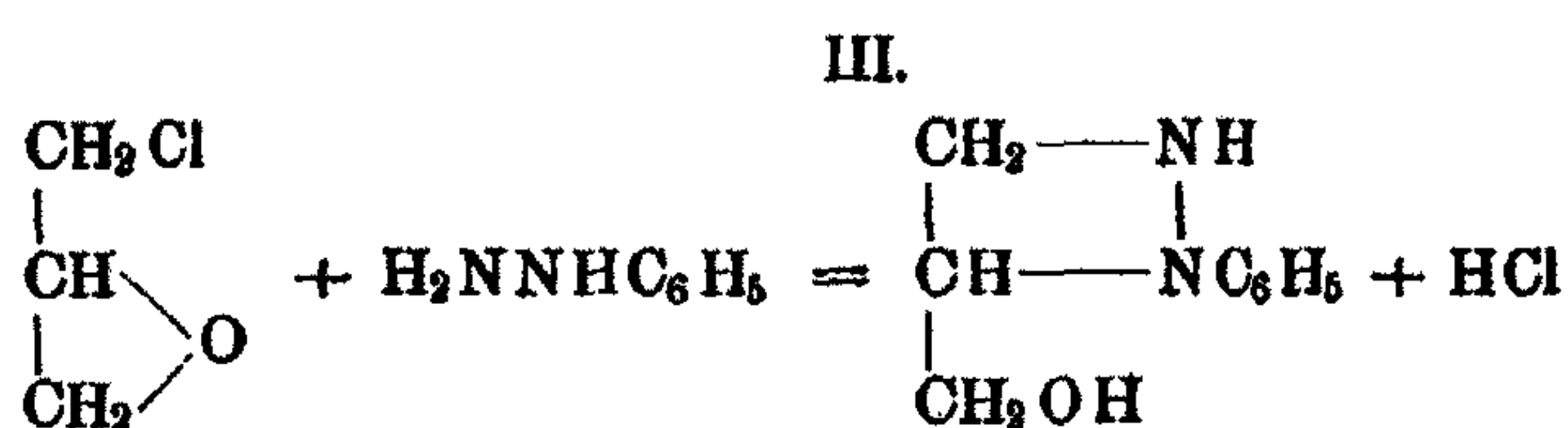
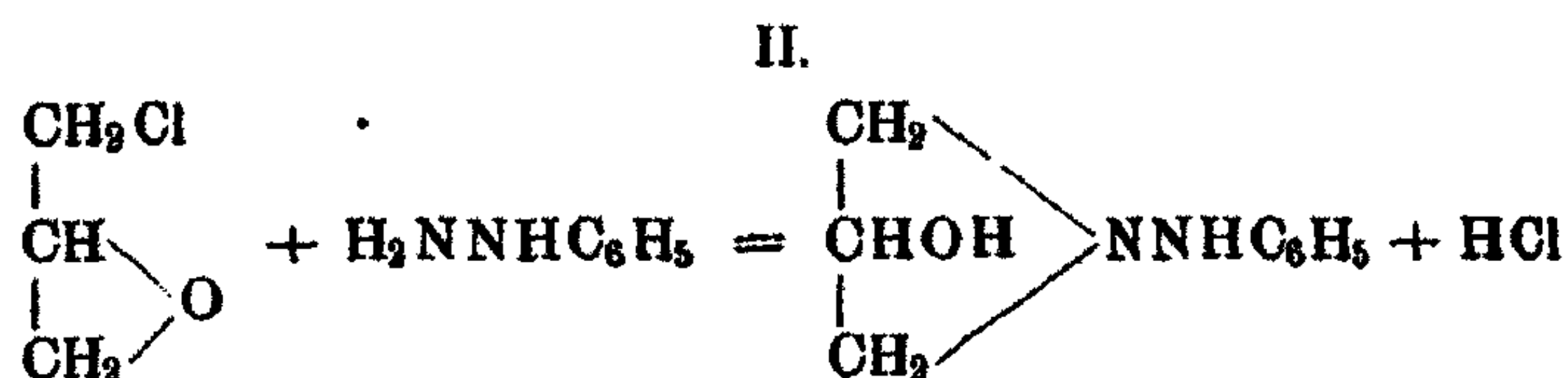
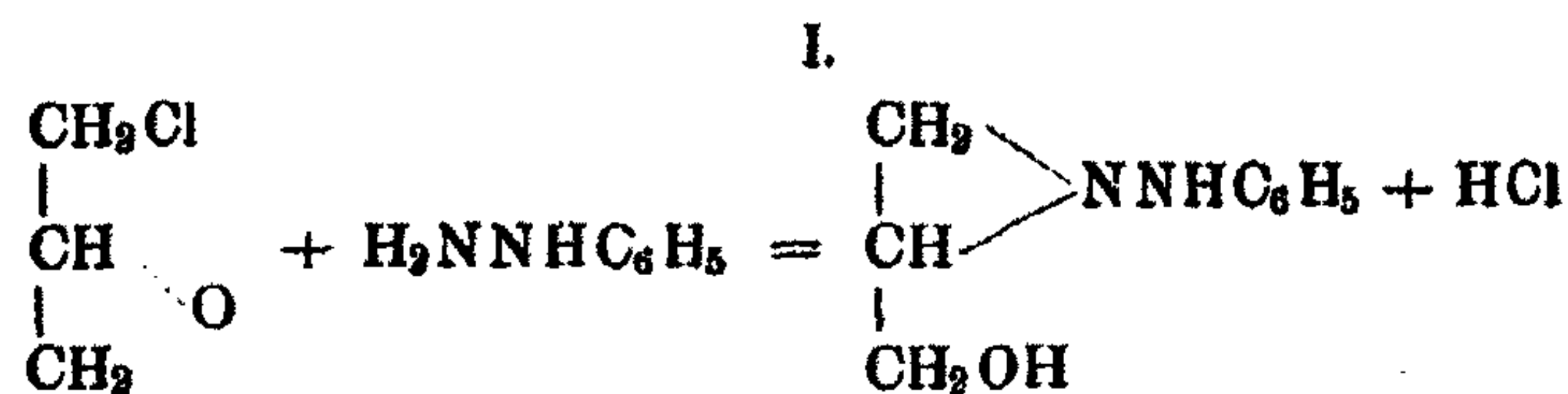
0.298 g Substanz lieferten 0.686 g Kohlensäure = 63.84 pCt. Kohlenstoff und 0.182 g Wasser = 6.9 pCt. Wasserstoff.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$
C	63.84	64.07 pCt.
H	6.9	6.79 »

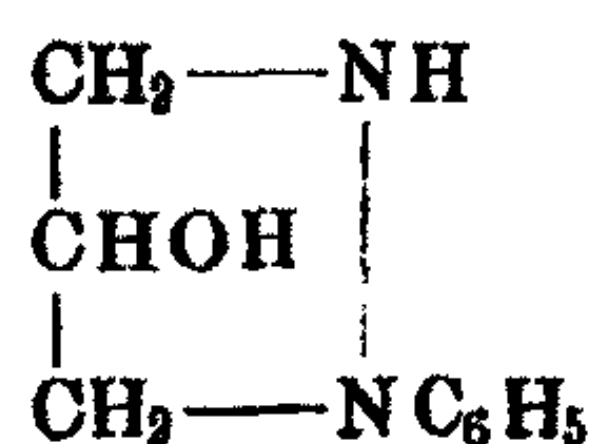
Die Umsetzung zwischen Epichlorhydrin und Phenylhydrazin lässt sich also derart erklären, dass das eine Wasserstoffatom der Amidogruppe mit dem Chlor des Epichlorhydrins Salzsäure bildete, die sich mit Phenylhydrazin verband, während das andere Wasserstoffatom

¹⁾ Compt. rend. 107, 250—252. Diese Berichte XXI, Ref. 735.

bezw. das Wasserstoffatom der Gruppe NHC_6H_5 an das Sauerstoffatom des Epichlorhydrins trat. Man könnte hierbei an folgende Vorgänge denken:



Den beiden ersten Formeln entsprechend, liesse sich die Base auch als Glycerin ansehen, dessen zwei Hydroxylgruppen durch das zweiwerthige Radical $= \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ vertreten sind. Für die vierte Formel



spricht einmal der Umstand, dass aus der Base unter Austritt von Wasserstoff und Wasser Phenylpyrazol entsteht und ferner, dass sie das für die Pyrazole charakteristische Verhalten gegen Oxydationsmittel zeigt, die selbst in den grössten Verdünnungen eine violette Färbung hervorrufen. Ausserdem reducirt die Base Kaliumpermanganat in einer Lösung von Soda, welches Verhalten ganz besonders den Pyrazolinabkömmlingen eigen ist.

Von der gleichen atomistischen Molecularformel $C_9H_{12}N_2O$ giebt es eine ganze Anzahl von Körpern, die jedoch hinsichtlich der Entstehung sowie in ihren Eigenschaften von der vorliegenden Verbindung verschieden sind. Ebenfalls ein Hydrazinabkömmling ist das isomere Propionylphenylhydrazin¹⁾ $C_6H_5NHNHCO C_2H_5$, entstanden aus Phenylhydrazin und Propionamid mit dem Schmelzpunkt $156-157^\circ C.$, während die vorliegende neue Base bei $103-104^\circ C.$ schmilzt.

64. C. Scheibler: Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichts zähflüssiger Substanzen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Unter dieser Aufschrift ist kürzlich (diese Berichte S. 182) von J. W. Brühl ein Verfahren zur Lösung der genannten Aufgabe beschrieben worden, von der Meinung ausgehend, dass es bisher an einem solchen gefehlt habe. Letzteres ist aber keineswegs der Fall, denn ich selbst habe bereits vor 12 Jahren auf einer Versammlung der Chemiker der Zuckerindustrie, welcher ich präsidirte, eine Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Rüben-Melasse, welche bekanntlich eine sehr zähflüssige Substanz ist, beschrieben. Diese Methode ist allerdings wenig bekannt geworden, sie hat meines Wissens durch chemische Fachschriften keine Verbreitung gefunden. Da ich dieselbe aber für einfacher in der Handhabung und genauer in den Resultaten halte als die von Brühl beschriebene, so möge sie hier besprochen werden.

Auf der Versammlung der Chemiker des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reichs im Mai 1878, beschrieb ich (m. s. Zeitschrift dieses Vereins, Jahrg. 1878, S. 479) das Verfahren mit folgenden Worten:

»Anstatt der (Pyknometer) Fläschchen benutze ich eine
 »Pipette, welche nach beiden Seiten durch Glashähne abzu-
 »schliessen ist, und welche an beiden Glashähnen aufge-
 »schliffene Verlängerungsröhren trägt. Man braucht nur ein
 »für allemal für eine gegebene Normaltemperatur den Inhalt
 »der Pipette an Wasser zwischen den beiden Glashähnen zu
 »ermitteln, mit Einschluss der Wassermengen, welche in den

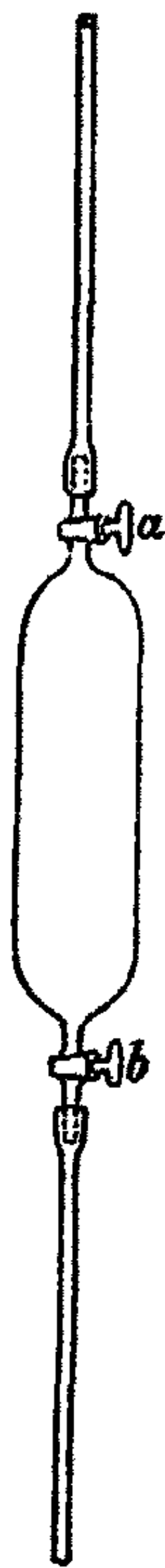
¹⁾ Diese Berichte XXI, 2461.

» Durchbohrungen der Hähne sitzen. Man operirt nun einfach
 » so: man setzt die beiden Verlängerungstücke an und saugt
 » von unten Melasse in die Pipette hinein bis über den oberen
 » Hahn hinaus. Durch dieses Füllen der Pipette von unten
 » ist man gegen Luftblasen gesichert, und sobald die Melasse
 » über den Konus des oberen Hahnes gekommen ist, dreht
 » man . . . die Hähne zu, . . . nimmt beide Verlängerungs-
 » stücke ab und taucht die beiden Endchen kurze Zeit in
 » Wasser. Dann nimmt man das Wasser durch Fliesspapier
 » weg und wägt den Apparat, dessen Inhalt an Wasser man
 » kannte«.

In nebenstehender Figur ist der Apparat abgebildet, und
 bemerke ich betreffs Ausführung von Bestimmungen mit-
 telst desselben noch Folgendes: Hat man ihn, durch
 Saugen mittelst des Mundes oder der Saugpumpe
 von unten aus mit der Substanz angefüllt, so dass
 letztere über den Hahn *a* hinaus bis etwas in die
 oberen Verlängerungsrohre hinein gestiegen ist, so
 schliesst man den unteren Hahn *b* und nimmt die untere
 Verlängerungsrohre ab ¹⁾. Alsdann taucht man den ganzen
 Apparat in ein bereit stehendes Becherglas, welches Wasser
 von der gewünschten Beobachtungstemperatur enthält, und
 lässt ihn darin so lange stehen, bis man annehmen kann,
 dass die eingefüllte Substanz diese Temperatur angenom-
 men hat. Demnächst schliesst man auch den Hahn *a*,
 entfernt die obere Verlängerungsrohre, reinigt die beiden
 äusseren Rohrstopfen von der darin befindlichen Substanz
 mit Wasser (oder Alkohol etc., je nach der Natur dieser
 Substanz) trocknet den Apparat und wägt ihn, indem man
 ihn am besten mittelst eines an einem der Glashähne be-
 festigten Drahtes an die Wage hängt.

Begreiflich kann man den Apparat zum Bestimmen der
 Dichtigkeit aller flüssigen Körper, nicht allein der zäh-
 flüssigen, benutzen; sein grösster Vorzug besteht darin,
 dass man das spezifische Gewicht für jede beliebige Tem-
 peratur genau ermitteln kann. Begreiflich kann man ihn
 in jeder gewünschten Grösse ausführen.

¹⁾ Die Verlängerungsrohren sind, damit sie nicht verwechselt werden
 können, mit dem Buchstaben *a* und *b*, welche sich auch bei den Hähnen auf-
 geätzt finden, versehen.



65. A. Pohl: Ueber Spermin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Februar.)

Seitdem Ph. Schreiner¹⁾ seine auf dem so schwierigen Gebiete der Chemie des thierischen Samens mit seltenem Scharfsinn ausgeführte Untersuchung »Ueber eine neue organische Basis in thierischen Organismen« veröffentlicht hat, ist in dieser Richtung, trotzdem die Frage von verschiedenen Seiten angeregt wurde, nicht weitergearbeitet worden. In neuester Zeit²⁾ habe ich mich mit der Darstellung von Spermin nach einer Methode beschäftigt, welche von der Schreiner's im Princip nicht abweicht, und kann nach vielfacher Wiederholung der fraglichen Prozesse die Angaben Schreiner's über Darstellung und Eigenschaften des Spermins im Wesentlichen bestätigen. In einer Hinsicht jedoch gelangte ich zu abweichenden Resultaten, indem mich die Analyse des aus dem reinen salzsauren Spermin dargestellten Platindoppelsalzes zu andern, als den nach der Formel Schreiner's zu erwartenden Zahlen führte.

Ich fand:

Kohlenstoff	11.89 pCt.
Wasserstoff	3.36 »
Stickstoff	5.89 »
Platin	38.21 »

Die Analyse eines Platindoppelsalzes, welches aus in Salzsäure gelöstem phosphorsauren Spermin dargestellt war, ergab 38.00 pCt. Platinegehalt. Gemäss der Uebereinstimmung des Platinegehaltes ist die Einheitlichkeit des Chloroplatinates anzunehmen.

Diesen Zahlen entsprechend würde die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes, $C_5H_{15}N_2 \cdot PtCl_6$, sein, welcher empirischen Formel die folgenden Zahlen entsprechen:

Kohlenstoff	11.75 pCt.
Wasserstoff	2.94 »
Stickstoff	5.48 »
Chlor	41.72 »
Platin	38.11 »

Die Base würde demnach die Formel $C_5H_{15}N_2$ oder richtiger mit Rücksicht auf das Gesetz der paaren Atomzahlen $C_{10}H_{30}N_4$ besitzen.

¹⁾ Schreiner, Ann. Chem. Pharm. [1878] 194, 68.

²⁾ Pohl, St. Petersburger med. Wochenschr. 1890, 271–277.

Die Formel des Platindoppelsalzes würde demnach



sein.

Die Analyse des Golddoppelsalzes ergab in zwei Proben verschiedener Darstellung einen Goldgehalt von 50.51 pCt., während die Formel



50.37 pCt. Gold verlangt. Nach Schreiner soll das Golddoppelsalz 51.33 pCt. Gold enthalten.

Nach diesen Ergebnissen würde das Spermin durchaus nicht isomer mit dem Aethylenimin und dem Diäthylendiamin (Piperazin) sein (wie ich es anfangs selbst nach den Literaturangaben vermuthete), sondern eine complicirtere Base darstellen. Die beabsichtigte Bestimmung der Moleculargrösse nach Raoult könnte vielleicht Aufklärung in dieser Hinsicht geben und werde ich darüber in einer späteren ausführlichen Mittheilung berichten.

St. Petersburg, den 17./29. Januar 1891.

66. Wilhelm Traube: Ueber die Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe. II.

(Eingegangen am 9. Februar.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ hatte ich gezeigt, dass bei gemässiger Einwirkung von Chlorsulfonsäure oder rauchender Schwefelsäure auf Anilin und dessen Homologe nicht Sulfamilsäure resp. deren Homologe, sondern Sulfaminsäurederivate entstehen. Ich habe inzwischen nach dieser Methode einige weitere Sulfaminsäuren dargestellt und das Verhalten einiger Reagentien gegenüber den Phenylsulfaminsäuresalzen untersucht.

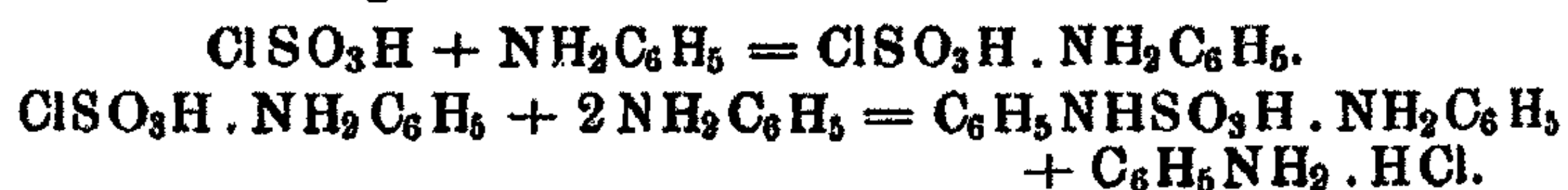
Bezüglich der Darstellungsweise der Sulfaminsäuresalze hat sich in den meisten Fällen folgende Methode als die beste erwiesen. Man lässt, wie schon in der ersten Mittheilung erwähnt, die Chlorsulfonsäure (1 Molekül) zu dem mit dem mehrfachen Volumen Chloroform verdünnten Amin (2 Moleküle) unter guter Abkühlung hinzutropfen. Dann schüttelt man das Reactionsgemisch mit ungefähr der berechneten Menge verdünnten Ammoniaks aus, bis der in dem Chloroform entstandene Niederschlag sich völlig in der wässrigen Schicht gelöst

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1653.

hat. Die bei der Entstehung der Sulfaminsäure nicht direct beteiligten zwei Moleküle der Base bleiben auf diese Weise im Chloroform gelöst zurück und können zu einem zweiten ähnlichen Versuche benutzt werden.

In der wässrigen Lösung sind ausser sulfaminsaurem Ammoniak noch Chlorammonium und mehr oder weniger schwefelsaures Ammonium vorhanden. Nachdem man zunächst die Schwefelsäure durch Baryt und etwa überschüssigen Baryt durch Kohlensäure entfernt hat, kocht man die Lösung mit Bleioxyd, bis alles Chlorammonium daraus verschwunden ist. In Lösung gegangenes Blei wird durch Schwefelammonium ausgefällt. Dampft man nun die Lösungen vorsichtig ein, so erhält man die meist gut krystallisirenden Ammoniumsalze der Sulfaminsäuren, von denen aus man leicht zu den Alkali- und übrigen Salzen gelangen kann.

Lässt man nicht Chlorsulfonsäure in eine Chloroformlösung einer aromatischen Base z. B. Anilin eintropfen, sondern giebt man umgekehrt in eine Lösung von Chlorsulfonsäure in Chloroform Anilin, so entsteht auf Zusatz von nur einem Molekül Anilin zu einem Molekül Chlorsulfonsäure kein Sulfaminsäurederivat. Erst bei weiterem Zusatz von Anilin tritt die Bildung der Phenylsulfaminsäure ein. Es bildet sich zuerst wahrscheinlich chlorsulfonsaures Anilin, welches dann weiter mit Anilin unter Bildung von salzsaurem und phenylsulfaminsaurem Anilin reagirt.



Lässt man krystallisirte rauchende Schwefelsäure unter Abkühlung auf eine Lösung von Anilin in Chloroform einwirken, so entsteht neben viel schwefelsaurem Anilin ausschliesslich phenylsulfaminsaures Anilin. Das Auftreten von Sulfanilsäure konnte nicht beobachtet werden.

Die Entstehung von Phenylsulfaminsäure kann man auch beim Zusammenbringen von unverdünntem Anilin mit Chlorsulfonsäure constatiren, woraus man vielleicht schliessen kann, dass die Bildung von Phenylsulfaminsäure immer derjenigen der Sulfanilsäure bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure oder rauchender Schwefelsäure auf Anilin vorausgeht. Infolge der gesteigerten Temperatur, wie sie bei der Bereitung der Sulfanilsäure angewandt wird, lagert sich dann die erstere in letztere um.

Dibromphenylsulfaminsaures Baryum.

Lässt man Bromwasser auf eine Lösung von phenylsulfaminsaurem Baryum einwirken, bis die Lösung dauernd gelb gefärbt bleibt, so scheiden sich allmählich schwach gelblich gefärbte Krystalle aus, die

schnell abfiltrirt werden müssen, um der zersetzenden Einwirkung des entstandenen Bromwasserstoffs entzogen zu werden. Aus schwach ammoniakalischem Wasser umkrystallisirt erhält man sie im Zustande der Reinheit. Die Analyse liess die Verbindung als das Baryumsalz der Dibromphenylsulfaminsäure erkennen.

Ber. für $(C_6H_3Br_2NHSO_3)_2Ba$		Gefunden
S	8.03	7.70 pCt.
Br	40.25	39.92 »

Die Verbindung ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leichter löslich in heissem Wasser. Mit Säuren gekocht, zerfällt sie in Dibromanilin und Schwefelsäure.

Sulfanilid.

Um zu dem Chlorid der Phenylsulfaminsäure zu gelangen, liess ich Phosphorpentachlorid auf das Kalisalz der Säure einwirken. Die Substanzen reagirten heftig auf einander, doch liess sich aus dem Reactionsproduct weder das gesuchte Chlorid noch sonst eine einheitliche Verbindung gewinnen. Ebensowenig gelang es, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Kalisalz der Säure das Chlorid zu erhalten. Einige Male wurde jedoch aus dem Reactionsproduct der genannten Verbindungen nach dem Zusatz von Anilin ein Körper erhalten, der sich bei der Analyse als das neutrale Anilid der Schwefelsäure erwies.

Die Analyse liefert folgende Zahlen;

Ber. für $SO_2(NHC_6H_5)_2$		Gefunden
C	58.06	57.82 pCt.
H	4.83	5.15 »
N	11.29	11.23 »
S	12.90	13.05 »

Das Sulfanilid ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löslicher in heissem Wasser, sowie in Alkohol. Durch Kochen mit Säuren wird es nicht wie die Sulfaminsäuren in Schwefelsäure und die Base gespalten, sondern bleibt vollständig unverändert. Auch gegen Alkalien ist es beständig. Es verhält sich wie eine Säure; es ist löslich in Ammoniak und Alkalien und wird durch Säuren aus dieser Lösung wieder abgeschieden.

Methylphenylsulfaminsaures Ammonium.

Durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Monomethylanilin in Chloroformlösung und Behandeln des Reactionsproductes in der oben angegebenen Weise erhält man das schön krystallisirende Ammoniumsalz der Methylphenylsulfaminsäure. Dasselbe ist frisch dargestellt fast farblos, färbt sich aber an der Luft bald violett.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_6H_5NCH_2SO_2NH_2$		Gefunden
C	41.17	40.85 pCt.
H	5.88	6.20 »
N	13.72	13.92 »
S	15.69	15.32 »

Die Lösung des reinen Salzes kann, ohne Zersetzung zu erleiden, gekocht werden; auf Zusatz von Säuren erfolgt die Spaltung in Schwefelsäure und Methylanilin. Alkalien verändern die Lösung des Salzes auch in der Wärme nicht.

Das Kaliumsalz der Methylphenylsulfaminsäure wurde aus dem Ammoniumsalz durch Eindampfen mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat gewonnen. Es stellt ein in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliches Krystallpulver dar.

Die Analyse ergab einen Schwefelgehalt von 13.89 pCt., während die Theorie einen solchen von 14.22 pCt. verlangt.

Lässt man Chlorsulfonsäure auf eine Chloroformlösung von Diphenylamin einwirken und schüttelt das Product mit Ammoniakwasser aus, so erhält man eine wässrige Lösung des Ammoniumsalzes, der Diphenylsulfaminsäure. Aus dieser Lösung liess sich das Salz jedoch nicht in fester Form gewinnen, da sich die Lösung selbst bei alkalischer Reaction unter Abscheidung von Diphenylamin zersetzte.

β -Naphthylsulfaminsaures Ammonium.

Das β -naphthylsulfaminsaure Ammonium durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf β -Naphthylamin und Behandeln des dabei entstehenden Productes mit Ammoniak bereitet, stellt aus Wasser umkrystallisirt eine weisse, sich allmählich roth färbende Krystallmasse dar. Es ist in Wasser sehr leicht, schwerer in Alkohol löslich. Die wässrige Lösung erleidet beim Kochen Zersetzung.

Eine Schwefelbestimmung des Salzes ergab einen Gehalt von 12.96 pCt. Schwefel, die Theorie fordert 13.33 pCt.

Diamylsulfaminsäure.

Die Sulfaminsäuren der Fettreihe wurden bisher nach den Untersuchungen von Behrend ¹⁾, sowie Beilstein und Wiegand ²⁾ durch Einwirkung von Sulfurylchlorid oder Schwefelsäureanhydrid auf Aminbasen gewonnen; sie können aber auch in gleicher Weise wie die aromatischen Sulfaminsäuren aus den Basen und Chlorsulfonsäure dargestellt werden.

Diamylamin wurde in Chloroformlösung mit Chlorsulfonsäure behandelt und das Reactionsproduct mit verdünnter Natronlauge angezogen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1610; XVII, 9.

²⁾ Beilstein und Wiegand, diese Berichte XVI, 1264.

Versetzte man diesen Auszug mit Säuren, so fiel die Diamylsulfaminsäure krystallinisch aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde sie gereinigt und sodann der Analyse unterworfen. Diese lieferte folgende Zahlen:

	Ber. für $(C_5H_{11})_2NSO_3H$	Gefunden
C	50.63	50.85 pCt.
H	9.70	10.02 „
N	5.90	6.13 „
S	13.50	13.78 „

Die Diamylsulfaminsäure schmilzt bei 98° . In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, etwas löslicher in heissem Wasser. Von Alkohol wird sie in grösserer Menge aufgenommen.

Sie kann mit Wasser und verdünnten Säuren gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden; erst beim anhaltenden Kochen mit concentrirten Säuren wird sie allmählich gespalten; sie verhält sich also in Bezug auf ihre Beständigkeit wesentlich anders, wie die aromatischen Sulfaminsäuren.

Sind in diesen beide Wasserstoffatome der Amidgruppe durch aromatische Gruppen vertreten, wie in der Diphenylsulfaminsäure, so zerfallen die Säuren selbst in alkalischer Lösung in Schwefelsäure und die Base. Krystallisirte Salze konnten deshalb nicht erhalten werden.

Wird eine dieser negativen aromatischen Gruppen durch eine Alkylgruppe ersetzt, wie in der Methylphenylsulfaminsäure, so wächst die Beständigkeit der Verbindung. In neutraler oder alkalischer Lösung wird dieselbe auch in der Wärme nicht verändert. Die Salze dieser Sulfaminsäuren sind leicht krystallisirt zu erhalten; nicht jedoch die freien Säuren, die beim Eindampfen ihrer Lösungen zerfallen.

Ein wesentlich gleiches Verhalten zeigen diejenigen Sulfaminsäuren, bei welchen wie in der Phenylsulfaminsäure nur ein Amidwasserstoffatom durch eine aromatische Gruppe vertreten ist. Auch hier kann man die Salze krystallisirt, die freie Säure jedoch nur in wässriger Lösung erhalten.

Die Sulfaminsäuren der Fettreihe dagegen, sowohl diejenigen, welche sich von einem primären als auch die, welche sich von einem secundären Amin ableiten, sind in saurer wie in alkalischer Lösung sehr beständig und können ebenso, wie die allen diesen Verbindungen zu Grunde liegende Amidosulfonsäure im krystallisirten Zustande erhalten werden.

Berlin. Chemisches Laboratorium der landwirthschaftlichen Hochschule.

67. Robert Paganini: Ueber die Einwirkung des Phosphor-
pentachlorids auf Oxyazokörper.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Um zu bestimmen, ob die in diesen Berichten ¹⁾ beschriebene Reaction der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxyazobenzol als eine für Oxyazokörper charakteristische zu betrachten sei, habe ich in analoger Weise das Verhalten der zunächst liegenden Homologen, der Toluolazophenole, studirt und bin dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

Phosphorpentachlorid und *p*-Toluolazophenol.

Nach zweistündigem Erwärmen gleicher Moleküle *p*-Toluolazophenol und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade resultirte eine orangefarbene Schmelze, die durch Behandeln mit Wasser von den überschüssigen Phosphorchloriden befreit wurde. Eine Trennung der beiden entstandenen Körper liess sich leicht mittelst siedenden Alkohols ausführen, indem sich darin nur der chlorirte Körper löste. Derselbe wurde aus der Lösung zweckmässig in der Weise isolirt, dass der nach dem Abdestilliren des Alkohols erhaltliche Rückstand vorsichtig der Sublimation unterworfen wurde. Ich erhielt grosse gelbe Blätter, die durch nachheriges Umkrystallisiren aus Alkohol 4—5 cm lange, orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 149—150° lieferten, deren Chlorgehalt auf das *p*-Toluolazochlorbenzol, $C_6H_4 \begin{matrix} < CH_3 \\ N:N.C_6H_4Cl \end{matrix}$, stimmte:

	Gefunden	Berechnet
Cl	15.56	15.40 pCt.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, spurensweise in concentrirter Salzsäure, dagegen unlöslich in Alkalien.

Der in Alkohol unlösliche Theil des Reactionproductes lieferte, aus Aceton umkrystallisirt, schöne lange glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 140°. Die Analyse bewies, dass das *p*-Toluolazophenylphosphat, $PO(OC_6H_4NNC_6H_4CH_3)_3$, entstanden war:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{29}H_{33}N_6O_4P$
C	68.19	68.09	68.62 pCt.
H	5.12	5.02	4.85 »
N	12.68	12.73	12.35 »
P	4.76	4.65	4.56 »

Der Ester ist leicht löslich in siedendem Benzol, Eisessig und Aceton, nahezu unlöslich in Alkohol, und wird von wässrigen Alkalien

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3550.

gar nicht angegriffen. Alkoholisches Kali bewirkt beim Erwärmen die glatte Verseifung zu *p*-Toluolazophenol und Kaliumphosphat.

Darstellung des *o*-Toluolazophenols und dessen Reaction mit Phosphorpentachlorid.

o-Toluolazophenol ist bis jetzt nicht dargestellt worden, vielleicht erklärlich durch die Schwierigkeiten, die sich bei der Isolirung desselben entgegenstellten. Die von mir versuchte Darstellung gelang auf folgende Weise:

1 Molekül *o*-Toluidin, von dessen Reinheit man sich durch die Prüfung mittelst ätherischer Oxalsäurelösung überzeugt hatte, wurde in 2 Molekülen Salzsäure gelöst und unter sorgfältiger Kühlung mit Eis mit 1 Molekül Natriumnitrit versetzt. Die Flüssigkeit, die nun Diazo-*o*-toluolchlorid enthielt, liess ich ca. $\frac{1}{4}$ Stunde stehen und goss sie dann in dünnem Strahle in eine ebenfalls gut mit Eis abgekühlte Lösung 1 Moleküls Phenol in überschüssiger Natronlauge, so dass auch am Ende des ganzen Processes die Flüssigkeit alkalisch reagirte.

Alle Versuche, hieraus das *o*-Toluolazophenol mittelst verdünnter Mineralsäure auch unter starker Abkühlung auszufällen, misslangen, indem der anfänglich hellgelb sich ausscheidende Oxyazokörper beim vollständigen Ansäuern sich zusammenballte und als dicke harzige Masse am Boden des Gefässes festsetzte. Wird dagegen in die stark verdünnte Lösung unter fortwährender Eiskühlung Kohlensäure im langsamen Strome eingeleitet, so scheidet sich das *o*-Toluolazophenol in kleinen goldglänzenden Blättchen ab, verunreinigt jedoch durch einen gleichzeitig entstehenden dunkelbraunen Niederschlag, der durch die Schwerlöslichkeit in verdünntem Ammoniak von dem andern sich unterschied. Die letztere Substanz, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, lieferte braunrothe dünne feine Nadeln, die sich in verdünnter Kalilauge beim Erwärmen klar lösen. Die braunrothe Farbe, sowie das Auftreten bei der Diazotirung von *o*-Toluidin und Combination mit Phenol deutet auf die Entstehung von Phenoldisazo-*o*-toluol, $\text{OHC}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \end{matrix}$, entsprechend der von Peter Griess ¹⁾ beobachteten Synthese von Phenoldisazobenzol bei der Einwirkung von Oxyazobenzolkalium auf Diazobenzolnitrat.

Die Verbrennungen bestätigten die oben ausgesprochene Vermuthung:

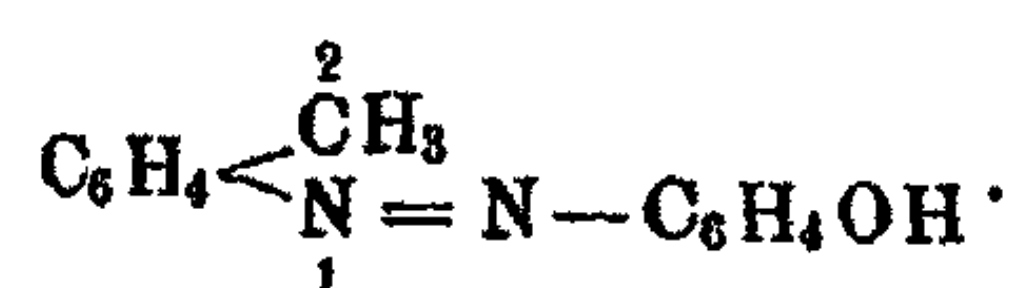
	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$
C	72.43	72.72 pCt.
H	5.86	5.45 >
N	17.00	16.97 >

¹⁾ Diese Berichte IX, 627.

Der Disazokörper schmilzt bei 116—117° unter Zersetzung; er ist äusserst leicht löslich in Benzol, sehr schwer in kaltem, in ziemlicher Menge aber in heissem Alkohol. Durch verdünnte Kalilauge wird er leicht, schwer durch Ammoniak in Lösung gebracht. Kohlensäure Alkalien sind ohne Einwirkung.

Die ammoniakalische Lösung des *o*-Toluolazophenols wird, um allfällig noch gelöste harzige Verunreinigungen zu entfernen, in der Wärme mittelst Thierkohle gereinigt und nach dem Versetzen mit viel Eis der Azokörper durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und abgepresst. Das Trocknen muss über concentrirter Schwefelsäure geschehen, da die Kryställchen im Trockenschrank bei 100° zu einem braunrothen Oel zusammengeschmolzen waren.

Krystallisationsversuche, die mit diesem Product mittelst Alkohol, Aether und Chloroform unternommen wurden, misslangen, indem der Körper nur als orangegefärbtes Oel sich ausschied und erst allmählig erstarrte. Prachtvolle Krystalle wurden aber aus der Lösung in Benzol gewonnen, wenn man das letztere aus einer mit einem Uhrglas bedeckten Krystallisirschale langsam verdunsten liess. Nach 2—3 Tagen setzten sich dicke orangegelbe Nadeln ab, die nach der Analyse das erwartete *o*-Toluolazophenol waren:



	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$
	I.	II.	
C	73.22	—	73.58 pCt.
H	5.88	—	5.66 „
N	13.60	13.24	13.20 „

Der Körper schmilzt bei 101° und kennzeichnet sich als Oxyazokörper durch einen schwach violetten Oberflächenglanz. Er löst sich äusserst leicht in Benzol, Alkohol, Aether und Chloroform, scheidet sich aber aus den drei letzteren Lösungsmitteln nur als Oel ab, aus Ligroin ist er in dünnen Blättchen erhältlich, in Wasser ist er ebenfalls etwas löslich.

Die Reaction mit Phosphorpentachlorid verläuft in gleicher Weise, wie ich sie beim *p*-Toluolazophenol beschrieben habe. Die Trennung des *o*-Toluolazochlorbenzols vom Phenylphosphate geschieht zweckmässig durch kalte Extraction mittelst Alkohol, da in der Siedehitze beide Körper darin löslich sind. Nach der Sublimation und einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man kleine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 143—144°, die sich als das gesuchte *o*-Toluolazo-

chlorbenzol, $C_6H_4 \begin{matrix} 2 \\ \text{CH}_3 \\ \text{N} \\ 1 \end{matrix} = N - C_6H_4Cl$, erwiesen. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
Cl	15.56	15.40 pCt.

Das in Alkohol schwer lösliche Reactionsproduct von der Einwirkung des Phosphorchlorides auf *o*-Toluolazophenol wurde von dem anhängenden *o*-Toluolazochlorbenzol durch wiederholte Behandlung mit kleinen Mengen kalten Alkohols befreit und aus Aceton umkrystallisirt. Man erhält hierbei das *o*-Toluolazophenylphosphat, $PO(OC_6H_4N=N-C_6H_4CH_3)_3$, entweder in Form von einzelnen langen orangerothen Nadeln oder in solchen, die zu einer prachtvollen Rosette sich vereinigen. Die Analyse bestätigt die aufgestellte Formel:

	Gefunden	Ber. für $C_{39}H_{33}N_6O_4P$
C	68.22	68.82 pCt.
H	5.09	4.85 »
N	12.66	12.35 »
P	4.93	4.56 »

Der Körper schmilzt bei 116° , löst sich leicht in Aceton und Benzol, ist ziemlich löslich in heissem Alkohol, unlöslich in wässrigen Alkalien. Auch hier bewirkt alkoholisches Kali eine glatte Spaltung in die beiden Componenten.

Darstellung des *m*-Toluolazophenols und dessen Reaction mit Phosphorpentachlorid.

Die Gewinnung des *m*-Toluolazophenols gelingt äusserst glatt und mit guter Ausbeute bei der Combination von Diazo-*m*-toluolchlorid mit Phenol in alkalischer Lösung. Das aus Alkohol umkrystallisirte Product war in schönen gelben würfelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 141° und ausgeprägtem blauvioletten Oberflächenglanz erhältlich. Aus Benzol scheiden sie sich in Form von warzenförmigen derben Häufchen ab. Die Verbrennung stimmt auf das *m*-Toluolazo-

phenol, $C_6H_4 \begin{matrix} 3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{N} \\ 1 \end{matrix} = NC_6H_4OH$:

	Gefunden	Berechnet
C	73.22	73.58 pCt.
H	5.88	5.66 »
N	13.73	13.20 »

Ein Versuch der Behandlung mit Phosphorpentachlorid gab ein ungünstiges Resultat. Die Reaction verlief anscheinend glatt, bei dem darauf folgenden Wasserzusatz trat aber eine ziemlich reichliche

Verharzung ein und konnte ich aus diesem Product trotz wiederholten Reinigungsversuchen keinen krystallisirten Körper erhalten.

Den restirenden Theil unterwarf ich deshalb noch einer Sublimationsprobe, wobei kleine gelbe Nadelchen an der Wand des Trichters sich festsetzten. Aus Alkohol krystallisirten sie in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 65°. Eine qualitative Prüfung zeigte Chlor an, was zum Schlusse berechtigen könnte, dass das *m*-Toluolazochlor-

benzol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}=\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_6H_4\text{Cl} \end{matrix}$, vorliege. Eine quantitative Analyse

dieses Körpers, sowie eine Wiederholung der Reaction mit Phosphor-pentachlorid konnte wegen Mangel an Substanz und Zeit nicht mehr ausgeführt werden.

Zürich. Techn. chem. Laboratorium des Polytechnikums.

68. Ferd. Tiemann: Ueber schwefelhaltige Umwandlungs-producte der Amidoxime.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXI; vorgetragen in der Sitzung vom 8. December 1890 vom Verfasser.]

Bei der Einwirkung von Chlorschwefel¹⁾ oder Thionylchlorid²⁾ auf trockenes Ammoniak entsteht der nach der empirischen Formel N_2S_2 zusammengesetzte Schwefelstickstoff; ternäre Verbindungen des Stickstoffs mit Schwefel und Wasserstoff sind meines Wissens bis jetzt nicht bekannt.

Aus den Amidoximen lassen sich ohne Schwierigkeit Substanzen gewinnen, welche Stickstoff gebunden an Schwefel enthalten. Ich habe versucht, daraus ternäre Verbindungen abzuspalten, welche aus Stickstoff, Schwefel und Wasserstoff bestehen. Diese Versuche haben nicht zu dem angestrebten Ziele geführt, wohl aber eine Anzahl organischer Verbindungen kennen gelehrt, in deren Molekülen ein Rest des dem Hydroxylamin NH_2OH entsprechend zusammengesetzten hypothetischen Hydrosulfamins NH_2SH angenommen werden muss.

¹⁾ Fordas und Gélis Ann. Chem. Pharm. LXXVIII. 71 und LXXX. 253.

²⁾ Michaelis, Zeitschrift für Chemie VI, 640.

Bemerkenswerth ist die zersetzende Einwirkung, welche das Hydroxylamin und viele seiner Derivate auf manche schwefelhaltige Substanzen ausüben.

Vor einiger Zeit ¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass das Hydroxylamin sich an Senföle unter Bildung eines nach der allgemeinen Formel $\text{HRN} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ zusammengesetzten Hydroxylthioharnstoffs addirt und sich demnach gegen Senföle genau wie Ammoniak und andere substituirte Ammoniake verhält.

Die Hydroxylthioharnstoffe sind im hohen Grade unbeständig und werden, für sich allein oder in Lösungen erhitzt, unter plötzlicher Abscheidung von Schwefel und Abspaltung von Wasser nach der Gleichung:



in ein monosubstituirtes Cyamid umgewandelt.

Ueber die nämliche Beobachtung hat auch E. Fischer ²⁾ berichtet.

Das Endproduct der in Lösung und bei erhöhter Temperatur erfolgenden Einwirkung von Hydroxylamin auf Senföle ist mithin eine schwefelfreie organische Verbindung. Die betreffenden Versuche hat Hr. Dr. L. Voltmer im hiesigen Laboratorium ausgeführt und in einer folgenden Mittheilung näher beschrieben.

Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man ein Derivat des Hydroxylamins, das Benzenylamidoxim, oder andere Amidoxime auf Schwefelkohlenstoff einwirken lässt. In diesem Falle bilden sich Verbindungen, in welchen Stickstoff gebunden an Schwefel anzunehmen ist. Ich habe eine hierauf bezügliche kurze Mittheilung ³⁾ bereits vor einiger Zeit gemacht.

Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak in Gegenwart von absolutem Alkohol entsteht bekanntlich nach der Gleichung:



dithiocarbaminsaures Ammoniak.

Analog verhalten sich die monosubstituirten Ammoniake der aliphatischen Reihe, während bei der Wechselwirkung zwischen Schwefelstoff und aromatischen Monaminen unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff alsbald disubstituirte Thiocarbamide von der allgemeinen Formel $\text{RHN} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHR}$ resultiren.

Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidoxime durfte man mithin erwarten, dass entweder Substitutionsproducte des dithiocarbaminsauren Ammoniaks von der Formel:



¹⁾ Diese Berichte XXII, 1939.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1935.

³⁾ Diese Berichte XXII, 2394. Siehe auch L. H. Schubart *ibid.* XXII, 2411.

oder Substitutionsproducte des Thioharnstoffs von der Formel:



entstehen würden.

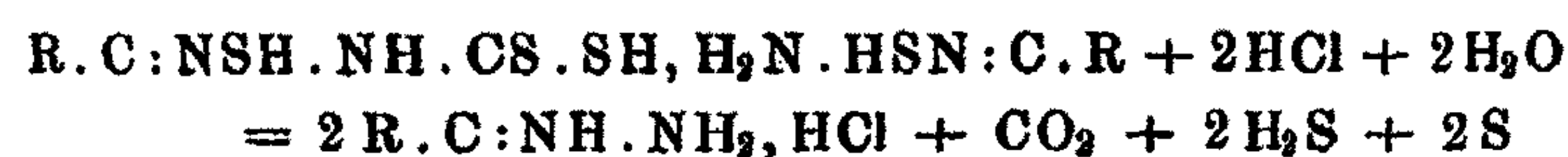
Versuche, welche Hr. G. Crayen mit dem Benzenylamidoxim ausgeführt hat, zeigen, dass die Reaction in dem zuerst in's Auge gefassten Sinne verläuft, dass aber die sich bildenden substituirten dithiocarbaminsauren Ammoniake gleichzeitig den Sauerstoff der darin vorhandenen Oximidgruppen gegen Schwefel austauschen, so dass bei der in alkoholischer Lösung erfolgenden Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidoxime nach der Gleichung:



schwefelhaltige Körper entstehen, welche man als dithiocarbamid-sulfimsaure Amidosulfime bezeichnen kann und aus denen die den Amidoximen $R.C:NOH.NH_2$ entsprechenden Verbindungen der Schwefelreihe, die Amidosulfime, $R.C:NSH.NH_2$, abzuscheiden sein sollten. Aus den Amidosulfimen durfte man hoffen, das dem Hydroxylamin $H_2N.OH$ entsprechende Hydrosulfamin $H_2N.SH$ zu gewinnen.

Diese Hoffnungen haben sich bis jetzt nicht verwirklicht; aus den bislang angestellten Versuchen geht vielmehr mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Amidosulfime $R.C:NSH.NH_2$ und das Hydrosulfamin $H_2N.SH$ im freien Zustande nicht beständig sind.

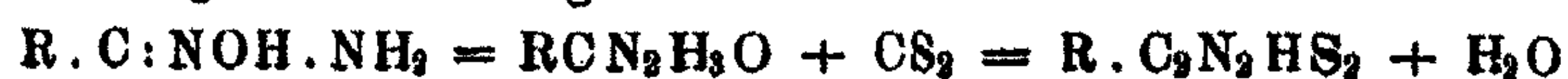
Die dithiocarbamid-sulfimsauren Amidosulfime sind äusserst zersetzliche Substanzen. Unter der Einwirkung von wässriger Salzsäure zerfallen sie nach der Gleichung:



in chlorwasserstoffsäure Amidine, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Schwefel. Diese Umsetzung erfolgt glatt und gestattet eine bequeme Umwandlung der Amidoxime in die in salzsaurer Lösung beständigen Amidine.

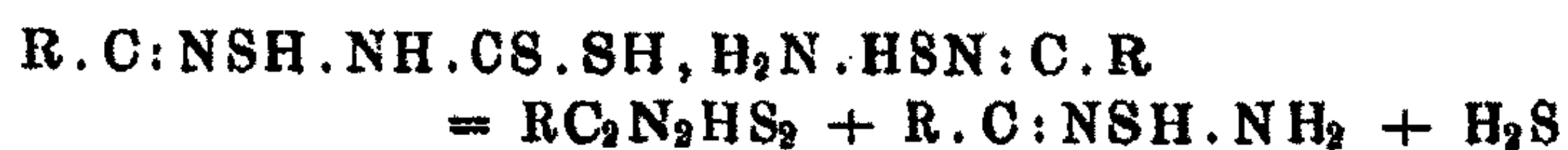
Wenn man die dithiocarbamid-sulfimsauren Amidosulfime für sich oder in Lösung erhitzt, so bilden sich sehr beständige schwefelhaltige Verbindungen, welche die am leichtesten fassbaren Producte der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Amidoxime sind. Zu dieser Körperklasse gehören die beiden schwefelhaltigen Verbindungen, welche L. H. Schubart durch Erhitzen von Benzenylamidoxim bezw. *p*-Homobenzenylamidoxim mit Schwefelkohlenstoff und alkoholischer Kalilauge erhalten und loc. cit. beschrieben hat.

Die Bildung dieser Substanzen lässt sich unter den von L. H. Schubart inne gehaltenen Bedingungen durch die bereits früher¹⁾ von mir mitgetheilte Gleichung:



veranschaulichen; d. h. bei Anwesenheit von Alkali findet eine Condensation von Amidoxim und Schwefelkohlenstoff unter Abspaltung von Wasser statt. Neben den mit der Formel $RC_2N_2HS_2$ zusammengesetzten beständigen Verbindungen treten aber auch in diesem Falle Zerfallproducte auf, wie man sie bei der inneren Condensation von dithiocarbamidossulfimsauren Amidosulfimen erhält.

Versucht man, sich über letzteren Process durch Aufstellung einer Gleichung Rechenschaft zu geben, so gelangt man zu dem folgenden Ausdruck:



d. h. neben dem Körper $RC_2N_2HS_2$ sollten sich bei der inneren Condensation der dithiocarbamidossulfimsauren Amidosulfime ein Amidosulfim und Schwefelwasserstoff bilden.

Thatsächlich hat ein Amidosulfim als Product einer derartigen Condensation bislang nicht nachgewiesen werden können; an Stelle desselben treten immer ein Thioamid, Ammoniak und freier Schwefel auf, welche Körper unter der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus dem hypothetischen Amidosulfim, wie die Gleichung:



zeigt, leicht entstehen können.

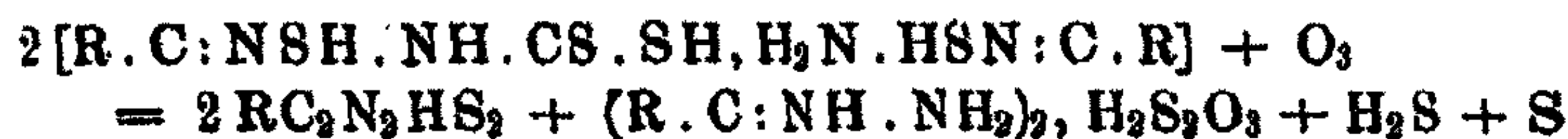
Wenn man fertig gebildete dithiocarbamidossulfimsaure Amidosulfime mit Alkalilauge behandelt, so werden sie vollständig zersetzt; Thioamide treten dabei in nur kleiner Menge und die beständigen Verbindungen von der Formel $RC_2N_2HS_2$ in noch geringerer Menge auf. Als Hauptproduct wird Amidin gebildet.

Dieser Befund zeigt, dass Amidoxime und Schwefelkohlenstoff im Sinne der mitgetheilten Gleichung sich bei Anwesenheit von Alkali unter Wasserabspaltung direct zu den Körpern von der Formel $RC_2N_2HS_2$ vereinigen können, und dass der Bildung der letzteren nicht unter allen Umständen die Bildung von dithiocarbamidossulfimsauren Amidosulfimen vorausgeht.

Erhitzt man die dithiocarbamidossulfimsauren Amidosulfime bei Zutritt der Luft längere Zeit zum Schmelzen, so werden nur kleine Mengen von Thioamiden gebildet. Die Producte der ersten Reactionsphase nehmen unter diesen Bedingungen aus der Luft Sauerstoff auf und neben den schwefelhaltigen beständigen Verbindungen von der

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2394.

Formel $\text{RC}_2\text{N}_2\text{HS}_2$, Schwefel und Schwefelwasserstoff kann aus der Schmelze Amidinbiosulfat isolirt werden, welche Zersetzung die Gleichung:



veranschaulicht.

Unter der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft liefern mithin Schwefelwasserstoff und Amidosulfim Amidinbiosulfat; man ersieht aus der obigen Gleichung, dass dem tatsächlichen Befunde entsprechend bei dieser Zerlegung neben der letzteren Verbindung freier Schwefel und Schwefelwasserstoff auftreten müssen.

Aus dem Vorhergehenden erhellt, dass die Deutung der beobachteten Zersetzungen der dithiocarbamidossulfimsauren Amidosulfime keinerlei Schwierigkeiten bietet.

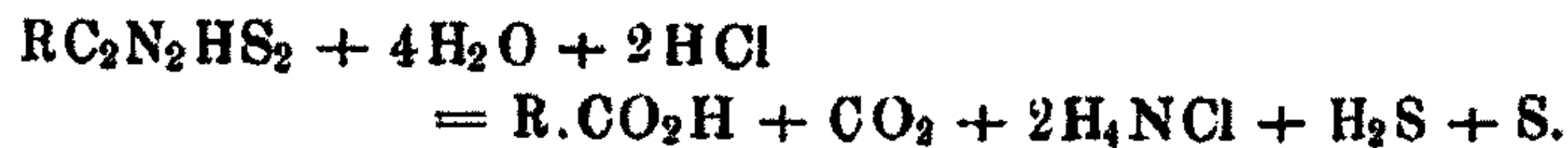
Wie sind nun die nach der Formel $\text{RC}_2\text{N}_2\text{HS}_2$ zusammengesetzten Verbindungen constituirt?

Nach ihrer elementaren Zusammensetzung und ihrer Bildungsweise kommen die beiden folgenden Formeln:



in Betracht.

Die betreffenden Verbindungen sind, wie mehrfach betont wurde, äusserst beständig; von concentrirter Salzsäure werden sie erst unter Druck und bei einer Temperatur von 150° zerlegt; als Spaltungsproducte sind eine organische Säure, $\text{R.CO}_2\text{H}$, Kohlensäure, CO_2 , Salmiak, H_4NCl , Schwefelwasserstoff, H_2S , und freier Schwefel constatirt worden, über deren Bildung die nachfolgende Gleichung Aufschluss giebt:



Diese Zerfallproducte stehen mit beiden Formeln im Einklang.

Der Verbindung $\text{R.C} \begin{array}{c} \diagup \text{N.S} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{CS}$ entspricht in der Sauerstoffreihe die Verbindung $\text{R.C} \begin{array}{c} \diagup \text{NO} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{CO}$.

Eine nach dem letzteren Typus zusammengesetzte Substanz ist das von E. Falck ¹⁾ durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther und von Carbonylchlorid u. s. f. auf Benzenylamidoxim darge-

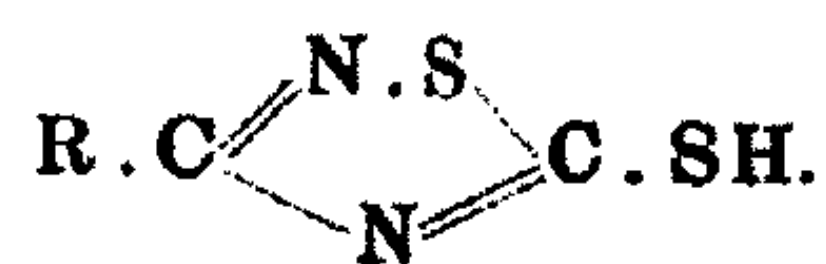
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2467 und XIX, 1481.

stellte Benzenylimidoximcarbonyl $C_6H_5C \begin{array}{c} \diagup N.O \\ \diagdown NH \end{array} CO$. Ich hatte erwartet, dass dieser Körper Tautomerie zeigen, ja vornehmlich im Sinne der Formel $C_6H_5C \begin{array}{c} \diagup N.O \\ \diagdown N \end{array} C.OH$ reagiren würde. Er ist daher in der zuerst citirten Abhandlung von E. Falck als Benzenylazoximcarbinol bezeichnet worden. Die Bemühungen, in der Substanz eine Hydroxylgruppe nachzuweisen, sind indessen bislang gescheitert; man muss daher bezüglich ihrer Constitution vorläufig bei der zuerst erwähnten Auffassung stehen bleiben und sie dementsprechend Benzenylimidoximcarbonyl nennen.

Anders liegen die Verhältnisse in der Schwefelreihe.

Die Körper von der Formel $RC_2N_2HS_2$ verlieren wie andere organische Sulfhydrate (Mercaptane) unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln leicht Wasserstoff, indem 2 Moleküle zu einem Disulfide zusammentreten, aus welchem die ursprünglichen Verbindungen durch Reduktionsmittel ohne Schwierigkeit wieder regenerirt werden können.

Aus diesem Verhalten ergibt sich für die nach dem Typus $RC_2N_2HS_2$ zusammengesetzten Verbindungen die Constitutionsformel:



Sie sind, wie ersichtlich, den Azoximen, $R.C \begin{array}{c} \diagup N.O \\ \diagdown N \end{array} C.R$, analog zusammengesetzt und daher als Azosulfimcarbosulfhydrate und ihre Oxdationsproducte $RC \begin{array}{c} \diagup N.S \\ \diagdown N \end{array} C.S.S.C \begin{array}{c} \diagup S.N \\ \diagdown N \end{array} CR$ als Azosulfimcarbodisulfide zu bezeichnen.

Die Azosulfimcarbosulfhydrate zeigen deutlich ausgesprochene saure Eigenschaften; der Wasserstoff in dem Schwefelwasserstoffrest SH derselben lässt sich unter gleichen Bedingungen wie in anderen Mercaptanen durch Metalle und Alkyle ersetzen, indem Salze von der

Formel $R.C \begin{array}{c} \diagup N.S \\ \diagdown N \end{array} C.S.M$ ¹⁾ und Aether von der Formel

$R.C \begin{array}{c} \diagup N.S \\ \diagdown N \end{array} CS.Alk.$ ²⁾ entstehen.

¹⁾ M bezeichnet ein einwerthiges Metall.

²⁾ Alk. bezeichnet ein Alkyl.

In einem Falle ist es sogar gelungen, aus den Zersetzungsproducten eines dithiocarbamidossulfimsauren Amidosulfims eine nach der

Formel $R \cdot C : NH \cdot NH_2, HS \cdot C \begin{array}{c} \diagup S \cdot N \\ \diagdown N \end{array} C \cdot R$ zusammengesetzte salzartige Verbindung eines Azösulfimcarbosulfhydrats mit einem Amidin zu isoliren.

Eine hierunter abgedruckte Mittheilung des Hrn. G. Crayen handelt von der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Benzoylamidoxim und *p*-Homobenzoylamidoxim.

Wenn man äquimolekulare Mengen von Benzoylamidoxim und Phenylsenföl zusammenschmilzt, so entsteht, wie Paul Krüger¹⁾ zuerst beobachtet hat, Benzoylphenylthiouramidoxim, $C_6H_5C : NOH \cdot NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$. Analog zusammengesetzte Thiouramidoxime sind im hiesigen Laboratorium wiederholt dargestellt worden.

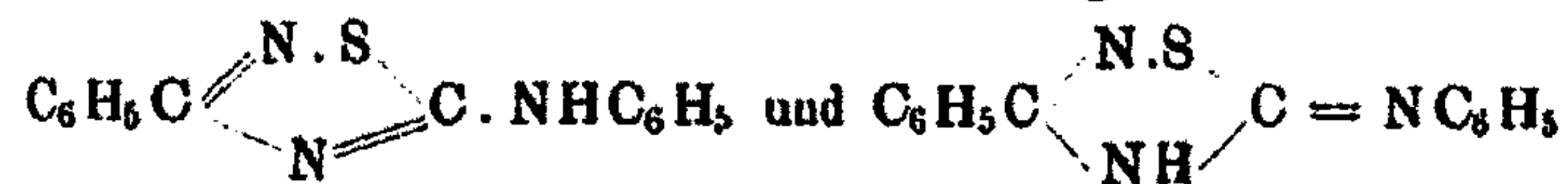
Die Thiouramidoxime sind wie die in dieser Mittheilung zuerst besprochenen Hydroxylthioharnstoffe leicht zersetzliche Verbindungen. Wenn man Lösungen der Thiouramidoxime erhitzt, so erfolgt nach einiger Zeit Abscheidung von Schwefel und gleichzeitig entstehen gewöhnlich unerquickliche, harzige Zersetzungsproducte.

Das Benzoylphenylthiouramidoxim wird indessen in eine sehr beständige schwefelhaltige Verbindung umgewandelt, wenn man es in Chloroformlösung mit überschüssigem Phenylsenföl erhitzt. Die beständige schwefelhaltige Verbindung ist nach der Formel $C_{14}H_{11}N_3S$ zusammengesetzt; sie entsteht aus dem Benzoylphenylthiouramidoxim, wie die Gleichung:



zeigt, einfach durch Abspaltung von Wasser. Es ist jedoch bemerkenswerth, dass die Zersetzung in diesem Sinne nur bei Anwesenheit von Phenylsenföl glatt verläuft. Unter diesen Umständen treten gleichzeitig alle die Producte auf, welche bei der Wechselwirkung zwischen Wasser und Phenylsenföl entstehen können; Anilin, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Diphenylthioharnstoff und Triphenylguanidin sind als hierher gehörige Zersetzungsproducte des Phenylsenföles nachgewiesen worden.

Die nach der Formel $C_{14}H_{11}N_3S$ zusammengesetzte Verbindung ist ein inneres Condensationsproduct des Benzoylphenylthiouramidoxims. Versucht man, auf Grund der mitgetheilten Bruttoformel und unter Berücksichtigung ihrer Bildungsweise die Constitution der betreffenden Substanz zu deuten, so bieten sich die folgenden beiden Formeln:



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1060.

von vornherein als die wahrscheinlichsten dar. Bei dem Erhitzen für sich allein zerfällt der Körper unter Bildung von Benzotrill, bei dem Digeriren mit Salzsäure im Einschlussrohr bei 150—160° wird er in Benzoësäure, Salmiak, Anilin, Schwefelwasserstoff, Schwefel und Kohlensäure zerlegt; das Auftreten aller dieser Zersetzungsproducte ist bei Annahme der einen wie der anderen Formel leicht verständlich.

Wäre die Verbindung nach der zweiten Formel

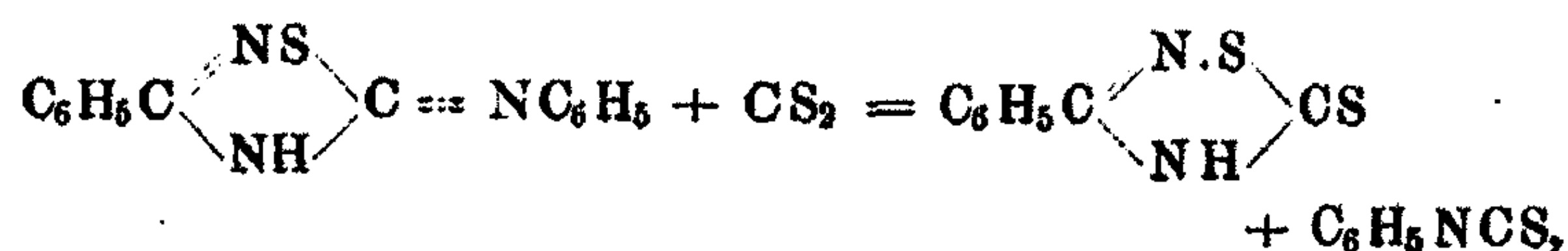


zusammengesetzt, so sollte daraus beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure unter Bildung des Körpers $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{NS} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ Anilin abzuspalten sein, was nicht der Fall ist.

Wässrige Salzsäure wirkt, wie soeben erläutert wurde, erst bei höherer Temperatur und unter Druck ein und veranlasst alsdann den bereits erwähnten vollständigen Zerfall.

Eine Verbindung von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{NS} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{C} = \text{NC}_6\text{H}_5$

sollte bei dem Digeriren mit Schwefelkohlenstoff unter Druck nach der Gleichung:



also unter Bildung von Phenylsenföf zerlegt werden. Von der Verbindung,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{N.S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CS}$, welche gleichzeitig entstehen müsste, dürfte man

erwarten, dass sie durch Verschiebung des Wasserstoffatoms der Imidgruppe alsbald in das von G. Crayen untersuchte, äusserst beständige und leicht zu fassende Benzenylazosulfimcarbosulfhydrat,

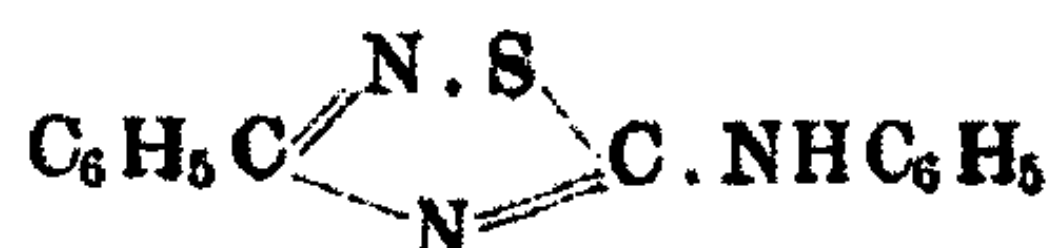
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{NS} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C.SH}$ übergehe.

Schwefelkohlenstoff greift indessen die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$ unter den angegebenen Bedingungen überhaupt nicht an; selbst nicht Spuren von Phenylsenföf und Benzenylazosulfimcarbosulfhydrat haben als Producte einer eingetretenen Reaction dabei aufgefunden werden können.

Die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}$ verhält sich dagegen genau wie andere organische Verbindungen, in deren Molekül ein einwerthiger Anilinrest, $\text{NH C}_6\text{H}_5$, vorhanden ist. Sie zeigt deutlich basische

Eigenschaften und löst sich daher leicht in Säuren, nicht aber in Alkalien auf. Sie giebt ein Nitroso- und ein gut krystallisirendes Acetylderivat. Brom bewirkt alsbald die Substitution des Parawasserstoffatoms im Anilinrest.

Alle diese Umwandlungen sind bei Annahme der Formel:

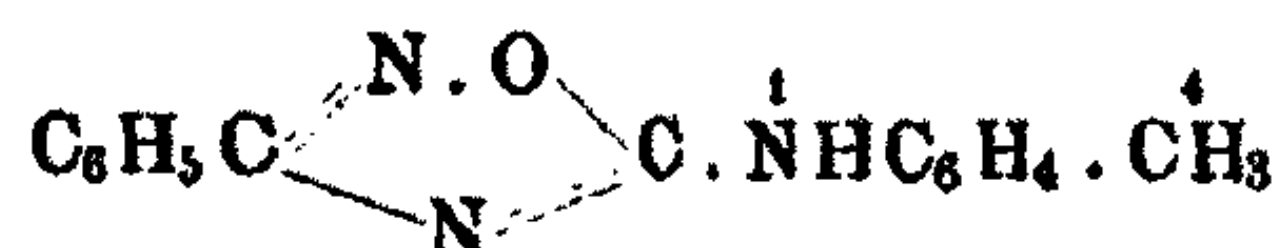


für die betreffende Substanz leicht verständlich; sie ist demnach als Benzenylazosulfimcarboanilid zu bezeichnen.

Diese Auffassung wird weiter gestützt durch eine bemerkenswerthe Condensation, welche das Benzenylparatolythiouramidoxim



bei kurzem Erhitzen wenig über seinen Schmelzpunkt erleidet. Die Verbindung giebt dabei ihren gesammten Schwefel in der Form von Schwefelwasserstoff ab, und es entsteht gleichzeitig ein neuer Körper, dessen grosse Beständigkeit ihn als einen Azoximabkömmling charakterisirt. Derselbe ist nach der Formel:



zusammengesetzt und daher als Benzenylazoximcarboparatoluidid zu bezeichnen.

Es ist interessant, dass die zuerst erörterte, bei Anwesenheit von Phenylsenföl erfolgende Condensation einen Azosulfimabkömmling und die zweite, welche ohne Zusatz einer leicht zersetzlichen Schwefelverbindung von Statten geht, ein Azoxiinderivat liefert. Ich beabsichtige, die Bedingungen, unter denen man zu der einen oder anderen Körperklasse gelangen kann, durch weitere Versuche noch genauer festzustellen. Leider verläuft, wie schon bemerkt wurde, die Zersetzung der meisten Thiouramidoxime wenig glatt; so ist es z. B. bis jetzt nicht gelungen, aus dem Benzenylallylthiouramidoxim,



ein gut charakterisirtes Condensationsproduct zu erhalten.

Die auf die Condensation der Thiouramidoxime bezüglichen Versuche hat Hr. Dr. Hermann Koch ausgeführt und in einer folgenden Mittheilung beschrieben.

69. Ludwig Voltmer: Ueber die Einwirkung
von Hydroxylamin, Aethoxylamin und Benzyloxylamin
auf Senföle ¹⁾.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXII; vorgetragen in der Sitzung
vom 8. December 1890 von Hrn. Tiemann.]

Es ist bereits von R. Schiff ²⁾ beobachtet worden, dass Senföle bei der Einwirkung von Hydroxylamin unter Abscheidung von Schwefel zersetzt werden. Der genannte Autor hat indessen die dabei eintretende Reaction nicht weiter aufgeklärt.

Auf Anregung des Hrn. Prof. Tiemann habe ich diese Vorgänge eingehender studirt und festgestellt, dass das Hydroxylamin sich in erster Phase der Reaction an die Senföle einfach addirt unter Bildung hydroxylierter substituierter Thioharnstoffe. Diese zerfallen unter Abscheidung von Schwefel in substituirte Cyanamide und Wasser.

Phenylhydroxylthioharnstoff, $C_6H_5.NH.CS.NH.OH$.

Dieser Körper bildet sich durch Addition von 1 Mol. Hydroxylamin an 1 Mol. Phenylsenföle. Behufs Erzielung guter Ausbeuten sind die nachstehenden Bedingungen innezuhalten: Man lässt das Phenylsenföle mit der wässrigen Lösung des durch Soda in Freiheit gesetzten Hydroxylamins zunächst bei Zimmertemperatur 20—30 Minuten stehen. Sobald sich an der Berührungsfäche der beiden Flüssigkeiten eine Haut bildet, zertheilt man durch kräftiges Schütteln des Kölbchens das Oel zu feinen Tröpfchen in der Flüssigkeit. Ueberlässt man so das Ganze bei einer Temperatur möglichst unter 0° sich selbst, so hat sich nach 10 bis 20 Stunden fast alles Oel in eine Krystallmasse verwandelt, welche man durch Absaugen von etwas unverändertem Phenylsenföle trennt. Man gewinnt die Substanz durch sorgfältiges Waschen mit Chloroform als weisses Krystallpulver.

Durch Umkrystallisiren ist dieser Körper in Folge seiner grossen Zersetzlichkeit nicht zu reinigen. In Wasser und Chloroform ist er fast unlöslich, von Alkohol und Aether wird er dagegen auch in der Kälte ziemlich leicht aufgenommen. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von sehr wenig Eisenchloridlösung dunkelviolett bis tief grün. Die Substanz hat nur saure Eigenschaften; es gelang allerdings nicht, ein Metallsalz derselben zu isoliren, doch löst sie sich mit Leichtigkeit in Kalilauge und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Sie schmilzt bei 106° unter Gasentwicklung.

¹⁾ Auszug aus der der philosophischen Facultät der Universität Berlin unterbreiteten Inaugural-Dissertation. Berlin, November 1859.

²⁾ Diese Berichte IX, 574.

Elementaranalyse:

		Theorie		Gefunden			
C ₇	84	50.00		50.30	49.52	—	—
H ₈	8	4.76		5.34	4.90	—	—
N ₂	28	16.67		—	—	16.05	16.69
S	32	19.05		—	—	—	18.77
O	16	9.52		—	—	—	—
		168	100.00				

Darstellung von Phenylecyanamid aus Phenylhydroxylthioharnstoff.

Lässt man die beschriebene Einwirkung des Hydroxylamins auf Phenylsenföls unter Erwärmen vor sich gehen, so erhält man unter plötzlicher Abscheidung von Schwefel ein dunkles Oel, dessen Bestandtheile höchst schwierig zu isoliren sind.

Fertig gebildeter Phenylhydroxylthioharnstoff erleidet schon bei längerem Aufbewahren Zersetzung unter Schwefelabscheidung. Die Umwandlung des Phenylhydroxylthioharnstoffes in Phenylecyanamid erfolgt am glattesten, wenn man die erstere Verbindung in möglichst wenig Alkohol löst und die Lösung auf dem Wasserbade schnell zum Sieden erhitzt. Dabei scheidet sich aller Schwefel aus. Man kühlt ab und filtrirt. Hat man nicht zu lange erhitzt, so ist das bei dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Oel durch Reiben auf dem Uhrglase leicht zum Krystallisiren zu bringen. Es besteht aus Phenylecyanamid. Die Silberverbindung desselben wurde analysirt:

Theorie für C ₇ H ₅ N ₂ Ag		Gefunden
Ag	48.0	48.1 pCt.

Auch durch vorsichtiges Schmelzen wird der Phenylhydroxylthioharnstoff nach der Gleichung:



in Phenylecyanamid übergeführt. Die sich entwickelnden Wasserdämpfe bewirken ein Aufschäumen der Schmelze.

Phenyläthoxylthioharnstoff, C₆H₅NH.CS.NH.OC₂H₅.

Beständiger als der Phenylhydroxylthioharnstoff ist der Phenyläthoxylthioharnstoff, welcher sich leicht aus Phenylsenföls und Aethoxylamin bereiten lässt.

Das hierzu verwendete Aethoxylamin (Aethylhydroxylamin) wurde nach dem Verfahren von Tiemann¹⁾ und Krüger aus Benzenylamidoximäthyläther dargestellt. Die wässrige Lösung des mit Soda

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 737.

in Freiheit gesetzten Aethoxylamins wirkt auf Phenylsenföl in derselben Weise wie die des Hydroxylamins ein; doch kann man in diesem Falle die Reaction bei Zimmertemperatur vor sich gehen lassen. Nach 12 Stunden ist alles Senföl in ein weisses, krystallinisches Pulver umgewandelt. Der Phenyläthoxylthioharnstoff krystallisirt aus warm gesättigter alkoholischer Lösung beim Verdunsten in ziemlich grossen, platten Prismen, welche stark lichtbrechend sind und bei 103° ohne Zersetzung schmelzen.

Ausser in Alkohol und Kalilauge ist diese Substanz auch in Chloroform leicht löslich, unlöslich dagegen in Wasser und in Säuren. Ihre Lösungen geben mit Eisenchloridlösung keine Farbenreaction.

Elementaranalyse:

	Theorie		Gefunden		
C ₉	108	55.1	—	54.8	—
H ₁₂	12	6.1	—	6.6	—
N ₂	28	14.3	—	—	14.0
S	32	16.3	—	—	—
O	16	8.2	—	—	—
	196	100.00			

Der Phenyläthoxylthioharnstoff bleibt, in geschlossenen Gefässen aufbewahrt, lange unverändert; aber beim Kochen seiner Lösungen spaltet er sich in Phenylcyanamid, Alkohol und Schwefel gemäss folgender Gleichung:



Aus Phenylsenföl und Methoxylamin (Methylhydroxylamin) wurde nach demselben Verfahren Phenylmethoxylthioharnstoff erhalten, welcher aus Alkohol in glänzenden, bei 115° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Es standen mir leider von Methoxylamin nur sehr geringe Mengen zu Gebote; ich habe daher von der Analyse und weiteren Untersuchung des daraus erhaltenen Phenylmethoxylthioharnstoffs Abstand nehmen müssen.

Phenylbenzyloxylthioharnstoff,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CS.NH.OCH}_2\text{.C}_6\text{H}_5.$

Das zur Bereitung dieses Körpers angewandte Benzylhydroxylamin wurde nach V. Meyer und Janny¹⁾ aus dem Benzyläther des Acetoxims gewonnen. Die durch Kalilauge in Freiheit gesetzte Base wurde als solche mit der äquivalenten Menge Phenylsenföl zusammengebracht. Unter spontaner Erwärmung erstarrte das Oel nach wenigen Augenblicken zu einer festen Krystallmasse. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Substanz in schönen Prismen,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 175.

welche bei 115° schmelzen. Durch die Einwirkung der Wärme spaltet sie sich analog dem Aethylkörper.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

	Theorie		Gefunden	
C ₁₄	168	65.12	65.25	—
H ₁₄	14	5.42	5.75	—
N ₂	28	10.86	—	—
S	32	12.40	—	12.52
O	16	6.20	—	—
	258	100.00		

o-Tolylhydroxylthioharnstoff, CH₃.C₆H₄.NH¹.CS.NH.OH.

Zur Darstellung dieses Körpers empfiehlt es sich, das *o*-Tolylsenföhl in etwa der vierfachen Menge Chloroform zu lösen und mit der wässrigen Hydroxylaminlösung zu übergiessen. Lässt man dann an einem kalten Orte stehen, so scheidet sich die Substanz in dem Chloroform in langen, haarfeinen Nadeln ab. Durch Waschen mit Chloroform erhält man sie analysenrein.

Theorie für C ₈ H ₁₀ N ₂ SO		Gefunden
N	15.4	15.8 pCt.

Der Körper schmilzt bei 92° und zersetzt sich meist schon beim Trocknen; er ist fast unlöslich in Chloroform und Wasser, löslich dagegen in Alkohol, Aether und Kalilauge. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung.

Bei längerem Stehen und beim Erwärmen seiner Lösungen scheidet sich Schwefel ab und die Flüssigkeit enthält:

o-Tolylcyanamid, CH₃.C₆H₄.NH³.CN,

welches sich auf folgende Weise noch bequemer aus *o*-Tolylsenföhl bereiten lässt.

Die alkoholisch-wässrige Hydroxylaminlösung wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge *o*-Tolylsenföhl versetzt und geschüttelt. Nach kurzer Zeit tritt Trübung und eine so heftige Reaction ein, dass der Alkohol zuweilen in's Sieden geräth. Um die Bildung von Nebenproducten möglichst zu vermeiden, empfiehlt es sich, etwas zu kühlen. Um die Reaction zu Ende zu führen, kocht man die Flüssigkeit einmal auf. Ist der *o*-Tolylhydroxylthioharnstoff vollständig zersetzt, so tritt die oben erwähnte Farbenreaction mit Eisenchlorid nicht mehr ein. Man kühlt, filtrirt den Schwefel ab, fügt zu der Lösung Aether und schüttelt mit nicht zu concentrirter Kalilauge tüchtig aus. In dem Aether bleibt hauptsächlich Monotolyharustoff zurück, während Tolycyanamid von der Kalilauge aufgenommen und

daraus durch Essigsäure gefällt wird. Behufs vollständiger Reinigung wird das *o*-Tolylecyanamid in möglichst wenig kaltem Alkohol gelöst und aus dieser Lösung durch Eiswasser gefällt.

Stickstoffbestimmung:

	Theorie für $C_8H_8N_2$	Gefunden
N	21.2	21.3 pCt.

Aus der alkoholischen Lösung fällt alkoholische Silberlösung, ein weisses, am Licht sich dunkelfärbendes Silbersalz.

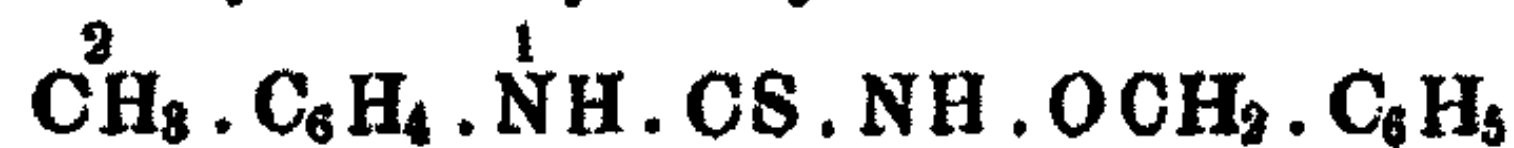
Silberbestimmung:

	Theorie für $C_8H_7N_2Ag$	Gefunden
Ag	45.8	45.3 pCt.

Das *o*-Tolylecyanamid ist äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform und krystallisirt beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 77° .

Es löst sich glatt in Kalilauge und ziemlich leicht in Säuren, doch wird es beim Erhitzen mit Salzsäure verändert. Bei der Darstellung schon geht ein kleiner Theil durch Addition von Wasser in Monotolylharnstoff über; derselbe schmilzt bei 189° . Seine Zusammensetzung wurde durch die Elementaranalyse controlirt.

o-Tolylbenzyloxylthioharnstoff,



bildet sich direct beim Zusammenbringen des *o*-Tolylsenföls mit freiem Benzylhydroxylamin unter Wärmeentwicklung. Die aus Alkohol gewonnenen Krystalle, welche bei 125° schmelzen, stimmen in Aussehen und Verhalten mit dem Phenylbenzyloxylthioharnstoff nahezu überein.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₅	180	66.18	66.50	—
H ₁₆	16	5.88	6.33	—
N ₂	28	10.29	—	10.40
S	32	11.76	—	—
O	16	5.89	—	—
	272	100.00		

α -Naphtylhydroxylthioharnstoff, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot OH$.

Die concentrirte wässrige Lösung des Hydroxylaminchlorhydrats und der Soda werden mit der concentrirten ätherischen Auflösung des α -Naphtylsenföls in einem Kölbchen übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach 1—2 Tagen ist der Harnstoff in der ätherischen Flüssigkeit mit fast quantitativer Ausbeute abgeschieden. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er schön perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 116° .

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	C ₁₁	132	60.6	61.0
H ₁₀	10	4.6	4.9	—
N ₂	28	12.8	—	12.7
S	32	14.6	—	—
O	16	7.4	—	—
	218	100.0		

Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid dunkelblaue bis grüne Färbungen. Die Substanz ist in Wasser, Chloroform und Säuren unlöslich.

 α -Naphtylcyanamid, C₁₀H₇NH.CN.

Die alkalische Lösung des α -Naphthylhydroxylthioharnstoffs wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Verdünnen vorsichtig mit Essigsäure neutralisirt. Der Niederschlag wird mit Chloroform, welches unveränderten Thioharnstoff nicht löst, ausgezogen. Die durch nochmaliges Lösen in Kalilauge und Fällen rein erhaltene Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 135°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Gefunden	
	C ₁₁	132	78.57	78.28
H ₈	8	4.77	5.07	—
N ₂	28	16.66	—	16.44
	168	100.00.		

Die durch ammoniakalische Silberlösung gefällte, weisse Silberverbindung ergab folgenden Silbergehalt.

Theorie für C ₁₁ H ₇ N ₂ Ag		Gefunden
Ag	39.27	39.16 pCt.

Das in feinen, verfilzten Nadelchen krystallisirende α -Naphtylcyanamid löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und in Kalilauge. Die alkoholische Lösung zeigt auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge eine schön blaue Fluorescenz.

Obwohl die Substanz in Säuren nur schwer ohne Veränderung in Lösung zu bringen ist, glaube ich sie dennoch ihres relativ niedrigen Schmelzpunktes und ihrer übrigen Eigenschaften wegen als nicht polymerisirtes α -Naphtylcyanamid ansprechen zu dürfen. Beim Erhitzen mit Salzsäure geht sie in einen, in feinen Nadeln krystallisirenden, bei 209—210° schmelzenden Körper über, der gegen Alkalien und verdünnte Säuren indifferent ist.

α -Naphthylbenzyloxylthioharnstoff

Der aus Naphtylsenföhl und freiem Benzylhydroxylamin gewonnene Thioharnstoff gleicht in seinen Eigenschaften dem entsprechenden Phenylproduct. Er schmilzt bei 132—133°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Gefunden
C ₁₈	216	70.13	70.28
H ₁₆	16	5.20	5.55
N ₂	28	9.09	—
S	32	10.39	—
O	16	5.19	—
	308	100.00.	

Allylsenföhl und Hydroxylamin.

Das Additionsproduct des Hydroxylamins an Allylsenföhl konnte nicht isolirt werden. Doch bestätigte sich auch hier das allgemeine Zutreffen der aufgefundenen Reaction zwischen Senföhlen und Hydroxylamin. Beim Zusammenbringen und Erwärmen beider Körper in alkoholischer Lösung trat eine heftige Reaction ein, bei welcher sich wie immer der Schwefel des Senföls abschied. Beim Eindampfen ergab sich ein Oel von den Eigenschaften des Allylcyanamids, welches aber wegen seiner schlechten Krystallisationsfähigkeit nicht zur Analyse gebracht werden konnte.

Phenylbenzyloxylharnstoff, $C_6H_5NH.CO.NH.OCH_2.C_6H_5.$

Der von Dresler und Stein¹⁾ dargestellte Hydroxylharnstoff $H_2N.CO.NH.OH$ ist eine leicht veränderliche und schwer zu fassende Verbindung. Ich habe mich bemüht, ein Derivat desselben zu erhalten, von welchem man grössere Beständigkeit erwarten durfte, und bin dazu auf folgendem Wege gelangt.

Wenn man äquimolekulare Mengen von Carbanil und Benzylhydroxylamin zusammenbringt, so erwärmt sich das Gemisch äusserst heftig und die Flüssigkeit erstarrt alsbald zu einer festen Krystallmasse. Dieselbe besteht aus Phenylbenzyloxylharnstoff, welchen man durch Lösen in heissem Benzol und Fällen mit Ligroin rein erhält.

Elementaranalyse:

	Theorie		Gefunden	
C ₁₄	168	69.42	69.3	—
H ₁₄	14	5.78	6.1	—
N ₂	28	11.58	—	11.9
O ₂	32	13.22	—	—
	242	100.00.		

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CL, 241.

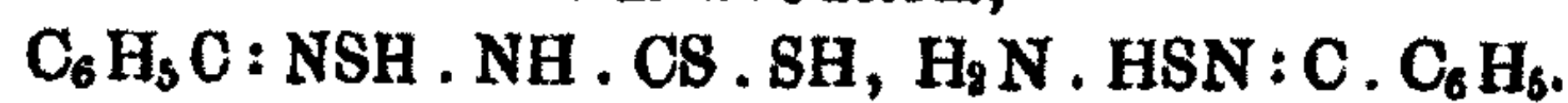
Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol; etwas löslich in heissem Wasser, aber fast unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroin. Sie bildet bis centimeterlange Nadeln, welche bei 106° schmelzen. Der Phenylbenzyloxyharnstoff ist sehr beständig und wird erst bei längerem Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von Benzyloxylamin zerlegt. Diese Beständigkeit ist dem unter gleichen Bedingungen leicht erfolgenden Zerfall der entsprechend zusammengesetzten Verbindung der Schwefelreihe gegenüber bemerkenswerth.

70. G. Crayen: Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Benzenylamidoxim und *p*-Homobenzenylamidoxim.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXIII; vorgetragen in der Sitzung vom 8. December von Hrn. Tiemann.]

Um die Bildung und chemische Constitution einiger von L. H. Schubarth¹⁾ bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf alkalische Amidoximlösungen erhaltener schwefelhaltiger Amidoximderivate weiter aufzuklären, habe ich die folgenden Versuche angestellt:

Benzenyldithiocarbamidossulfimsaures Benzenylamidossulfim,



Wenn man Benzenylamidoxim mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff übergiesst und soviel verdünnten Alkohol hinzufügt, dass beinahe alles Amidoxim in Lösung geht, Schwefelkohlenstoff dagegen zum grösseren Theil ungelöst bleibt, dieses Gemenge 3—4 Stunden am Rückflusskühler zu gelindem Sieden erhitzt und alsdann das Reaktionsgemisch längere Zeit sich selbst überlässt, so scheidet sich am 2.—5. Tage ein schwefelhaltiges Umwandlungsproduct des Benzenylamidoxims in dicken Krystallschuppen aus, welches sauerstofffrei ist. Unter den von mir innegehaltenen Bedingungen erfolgt allem Anschein nach zunächst ein Austausch des im Benzenylamidoxim vorhandenen Sauerstoffs gegen Schwefel. Wenn die Reaction so verläuft, muss sich gleichzeitig Kohlenoxysulfid bilden. Die Producte der Zersetzung dieser Verbindung durch heisses Wasser, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, traten in grosser, leicht nachweisbarer Menge im Verlauf des Versuches auf.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2441.

Wenn sich eine dem Benzenylamidoxim entsprechend zusammengesetzte schwefelhaltige Base, das Benzenylamidossulfim, bildet, so darf man von vornherein erwarten, dass Schwefelkohlenstoff darauf unter Bildung entweder eines substituirten dithiocarbaminsauren Ammoniaks oder eines substituirten Thioharnstoffs einwirkt.

Die hierunter mitgetheilten, bei der Analyse der Substanz erhaltenen Zahlen, zeigen, dass die erste Annahme zutrifft.

Elementaranalyse:

	Theorie:		Versuch:		
C ₁₅	180	47.37	47.70	—	—
H ₁₆	16	4.20	4.61	—	—
N ₄	56	14.75	—	14.66	—
S ₄	128	33.68	—	—	33.57
	380	100.00			

Das benzenyldithiocarbamidossulfimsaure Benzenylamidossulfim schmilzt unter Zersetzung bei 134—136°. Der eintretenden Zersetzung wegen lässt sich der Schmelzpunkt nicht scharf ermitteln.

Der Körper löst sich schwer in Wasser, noch schwerer in Alkohol. Aus heißen Lösungsmitteln ihn umzukrystallisiren, ist nicht möglich, da er durch Erwärmen schnell zerlegt wird. In Benzol, Ligroin, Aether ist er so gut wie unlöslich; er wurde deshalb durch Anwaschen mit diesen Lösungsmitteln für die Zwecke der Analyse gereinigt. Die Mutterlauge von den beschriebenen Krystallen enthält Thiobenzamid und das weiter unten beschriebene Benzenylazosulfimcarbosulfhydrat.

Die nachstehenden Zersetzungen des benzenyldithiocarbamidossulfimsauren Benzenylamidossulfims sind bemerkenswerth:

Bildung von Benzenylamidin, C₆H₅ · C : NH · NH₂.

Wenn man benzenyldithiocarbamidossulfimsaures Benzenylamidossulfim mit Salzsäure übergießt, so entwickeln sich reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, und gleichzeitig erfolgt Abscheidung von Schwefel. Die salzsaure Lösung liefert beim Eindampfen prachtvolle, prismatische Krystalle von Benzenylamidinchlorhydrat.

Die Umwandlung verläuft glatt und gestattet eine bequeme Darstellung des Benzenylamidins.

Elementaranalyse des salzsauren Benzenylamidins:

	Theorie		Versuch		
C ₇	84	53.67	53.59	—	—
H ₉	9	5.75	6.03	—	—
N ₂	28	17.91	—	17.59	—
Cl	35.5	22.68	—	—	22.43
	156.5	100.81			

Auch das Platindoppelsalz des Benzenylamidinchlorhydrats wurde behufs genauer Charakterisirung der Base dargestellt und analysirt:

Ber. für $(C_7H_9N_3, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 30.00	29.94 pCt.

Das Benzenylamidin wurde aus der concentrirten Lösung seines salzsauren Salzes durch Natronlauge als Oel abgetrennt. Das Oel wurde mit Aether ausgezogen und erstarrte nach dem Abdunsten des Aethers unter der Luftpumpe zu Krystallen, welche bei 80° schmelzen¹⁾.

Bei der beschriebenen Zersetzung durch Salzsäure hätte statt des Benzenylamidins das Chlorhydrat des im obigen Salze enthaltenen Benzenylamidiums entstehen sollen. Diese Verbindung scheint indessen weder als Chlorhydrat noch im freien Zustande beständig zu sein, denn auch bei der Zersetzung des benzenyldithiocarbamidiums sauren Benzenylamidiums durch Natronlauge erhält man unter Schwefelabscheidung reichliche Mengen von Benzenylamidin.

Zersetzung des benzenyldithiocarbamidiums sauren Benzenylamidiums durch Erhitzen bei Zutritt der Luft.

Beim Erhitzen des bei $134-136^\circ$ schmelzenden Körpers auf 100° unter freiem Zutritt der Luft trat Spaltung ein. Es entwickelte sich reichlich Schwefelwasserstoff, und den Rückstand bildete ein dickes Oel, welches nach dem Erkalten allmählich zu einer festen Masse erstarrte.

Aether zieht aus der gepulverten Masse kleine Mengen von Thio-benzamid aus. Behandelt man den Rückstand mit Alkohol, so geht ein Oel in Lösung, welches bei dem Versetzen mit Salzsäure reichliche Mengen von dem gut krystallisirenden, hierunter näher beschriebenen Benzenylazosulfimcarbosulphydrat liefert. Ungelöst bleibt eine weisse, krystallinische Substanz, welche aus dem Thiosulfat des Benzenylamidiums $(C_6H_5C:NH.NH_2)_2, H_2S_2O_3$ besteht. Das letztere löst sich leicht in Wasser und wird aus dieser Lösung durch Aceton in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 222° gefällt.

Analyse des Benzenylamidinthiosulfats:

	Berechnet für		Gefunden		
C ₁₄	168	47.46	47.26	—	—
H ₁₈	18	5.08	5.36	—	—
N ₄	56	15.82	—	16.34	—
S ₂	64	18.08	—	—	18.18
O ₃	48	13.56	—	—	—
	354	100.00			

¹⁾ Siehe auch Pinner und Klein, diese Berichte XI, 6.

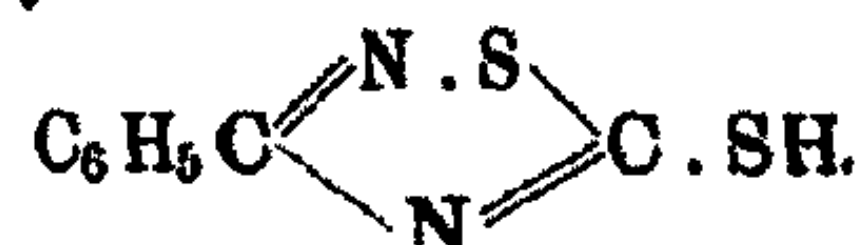
Das Benzenylamidinthiosulfat zerfällt unter der Einwirkung von Salzsäure in schweflige Säure, Schwefel und Benzenylamidinchlorhydrat. Bleinitrat fällt aus der wässrigen Lösung des Benzenylamidinthiosulfats Bleithiosulfat.

Bleibestimmung im Bleithiosulfat.

	Ber. für PbS_2O_3	Gefunden
Pb	64.89	64.49 pCt.

Die Bildung des Thiosulfats eines anderen Amidins, des Phenyläthenylamidins $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}:\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, hat Beruthsen¹⁾ beobachtet.

Benzenylazosulfimcarbosulphhydrat,



Diese Substanz bildet sich sowohl auf dem soeben erläuterten Wege als auch bei der directen Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf alkoholisch-alkalische Lösungen des Benzenylamidoxims²⁾. Sie ist saurer Natur und wird aus ihren alkalischen Lösungen durch Säuren gefällt. Sie ist in Aether weniger löslich als das Thiobenzamid, was eine Trennung der beiden, häufig nebeneinander entstehenden Körper gestattet.

Das Benzenylazosulfimcarbosulphhydrat krystallisirt aus siedendem Alkohol oder kochendem Eisessig beim Erkalten in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 162° . In Wasser ist es nahezu unlöslich, ebenso in kaltem Alkohol und kaltem Eisessig. Von concentrirter Schwefelsäure und Benzol wird es aufgenommen und aus der ersten Lösung durch Wasser, aus der zweiten durch Ligroin unverändert abgeschieden. Auch Aceton löst die Substanz.

Elementaranalyse:

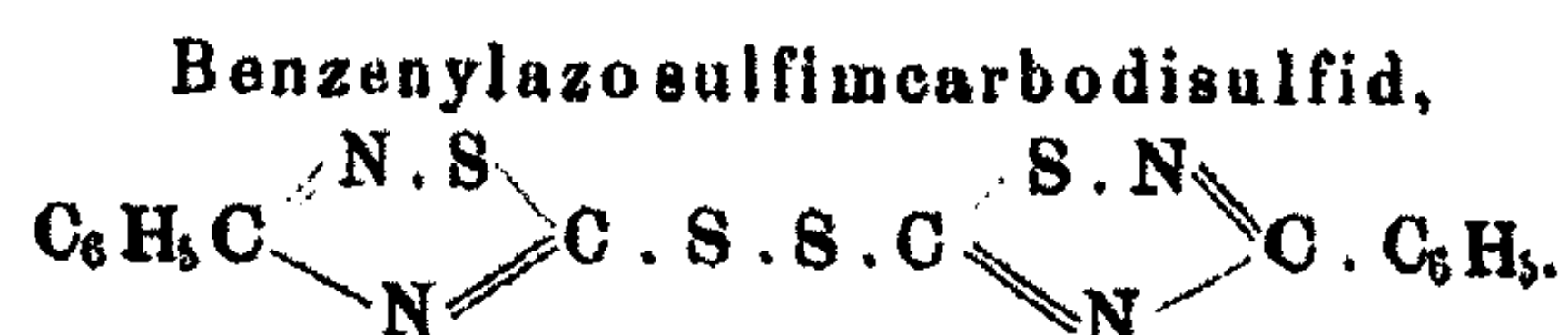
	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C_8	96	49.48	49.23	—	—
H_6	6	3.09	3.47	—	—
N_2	28	14.43	—	14.52	—
S_2	64	33.00	—	—	32.76
	194	100.00.			

Das Benzenylazosulfimcarbosulphhydrat ist eine sehr beständige Verbindung, wird indessen beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verkohlt und zerfällt, wenn man es im Einschlussrohr bei 150° mit starker Salzsäure digerirt, unter Bildung von Benzoësäure, Kohlensäure, Salmiak, Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 321.

²⁾ Siehe H. L. Schubart, Diese Berichte XXII, 2441.

Das Benzenylazosulfimcarbonylsulfhydrat liefert wohlcharakterisirte Metallsalze, von denen das Quecksilbersalz durch besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Wie andere Mercaptane wird es durch Oxydationsmittel in ein Disulfid übergeführt.



Diese Verbindung erhält man leicht, wenn man Benzenylazosulfimcarbonylsulfhydrat mit verdünnter Salpetersäure, Chromsäuremischung oder Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Das dabei sich bildende Disulfid ist chemisch völlig indifferent, löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Von Benzol wird es leichter aufgenommen. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol erhält man es in concentrisch gruppirten, bei 120° schmelzenden Nadeln. Durch Natriumamalgam und Alkohol wird das Disulfid in das bei 162° schmelzende Sulfhydrat zurückverwandelt.

Elementaranalyse:

C ₁₆	192	49.74	49.71	—	—
H ₁₀	10	2.59	2.87	—	—
N ₄	56	14.51	—	14.85	—
S ₄	128	33.16	—	—	32.64
	386	100.00.			

Benzenylazosulfimcarbonylsulfäthyläther,

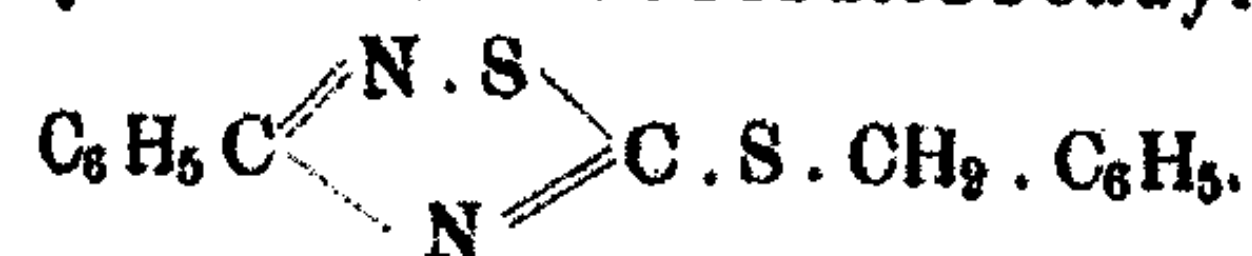


Beim Digeriren äquimolekularer Mengen von Benzenylazosulfimcarbonylsulfhydrat, Jodäthyl und Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung entsteht ein beim Abdunsten des Alkohols zurückbleibendes Oel, welches, mit Wasser gewaschen und in Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels unter der Luftpumpe erstarrt. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Substanz schmilzt bei 49°. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol, Aether und Aceton, etwas schwerer in Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie			Versuch	
C ₁₀	120	54.05	54.01	—	—
H ₁₀	10	4.50	4.96	—	—
N ₂	28	12.61	—	12.77	—
S ₂	64	28.84	—	—	28.72
	222	100.00.			

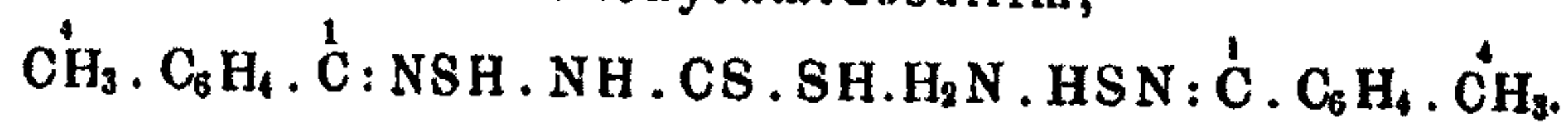
Benzenylazosulfimcarbosulfobenzyläther.



Derselbe wird in genau gleicher Weise aus Benzenylazosulfimcarbosulfhydrat, Benzylchlorid und Natriumalkoholat dargestellt. Er schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 79° und zeigt nahezu dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der Benzenylazosulfimcarbosulfäthyläther.

Elementaranalyse:

	Theorie			Versuch	
	C ₁₅	180		63.38	62.99
H ₁₂	12	4.23	4.52	—	—
N ₂	28	9.86	—	9.78	—
S ₂	64	22.53	—	—	22.36
	284	100.00.			

p-Homobenzenyldithiocarbamidossulfimsaures *p*-Homobenzenylamidossulfim,

p-Homobenzenylamidoxim wird mit einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff übergossen und nur soviel Alkohol hinzugefügt, als unbedingt nöthig ist, um das Amidoxim bei mittlerer Temperatur in Lösung zu halten. Das Gemisch wird am Rückflusskühler 5—6 Stunden im gleichmässigen Sieden erhalten, wobei Kohlensäure und Schwefelwasserstoff entweichen. Bei zu raschem und zu starkem Erhitzen oder beim Stossen der Flüssigkeit wird nur eine geringe oder gar keine Ausbeute erzielt; bei richtiger Handhabung des Versuches verläuft indessen der Process wie beim Benzenylamidoxim, und es scheidet sich allmählich, oft allerdings erst nach mehrtägigem Stehen, ein gelber Körper aus, dessen Analysen auf die oben angegebene Formel stimmen.

Elementaranalyse:

	Theorie			Versuch	
	C ₁₇	204		50.00	49.78
H ₂₀	20	4.90	5.31	—	—
N ₄	56	13.72	—	13.64	—
S ₄	128	31.38	—	—	31.65
	408	100.00.			

Das *p*-homobenzenyldithiocarbamidossulfimsaure *p*-Homobenzenylamidossulfim zersetzt sich beim Erhitzen alsbald, einen Schmelzpunkt des Salzes anzugeben ist deshalb nicht möglich. Die Verbindung ist ungemein unbeständig und lässt sich nicht umkrystallisiren. Unter

den beschriebenen Bedingungen ihrer Bildung scheidet sie sich in nahezu reinem Zustande aus und wird durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff analysenrein erhalten.

Bei dem Erhitzen und durch chemische Agentien wird das *p*-homobenzenyldithiocarbamidossulfimsaure *p*-Homobenzenylamidossulfim genau analog dem benzenyldithiocarbamidossulfimsauren Benzenylamidossulfim zerlegt.

Bildung von *p*-Homobenzenylamidinchlorhydrat,



Das soeben beschriebene schwefelhaltige Salz geht bei dem Versetzen mit Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure sowie Abscheidung von Schwefel in *p*-Homobenzenylamidinchlorhydrat über, welches bei dem Einengen der filtrirten sauren Lösung in schönen, wasserhellen, bei 212° schmelzenden Prismen auskrystallisirt.

Elementaranalyse:

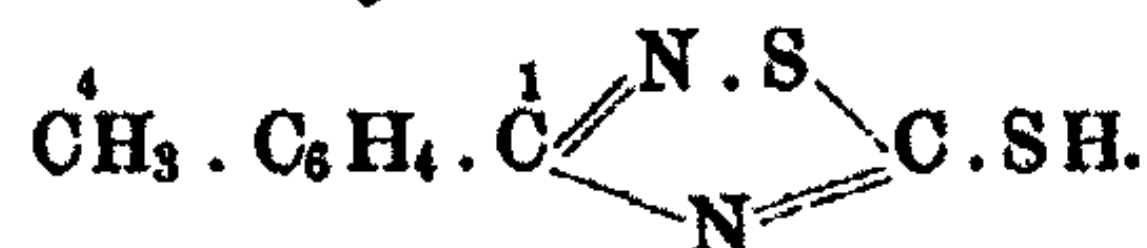
	Theorie			Versuch	
	C ₈	96		56.47	56.27
H ₁₁	11	6.47	6.93	—	—
N ₂	28	16.47	—	16.53	—
Cl	35.5	20.59	—	—	20.44
	170.5	100.00.			

Aus der Lösung des Chlorhydrats fällt Platinchlorid das um 225° schmelzende Platindoppelsalz des *p*-Homobenzenylamidinchlorhydrats.

Platinbestimmung in demselben:

	Berechnet	Gefunden
für (C ₈ H ₁₀ N ₂ , HCl) ₂ PtCl ₄		
Pt	28.65	28.77 pCt.

p-Homobenzenylazosulfimcarbosulfhydrat,



Diese Substanz lässt sich ausser auf dem von L. H. Schubart angegebenen Wege ¹⁾ in reichlicher Menge auch aus den Mutterlaugen von *p*-homobenzenyldithiocarbamidossulfimsauren *p*-Homobenzenylamidossulfim gewinnen, wenn man dieselben mit Salzsäure ansäuert. Das soeben erwähnte schwefelhaltige Salz liefert auch beim Erhitzen für sich allein *p*-Homobenzenylazosulfimcarbosulfhydrat. Das letztere ist in diesem Falle durch Behandeln der Schmelze mit Säuren, Auf-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2441.

nehmen des ungelösten Rückstandes in Alkalilauge und Ausfällen mit Säuren am schnellsten zu isoliren.

Das *p*-Homobenzenzylazosulfimcarbosulfhydrat besitzt stark ausgesprochene saure Eigenschaften, bildet mit Basen Salze, löst sich nicht in Wasser, schwer in Aether und Aceton, leicht in heissem Alkohol sowie siedendem Eisessig und schmilzt bei 166°. Es lässt sich am besten aus Alkohol umkrystallisiren, dem man einige Tropfen Eisessig hinzugefügt hat.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C ₉	108	51.93	51.87	—	—
H ₈	8	3.85	4.05	—	—
N ₂	28	13.46	—	13.33	—
S ₂	64	30.76	—	—	30.52
	308	100.00			

p-Homobenzenzylazosulfimcarbosulfäthyläther,

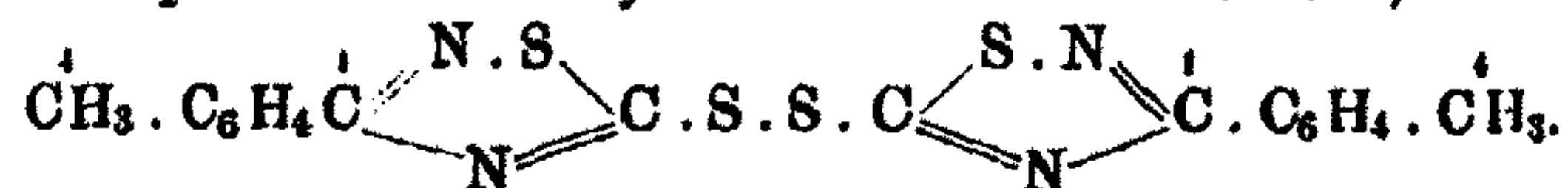


Dieser Aether bildet sich leicht, wenn man äquimolekulare Mengen von *p*-Homobenzenzylazosulfimcarbosulfhydrat, Natriumalkoholat und Jodäthyl in alkoholischer Lösung kurze Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Einengen und Erkalten der von dem ausgeschiedenen Jodnatrium abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich der Aether in grossen, durchsichtigen Tafeln aus, die, aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 37° schmelzen. Der Körper löst sich leicht in Aether, Aceton und Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C ₁₁	132	55.93	55.66	—	—
H ₁₂	12	5.09	5.25	—	—
N ₂	28	11.86	—	11.75	—
S ₂	64	27.12	—	—	26.89
	236	100.00			

p-Homobenzenzylazosulfimcarbodisulfid,



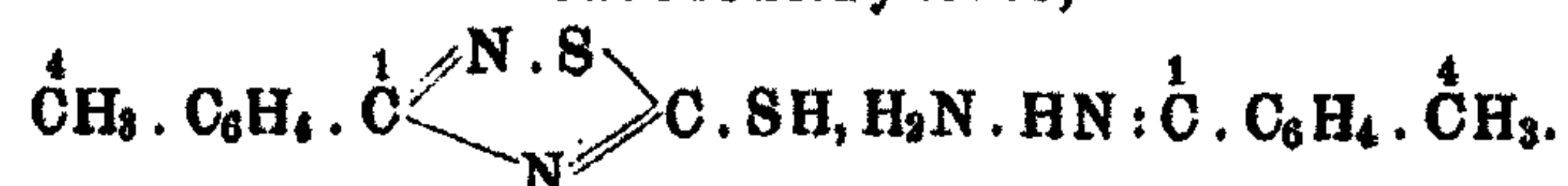
Beim Uebergiessen des *p*-Homobenzenzylazosulfimcarbosulfhydrats mit abgerauchter Salpetersäure tritt eine heftige Reaction ein indem sich das entsprechende Disulfid bildet, welches in Alkohol, Aether und Wasser so gut wie unlöslich, sich dadurch rein gewinnen lässt, dass man es in warmem Benzol löste und aus dieser Lösung mit ab-

soludem Alkohol fällt. Man erhält es so in feinen weissen Nadelchen vom Schmelzpunkte 169°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C ₁₈	216	52.17	52.45	—	—
H ₁₄	14	3.39	3.53	—	—
N ₄	56	13.53	—	13.71	—
S ₄	128	30.92	—	—	30.72
	414	100.01			

p-Homobenzenylamidinsalz des *p*-Homobenzenylazosulfimcarbosulfhydrats,



Endlich wurde in dieser Reihe noch ein Körper beobachtet, der besonders geeignet erscheint, die saure Natur des *p*-Homobenzenylazosulfimcarbosulfhydrats zu zeigen. Derselbe schied sich beim Verdunsten der vom *p*-homobenzenyldithiocarbamidosulfimsauren *p*-Homobenzenylamidossulfim abfiltrirten Mutterlauge an der Luft in wasserhellen, ziemlich grossen, sehr gut ausgebildeten, bei 172° schmelzenden Krystallen aus. Beim Behandeln mit Salzsäure zerfällt der Körper glatt in salzsaures *p*-Homobenzenylamidin und *p*-Homobenzenylazosulfimcarbosulfhydrat, woraus sich seine Zusammensetzung und chemische Natur ergibt.

Mit der obigen Formel stehen auch die nachfolgenden Ergebnisse der Elementaranalyse im Einklang:

	Theorie		Versuch		
C ₁₇	204	59.65	59.90	—	—
H ₁₈	18	5.26	5.34	—	—
N ₄	56	16.38	—	16.34	—
S ₂	64	18.71	—	—	19.09
	342	100.00			

Das soeben beschriebene Salz lässt sich leicht aus seinen Componenten erhalten. Ich habe zu dem Ende äquimolekulare Mengen von *p*-Homobenzenylazosulfimcarbosulfhydrat und *p*-Homobenzenylamidinchlorhydrat in Alkohol gelöst, die äquivalente Menge Natriumalkoholat, ebenfalls in alkoholischer Lösung, hinzugefügt, kurze Zeit erwärmt, von dem ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt und den Alkohol vorsichtig auf dem Wasserbade abgedunstet. Es schied sich dabei das *p*-Homobenzenylamidinsalz des *p*-Homobenzenylazosulfimcarbosulfhydrats in schönen Krystallen aus, welche genau die soeben angegebenen Eigenschaften zeigten.

71. Hermann Koch: Ueber Condensationsproducte aus Thiouramidoximen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXIV; vorgetragen in der Sitzung vom 8. December 1890 von Hrn. Tiemann.]

Benzenylphenylthiouramidoxim,
 $C_6H_5C:NOH.NH.CS.NHC_6H_5$.

Paul Krüger¹⁾ hat die Einwirkung von Phenylsenföl auf Benzenylamidoxim in der Kälte untersucht und dabei das Benzenylphenylthiouramidoxim erhalten. Dieser Körper wurde in der von Krüger angegebenen Weise, nur unter Anwendung eines Lösungsmittels, nämlich Chloroform, dargestellt. Es zeigte sich, dass der Schmelzpunkt der reinen Verbindung etwas höher, als von Krüger beobachtet wurde, nämlich nicht bei 163° sondern bei 172° liegt. Der Körper wurde wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so schliesslich rein weiss erhalten. Wahrscheinlich war derselbe, wie er Krüger vorlag, noch mit Spuren Senföls verunreinigt, da diese geringe Gelbfärbung und einen niedrigeren Schmelzpunkt hervorrufen. Um ganz sicher zu gehen, dass nicht etwa eine andere Substanz in Frage kam, wurden folgende Analysen gemacht:

	Theorie		Versuch	
C ₁₄	168	61.99	61.80	62.22
H ₁₃	13	4.80	4.89	4.84
N ₃	42	15.50	—	—
O	16	5.90	—	—
S	32	11.81	—	—
	271	100.00		

Das Benzenylthiouramidoxim wird bei Anwesenheit von Phenylsenföl durch Erhitzen zu Benzenylazosulfimcarboanilid condensirt, welcher Vorgang von F. Tiemann in einer vorübergehenden Mittheilung erläutert worden ist.

Benzenylazosulfimcarboanilid,



Ein Molekül Benzenylamidoxim wurde mit zwei Molekülen Phenylsenföl in Chloroformlösung etwa 10 Stunden zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzer Zeit macht sich eine starke Schwefelwasserstoffentwicklung bemerkbar, welche nach 10—15stündigem Kochen nachlässt, so dass man alsdann die Reaction als beendet ansehen kann. Beim Erkalten lässt die Chloroformlösung einen Körper

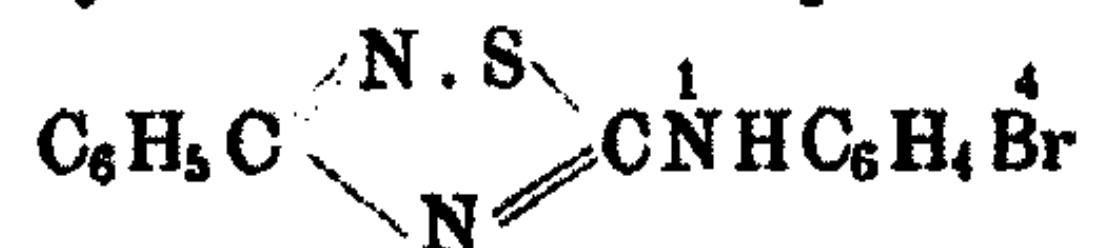
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1060.

fallen, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wird. Derselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol und Aether. Von concentrirten Säuren wird der Körper beim Erhitzen ziemlich leicht aufgenommen, von Alkalien dagegen kaum; seine Natur ist daher mehr basisch als sauer. Eisessig löst die Verbindung leicht. Aus Alkohol krystallisirt sie in weissen Blättchen, welche bei 174° schmelzen. Beim Sublimiren spaltet sie Benzotrinitril ab.

Elementaranalyse:

Theorie		Versuch				
C ₁₄	168	66.40	65.83	66.43	—	—
H ₁₁	11	4.35	4.56	4.72	—	—
N ₃	42	16.60	—	—	16.58	—
S	32	12.65	—	—	—	12.57
253		100.00				

Um Aufschluss über die Constitution der beschriebenen Verbindung zu erhalten, wurde sie mit concentrirter Salzsäure im Einschlossrohr während 4 Stunden auf 150—160° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich Schwefelwasserstoff in Strömen. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst filtrirt, und dann der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen. Es blieb dabei reiner Schwefel zurück, während sich aus der wässrigen Lösung beim Erkalten Benzoesäure ausschied, welche durch den Schmelzpunkt 121°, Sublimirbarkeit und Geruch identificirt wurde. In dem ursprünglichen Filtrat, also in der salzsauren Lösung, wurde salzsaures Anilin nachgewiesen. Aus der salzsauren Lösung wurde das Anilin durch Kalilauge frei gemacht, mit Aether ausgezogen und nach dem Abdunsten des Aethers mit Chlorkalk nachgewiesen. Ausserdem fand sich noch Chlorammonium vor. Die Zersetzungsproducte waren also Schwefel, Schwefelwasserstoff, Benzoesäure, Anilin und Chlorammonium. Die angeführten Zersetzungsproducte stehen mit der Auffassung der beschriebenen Verbindung als Benzenylazosulfimcarboanilid im Einklang.

Benzenylazosulfimcarbo-*p*-bromanilid,

Benzenylazosulfimcarboanilid wurde in Eisessig gelöst und dann die äquivalente Menge Brom, ebenfalls in Eisessiglösung, in der Kälte eingetrofft. Nach dem Zusatz der ersten Tropfen Brom färbte sich die Flüssigkeit gelb. Diese Färbung verschwand jedoch sofort beim Umschütteln. Man kann also an der Färbung erkennen, ob man die genügende Menge Brom hinzugesetzt hat. Arbeitet man mit concentrirten

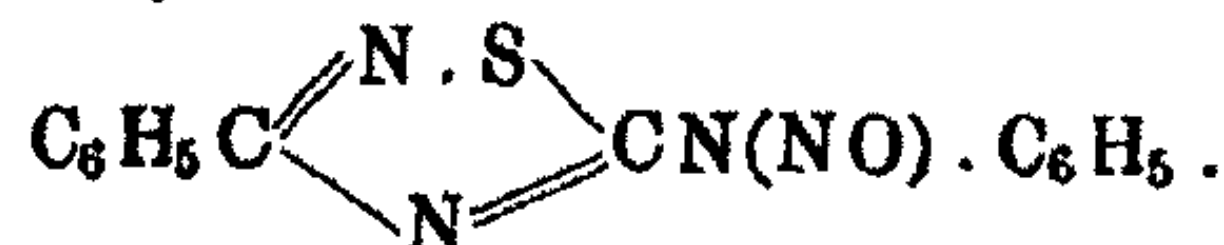
Lösungen, so scheidet sich das Reactionsproduct sofort aus. Die Hauptmenge erhält man jedoch erst auf Zusatz von vielem Wasser. Gereinigt wurde der Körper durch Umkrystallisiren aus Alkohol; er wird hierbei in weissen Blättchen erhalten, die bei höherer Temperatur verkohlen, ohne zu schmelzen. In Wasser, Säuren und Alkalien ist die Substanz unlöslich, von Alkohol, Chloroform, Aether und Benzol wird sie leicht aufgenommen. Eisessig löst den Körper auch.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C ₁₄	168	50.60	51.03	—	—
H ₁₀	10	3.01	3.35	—	—
N ₃	42	12.65	—	12.91	—
Br	80	24.10	—	—	23.72
S	32	9.64	—	—	—
	332	100.00			

Die bromirte Verbindung wurde mit concentrirter Salzsäure 4 Stunden im Einschlussrohr auf 150—160° erhitzt. Das Reactionsgemisch wurde nach dem Oeffnen der Röhre filtrirt, und aus dem festen Rückstand mit heissem Wasser die Benzoëssäure ausgezogen, es blieb alsdann Schwefel zurück. Aus dem ursprünglichen salzsauren Filtrat wurde Bromanilin mittelst Kalilauge freigemacht und mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde der Rückstand während mehrerer Stunden mit Eisessig gekocht. Auf Zusatz von Wasser zur Eisessiglösung fiel eine Verbindung aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 165° schmolz, also Parabromacetanilid war. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sowie der vorstehend beschriebenen Spaltung charakterisiren die Substanz als Benzenylazosulfimcarbo-*p*-bromanilid.

Benzenylazosulfimcarbonitrosoanilid,



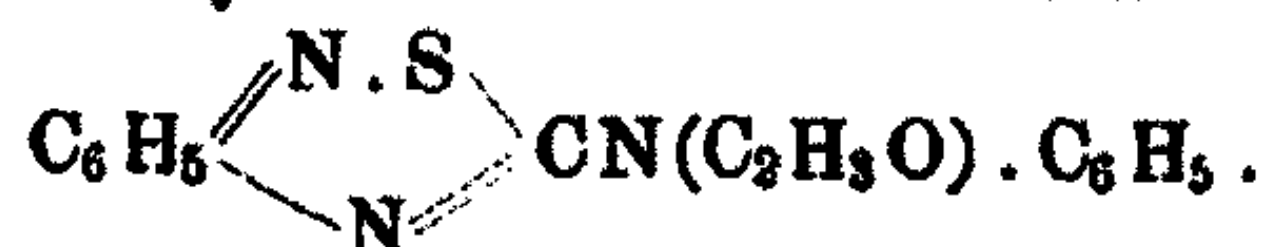
Um weiter nachzuweisen, dass das Benzenylazosulfimcarboanilid thatsächlich eine Imidgruppe enthält, wurde versucht, ein Nitrosoderivat darzustellen. Man löst das Azosulfim in wenig Eisessig und setzt die äquivalente Menge Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, allmählich in der Kälte hinzu. Es scheidet sich alsbald ein gelbgefärbter Körper aus, der aber erst durch Neutralisiren vollständig ausfällt. Der Körper löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Eisessig. In Wasser ist er fast unlöslich. Derselbe ist sehr schwer zu reinigen, weil er sich sehr leicht zersetzt. Um ihn einigermaßen analysenrein zu erhalten, muss man von ganz reinem Azosulfim ausgehen, da er sonst als gelbrothe Schmiere

erhalten wird, die absolut nicht zu reinigen ist. Krystallisiert man den Körper vorsichtig aus Eisessig um, so wird er in gelben Nadeln erhalten, die bei 119° unter Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen mit Alkohol zersetzt er sich. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt er die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₄	168	59.57	59.22	—
H ₁₀	10	3.55	3.98	—
N ₄	56	19.86	—	19.17
S	32	11.35	—	—
O	16	5.67	—	—
	282	100.00		

Benzenylazosulfimcarboacetanilid,



Wenn man Benzenylazosulfimcarboanilid mit der fünffachen Gewichtsmenge von Essigsäureanhydrid etwa zwei Stunden lang kocht und alsdann das Reactionsproduct in Sodalösung giesst, so scheidet sich ein Oel ab, das alsbald krystallinisch erstarrt. Der Körper schmilzt bei 196°, ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, wenig löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Gereinigt wurde die Substanz durch Fällen mit Wasser aus Eisessiglösung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₆	192	65.08	65.40	—
H ₁₃	13	4.41	4.72	—
N ₃	42	14.24	—	14.44
S	32	10.85	—	—
O	16	5.42	—	—
	295	100.00		

Benzenylparatolylthiouramidoxim,



Man schmilzt *p*-Tolylsenföl mit einem Ueberschuss von Benzenylamidoxim vorsichtig auf dem Uhrglase zusammen, so dass eine homogene, flüssige Masse entsteht. Reibt man diese Masse etwa 15 Minuten lang mit dem Glasstabe, so wird sie allmählich dickflüssiger und schliesslich ganz fest. Ist die Masse erstarrt, so pulvert man sie und zieht sie mit concentrirter Salzsäure aus, um das überschüssige Amidoxim zu entfernen. Nach dem Auswaschen löst man den Körper in

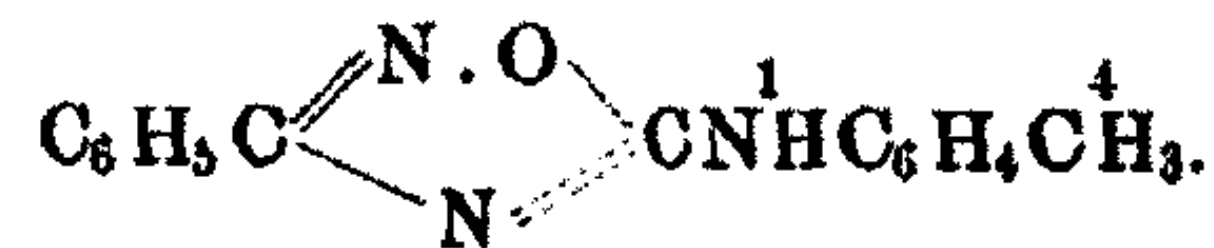
Benzol und fällt ihn mit Ligroin. Hat man ihn auf diese Weise wiederholt gereinigt, so schmilzt er bei 67°. Die Verbindung löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und in Aceton. Sie ist unlöslich in Ligroin und Wasser, in heissen Alkalien und Säuren kaum löslich.

Das gebildete Benzenylparatolythiouramidoxim ist in Lösungen äusserst zersetzlich, in alkoholischer, ätherischer und Chloroformlösung scheidet es schon nach kurzer Zeit Schwefel ab und scheint nur in Benzollösung haltbar zu sein.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C ₁₅	180	63.16	63.71	—	—
H ₁₃	15	5.26	5.77	—	—
N ₃	42	14.74	—	14.59	—
S	32	11.23	—	—	10.92
O	16	5.61	—	—	—
	285	100.00			

Benzenylazoximcarbo-*p*-toluidid,



Schmilzt man das *p*-Tolylenöl mit dem Benzenylamidoxim auf dem Uhrglase zusammen und erhitzt etwas stärker, so dass Gasentwicklung eintritt, und behandelt man die durch Reiben erstarrende Masse im Uebrigen genau wie bei der Darstellung von Benzenylparatolythiouramidoxim angegeben, so erhält man durch Fällen mit Ligroin aus Benzollösung einen bei 135° schmelzenden Körper. Von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Aceton wird dieser leicht aufgenommen. Aus heissem Alkohol krystallisirt er unzersetzt in Blättchen. Der Körper ist sehr beständig, er enthält keinen Schwefel mehr und ist durch Schwefelwasserstoffabspaltung aus dem zunächst gebildeten Thiouramidoxim hervorgegangen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₅	180	71.71	71.41	—
H ₁₃	13	5.18	5.52	—
N ₃	42	16.73	—	16.73
O	16	6.38	—	—
	251	100.00		

Man gelangt mithin auf trockenem Wege leicht zum Thiouramidoxim und zu dem schwefelfreien Condensationsproduct desselben, wogegen man bei den Arbeiten in Lösungen fassbare Producte nicht er-

hält. Bringt man nämlich Benzenylamidoxim und *p*-Tolylsenföl in alkoholischer Lösung zusammen, so scheidet sich schon nach kurzer Zeit ein Theil des Schwefels aus, und bei dem Verdampfen des Alkohols resultiren schwefelhaltige Schmierer, aus denen ich krystallinische Verbindungen bislang nicht habe isoliren können.

Benzenylallylthiouramidoxim,
 $C_6H_5C:NOH.NH.CS.NHC_3H_5$.

Wenn man Allylsenföl und Benzenylamidoxim auf dem Uhrglase zusammenschmilzt und das Product nach dem Erstarren mit concentrirter Salzsäure behandelt, so erhält man nach dem Auswaschen einen Körper, welcher in Benzol löslich ist und durch Ligroin in feinen, seidenweichen, bei 71° schmelzenden Nadeln gefällt wird. Mit Wasser, Alkohol, Säuren oder Alkalien gekocht, zersetzt sich der Körper unter Schwefelabscheidung; theilweise wird hierbei auch Allylsenföl abgespalten. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist die Substanz leicht löslich.

Die beschriebene Verbindung wird durch die hiernach abgedruckten Ergebnisse der Elementaranalyse als Benzenylallylthiouramidoxim charakterisirt.

	Theorie		Versuch	
C ₁₁	132	56.17	55.75	—
H ₁₃	13	5.53	5.81	—
N ₃	42	17.87	—	17.78
S	32	13.62	—	—
O	16	6.81	—	—
	235	100.00		

Das Benzenylallylthiouramidoxim unter Abspaltung von Wasser oder Schwefelwasserstoff glatt zu condensiren, gelang nicht, da es sich beim Erhitzen in Lösungen unter nur theilweiser Abscheidung des Schwefels zersetzt. Erhitzt man aber das trockene Gemisch von Amidoxim und Allylsenföl auf dem Uhrglase etwas stärker, so entsteht ein unerquickliches Harz.

Dasselbe geschieht, wenn man Benzenylamidoxim und Allylsenföl in Lösungen auf einander einwirken lässt; wie bei der gleichen Behandlung des *p*-Tolylsenföls scheidet sich auch in diesem Falle nach kurzer Zeit Schwefel ab.

72. W. Will: Ueber Oxybrenztraubensäure, ein neues Product des Abbaues der Cellulose.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar vom Verfasser.)

Trotz zahlreicher Untersuchungen über diesen Gegenstand ist man über die chemische Natur der Cellulose noch sehr im Unklaren. Einige Beobachtungen über die Zersetzung von Cellulosederivaten, welche gelegentlich anderweitiger Arbeiten gemacht worden sind, sollen hier als Beitrag zur Lösung dieser Frage mitgeteilt werden.

Die durch concentrirte Salpetersäure aus Cellulose entstehenden Verbindungen sind zu Versuchen über den Abbau des Cellulosemoleküls besonders geeignet. Sie stehen noch in sehr naher Verwandtschaft mit der Muttersubstanz, insofern sie als Salpetersäureäther der Cellulose aufzufassen sind, aus welchen sehr leicht die Cellulose durch Wegnahme des Salpetersäurerestes, z. B. durch Erhitzen mit Eisenchlorür und nachträgliches Behandeln mit verdünnter Salzsäure, wieder zurückgewonnen werden kann¹⁾. Sie sind ferner sehr reactionsfähig und es lässt sich die Zersetzung leicht so leiten, dass der Verlauf ein allmählicher ist, so dass die einzelnen Stadien näher untersucht werden können.

Der Verlauf der allmählichen Zersetzung dieser Aether ist schon mehrfach beschrieben worden²⁾. Was darüber bekannt ist, lässt sich im Allgemeinen in Folgendem zusammenfassen. Zunächst wird die zuvor neutral reagirende Verbindung sauer, es treten nitrose Dämpfe auf, die Probe verliert ihre Structur und geht allmählich in eine gummiartige Masse über, welche im weiteren Verlauf der Reaction in Wasser löslich wird.

Eine solche Lösung reagirt dann stark sauer und enthält ausser Kohlensäure und den Säuren des Stickstoffs Ameisensäure, Oxalsäure und noch einige nicht näher gekannte Verbindungen, unter welchen sich nach den bis jetzt vorliegenden Angaben Glucose, Zuckersäure und anderes finden soll.

¹⁾ Béchamp, Compt. rend. 37, 134.

²⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 115, 283.

Maurey, Compt. rend. 28, 343 ff.

Kuhlmann, Compt. rend. 42, 676.

Pelouze und Maurey, Compt. rend. 59, 363 ff.

De Luca, Compt. rend. 53, 298 ff.; 59, 487 ff.

Divers, Chem. Soc. Journ. [2], t. I, 91.

Einen ähnlichen Verlauf der Zersetzung erleidet nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen¹⁾ die nitrirte Cellulose unter dem Einfluss von Alkalilösungen. Auch bei diesem Process findet zunächst Abspaltung von Säuren des Stickstoffs statt, Bildung von Kohlensäure und Umwandlung der Probe in eine structurlose, gummiartige Masse, die bei längerer Einwirkung in wasserlösliche Producte übergeht, unter welchen sich dann Ameisensäure, Oxalsäure, Zucker und eine noch nicht näher untersuchte, der Zuckersäure ähnliche Säure finden soll. Auch hier sind indess die Angaben vielfach schwankend und unsicher und daher vielleicht einige bestimmtere Angaben nützlich.

Als Ausgangspunkt wurde für die folgende Untersuchung reinste Collodiumwolle von 11.20 pCt. Stickstoffgehalt, welche eine ziemlich constante Zusammensetzung hat, gewählt und die Umsetzung zunächst nach einem von Eder²⁾ beschriebenen Verfahren durchgeführt.

Lässt man auf eine Lösung von solcher Collodiumwolle, welche aus sorgfältig gereinigter Baumwolle bereitet wurde, in einer zur Lösung gerade ausreichenden Menge von Aetheralkohol eine 10procentige Natronlauge in der Kälte und unter häufigem Umschütteln einwirken, so verflüssigt sich das anfangs dickflüssige Collodium unter Wärmeentwicklung allmählich, indem die gesammte Nitrocellulose von der alkalischen Flüssigkeit aufgenommen wird, so dass in der aufschwimmenden ätherischen Schicht nichts von fester Substanz gelöst bleibt. Uebersättigt man nach etwa 2 Stunden die alkalische Lösung nach Abheben des Aethers mit Essigsäure oder Schwefelsäure, so fällt unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure und Oxyden des Stickstoffs ein schleimiger Niederschlag aus, welcher nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen eine zerreibliche, gummiartige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Alkalien dagegen leicht lösliche, noch stickstoffhaltige Masse darstellt. Die Substanz ist das von Eder³⁾ als Dinitrat der Cellulose bezeichnete Product, ein Name, der meines Erachtens nicht glücklich gewählt ist, denn die Substanz enthält kein Cellulosenitrat mehr, wie die Reduction mit Eisenchlorür beweist, wobei keine Spur von Cellulose zurückgebildet wird. Das Verhalten der Verbindung, z. B. der Umstand, dass sie schon durch Kochen mit Wasser leicht weiter zersetzt wird unter Abspaltung von Blausäure, und anderes scheint auf ein Oxim eines Ketons hinzudeuten. Näheres muss weitere Untersuchung lehren.

¹⁾ Hadow, Chem. Soc. Journ. 1855, vol. XII, 210—212.

Béchamp, Compt. rend. 41, 817.

van Kerckhoff, Journ. für prakt. Chem. 40, 284.

Vohl, Dingl. Journ. 112, 236.

²⁾ Diese Berichte XIII, 185 a.

³⁾ Diese Berichte XIII, 184.

Lässt man die alkalische Lösung der Collodiumwolle längere Zeit (24—30 Stunden), bei etwa 20° stehen, so tritt ein Punkt ein, von dem ab durch Säuren keine Fällung mehr bewirkt wird. Die alkalische Lösung enthält nun Natriumnitrat, -nitrit, -carbonat und lösliche, organische Säuren. Die Lösung reducirt alkalische Kupferlösung, sie giebt mit einer ammoniakalischen Lösung leicht schöne Silberspiegel und liefert nach Entfernung der Schwefelsäure mit Bleiacetat einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen, voluminösen, weissen Niederschlag. Oxalsäure lässt sich in der in genannter Weise bereiteten Lösung nicht nachweisen.

Es sind offenbar die angeführten Reactionen gegen Kupfer- und Silbersalze, welche frühere Autoren¹⁾ zu dem Glauben an einen Zuckergehalt der Lösung geführt haben. Diese Ansicht hat sich aber bei näherer Prüfung als eine irrige erwiesen.

Uebersättigt man die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und befreit durch gelindes Erwärmen von den niederen Oxyden des Stickstoffs, versetzt mit Natriumacetat und essigsauerm Phenylhydrazin und erwärmt auf 80°, so tritt nach einiger Zeit Abspaltung von Anilin und Benzol und Krystallisation eines gelben Körpers ein, der zwar in seinem Aussehen sehr den bekannten Osazonen der Zuckerarten ähnlich ist, sich jedoch von diesen wesentlich dadurch unterscheidet, dass er in verdünnten Alkalien leicht und vollständig löslich ist. Die Osazone der Zucker sind aber in kaltem, wässrigem Alkali unlöslich und es geht aus diesem Verhalten hervor, dass die Annahme, die Lösung enthalte Zucker, nicht richtig ist. Das beschriebene Verhalten deutet vielmehr auf die Gegenwart einer die reducirenden Eigenschaften der Zucker besitzenden Säure hin. Dieselbe hat sich bei näherer Prüfung als Oxybrenztraubensäure erwiesen.

Osazon der Oxybrenztraubensäure.

Die Phenylhydrazinverbindung wird zweckmässig durch Lösen in Alkohol und Fällen der Lösung mit Wasser gereinigt und schliesslich aus heissem Benzol umkrystallisirt. Man erhält sie so in kleinen, hellgelben, prismatischen Krystallen, welche bei raschem Erhitzen gegen 205° unter Gasentwicklung schmelzen.

Die Analysen liefern auf die Formel $C_{15}H_{14}N_4O_2$ stimmende Zahlen:

		Gefunden								
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
C_{15}	180	63.61	64.37	—	—	—	—	—	—	pCt.
H_{14}	14	5.10	5.40	—	—	—	—	—	—	‘
N_4	56	—	—	19.70	20.00	19.76	20.15	20.28	19.96	‘
O_2	32	—	—	—	—	—	—	—	—	‘

282

¹⁾ Béchamp, Compt. rend. 41, 818.

	Mittel	Berechnet
C ₁₅	63.99	63.83 pCt.
H ₁₄	5.25	4.99 "
N ₄	19.97	19.85 "
O ₂	—	11.33 "
		<hr/> 100.00 pCt.

Der Körper ist, wie bereits erwähnt, eine wohl charakterisirte Säure, welche mit Basen schöne krystallisirte Salze liefert.

Die Analysen zeigen, dass eine einbasische Säure vorliegt.

Das Natriumsalz, C₁₄H₁₃N₄COONa, krystallisirt aus der Lösung der Säure in heisser Natriumcarbonatlösung beim Erkalten in glänzenden, hellgelben Nadeln, welche bei raschem Erhitzen bei 231° unter Gasentwicklung schmelzen.

Analyse:

0.3036 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.0510 g Na₂CO₃.

Ber. für C ₁₅ H ₁₃ NaN ₄ O ₂	Gefunden
Na 7.56	7.26 pCt.

Das Kaliumsalz entsteht auf analoge Weise und gleicht in seinem Aussehen der Natriumverbindung. Es schmilzt bei 233° unter Zersetzung.

Das Ammoniaksalz scheidet sich aus der heissen Lösung der Säure in Ammoniak in sehr feinen, hellgelben Nadeln aus, die gegen 200° unter Zersetzung schmelzen.

Das Kalksalz, C₁₅H₁₃CaN₄O₂, lässt sich in hellgelben Nadeln erhalten durch Fällen der Lösung des Ammoniaksalzes mit Calciumchlorid-Lösung. Es ist in Wasser schwer löslich und beginnt beim Erwärmen schon unter 100° sich unter Entwicklung von Isonitrilgeruch zu zersetzen. Bei 220° ist die Zersetzung vollständig.

Analyse:

0.2764 g gaben 0.0239 g Ca O.

Berechnet	Gefunden
Ca 6.64	6.18 pCt.

Mit Bleisalzen entstehen weisse, mit Kupfersalzen braune Fällungen und mit Silbersalzen ebenfalls braune, sich unter Reduction rasch schwärzende Niederschläge.

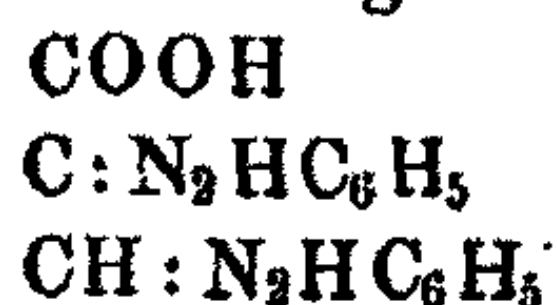
Durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure wird leicht der Aethyläther erhalten, welcher in feinen, langen, braungelben Nadeln, krystallisirt, bei 149° schmilzt, leicht in Alkohol und Aether löslich ist und in der Wärme auch von Alkalien aufgenommen wird.

Die Salze des Osazons sind schön gelbe, allerdings nicht sehr beständige Farbstoffe.

Die durch nachstehende Formel wiedergegebene Zusammensetzung der Säure weist auf die Möglichkeit der Bildung von Structurisomeren

hin. In dieser Beziehung soll erwähnt werden, dass durch Umkrystallisiren der gelben, matten Krystalle aus Alkohol, namentlich unter dem Einfluss des Lichts, zuweilen braunroth gefärbte, stark lichtbrechende, dem Anschein nach auch in der Krystallform von den oben geschilderten verschiedene Krystalle, welche auch einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigen, auftreten. Ob hier eine solche Structurisomerie vorliegt, muss näher untersucht werden.

Die Entstehung der Säure und das im Vorstehenden geschilderte Verhalten derselben zeigen, dass man es hier mit einem Osazon zu thun hat, dem die Zusammensetzung



zukommt, welches sich also, wenn man bei der Bildung desselben einen analogen Vorgang annimmt, wie bei der Bildung der Osazone aus den Zuckerarten, ableiten lässt von einer Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$.

Die Moleculargewichtsbestimmung, welche, da die Säure in der Kälte in Eisessig und Benzol ziemlich schwer löslich ist, unter Anwendung von Alkohol nach der vortrefflichen Siedepunktmethode von Beckmann ausgeführt wurde, zeigte, dass das Molekül in der That durch die obige Formel wiedergegeben wird, nicht etwa durch ein Multiplum derselben. Man erhielt:

No.	g-Lösungs- mittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungs- mittel	Gefund. Molecular- Erhöhung	Gefund. Molecular- Gewicht	Abweich. vom norm. Mol.-Gew. in Procenten
1	52.64	0.2989	0.025	0.5678	12.4	261.16	— 7.3
2	55.78	0.6390	0.055	1.146	10.9	239.66	— 15.0

Bei höheren Concentrationen wurden anormale Werthe erhalten.

Es wurde nun zunächst versucht, ob sich das Osazon ähnlich wie die Osazone der Zucker mit starker Salzsäure spalten lasse. Diese Versuche lieferten indess kein Resultat. Das Osazon bildet mit Salzsäure ein dunkelrothes Chlorhydrat, welches auch bei langem Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure beständig ist. Es verhält sich also die Verbindung in dieser Beziehung analog den entsprechenden Derivaten des Glyoxals und namentlich der Ketonsäuren (Tartrazin), deren Verhalten gegen Salzsäure von E. Fischer¹⁾ untersucht worden ist.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 87.

Es wurde daher zur Darstellung der Muttersubstanz des Osazons die Isolirung derselben aus der alkalischen Lösung der Collodiumwolle direct versucht.

Die Lösung wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, letztere durch Baryumnitrat und das vom Baryumsulfat getrennte Filtrat mit Bleiessig gefällt.

Der ausgewaschene Bleiniederschlag wurde in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die schwach gelb gefärbte vom Bleisulfidniederschlag abfiltrirte Lösung erwies sich noch als stickstoffhaltig und zersetzte sich beim weiteren Eindampfen unter starker Kohlensäureentwicklung. Wurden die Dämpfe destillirt, so liessen sich im Destillat neben salpetriger Säure reichliche Mengen von Ameisensäure und Blausäure nachweisen, während im Rückstand neben der das oben beschriebene Osazon liefernden Säure nun auch Oxalsäure vorhanden war. Der Rückstand wurde nun auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis im Rückstand kein Stickstoff mehr nachweisbar war. Darauf wurde der Rückstand in Wasser gelöst, zur Entfernung der Oxalsäure mit gefällttem, kohlenurem Kalk unter Zusatz von Thierkohle gekocht, schliesslich mit etwas Kalkwasser völlig neutralisirt und das Filtrat mit Bleiessig gefällt. Der möglichst gut ausgewaschene Bleiniederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet. Es hinterbleibt ein beim Erkalten spröde werdender Syrup von stark saurem, etwas adstringirendem Geschmack. Derselbe ist in Wasser leicht löslich, lässt sich aber aus der wässrigen Lösung durch Alkohol und Aether in amorphen Flocken ausfällen. Krystallisirt konnte derselbe nicht erhalten werden. Die Lösungen geben mit Phenylhydrazin beim Erwärmen nach einiger Zeit reichliche Mengen des oben beschriebenen Osazons. Fehling'sche Lösung wie ammoniakalische Silberlösung werden leicht reducirt, letztere unter Spiegelbildung. Durch Erhitzen mit Bromwasser wird die Säure nicht verändert. Mit den meisten Basen, so mit Kalk, Baryt, Strontian, Kali, Natron, Kupferoxyd, bildet die Säure in Wasser leicht lösliche Salze. Das Bleisalz ist in Wasser unlöslich, aber in überschüssiger essigsaurer Bleilösung leicht auflöslich.

Die wässrigen Lösungen der Salze trocknen beim Eindunsten firnissartig ein. Die Lösung der Säure sowohl, wie ihrer Salze ist schwach linksdrehend.

Die Analysen der Salze lassen selbst über die Zusammensetzung keinen Zweifel¹⁾.

¹⁾ Es soll hervorgehoben werden, dass schon Hadow (Journ. chem. Soc. 1855, Vol. VII, 210—212) bei Behandlung der Schiesswolle mit Natronlauge

Das Kalksalz $C_3H_3CaO_4 \cdot 4 aq.$ wurde rein erhalten durch Fällen der concentrirten Lösung mit Alkohol.

Man erhält es so als körnigen Niederschlag, welcher noch bei 110° 2 Moleküle Wasser zurückhält. Das Wasser entweicht erst bei einer Temperatur von 180° , indem gleichzeitig eine tiefergehende Zersetzung des Salzes statt hat. Analog verhalten sich die Kalksalze ähnlich constituirter Säuren.

Analyse des bei 110° getrockneten Productes:

0.2340 g gaben 0.0420 g Calciumoxyd.

Ber. für $C_3H_3CaO_4, 2 aq.$	Gefunden
12.51	12.73 pCt.

Das Strontiansalz $C_3H_3SrO_4 + 2 aq.$ wurde in ähnlicher Weise erhalten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0.7430 g gaben 0.3005 g Strontiumcarbonat.

Ber. für $C_3H_3SrO_4 + 2 aq.$	Gefunden
Sr 23.90	24.22 pCt.

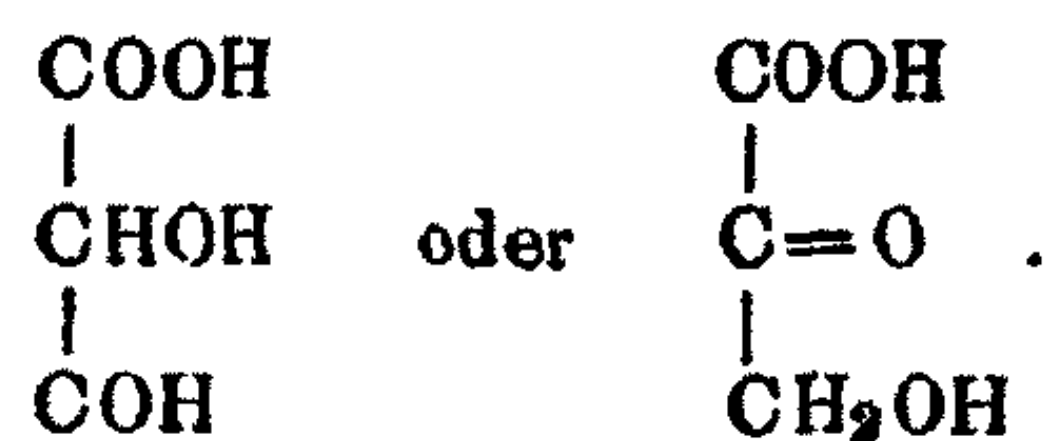
Das Cadmiumsalz, welches als weisse, im Wasser lösliche Verbindung beim Erwärmen der Säure mit kohlensaurem Cadmium und Eindunsten des Filtrates erhalten wurde, ergab bei der Analyse:

Ber. für $C_3H_3O_4Cd + 2H_2O$	Gefunden
Cd 28.78	28.63 pCt.

Die vorstehenden Analysen zeigen also, dass der Säure, wie dies aus der Zusammensetzung der Phenylhydrazinverbindung geschlossen worden war, thatsächlich die Zusammensetzung $C_3H_4O_4$ zukommt.

Für die Constitution dieser Säure bleiben aber nun, wenn man die Resultate der im Vorstehenden besprochenen Versuche zusammenfasst, noch die zwei Möglichkeiten:

Die Säure könnte, entsprechend den nachfolgenden beiden Formeln, entweder eine Keton- oder eine Aldehydsäure sein, nämlich:



zu einer Säure gekommen ist, welche er Pyroxyllinsäure nennt. Die Angaben, welche er von den Eigenschaften dieser Säure giebt, stimmen in vielen Beziehungen mit dem, was die vorbeschriebene Säure zeigt. Ob die von ihm untersuchte Substanz mit der von mir vorstehend beschriebenen identisch war, ist zweifelhaft, da nach ihm die Salze der Pyroxyllinsäure mit den alkalischen Erden in Wasser schwer löslich sind. Angaben über die Zusammensetzung der Pyroxyllinsäure finden sich in seiner Abhandlung nicht.

Beide Säuren müssen wie Lävulose und Dextrose dasselbe Osazon liefern. Die Beständigkeit der Säure gegenüber Oxydationsmitteln, wie Bromwasser, sowie gegen Kochen mit Kalkwasser oder Barytwasser, spricht aber dafür, dass eine Ketonsäure, nicht eine Aldehydsäure vorliegt und dass der fragliche Körper die Oxybrenztraubensäure ist. Vielleicht spricht auch die Eigenschaft der Säure, die Ebene des polarisirenden Lichts nach links zu drehen, wie es auch der Fruchtzucker

thut, dafür, dass in beiden die gleiche Atomgruppe $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \text{OH} \end{array}$ enthalten ist.

Im Uebrigen zeigt die Säure neben den Reactionen eines Ketons auch die eines Alkohols. So lässt sich das Wasserstoffatom und die Alkoholgruppe leicht durch einen Benzoylrest ersetzen u. s. f. Ueber das weitere Studium derselben, besonders auch inwiefern sie weiter die Reactionen der Brenztraubensäure zeigt, wird später berichtet werden.

Hrn. Dr. Schlör spreche ich an dieser Stelle für die eifrige Unterstützung bei dieser Untersuchung besten Dank aus.

78. C. Liebermann und O. Kühling: Ueber die Oxydation des Hygrins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann).

In einer früheren Abhandlung hat der Eine von uns¹⁾ mitgetheilt, dass das Hygrin aus Coca- (Truxillo-) Blättern keine einheitliche chemische Verbindung, sondern ein Gemisch einer grösseren Anzahl flüssiger Basen ist, welche sich nur äusserst schwer von einander trennen lassen, und von denen vorläufig nur die niedrigst und eine hochsiedende Base in reinem Zustande untersucht werden konnten. Für die als »niedrig siedendes Hygrin« bezeichnete erstere Base war die Formel $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$, für die als »hochsiedendes Hygrin« bezeichnete letztere die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}$ gefunden worden.

Seitdem wurde, wieder durch das freundliche Entgegenkommen der Braunschweiger Chininfabrik und ihres chemischen Leiters Hrn. Dr. F. Giesel, dem Einen von uns eine beträchtliche Menge Rohhygrin zur Verfügung gestellt, welches als Nebenproduct, diesmal nicht aus Truxillo-, sondern aus peruanischen Cuskoblättern gewon-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 675.

nen war. Letztere enthalten nach Dr. Giesel's freundlicher Mittheilung etwa 0.2 pCt. Hygrin, während der Gehalt der Truxilloblätter nur etwa 0.05 pCt. ausmacht.

Das »peruanische« Hygrin ist in dem Laboratorium des Einen von uns von Hrn. Dr. Neumark noch zunächst auf seine Identität mit dem früheren Präparat untersucht und mit demselben identisch befunden worden.

Hier sei erwähnt, dass das Präparat, welches uns in Form einer salzsauren, concentrirten Lösung der Basen als wässrige, tief braune dicke Flüssigkeit geliefert worden war, zuerst durch Ausäthern von ätherlöslichen Substanzen befreit wurde. Dann wurden die Basen durch starkes Alkali in Freiheit gesetzt und nun mit Aether aufgenommen.

Concentrirtes Alkali ist hierbei erforderlich, weil bei Anwendung von verdünntem der Aether die Basen dem Wasser nur ganz unvollständig entzieht.

Die Basen wurden dann einer oft wiederholten Destillation im theilweisen Vacuum unterworfen, bei welcher sie von 100—250° übergingen, während ein noch höher siedender Antheil sich bei weiterer Destillation unter Braunfärbung und Verharzung zersetzte. Auch hier stellten sich allmählich wieder zwei Hauptfractionen heraus: niedrig- und hochsiedendes Hygrin.

Die Siedepunkte fand Hr. Neumark allerdings etwas niedriger, als früher der Eine von uns, dies dürfte aber ausser von der bei Hrn. Neumark fehlenden Thermometercorrection zum Theil daher rühren, dass er die Destillation etwas zu langsam verlaufen liess.

Im Uebrigen wurden die Eigenschaften ganz wie früher gefunden.

Das niedrig siedende Hygrin ergab ausserdem bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}NO$
C	67.62	68.08 pCt.
H	10.77	10.64 »
N	10.27	9.93 »

Das Drehungsvermögen derselben Fraction ergab sich zu $(\alpha)_D = 3.78^\circ$.

Beiläufig seien hier noch einige Salze erwähnt, welche es Hrn. Neumark ¹⁾ darzustellen gelang.

1. Niedrig siedendes Hygrin. Salzsaures Salz $C_8H_{15}NO \cdot HCl$.

Durch Einleiten trocknen Salzsäuregases in die ätherische Lösung erhält man es in hübschen Nadeln, wenn jede Spur Feuchtigkeit ver-

¹⁾ Inaug.-Diss. Erlangen 1891.

mieden wird; andernfalls entstehen nur Syrupe, die schwer zum Krystallisiren zu bringen sind.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}NOHCl$
Cl.	19.87	20.00 pCt.

Jodwasserstoffsaurer Salz $C_8H_{15}NO \cdot HJ$.

Ebenso mit trockenem Jodwasserstoffgas erhalten. Hübsche, weisse Nadeln.

	Gefunden		Ber. für $C_8H_{15}NO \cdot HJ$
C	36.99	37.18	37.01 35.69 pCt.
H	5.86	6.07	6.46 5.95 >
N	5.77	5.11	— 5.21 >
J	47.71	47.54	— 47.21 >

2. Hochsiedendes Hygrin. Bromwasserstoffsaurer Salz $C_{14}H_{24}N_2O \cdot 2HBr$.

Wie oben mit Bromwasserstoffgas.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{24}N_2O \cdot 2HBr$
Br	40.74	40.20 pCt.
N	6.93	7.03 >

Jodwasserstoffsaurer Salz. Weisse Nadeln.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{24}N_2O \cdot 2HJ$
C	33.25	33.21	33.15 34.14 pCt.
H	5.98	5.34	5.37 5.28 >
N	6.40	6.20	— 5.69 >
J	52.32	52.79	52.48 51.62 >

Auch hier, wie in den früheren Analysen des Einen von uns, scheinen die Zahlen auf die Mitanzwesenheit des nächstniederen Homologen $C_{13}H_{22}N_2O$ hinzudeuten. Die etwas grössere Menge des Letzteren in den Versuchen des Hrn. Neumark mag mit dem von ihm etwas niedriger gefundenen Siedepunkt zusammenhängen.

Zahlreiche Versuche, durch Reactionen einen besseren Einblick in die Constitution des Hygrins zu erlangen, blieben ohne Erfolg.

Auch die Oxydationsmethoden haben wir in vielfachen Varianten vergeblich in Anwendung gebracht, bis es uns endlich zunächst beim niedrig siedenden Hygrin gelang, ein Oxydationsproduct desselben zu fassen.

Am besten oxydirt man das Hygrin mit Chromsäure unter Verhältnissen, die den bei der Oxydation des Tropins von Merling angewendeten ziemlich nahe kommen.

40 g niedrigsiedendes Hygrin wurden in Wasser gelöst und auf ein Mal mit einer Lösung von 100 g Chromsäure und 150 g concentrirter Schwefelsäure in ca. 600 g Wasser gemischt, und diese Mischung

4—5 Stunden im Sieden erhalten. Die hiernach noch stets vorhandene überschüssige Chromsäure wurde durch Einleiten von schwefliger Säure zerstört, der Ueberschuss der letzteren durch Kochen verjagt, und die stark verdünnte Flüssigkeit heiss mit Ammoniak gefällt. Im Filtrat vom Chromoxyd fällt man die Schwefelsäure mit Baryt, kocht bis zum Verjagen alles Ammoniaks und fällt den überchüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure. Im Filtrat vom Baryumcarbonat beseitigt man die letzten (übrigens stets sehr geringen) Mengen von Baryt durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure und dampft auf ein geringes Volumen ein. Die Flüssigkeit, welche jetzt nur noch die Oxydationsproducte des Hygrins enthält, wird nun mit frisch gefälltem Kupferoxyd gekocht. Das Filtrat vom unangegriffen gebliebenen Kupferoxyd stellt eine grünblaue Lösung dar, welche man zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende schwarzgrüne Masse wird so lange mit Chloroform extrahirt, als sich dieses noch blau färbt, und dann aus der Chloroformlösung das Chloroform abdestillirt, und der hier bleibende blauschwarze Rückstand mit so wenig Wasser aufgenommen resp. wieder abgedampft, dass eine zähe Masse entsteht. Letztere wird auf Porzellan gestrichen, wobei die Verunreinigungen von diesem aufgesaugt werden, und das Kupfersalz als schön hellblaue Krystallmasse an der Oberfläche zurückbleibt. Zur völligen Reinigung wird das so erhaltene Kupfersalz in Chloroform gelöst und mit absolutem Aether gefällt; nöthigenfalls wird diese Operation wiederholt bis der entstehende Niederschlag aus isolirten Nadelchen von rein blauer Farbe besteht.

Das auf diese Weise gereinigte hydrinsaure Kupfer
 $(C_6H_{10}NO_2)_2Cu$

krystallisirt in hellen, blauen Nadeln, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Chloroform etwas schwerer löslich, unlöslich in Aether und Benzol.

Da das Kupfersalz immer von derselben Beschaffenheit erhalten wurde, und in aus verschiedenen Oxydationen herrührenden Proben stets denselben Kupfergehalt zeigte, so musste die Einheitlichkeit der Substanz angenommen werden. Zur Kenntniss seiner Zusammensetzung wurde es daher ganz durchanalysirt. Nach dem Trocknen bei 125° ergab es

	Gefunden			Ber. für $(C_6H_{10}NO_2)_2Cu$
C	45.19	—	—	45.11 pCt.
H	6.40	—	—	6.27 »
Cu	19.49	19.40	19.15	19.78 »
N	8.56	—	—	8.77 »

Dem Kupfersalz musste daher eine einbasische Säure $C_6H_{11}NO_2$ zu Grunde liegen, welche möglicherweise eine Piperidincarbonensäure sein konnte.

Hygrinsäure $C_6H_{11}NO_2$.

Diese Säure liess sich aus dem Kupfersalz leicht darstellen. Aus der wässrigen Lösung desselben wurde durch Schwefelwasserstoff das Kupfer vollständig ausgefällt, wobei das Schwefelkupfer sich meist gut absetzt. Falls dies noch nicht der Fall sein sollte, lässt sich die Abscheidung der letzten Theilchen Schwefelkupfers leicht durch theilweises Eindampfen des Filtrates erzielen. Die nun erhaltene wasserhelle Flüssigkeit wird darauf zur Trockne verdampft; es hinterbleibt ein gelblicher Syrup, der beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung streicht man die Masse auf Porzellan, löst die hierdurch schneeweiss gewordenen Krystalle in Alkohol oder in siedendem Chloroform und versetzt bis zur starken bleibenden Trübung mit absolutem Aether. Nach einigen Stunden hat dann die Flüssigkeit nahezu ihren ganzen Gehalt an Hygrinsäure in Form von schönen weissen, zu Rosetten vereinigten Nadeln abgesetzt.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{11}NO_2$

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}NO_2$
C	55.25	55.81 pCt.
H	8.81	8.53 »

Ihrer Abstammung vom Hygrin wegen wollen wir die Säure »Hygrinsäure« nennen.

Die Hygrinsäure ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol, löslich dagegen in heissem Chloroform. Wenn sie nicht vollkommen rein ist, ist sie etwas hygroskopisch, welche Eigenschaft sie bei der Reinigung verliert. Ein genauer Schmelzpunkt liess sich anfangs nicht feststellen, da sie schon bei etwa 85° zu erweichen begann, ein letzter Rest aber erst gegen 130° schmolz. Dies scheint daran zu liegen, dass die Säure sehr leicht, z. B. schon beim Verdunsten des Lösungsmittels, Hydratwasser aus der Luft aufnimmt. Die anhaltend bei 60° getrocknete Säure schmolz bei 164° . Doch bedarf der Schmelzpunkt wie das ebenerwähnte Verhalten beim Schmelzen noch näherer Anklärung. — Im Reagensglase erhitzt, zersetzt sich die Hygrinsäure unter Bildung pyridinähnlich riechender, basischer Dämpfe, zum Theil destillirt sie aber auch unzeretzt, wie das aus dem Destillat regenerirte Kupfersalz bewies. Gegen Lackmuspapier reagirt sie deutlich sauer. Kaliumpermanganatlösung reducirt sie schon in der Kälte aufs Lebhafteste, Chromsäurelösung selbst beim Kochen nur wenig.

Salzsaure Hygrinsäure $C_6H_{11}NO_2 \cdot HCl$. Dargestellt durch Befeuchten der Säure mit Salzsäure und Trocknen über Aetzkalk, sowie darauf folgendes Lösen und Fällen mit absolutem Aether, wobei sich die Verbindung in hübschen Nadeln abscheidet, die bei 188° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}NO_2 \cdot HCl$
Cl	21.29	21.45 pCt.

In derselben Weise kann man auch das salpetersaure Salz darstellen. Die aus dessen alkoholischer Lösung durch Aether sich abscheidenden eisblumenartigen Krystalle des Nitrats sind aber stark hygroskopisch.

Mit Platin- und Goldchlorid giebt die Hygrinsäure keine Niederschläge, mit letzterem eine schwache ölige Trübung.

Salzsaures Hygrinsäuregoldchlorid, $C_6H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Löst man Hygrinsäure kalt in wenig einer concentrirten Goldchloridlösung und lässt im Exsiccator verdunsten, so bleibt bei vorsichtigem Behandeln mit wenig Wasser das Goldsalz ungelöst. Immerhin ist es aber noch so löslich in Wasser, dass man es nicht ohne starke Verluste auswaschen kann. Daher wurde auch der Goldgehalt etwas zu hoch gefunden.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$
Au	42.50 42.44	41.98 pCt.

Von Salzen der Hygrinsäure versuchten wir noch das Calcium- und das Baryumsalz durch Kochen der Säure mit überschüssigem Kalk- oder Barytwasser und Entfernung des Ueberschusses an letzteren durch Einleiten von Kohlensäure darzustellen. Aber es zeigte sich, dass die eingedampften Filtrate nicht die betreffenden Erdsalze, sondern die freie Säure neben geringen Mengen der Salze (1—2 pCt. Ca oder Ba) darstellen. Diese bei einer sauer reagirenden Substanz auffällige Thatsache erklärt sich daraus, dass in der Hygrinsäure die Carbonsäure einer sehr starken Base mit dadurch so geschwächter Säurenatur vorliegt, dass die Erdsalze durch Kohlensäure fast vollständig zersetzt werden. Während nämlich die Carbonsäuren des Pyridins, als einer sehr schwachen Base, durchgehends der Carboxylzahl ganz entsprechende Kalk- und Barytsalze bilden, fehlen auch für die Amidosäuren der stärkeren Fettbasen z. B. für Glycokoll und Leucin in der Literatur Angaben über deren Erdalkalisalze. Der Grund hierfür ist, wie besondere von uns angestellte Versuche zeigten, darin zu suchen, dass diese Amidosäuren beim Zusammenbringen mit Baryt unter den obigen Verhältnissen gleichfalls keine Salze bilden, indem sie nur wenig Baryt (4—5 pCt. statt 48 resp. 37 pCt. Ba) aufnehmen.

Durch die obigen Thatsachen ist die Zusammensetzung der Hygrinsäure als $C_6H_{11}NO_2$ sichergestellt, es fragt sich nun, ob sie vielleicht eine Piperidincarbonsäure $C_5H_{10}N \cdot CO_2H$ sei. Dieser Säure hier zu begegnen, musste um so willkommener sein, als die Hexahydroderivate der so zahlreichen Pyridincarbonsäuren bisher so gut wie unbekannt sind¹⁾, weil sie bei der Reduction leicht ihren Stickstoff verlieren. Nur von der Picolinsäure ist das Hexahydroderivat von Ost²⁾

¹⁾ In der Richtung der Darstellung der Hydropyridincarbonsäuren sind jetzt Versuche in meinem Laboratorium im Gange. Liebermann.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 27, 287.

kurz erwähnt worden. Nach der vorliegenden Beschreibung stellt dasselbe aber einen Syrup dar, dessen salzsaures Salz in Warzen krystallisirt, und ist daher mit der Hygrinsäure wohl nicht identisch¹⁾.

Die geringe Menge Material an Hygrinsäure — bisher verfügten wir im Ganzen über etwa 15 g — gestattete nur eine geringe Anzahl von Versuchen in der Richtung der Aufklärung der Constitution dieser Säure. Durch Erhitzen für sich, mit Natronkalk, concentrirter Natronlauge oder in eisessigsaurer Lösung war eine glatte Spaltung der Säure nicht zu erreichen. Bessere Resultate erzielt man mit entwässertem Glycerin; dabei tritt der sehr charakteristische Geruch nach Piperidin auf. Aber als wir die Versuche in grösserem Maassstabe wiederholten, verloren wir unser Material, indem Verharzung der Masse eintrat. Besser verläuft der Versuch bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure.

1 g Hygrinsäure wurde mit 8 g englischer Schwefelsäure schnell bis gegen 300° erhitzt, bei welcher Temperatur die Kohlensäureentwicklung begann, und einige Minuten auf dieser Temperatur erhalten, wobei sich die Schwefelsäure etwas braun färbte und etwas schwefelige Säure entwich. Das Product, in Wasser gelöst und mit überschüssigem Alkali übersättigt, ergab eine aus dem Wasserbade destillirende Base, welche Lackmus stark bläute und den Geruch des Piperidins besass. In den späteren Antheilen trat der Pyridingeruch deutlich hervor. Es dürften also beide Basen zusammen vorhanden gewesen sein, wie auch nicht anders zu erwarten war, da das Piperidin unter den Bedingungen des Versuchs (durch Erhitzen mit Schwefelsäure) nach Königs zum Theil in Pyridin übergeführt wird. Das mit Salzsäure angesäuerte Destillat gab mit Goldchlorid jetzt einen reichlichen, sehr schwer löslichen Niederschlag (dem Piperidin und Pyridingoldsalz ganz ähnlich). Leider brachte eine Spur mitübergerissener Verunreinigung eine geringe Reduction hervor, so dass die Goldbestimmung etwas zu hoch ausfiel.

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_5H_5N.HCl.AuCl_3$	für $C_5H_{11}N.HCl.AuCl_3$
Au	47.50	47.03	46.36 pCt.

Die Zerlegung durch Schwefelsäure erfolgt übrigens ziemlich glatt.

Eine erfreuliche Bestätigung dieser Resultate wurde auf andere Weise gewonnen.

Kocht man nämlich Hygrinsäure mit überschüssiger Goldchloridlösung, so bemerkt man sofort eine heftige Kohlensäureentwicklung, welche sich auch nach Entfernung der Flamme stürmisch fortsetzt. Gleichzeitig scheidet sich auch metallisches Gold aus, und in der

¹⁾ Von Paal und Strasser (diese Berichte XX, 2762) ist ferner die « α' »-Diphenylpiperidincarbonensäure beschrieben worden.

Flüssigkeit befindet sich nun ein beim Erkalten krystallisirendes schwerlösliches Goldsalz, das in reichlicher Ausbeute entsteht. Für 1 g Hygrinsäure genügt 5 — 10 Minuten fortgesetztes Kochen vollständig, bei weiterem Kochen scheidet sich noch Gold, aber keine Kohlensäure mehr ab. Will man das neugebildete Goldsalz zur Analyse bringen, so muss das Filtriren schnell geschehen und das Filtrat sofort gekühlt werden, um weitere Goldausscheidung in letzterem zu verhindern.

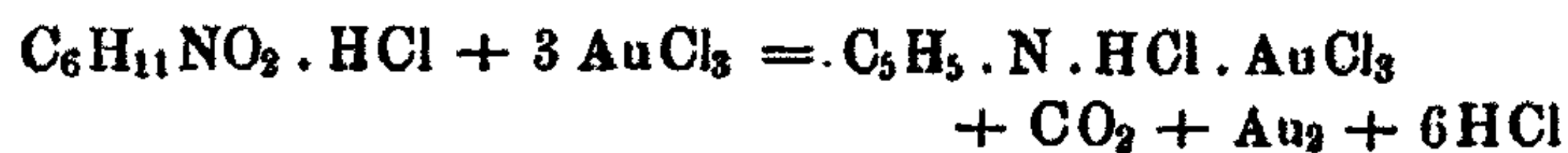
Das so reichlich ausgeschiedene Goldsalz wurde einer vollständigen Analyse unterworfen.

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_5H_{11}NHCl \cdot AuCl_3$	für $C_5H_5 \cdot N \cdot HCl \cdot AuCl_3$
C	14.44	14.14	14.34 pCt.
H	2.54	2.82	1.43 "
Cl	33.38	33.37	33.61 "
Au	46.60	46.36	47.03 "

Bei Vorversuchen, bei welchen die Kühlung des Filtrats noch nicht beachtet worden war, wurden ausserdem 47.20 pCt., 47.20 pCt. Gold gefunden.

Die Analyse zeigt deutlich, dass hier ein Gemisch von Piperidin- und Pyridingoldsalz vorlag, welches vorwiegend aus Piperidinsalz bestand. Dies zeigte auch die Zersetzung des Salzes durch Kalilauge, bei welcher der Piperidingeruch auf's Lebhafteste hervortrat, welchem, nachdem er abgeklungen war, ein schwächerer Geruch nach Pyridin folgte. Auch die Löslichkeit und der Schmelzpunkt entsprechen einem Gemisch beider Goldsalze bei vorwiegendem Piperidinsalz, indem unser Salz in siedendem Wasser noch un schwer löslich war (Piperidingoldsalz im Gegensatz zum Pyridingoldsalz).

Der Schmelzpunkt unseres Goldsalzes lag bei 178° , war also in Folge der Beimischung von Pyridinsalz unter den des Piperidingoldchlorids, den wir bei 220° fanden [Ladenburg¹⁾ giebt $204 - 206^\circ$ an] heruntergedrückt. Dass die Hygrinsäure nur zum kleineren Theil zu Pyridin oxydirt wird, zeigt auch die Menge des ausgeschiedenen Goldes, welches nach der Gleichung:



das dreifache Gewicht der angewendeten Hygrinsäure betragen sollte, aber in mehreren Fällen nur $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ dieser verlangten Gewichtsmenge ausmachte. — Des Vergleichs wegen haben wir noch festgestellt, dass Picolinsäure beim Kochen mit Goldchloridlösung weder Kohlensäure verliert noch Gold reducirt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 55.

Hiernach ist die Natur der Hygrinsäure als Piperidincarbonsäure nicht zweifelhaft, und da diese Säure in einer immerhin nicht viel schlechteren Ausbeute entsteht, als die analogen Säuren bei der Oxydation der Alkaloide, so muss die Constitution des Hygrins auf dieselbe aufgebaut werden.

Jedenfalls kann auch hiernach, abgesehen von der Zusammensetzung des Hygrins, letzteres kein Trimethylchinolin sein, wie Hesse behauptet hat ¹⁾.

Vielmehr dürfte es nahe Beziehungen zum Tropin oder Coniin haben z. B. könnte es ein Oxyallylpiperidin $C_8H_{10}(C_3H_5O)N$ oder

eine Verbindung der Formel C_8H_9 $\begin{array}{c} N \text{---} CH_2 \\ | \\ CH(OH) \text{---} CH_2 \end{array}$ sein. Auf der-

artige Beziehungen würden auch der coniinähnliche Geruch, die Giftigkeit und der Siedepunkt der Verbindung hinweisen. Doch sind bei dem Stand unserer Kenntniss des Hygrins derartige Formulierungen noch verfrüht.

Welche der möglichen isomeren Piperidincarbonsäuren hier vorliegt, hoffen wir durch die weitere Untersuchung zu entscheiden, die wir jetzt vorzunehmen in der Lage sind, nachdem wir wieder in den Besitz genügender Mengen Hygrin gelangt sind und wir auch jetzt eine bessere Ausbeute an Hygrinsäure (15 pCt. vom niedrig siedenden Hygrin) erzielen.

Unmöglich ist es noch nicht, dass sie die Hexahydrocolinsäure ist, da möglicherweise die Ost'sche Säure noch unrein war, wobei dann derartige Verbindungen oft flüssig bleiben und nicht krystallisiren.

Es war von Interesse, zu erfahren, ob auch das hochsiedende Hygrin sich von derselben Grundlage wie das niedrig siedende ableite. Leider wurde dabei die Erfahrung gemacht, dass dasselbe sich weitaus schlechter oxydirt, als das niedrigsiedende. Neben einer Anzahl zerfliesslicher Oxydationsproducte, die auf sehr complicirte Art entfernt werden mussten, wurde endlich auch reines Kupfersalz der Hygrinsäure gewonnen (gef. 19.12 pCt. Cu ber. 19.78 pCt.), dessen Ausbeute aber relativ sehr gering war. Hiernach scheint die Zugehörigkeit des höher siedenden Hygrins zu derselben Piperidingrundlage zwar recht wahrscheinlich, aber noch nicht ganz endgültig festgestellt.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Pharmazeutische Zeitung 1887. 669.

74. M. Georgesou: Ueber Schwefligsäureester der aromatischen Reihe.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Von Hinsberg ¹⁾ und von Hedin ²⁾ ist das Benzolsulfonchlorid zur Erkennung der Ammoniakwasserstoffe zusammengesetzter Ammoniake empfohlen worden, da es bei Anwendung der Schotten'schen Methode in Gegenwart von Alkali leicht den Phenylsulfonrest für derartige Wasserstoffe einführt. Dass es sich so voraussichtlich auch den Hydroxylwasserstoffen gegenüber verhalten würde, lag auf der Hand und wurde übrigens auch schon von Hinsberg angedeutet. Die Einführung des Phenylsulfonrestes für die Hydroxylwasserstoffe einiger fetten Alkohole liegt sogar bereits in den seit längerer Zeit bekannten Phenylsulfonsäureäthern ($C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5$, u. s. w.) vor. Von den aromatischen Phenolen sind aber diese Abkömmlinge bisher nicht beschrieben worden, und doch liegt ein gewisses Interesse sie kennen zu lernen vor, nicht allein weil sie oft zur Reindarstellung von Substanzen werden dienen können, sondern besonders weil diese Verbindungen die aromatischen Ester der schwefligen Säure darstellen, für welche bisher noch kein Beispiel vorliegt. Diese Gründe veranlassten Herrn Prof. Liebermann, mir die Untersuchung der Einwirkung von Phenylsulfonchlorid auf Phenole zu übertragen.

Diese Verbindungen entstehen durchgehends sehr leicht und schön, und stellen wohlcharakterisirte, krystallisirende Substanzen dar. Zu ihrer Darstellung verfährt man im Allgemeinen am besten so, dass man die verdünnte wässrige, schwach alkalische Lösung des betreffenden Phenols mit wenig Benzolsulfonchlorid bis zum Verschwinden des öligen Chlorids in der Kälte schüttelt, von neuem Chlorid und wieder etwas Alkali u. s. f. zufügt, bis die Reaction als beendet anzusehen ist, d. h. die Menge des gefällten Schwefligsäureesters sich nicht mehr vermehrt.

Alkoholische Lösungen sind möglichst zu vermeiden, da der Alkohol bei Gegenwart von Alkali das Benzolsulfonchlorid zu heftig angreift, und daher vor Vollendung der gewünschten Reaction vernichtet wird.

Zur Reinigung werden die Niederschläge mit etwas Alkali angerührt, um sie von einem Rest von Benzolsulfonchlorid zu befreien, und aus Alkohol umkrystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2962.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3196.

Schwefligsäurediphenylester, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OC_6H_5$.

Bei der oben angegebenen Darstellungsweise bildet sich eine ölige Masse, bestehend aus einem Gemisch des Esters und des Benzolsulfonchlorids. Durch Verdünnen mit Wasser und wiederholtes Schütteln entsteht eine Trübung und nach einiger Zeit setzt sich am Boden des Gefäßes krystallinisch der Ester in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 35—36° ab. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}O_3S$
C	61.61	61.50 pCt.
H	4.65	4.27 »

Der Ester ist, wie auch die folgenden, im Allgemeinen sehr beständig, und wird erst bei stärkerer Einwirkung alkoholischen Kali's, aber z. B. nicht durch die Einwirkung mit Salzsäure gesättigten Essigs bei 160°, in seine Bestandtheile zerlegt.

Schwefligsäurephenyl- β -Naphthylester, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OC_{10}H_7$.

Nach derselben Vorschrift dargestellt bildet er farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 105—107°.

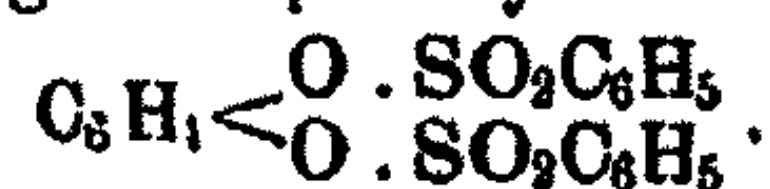
	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}O_3S$
C	67.64	67.61 pCt.
H	5.55	4.23 »

Schwefligsäurephenylcymylester,
 $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot OC_6H_3(CH_3) \cdot (C_3H_7)$.

Pulveriger Niederschlag, der aus heissem Alkohol in Nadeln krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 55—56°.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{18}SO_3$
C	66.20	66.21 pCt.
H	6.56	6.21 »

Schwefligsäurephenylresorcinester,

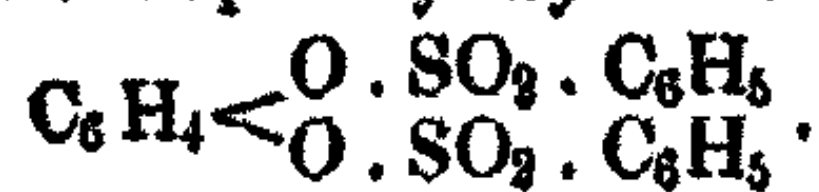


Bei der Darstellung setzt sich eine zähe Masse ab, welche aus dem Gemisch des gebildeten Esters mit Benzolsulfonchlorid besteht. Bei 6—10 stündigem Stehen mit Wasser verwandelt sie sich in ein graues Pulver, welches aus heissem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 69—70° krystallisirt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_6S_2$
C	55.08	55.38 pCt.
H	4.00	3.59 »

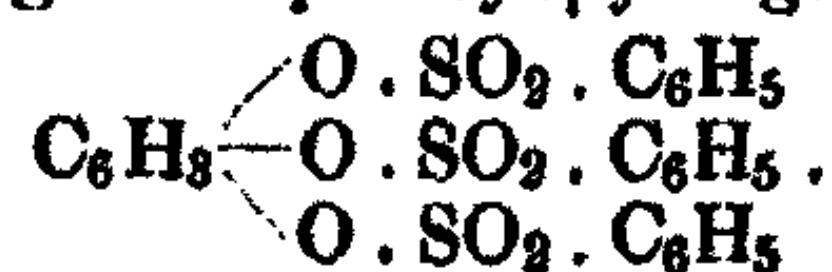
Schwefligsäurephenylhydrochinonester,



Schwach gelbliche Krystalle, die bei 120–121° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_2$
C	55.83	55.38 pCt.
H	4.05	3.59 »

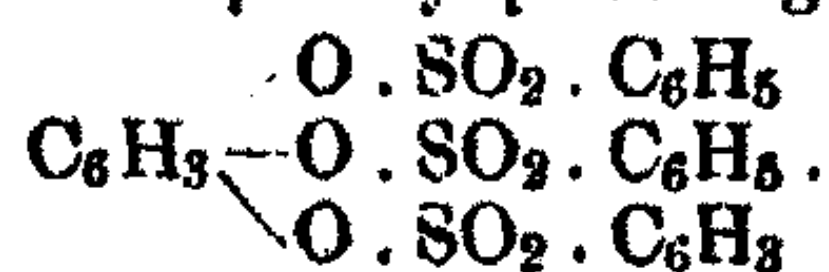
Schwefligsäurephenylpyrogallolester,



Der Ester wird zuerst in gelblichen Krystallen erhalten, welche durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung farblos werden. Schmelzpunkt 140–142°.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_9\text{S}_3$
C	52.93	52.72 pCt.
H	3.75	3.29 »

Schwefligsäurephenylphloroglucinester,



Die zuerst zähe Masse wird durch Verreiben mit wässrigem Alkali, heissem Alkohol und Kochen mit Thierkohle in farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 115–117° verwandelt. Alle diese Ester sind in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich, in Aether schwerlöslich.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

75. M. Siegfried: Zur Kenntniss der Spaltungsproducte der Eiweisskörper.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Die eingehenden Untersuchungen, welche über die Spaltungsproducte der Eiweisskörper durch Säuren und Basen angestellt sind, haben im Wesentlichen das Resultat ergeben, dass sowohl bei der Zersetzung mit Salzsäure als auch mit Barythydrat eine Anzahl Amidosäuren, Ammoniak und Schwefelwasserstoff gebildet werden, ausserdem durch Baryt Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure entstehen, während bei der Zersetzung durch Salzsäure nach Abscheidung der Amidosäure ein nicht krystallisirbarer Syrup übrig bleibt.

Die Untersuchung dieses Syrups bildet den Gegenstand der Arbeiten E. Drechsel's über die Spaltungsproducte des Caseins. Mit Hilfe der Phosphorwolframsäure ist es ihm gelungen, zwei Basen zu isoliren, von denen die eine deshalb von besonderer Bedeutung geworden ist, weil sie mit Barythydrat zersetzt Harnstoff liefert (vergl. E. Drechsel: Zur Kenntniss der Spaltungsproducte des Caseins. Vorläufige Mittheilung ¹⁾ und E. Drechsel: Ueber die Bildung von Harnstoff aus Eiweiss ²⁾). Herr Professor Drechsel hatte die Freundlichkeit, mich aufzufordern, an der Lösung der Frage: Entstehen diese Basen auch bei der Zersetzung anderer Eiweisskörper und entstehen daneben noch andere? mitzuarbeiten und mich bei dieser Untersuchung durch seinen Rath bereitwilligst zu unterstützen.

Zersetzung des Conglutins durch Salzsäure.

400 g Conglutin (von G. Grüber aus Lupinen dargestellt) wurden mit 1600 ccm 15procentiger Salzsäure und 100 g Zinnchlorür 72 Stunden ununterbrochen am Rückflusskühler unter Luftabschluss im Sieden erhalten. Das bräunliche Reactionsproduct wurde, mit ca. 7 Liter Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Das Schwefelzinn reisst die geringe Menge der die braune Färbung des ursprünglichen Reactionsgemisches verursachenden Substanzen mit nieder, sodass das Filtrat vom Zinnniederschlag nur noch schwach gelb gefärbt ist. Dieses wurde auf ca. 4 Liter Flüssigkeit eingedampft und mit einer Lösung von 2500 g krystallisirter Phosphorwolframsäure versetzt. Die Phosphorwolframsäure war nach dem bekannten Drechsel'schen Verfahren mit Aether abgeschieden und daher völlig rein. Der entstandene thonige Niederschlag wurde abgesaugt und mit einer Lösung von 10 Theilen Phosphorwolframsäure in 100 Theilen fünfprocentiger Schwefelsäure gewaschen, bis er völlig chlorfrei war, sodann in ca. 6 Liter Wasser sorgfältig verrieben, bis nirgends mehr Klumpen wahrgenommen werden konnten, und mit etwas überschüssigem Barythydrat zersetzt. Aus der vom Barytniederschlag abgesaugten Lösung wurde der Baryt durch Schwefelsäure genau ausgefällt. Das stark alkalisch reagirende Filtrat vom schwefelsauren Baryt wurde schliesslich mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade zum dicken Syrup eingedampft.

Der Phosphorwolframsäure-Niederschlag ist wegen seiner thonigen Beschaffenheit sehr schwer abzusaugen und auszuwaschen. Deshalb wurden bei Verarbeitung einer zweiten Menge (500 g) Conglutin, bei welcher sonst wie zuerst verfahren wurde, die Basen heiss gefällt.

¹⁾ Sitz.-Ber. d. Königl. Sächs. Ges. d. Wiss. Math. phys. Kl. 23. April 1889.

²⁾ Diese Berichte XXIII. 3096.

Es entstand zunächst nur ein geringer Niederschlag, während die Hauptmenge erst beim Erkalten in mikroskopischen Nadeln auskristallisierte. Dieser Niederschlag ist ebenfalls in kalter, eine Mineralsäure enthaltender Phosphorwolframsäure unlöslich, lässt sich schnell absaugen und auswaschen und löst sich in heissem Wasser beinahe ganz wieder auf, ohne dass sich wie sonst Klumpen bilden, wodurch die vollständige Zersetzung durch Baryt wesentlich erleichtert wird.

A. Das Filtrat vom Phosphorwolframsäure-Niederschlag.

Die durch die Arbeiten von Ritthausen¹⁾ und Schulze²⁾ bekannten Zersetzungsproducte des Conglutins: Glutaminsäure, Tyrosin, Leucin, Asparaginsäure und Phenylalanin mussten in dem Filtrate vom Phosphorwolframsäure-Niederschlag enthalten sein, da diese Amidosäuren von Phosphorwolframsäure nicht gefällt werden. Es fragte sich, sind in diesem Filtrate noch andere Substanzen vorhanden, deren Isolirung die Gegenwart der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Basen bisher verhinderte? Deshalb wurden zunächst diese Amidosäuren abgeschieden. Zur Ausfällung der Phosphorwolframsäure und der Schwefelsäure wurde die Lösung mit Barythydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt und aus dem Filtrate vom entstandenen Niederschlage das Baryum mit Schwefelsäure genau ausgefällt. Die stark saure Lösung, welche also die ganze Menge der zur Zersetzung der 900 g Conglutin angewandten Salzsäure enthielt, wurde auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft und dieser bei 0° mit Salzsäure gesättigt.

Nach vierwöchentlichem Stehen im Eisschranke wurde die ausgeschiedene salzsaure Glutaminsäure auf Asbest abgesaugt und mit wenig ganz concentrirter Salzsäure gewaschen. Aus dem Filtrate wurde ein Theil der Salzsäure auf dem Wasserbade verjagt, der übrige durch Kochen mit Bleioxydhydrat entfernt. Da der Niederschlag, der ausser aus basischem Chlorblei aus Bleioxydhydrat besteht, möglicherweise Amidosäuren, namentlich Asparaginsäure enthielt, wurde er in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Eindampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung hinterblieb eine sehr geringe Menge einer organischen Substanz, welche nach Umkrystallisiren aus Ammoniak als Tyrosin erkannt wurde. Diese Spur Tyrosin war wohl mechanisch von dem sehr voluminösen Bleiniederschlag zurückgehalten, obschon dieser sehr sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen war. Die Asparaginsäure ist also in der colloïden Lösung des Bleioxydhydrates ebenso löslich wie in überachüssigem Bleiessig.

¹⁾ Ritthausen, Die Eiweisskörper u. s. w. Bonn 1872.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie IX, 63.

Das von dem Bleiniederschlag abfiltrirte, durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat wurde eingedampft. Tyrosin und der grösste Theil des Leucins, gemengt mit Phenylalanin, wurden durch Krystallisation abgeschieden. Eine schwach ammoniakalische Silberlösung verursachte eine amorphe Fällung, welche, wie die Analysen der aus ihr nach Entfernung des Silbers durch Schwefelwasserstoff gewonnenen Substanz zeigen, lediglich aus der Silberverbindung der Asparaginsäure bestand.

- I. 0.1521 g Substanz gaben 0.0765 g Wasser und 0.2030 g Kohlensäure.
 II. 0.1490 g Substanz gaben 13.4 ccm Stickstoff bei 20° Temperatur und 752 mm Bar.

	Ber. für $C_4H_7NO_4$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	36.09	36.39	—	
H	5.26	5.58	—	»
N	10.52	—	10.19	»

Durch eine schwach ammoniakalische Lösung von Silbernitrat scheint die Asparaginsäure quantitativ abgeschieden zu werden, wenigstens habe ich bei der nach Entfernung des Silbers und der Salpetersäure auf ein kleines Volumen eingedampften Mutterlauge einen weiteren Niederschlag mit Silbernitrat nicht erhalten.

Ohne vorherige Fällung mit Phosphorwolframsäure würde man durch Silbernitrat aus den Zersetzungsproducten der Eiweisskörper durch Salzsäure nicht lediglich Asparaginsäure fällen, da, wie ich weiter unten zeigen werde, sich stets eine durch Phosphorwolframsäure fällbare Base vorfindet, welche ebenfalls ein in Wasser unlösliches amorphes Silbersalz bildet.

Aus dem Filtrate vom Silberniederschlage wurde das Silber durch Salzsäure, die Salpetersäure durch Bleioxydhydrat vollständig entfernt. — Ich habe mich hier sowie bei dem weiteren Verlauf der Untersuchung stets des Bleioxydhydrates zur Abscheidung der Salpetersäure bedient. Die Entsäuerung geschieht leicht und vollständig, wenn das kalt gefällte und sehr sorgfältig ausgewaschene Bleioxydhydrat unter Wasser, in dem es sich zum Theil colloïd löst, aufbewahrt ist. Sogar in der Kälte findet bei einem grossen Ueberschusse des Bleioxydhydrates die Bildung der völlig unlöslichen basisch salpetersauren Bleisalze statt, sodass man auch da, wo man durch Kochen der basischen Lösung Zersetzung fürchtet, auf diese Weise entsäuern kann. — Das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat von den basischen Bleisalzen wurde zum Syrup eingedampft. Derselbe schied heiss in Alkohol gelöst nach dem Erkalten kleine Mengen leucinartiger Krystalle ab. Nach mehrmaligem Lösen in heissem Alkohol, Erkaltenlassen und Abfiltriren von Spuren krystallinischer Ausscheidungen war der im Vacuum über Schwefelsäure eingetrocknete Rückstand in absolutem

Alkohol vollständig löslich. Ich suchte ihn auf verschiedene Weise, sowohl mit Salzsäure als auch säurefrei, zur Krystallisation zu bringen, jedoch weder durch allmählichen Aetherzusatz zur alkoholischen Lösung, noch durch langsames Eindunsten im Exsiccator gelang es mir, die Ausscheidung einer krystallinischen Substanz zu bewirken. Nachdem mehrere Versuche, durch Platinchlorid ein Doppelsalz darzustellen, missglückt waren, erhielt ich dadurch fast Alles als Platinverbindung, dass ich zu der alkoholischen Lösung der säurefreien Substanz reine krystallisirte Platinchloridchlorwasserstoffsäure in Alkohol gelöst fügte. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Das Filtrat hinterliess nach Entfernung des Platins durch Schwefelwasserstoff beim Eindampfen nur sehr wenig einer organischen Substanz, welche nach Entsäuerung mit Bleioxydhydrat von neuem mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure einen amorphen Niederschlag gab und welche daher jedenfalls nichts Anderes als die in dem zuerst gefällten Platinniederschlage enthaltene Verbindung war.

Die Analysen des sehr platinarmen Niederschlages ergaben Werthe, aus denen sich eine einfache Formel nicht berechnen liess. Versuche, denselben unter Zusatz von Platinchlorid umzufällen, scheiterten an seiner leichten Zersetzbarkeit durch Platinchlorid. Bei Gegenwart von überschüssigem Platinchlorid oder von Salzsäure ist er auch durch Aether nicht wieder abzuscheiden. Er wurde deshalb mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Entsäuerung mit Bleioxydhydrat hinterblieb beim Eindampfen der farblosen Lösung eine undeutlich krystallinische Masse, welche aus der Lösung in verdünntem Alkohol durch Aether körnig gefällt wurde. In absolutem Alkohol war diese Substanz jetzt unlöslich. Bei der Analyse wurden folgende auf die Formel $(C_4H_8NO_2)_n$ stimmende Zahlen erhalten:

- I. 0.1323 g Substanz gaben 0.0897 g Wasser u. 0.2272 g Kohlensäure.
 II. 0.1355 » » » 0.0930 » Wasser u. 0.2335 » Kohlensäure.
 III. 0.1407 » » » 17.0 ccm Stickstoff bei 15° Temperatur u. 750 Bar.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	47.06	46.84	47.00	— pCt.
H	7.84	7.54	7.62	— »
N	13.73	—	—	13.96 »

Ein Plus oder Minus eines Wasserstoffatoms für $C_4H_8NO_2$ würde die Werthe für Wasserstoff um ca. 1 pCt., für Kohlenstoff um ca. 0.5 pCt. erhöhen und erniedrigen. Der Körper gehört also in die Klasse der von Schützenberger¹⁾ beschriebenen Glykoproteine.

¹⁾ A. ch. (5) 16, p. 289.

In der That hat er einen deutlich süßen Geschmack, eine Eigenschaft, welche Schützenberger als charakteristisch für seine bei der Barytspaltung erhaltenen Glykoproteine anführt. Dass Vertreter dieser Körperklasse bisher bei der Spaltung der Eiweisskörper durch Salzsäure nicht gefunden worden sind, ist durch die Gegenwart der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Basen begründet, welche die Isolirung hinderten. Leider war das Material durch die zahlreichen Reagenzglasversuche, welche ich mit dem nach Abscheidung der Amidosäuren übrigbleibenden Rückstand gemacht hatte, soweit zusammengeschmolzen, dass mir zum Studium des chemischen Verhaltens dieser interessanten Verbindung keine genügende Menge zu Gebote stand.

Ich bemerke, dass ich in dem Filtrate vom Phosphorwolframsäureniederschlag ausser den bereits bekannten Amidosäuren und diesem Glykoprotein nur noch eine sehr geringe Menge (0.1 g) einer schön krystallisirenden Substanz von eigenthümlichem starken Geruch durch Extraction mit Aether gefunden habe. Ob bei der Zersetzung des Conglutins durch Salzsäure noch andere, durch Phosphorwolframsäure nicht fällbare Basen entstehen, wird sich erst mit Sicherheit entscheiden lassen, wenn man zur Abscheidung der Amidosäuren quantitative Methoden gefunden hat.

B. Der Phosphorwolframsäure-Niederschlag.

Die wie oben angegeben erhaltene salzsaure Lösung der durch Phosphorwolframsäure gefällten Basen wurde nach dem von Drechsel bei den Zersetzungsproducten des Caseins angewandten Verfahren behandelt. Durch wiederholtes Fällen mit Alkohol wurde schliesslich ein in verdünntem Alkohol leicht und ein schwer löslicher Syrup erhalten. Aus dem schwer löslichen gelang es auch, einen kleinen Theil zur Krystallisation zu bringen, doch lieferte erst die Anwendung von Platinchlorid und Silbernitrat analysenreine Salze. Die Analysen des Platinsalzes und des Silbersalzes ergaben, dass sie gleiche Zusammensetzung wie die von Drechsel aus Casein erhaltenen haben. Alle zur Analyse verwendeten Substanzen waren über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Platinchloriddoppelsalz:

- | | | | | | | | | |
|------|----------|----------|-------|----------|------------|-----|----------|----------------|
| I. | 0.3215 g | Substanz | gaben | 0.1052 g | Wasser | und | 0.1881 g | Kohlensäure. |
| II. | 0.3116 g | » | » | 0.1014 g | » | » | 0.1803 g | » |
| III. | 0.2886 g | » | » | 0.0938 g | Platin. | | | |
| IV. | 0.2202 g | » | » | 0.0712 g | » | | | |
| V. | 0.2700 g | » | » | 12.0 ccm | Stickstoff | bei | 18° | Temperatur und |
| | | | | | | | | 750 mm Bar. |

Zu den Analysen II. und IV. diente das Salz einer anderen Darstellung. Platinbestimmung musste besonders gemacht werden, weil

bei der Verbrennung auf dem Schiffchen durch Aufblähen der Substanz fast stets Verluste an Platin eintraten.

	Berechnet für $C_8H_{13}N_3O_3Cl_6Pt$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	15.89	15.96	15.78	—	—	— pCt.
H	3.64	3.64	3.66	—	—	— »
N	4.63	—	—	—	—	5.06 »
Pt	32.69	—	—	32.50	32.33	— »

Silberdoppelsalz:

- I. 0.2537 g Substanz gaben 0.0917 g Wasser und 0.1697 g Kohlensäure.
- II. 0.1933 g » » 0.0667 g » » 0.1297 g »
- III. 0.1272 g » » 0.0354 g Silber.
- IV. 0.1453 g » » 21.0 ccm Stickstoff bei 7.5° Temperatur und 762 mm Bar.

	Berechnet für $C_8H_{13}N_3O_2.HNO_3.AgNO_3$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	18.36	18.28	18.30	—	— pCt.
H	3.57	4.02	3.83	—	— »
N	17.85	—	—	—	17.63 »
Ag	27.55	—	—	27.81	— »

Während das Platinsalz, $C_8H_{13}N_3O_3Cl_6Pt$, im reinen Zustande in schönen, orangefarbenen Nadeln krystallisirt, gelingt die Abscheidung desselben aus dem schwer löslichen Theil des Syrups nur mühsam. Es fällt auf Zusatz von Platinchlorid und Alkohol und Aether zunächst ein Oel, aus dem das Platinsalz unrein auskrystallisirt. Durch mehrmaliges fractionirtes Umkrystallisiren der abgeschlemmten Krystalle erhält man ein analysenreines Präparat. Ueber die Formel des Platinsalzes werde ich weiter unten berichten. Ich habe aus verschiedenen Fractionen des Syrups Platinsalz dargestellt und immer dasselbe erhalten.

Das Silbersalz, $C_8H_{13}N_3O_2.HNO_3AgNO_3$, dessen Base, wie E. Drechsel (l. c.) gezeigt hat, mit Baryhydrat zersetzt, Harnstoff liefert, krystallisirt völlig rein in feinen, leichten Nadeln. Bei seiner Gewinnung aus dem leichtlöslichen Theil des Syrups fällt es meist als Oel aus. Beim Lösen dieses Oeles in Wasser bemerkte ich stets die Ausscheidung einer amorphen Silberverbindung. In dem Maasse, wie durch wiederholtes Lösen und Filtriren das Silberdoppelsalz von dieser Verunreinigung befreit wurde, wurde seine Krystallisation befördert. Die amorphe Silberverbindung, welche jedesmal das Filter nur als schwacher Ueberzug bedeckt, wurde gesammelt und durch Lösen in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure und sorgfältiges Ausfällen mit Ammoniak (viel Ammoniak löst sie ebenso wie salpetersaures Ammoniak auf) gereinigt. Die Resultate der Analysen fanden

erst ihre Deutung, als es auf einem anderen Wege gelang, eine grössere Menge dieser Verbindung zu isoliren und hieraus das Chlorid der Base darzustellen. Das Verfahren, welches ich anwandte, und das nicht nur zur völligen Abscheidung dieser in Wasser unlöslichen Silberverbindung führte, sondern auch die leichte und wenigstens annähernd quantitative Gewinnung des Platinsalzes, $C_8H_{22}N_2O_3Cl_6Pt$, und des Silbersalzes, $C_6H_{13}N_3O_2 \cdot HNO_3 \cdot AgNO_3$, ermöglichte, ist folgendes:

Der durch Phosphorwolframsäure erhaltene Niederschlag wird mit einer Lösung von 10 Theilen Phosphorwolframsäure in 100 Theilen 5 procentiger Schwefelsäure chlorfrei gewaschen. In heissem Wasser fast völlig gelöst wird es mit möglichst wenig überschüssigem Baryt zersetzt; die von dem Barytniederschlag abfiltrirte Lösung wird mit Kohlensäure gesättigt und ungefähr eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Das alkalisch reagirende Filtrat versetzt man, ohne es vorher einzudampfen (bei Verarbeitung von 500 g Eiweiss hat man circa 6 Liter Flüssigkeit), mit Silbernitrat, bis keine Abscheidung der amorphen Silberverbindung mehr erfolgt. Den voluminösen Niederschlag lässt man 12 Stunden absitzen, saugt ihn ab und wäscht ihn mit Wasser aus. Er darf keine Salpetersäure enthalten. Das Filtrat wird zum dünnen Syrup eingedampft, zu dem in kleinen Mengen Alkohol gegeben wird. Es scheidet sich zunächst ein schmieriger, mitunter fest und undeutlich krystallinisch werdender Niederschlag aus; derselbe enthält, wenn der Alkoholzusatz allmählich geschah, die das Platinsalz, $C_8H_{22}N_2O_3Cl_6Pt$, bildende Base, und ist frei von dem Salze, $C_6H_{13}N_3O_2 \cdot HNO_3 \cdot AgNO_3$. Dieser Körper scheidet sich erst bei weiterem Alkoholzusatz in losen Krystallen ab. Sobald sich einige dieser Krystalle bilden, giesst man die Lösung ab und spült das Gefäss und den am Boden festsitzenden schmierigen Niederschlag mit absolutem Alkohol ab. Durch Zusatz von Aether bewirkt man das vollständige Auskrystallisiren des Silberdoppelsalzes. Dasselbe ist nach Auswaschen mit absolutem Alkohol, in dem es ganz unlöslich ist, entweder direct analysenrein, oder enthält noch eine geringe Menge Silbernitrat, von dem es durch einmaliges Umkrystallisiren befreit wird. Der zuerst ausgeschiedene schmierige Silberniederschlag wird mit Schwefelwasserstoff entsilbert und die auf ein möglichst kleines Volumen eingeeengte Lösung nach dem Erkalten mit Platinchloridwasserstoffsäure versetzt. Durch viel Alkohol und wenig Aether krystallisirt in kurzer Zeit das Platindoppelsalz vollständig und meist gleich analysenrein in wohl ausgebildeten orangefarbenen Nadeln aus.

Die Bildung der amorphen Silberverbindung einerseits und des Salzes, $C_6H_{13}N_3O_2 \cdot HNO_3 \cdot AgNO_3$, andererseits geschieht in der Weise, dass die bei der Entstehung der ersteren freiwerdende Salpetersäure von den anderen Basen gebunden wird, dass ferner die das Platin-

salz liefernde Basis sich mit Silber und salpetersaurem Silber in wechselnden Mengen zu den in verdünntem Alkohol unlöslichen, schmierigen Verbindungen vereinigt und so die für das krystallisirte Silberdoppelsalz noch erforderliche Menge Salpetersäure frei macht. Ich habe die schmierigen Niederschläge, welche ich mitunter theilweise krystallinisch erhalten konnte, mehrfach analysirt und wechselnde, für Silber aber stets sehr hohe Werthe erhalten.

Die durch Phosphorwolframsäure fällbaren Basen aus den Zersetzungsproducten des Glutenfibrins, des Hemiproteins, der Oxyprotosulfonsäure und des Eieralbumins durch Salzsäure.

Die Ausbeuten an amorphem und krystallisirtem Silbersalz sowie an Chlorplatinat, welche ich bei Verarbeitung von 40 g Conglutin nach dem soeben angegebenen Verfahren erhalten hatte, berechtigten zu der Hoffnung, dass man zum Nachweise dieser Zersetzungsproducte, sofern sie entstehen, noch geringere Quantitäten der Eiweisskörper verwenden könnte. Ich zersetzte daher je 20 g von Glutenfibrin, Hemiprotein, Oxyprotosulfonsäure und Eieralbumin durch 72stündiges Kochen mit Salzsäure.

Ich erhielt in allen Fällen: 1) amorphes Silbersalz, 2) das Platindoppelsalz, 3) das Silberdoppelsalz. Beim Glutenfibrin war die Ausbeute an Chlorplatinat so gering, dass, nachdem die Analyse die nicht völlige Reinheit des Präparates gezeigt hatte, das Material zum Umkrystallisiren fehlte. Bei der Zersetzung des Eieralbumins entstehen, wie ich mich durch spätere Verarbeitung von 500 g überzeugte, noch andere, bisher nicht isolirte Basen in beträchtlicher Menge, welche bewirkten, dass das aus 20 g Albumin erhaltene, übrigens gut krystallisirte Silberdoppelsalz selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus der wässrigen Lösung durch Alkohol und Aether, nicht ganz rein erhalten werden konnte. Nachdem durch die Analysen das Material aufgebraucht war, habe ich das aus 500 g Eieralbumin dargestellte Salz aus verdünnter Salpetersäure durch Alkohol und Aether krystallisirt und so rein erhalten. Zu den unten angeführten Analysen hat dieses Silbersalz gedient.

I. Glutenfibrin.

a) Silberdoppelsalz:

0.1111 g Substanz gaben 0.0375 g Wasser und 0.0738 g Kohlensäure und 0.0308 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
C	18.36	18.12 pCt.
H	3.57	3.75 »
Ag	27.55	27.22 »

b) Platindoppelsalz:

Die erhaltene Ausbeute ermöglichte nur eine Analyse ohne vorheriges Umkrystallisiren. Die gefundenen Werthe für Platin, Kohlenstoff und Wasserstoff differiren von den berechneten um 0.5—1 pCt., sodass die Zusammensetzung dieses Salzes nicht sicher erwiesen ist¹⁾.

II. Hemiprotein.

a) Silberdoppelsalz:

I. 0.1996 g Substanz gaben 0.0655 g Wasser und 0.1337 g Kohlensäure.
II. 0.1646 g Substanz gaben 0.0449 g Silber.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	18.36	18.27	—	pCt.
H	3.57	3.65	—	»
Ag	27.55	—	27.52	»

b) Platindoppelsalz:

I. 0.3397 g Substanz gaben 0.1086 g Wasser und 0.1944 g Kohlensäure.
II. 0.2305 g Substanz gaben 0.0760 g Platin.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	15.89	15.61	—	pCt.
H	3.64	3.56	—	»
Pt	32.69	—	32.97	»

III. Oxyprotosulfonsäure.

a) Silberdoppelsalz.

I. 0.2514 g Substanz gaben 0.0922 g Wasser und 0.1702 g Kohlensäure.
II. 0.1244 g Substanz gaben 0.0341 g Silber.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	18.36	18.46	—	pCt.
H	3.57	4.07	—	»
Ag	27.55	—	27.41	»

b) Platindoppelsalz.

I. 0.2215 g Substanz gaben 0.0726 g Wasser und 0.1269 g Kohlensäure und 0.0720 g Platin.
II. 0.1370 g Substanz gaben 6.0 ccm Stickstoff bei 14° Temperatur und 742 mm Barometer.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	15.89	15.63	—	pCt.
H	3.64	3.64	—	»
N	4.63	—	5.03	»
Pt	32.69	32.51	—	»

¹⁾ 0.1982 g Substanz gaben 0.0582 g Wasser und 0.1078 g Kohlensäure und 0.0678 g Platin C = 14.77, H = 3.25, Pt = 33.95 pCt.

IV. Eieralbumin.

a) Silberdoppelsalz:

- I. 0.2056 g Substanz gaben 0.0722 g Wasser und 0.1391 g Kohlensäure.
 II. 0.1306 g Substanz gaben 0.0362 g Silber.
 III. 0.1596 g Substanz gaben 24.4 cem Stickstoff bei 13° Temperatur und 765 mm Barometer.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	18.36	18.45	—	— pCt.
H	3.57	3.90	—	— „
N	17.85	—	—	18.19 „
Ag	27.55	—	27.72	— „

b) Platindoppelsalz:

- I. 0.2832 g Substanz gaben 0.0916 g Wasser und 0.1635 g Kohlensäure.
 II. 0.4580 g Substanz gaben 0.1475 g Platin.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	15.89	15.75	— pCt.
H	3.64	3.59	— „
Pt	32.69	—	32.55 „

Der Umstand, dass in allen diesen Fällen die Isolirung des Platin- und Silbersalzes bei Anwendung von nur 20 g Eiweiss zur Zersetzung geglückt ist, berechtigt dazu, diese Methode als eine für alle Eiweisskörper anwendbare zu bezeichnen. Weil ich ferner bei Verarbeitung von 500 g Eieralbumin weder aus den Mutterlaugen des Chlorplatinates, noch aus denen des Silberdoppelsalzes nach Ausfällung der Metalle durch Schwefelwasserstoff und Entsäuerung mit Bleioxydhydrat Platin- oder Silberdoppelsalz gewinnen konnte, halte ich diesen Weg für einen wenigstens annähernd quantitativen. Jedoch wird man erst nach wiederholten Bestimmungen unter Anwendung von etwa 100 g eines Eiweisskörpers über die Quantität der Basen ein sicheres Urtheil erlangen.

Die aus den verschiedenen Eiweisskörpern, im Ganzen also aus 80 g, erhaltenen amorphen Silberniederschläge wurden vereinigt und in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das mit Salzsäure eingedampfte Filtrat krystallisirte zum Theil durch Alkohol und Aether aus. Da jedoch das Material zur Reinigung von anhaftenden Schmierern durch häufiges Umkrystallisiren zu gering war, wurde aus 500 g Eieralbumin die unlösliche Silberverbindung bereitet. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des hieraus dargestellten Chlorhydrates erhielt ich schliesslich gleichmässige kurze Prismen, die aber erst, als sie aus ihrer Lösung in Salzsäure durch Alkohol und Aether krystallisirt wurden, genaue Analysenwerthe lieferten. Aus den erhaltenen Zahlen berechnet sich die Formel des Chlorhydrates: $C_{11}H_{20}N_6O_6 \cdot 2HCl$.

- I. 0.2168 g Substanz gaben 0.1129 g Wasser u. 0.2556 g Kohlensäure.
 II. 0.1190 » » » 21.6 ccm Stickstoff b. 18.5° Temperatur u.
 758 mm Bar.
 III. 0.2425 » » » 0.1735 g Chlorsilber.
 IV. 0.1734 » » » 0.1226 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	32.59	32.15	—	—	— pCt.
H	5.44	5.79	—	—	— »
N	20.74	—	20.86	—	— »
Cl	17.53	—	—	17.68	17.49 »

Die Analysen der amorphen Silberabscheidungen, welche ich bei der Zersetzung des Conglutins erhalten hatte, stimmen auf die Formel $C_{11}H_{17}N_3O_6Ag_3$. Ob sie wirklich diese Verbindung darstellen oder aus einem Gemenge mehrerer bestehen, wird sich aus der bereits begonnenen näheren Untersuchung des wegen seines grossen Stickstoffgehaltes so interessanten Körpers ergeben.

Aus den 500 g Eieralbumin hatte ich 56 g analysenreines Chlorplatinat gewonnen. Dieses Material sollte dazu dienen, das Verhalten der das Platindoppelsalz bildenden Base gegen Barythydrat zu prüfen. Schon früher hatte ich ca. 3 g aus Conglutin dargestellten Platinsalzes durch Schwefelwasserstoff vom Platin befreit und die eingeengte Lösung des Chlorhydrates mit concentrirter Barytlösung im schwerschmelzbaren Rohr auf 150° erhitzt. Ich hatte damals aus den Reactionsproducten ein Platinsalz in der angewandten Substanz annähernd äquimolecularen Mengen erhalten, dessen Formel sich von der des Ausgangsproductes um ein Minus von Aethylensäure unterschied.

- I. 0.2018 g Substanz gaben 0.0714 g Platin.
 II. 0.3253 » » » 0.0906 » Wasser u. 0.1574 g Kohlensäure.
 III. 0.2308 » » » 9.8 ccm Stickstoff bei 17° Temperatur u.
 750 mm Bar.

Ber. für $C_8H_{14}N_2O_2 \cdot 2 HClPt.Cl_4$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	12.89	—	13.19	— pCt.
H	2.87	—	3.09	— »
N	5.01	—	—	4.86 »
Pt	35.36	35.38	—	— »

Ich konnte jedoch ausserdem keine Reactionsproducte nachweisen. Um über diesen Vorgang Klarheit zu gewinnen, zersetzte ich 18 g aus Albumin dargestelltes analysenreines Chlorplatinat mit Schwefelwasserstoff und erhitzte das nach Eindampfen der vom Schwefelplatin abfiltrirten Lösung erhaltene Chlorhydrat mit einer klaren starken Barytlösung 10 Stunden am Rückflusskühler in einer kohlensäurefreien Atmosphäre. Während des Siedens schied sich an den Wandungen der Retorte eine

körnige Verbindung ab, die sich als kieselaurer Baryt erwies. Weder Kohlensäure, noch Essigsäure, noch Oxalsäure oder Alkohol hatten sich gebildet. Nach Ausfällung des Baryts durch Schwefelsäure wurde ein Chlorhydrat erhalten, welches aus seiner Lösung in Salzsäure durch Alkohol und Aether in glänzenden Nadeln krystallisirte. Die Analysen lieferten Werthe, welche den für das Chlorid $C_6H_{14}N_2O_2 \cdot 2HCl$ berechneten entsprechen.

- I. 0.2246 g Substanz gaben 0.1456 g Wasser u. 0.2688 g Kohlensäure.
 II. 0.3115 » » » 35.0 ccm Stickstoff b. 15.5° Temperatur u.
 756 mm Bar.
 III. 0.2071 » » » 0.2679 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	32.87	32.64	—	—	
H	7.31	7.20	—	—	»
N	12.79	—	13.06	—	»
Cl	32.42	—	—	32.01	»

Dieses Chlorhydrat lieferte jedoch mit Platinchlorid, Alkohol und Aether wieder das Chlorplatinat $C_8H_{22}N_2O_3Cl_6Pt$.

0.1268 g Substanz gaben 0.0415 g Pt.

	Ber.	Gefunden
Pt.	32.69	32.73 pCt.

Aus diesen Thatsachen folgt, dass in dem Chlorplatinat $C_8H_{22}N_2O_3Cl_6Pt$ die Basis $C_6H_{14}N_2O_2$ enthalten ist, welche in ihrem Platinsalz mit einem Molekül Alkohol krystallisirt; und zweitens, dass diese Base von starker Barytlösung bei Siedetemperatur nicht verändert wird. Dementsprechend lieferten 25 g Chlorplatinat nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff das Chlorhydrat, welches aus Salzsäure durch Alkohol und Aether in glänzenden Nadeln krystallisirte und bei der Analyse der Formel $C_6H_{14}N_2O_2 \cdot 2HCl$ entsprechende Werthe lieferte.

- I. 0.1911 g Substanz gaben 0.1251 g Wasser u. 0.2293 g Kohlensäure.
 II. 0.2166 » » » 24.3 ccm Stickstoff b. 11.5° Temperatur u.
 750 mm Bar.
 III. 0.1982 » » » 0.2604 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	32.87	32.72	—	—	
H	7.31	7.27	—	—	»
N	12.79	—	13.17	—	»
Cl	32.42	—	—	32.50	»

Aus diesem Chlorid wurde wieder das Chlorplatinat $C_8H_{15}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + C_2H_5OH$ erhalten.

I. 0.2287 g Substanz gaben 0.0741 g Wasser u. 0.1328 g Kohlensäure.
 II. 0.1982 » » » 0.0379 g Platin.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	15.89	15.84	—	
H	3.64	3.51	—	»
Pt	32.69	—	32.36	»

Zum Nachweise des Krystallalkohols des Chlorplatinates wurde ca. 1 g der analysenreinen Platinverbindung über Schwefelsäure im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet, in ca. 100 ccm Wasser gelöst und destillirt. Die ersten aufgegangenen zehn Cubikcentimeter gaben eine starke Jodoform-Reaction.

Ebenso wie mit Aethylalkohol krystallisirt das Platinsalz der Base $C_8H_{14}N_2O_3$ mit Methylalkohol, wie folgende Analysen des aus reinem Methylalkohol krystallisirten Productes beweisen:

I. 0.2223 g Substanz gaben 0.0748 g Platin.
 II. 0.2633 » » » 0.0733 » Wasser u. 0.1347 g Kohlensäure.
 III. 0.1852 » » » 8.2 ccm Stickstoff bei 20° Temperatur u. 762 mm Bar.

Ber. für $C_8H_{14}N_2O_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + CH_3OH$		Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	14.29	—	13.96	—	
H	3.08	—	3.09	—	»
N	4.76	—	—	5.08	»
Pt	33.58	33.64	—	—	»

Dass diese Base nach Erhitzen mit Barythydrat auf 150°, wie oben gezeigt worden ist, ein ohne Alkohol krystallisirendes Platinsalz liefert, hat seinen Grund zweifellos in der Umwandlung der Base in eine optisch isomere. Während die ursprüngliche Base in Salzsäure gelöst die Polarisationsebene stark nach rechts ablenkt, bewirkt sie nach Erhitzen mit Baryt auf 150° bei derselben Concentration nur eine kaum erkennbare Verdunklung des rechten Feldes im Halbschattenapparate. Dies Verhalten ist analog der von Schulze¹⁾ nachgewiesenen Verwandlung der optisch activen Amidosäuren durch Barythydrat in die optisch inactive Modification.

E. Fischer hat in seiner Inauguraldissertation über die Spaltungsproducte des Leims, welche er im Laboratorium des Herrn Professor Drechsel ausgeführt hat, mitgetheilt, dass er ebenfalls das Platinsalz $C_8H_{22}N_2O_3Cl_6Pt$ erhalten hat und giebt auf Grund ausgeführter Analysen des Chlorhydrates als dessen Base einen Körper von der Formel $C_8H_{20}N_2O_3$ an. Da an der Identität dieses Platinsalzes mit dem aus den verschiedenen Eiweisskörpern erhaltenen nicht zu zweifeln

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie IX, p. 63 u. 252.

ist, steht die Formel des Chlorhydrates im Widerspruch zu den von mir gewonnenen Resultaten. Das Bestreben des Chlorhydrates, ein Molekül Salzsäure zu verlieren, das ich aus den Analysen verschiedener nicht aus Salzsäure krystallisirter Fractionen erfahren habe, wodurch die Werthe für Kohlenstoff grösser, die für Chlor kleiner werden, ist jedenfalls der Grund zu den zufälliger Weise auf obige Formel stimmenden Analysenwerthen gewesen.

Leipzig, im Februar 1891.

Chemisches Laboratorium des physiologischen Institutes.

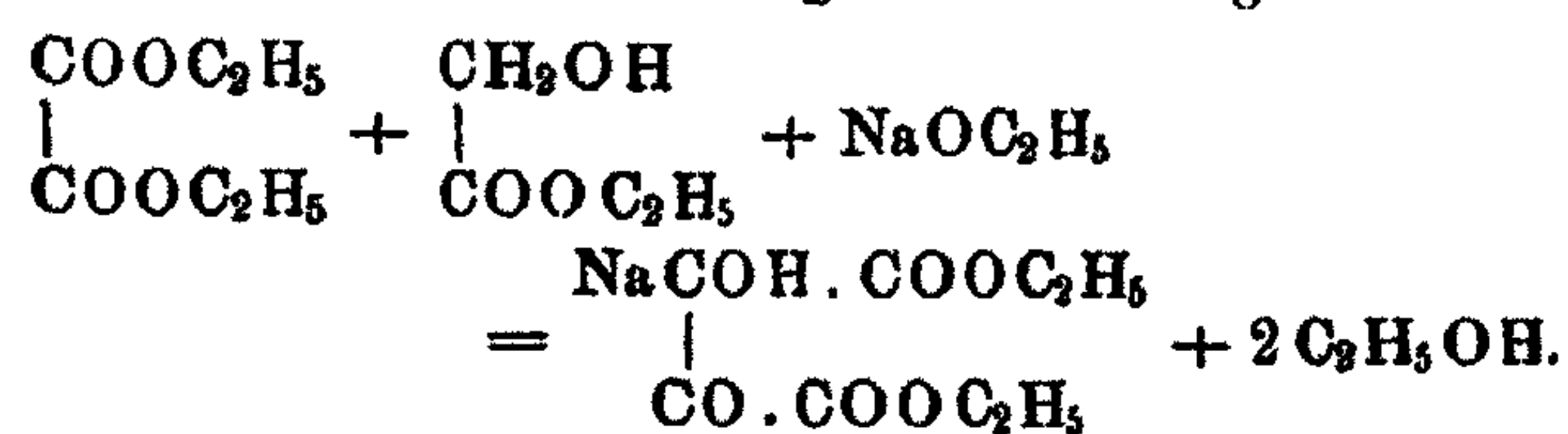
76. Wilhelm Wislicenus und Max Scheidt: Ueber den Aethoxyloxalessigester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

Vor einiger Zeit bemühte sich der Eine von uns, aus dem Monobromoxalessigester durch die Einwirkung von Alkali die noch unbekannt Oxyoxalessigsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$, darzustellen¹⁾. In der That wurde eine Lösung erhalten, welche vorübergehend die erwartete Eigenschaft besass, Fehling'sche Lösung zu reduciren. Die vorauszusehende Unbeständigkeit der gedachten Säure gegen Alkali machte es jedoch unmöglich, dieselbe zu isoliren.

Seitdem hat der Eine von uns versucht, den Ester dieser Säure auf einem anderen Wege zu gewinnen, nämlich durch die Einwirkung von Glycolsäureester auf Oxalester bei Gegenwart von Natriumäthylat. Die Reaction sollte nach folgender Gleichung verlaufen:

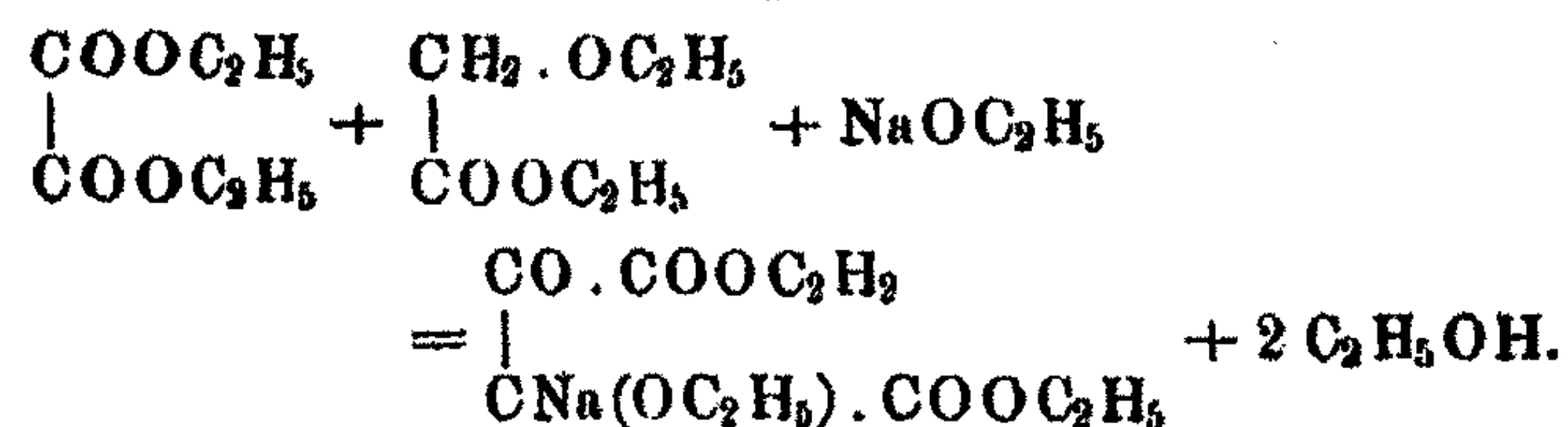


Man kann in der That auf diesem Wege einen öligen, allerdings nicht sehr beständigen Ester erhalten, dessen alkoholische Lösung mit Eisenchlorid die bekannte Rothfärbung der β -Ketonsäureester zeigt. Die Natriumverbindung dieses Esters scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch, wie es scheint, erst nach mehrmonatlichem Stehen krystalli-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2914.

nisch ab und sollen weitere Mittheilungen nach der Untersuchung desselben folgen.

Inzwischen haben wir die leichter auszuführende Vereinigung von Oxalester mit dem aus Chloressigester und Natriumäthylat darstellbaren Aethylglycolsäureester in Angriff genommen. Die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung:



Aus 9 g Natrium wurde trockenes Natriumäthylat bereitet, mit Aether übergossen und durch etwa 70 g Oxalester (an Stelle der für 1 Molekül berechneten 57 g) unter Umschütteln in Lösung gebracht. Hierauf wurden 51 g (= 1 Mol.) Aethylglycolsäureester hinzugefügt und mehrere Tage stehen gelassen. Man erhält auf diese Weise eine gelbe klare ätherische Lösung, aus welcher die Natriumverbindung auch nach sehr langem Stehen nicht auskrystallisirt. Die Flüssigkeit wird hierauf mit soviel Wasser geschüttelt, dass sich die wässerige von der ätherischen Schicht leicht trennen lässt. In letzterer befindet sich noch etwas überschüssiger Oxalester, während die wässerige Lösung beim Ansäuern den Aethoxyloxalessigester



ausscheidet. Derselbe wird mit Aether ausgeschüttelt und hinterbleibt nach dem Verdunsten der durch trockene Filter filtrirten ätherischen Lösung als ölige, fast farblose Flüssigkeit. Von dem rohen Ester wurden nach mehrmaligem Ausschütteln mit Aether etwa 50 g erhalten. Ein weiterer Theil der Reactionsproducte bleibt in der angesäuerten wässerigen Lösung zurück, aus welcher durch essigsaures Phenylhydrazin Hydrazone ausgefällt werden können.

Der Aethoxyloxalessigester lässt sich durch Destillation im Vacuum reinigen. Er siedet bei einem Druck von 17 mm bei ungefähr 155—156° und stellt dann ein vollkommen farbloses, etwas dickliches Oel dar, das sich schwer in Wasser, in jedem Verhältnisse in Alkohol und Aether löst. Mit Eisenchlorid färbt sich die alkoholische Lösung tiefviolett; mit essigsaurem Kupfer giebt sie nach einiger Zeit einen blaugrünen Niederschlag einer Kupferverbindung, die sich aber nicht umkrystallisiren lässt.

Die Analyse des Esters giebt folgende Resultate:

- I. 0.1490 g gaben 0.2810 g Kohlensäure und 0.0967 g Wasser.
- II. 0.1242 g gaben 0.2355 g Kohlensäure und 0.0825 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$
	I.	II.	
C	51.4	51.7	51.7 pCt.
H	7.2	7.4	6.9 »

Wenn man den Aethoxyloxalessigester mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin vermischt, dann tritt unter starker Erwärmung und Wasseraustritt Condensation ein und nach kurzer Zeit erstarrt das Product zu einer festen Masse. Das entstehende Hydrazon scheint sich ähnlich zu verhalten, wie das Hydrazon des Oxalessigesters¹⁾.

Die Derivate des Esters sind nicht sehr krystallisationsfähig. Ueber dieselben, wie über die Spaltungen des Esters soll später Mittheilung gemacht werden.

Würzburg, 8. Februar 1891.

77. C. Scheibler: Berichtigung, die Löslichkeit des Zuckers in Alkohol-Wasser-Mischungen betreffend.

(Eingegangen am 7. Februar.)

Erst kürzlich bin ich darauf aufmerksam geworden, dass sich in eine meiner früheren Arbeiten ein Irrthum eingeschlichen hat, den ich hiermit beseitigen möchte.

In der Band 5, Seite 343 dieser Berichte veröffentlichten Abhandlung über die Löslichkeit des Zuckers in Alkohol-Wasser-Mischungen finden sich die Resultate meiner Versuche auf der beigegebenen Tafel III in ein Coordinatensystem eingetragen, wodurch 3 Curven für die Temperaturen $0^\circ + 14^\circ$ und $+40^\circ$ entstanden sind. Neben diesen Curven sind nun für die beiden letzteren Temperaturgrade zwei andere Curven in punktirten Linien beigegeben, welche zu den Curven der Versuchsergebnisse in keiner Beziehung stehen und deshalb hätten fortbleiben sollen. Durch welche bedauerliche Verwechslung sie dennoch eingetragen wurden, vermag ich heute selbst nicht anzugeben; ich vermute nur, dass der Umstand hierzu Veranlassung war, dass ein mir befreundeter Liqueurfabrikant, der von meinen Arbeiten wusste, mich um eine Tabelle gebeten hatte, aus welcher er zu ersehen vermöge, welche Zuckermengen im Maximum von einem Liter eines wasserhaltigen Alkohols gegebener Stärke aufgelöst werden können. Hierauf nun beziehen sich die punktirten Curven; sie bezeichnen die theoretischen Zuckermengen in Grammen, welche von je 100 ccm eines Alkohols von 0, 10, 20 bis 100 Volumprocenten vermöge der Gehalte an Wasser gelöst werden, nicht aber, — wie sich in meiner Abhandlung angegeben findet, — die Zuckermengen, welche

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 319.

hätten gelöst werden müssen, falls nur der Wassergehalt der verwendeten Wasser-Alkohol-Mischungen zur Wirkung gekommen wäre. Demontsprechend muss auch die Schlussfolgerung (S. 349): »dass die alkoholärmeren Flüssigkeiten mehr Zucker zu lösen vermögen, als das in den Flüssigkeiten enthaltene Wasser für sich allein auflösen würde,« in Wegfall kommen. Es zeigt sich vielmehr, dass alle Mischungen, welche Alkohol enthalten, sowohl die alkoholärmeren als die alkoholreicheren, ausnahmslos weniger Zucker auflösen, als das darin enthaltene Wasser für sich würde auflösen können.

76. Erich Harnack: Druckfehler-Berichtigung.

(Eingegangen am 11. Februar.)

In meiner sub No. 617 des 18. Heftes XXIII. Jahrganges (1890) der Berichte (p. 3745 ff.) publicirten Mittheilung finden sich verschiedene, zum Theil in hohem Grade sinnstörende Druckfehler, deren Berichtigung dringend geboten ist. Vor Allem muss es auf p. 3748 Zeile 18 des Textes v. u. statt »Alkohol und Chlor« heissen: »Alkohol und Aether«, wozu ich nochmals bemerke, dass der Aether für freies Albumin kein Fällungsmittel bildet. — Ferner ist auf derselben Seite Zeile 11 v. o. nicht »in Wasser«, sondern »im Wasser« zu lesen, was einen wesentlich anderen Sinn giebt.

Auf p. 3745 der Zeile 14 des Textes v. u. habe ich nicht »zahllosen«, sondern »zahlreichen« geschrieben, und drei Zeilen weiter muss es statt »von jener« heissen: »von jenen«, scil. organischen Säuren.

Auf p. 3746 Zeile 11 v. o. ist statt »durchgeführt« zu lesen: »übergeführt«; auf p. 3749 Zeile 10 v. o. muss es natürlich »Fällungsmittel« statt »Füllangsmittel« heissen und auf p. 3751 Zeile 12 v. o. »beruhe« statt »berufe«. — Die übrigen, nicht sinnstörenden Druckfehler wird jeder Leser selbst berichtigen.

Halle, im Februar 1891.

79. Ferd. Tiemann: Berichtigung.

(Eingegangen am 12. Februar.)

In den aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium hervorgegangenen Abhandlungen über »Amidoxime und Azoxime« sind die folgenden beiden Angaben zu berichtigen:

I. Im Jahrgang XIX (1886) der Berichte Seite 1503 beschreibt Otto Jacoby eine nach der Formel $C_{13}H_{24}N_2O$ zusammengesetzte, durch Einwirkung

von Anilin auf Capramidoxim erhaltene, bei 115° schmelzende Verbindung, welche er glaubt, gemäss der Formel $C_6H_{11}C:NOCOC_6H_{11}.NH_2$ constituirt annehmen zu dürfen. Er bezeichnet sie deshalb als Capronylcapramidoxim.

Die betreffende Substanz ist Isocapronamid (Isobutylacetamid) $C_6H_{13}NO$, welches nach A. W. v. Hofmann (diese Berichte XVII, 1411) im reinen Zustande bei 120° schmilzt.

Da die von O. Jacoby untersuchten Körper sich sämtlich von dem Isocapronitril $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CN$ ableiten, so werden die Namen derselben zweckmässig mit der Vorsilbe »Iso« versehen. O. Jacoby hat also das Isocapramidoxim und Abkömmlinge desselben in der angezogenen Mittheilung beschrieben.

II. Adolf Wurm berichtet im Jahrgang XXII (1889) der Berichte Seite 3131 über Benzenylamidoximoxalsäure, $C_6H_5C:NO.CO.CO_2H.NH_2$. Die unter diesem Namen beschriebene Verbindung ist das Oxalat des Benzenylamidoxims: $C_6H_5C:NOH.NH_2, C_2H_2O_4$; nur mit dieser Auffassung steht auch die, in der oben citirten Mittheilung Seite 3132 abgedruckte Analyse der betreffenden Substanz im Einklang.

Berichtigungen:

Jahrg. XXI, No. 15, S. 3031, Anmerkung 1 (Benzoylcegonin) lies: »XX, 1221«
statt »XX, 1121«.
» XXIII, » 18, » 3719, Anmerkung 1 lies: »XXI, 758« statt »XXI, 748«.

Nächste Sitzung: Montag, 23. Februar 1891, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaal des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 23. Februar 1891.

Vorsitzender: Hr. A. W. von Hofmann, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende benachrichtigt die Gesellschaft, dass

HR. JEAN-SERVAIS STAS in Brüssel,

Ehrenmitglied der Deutschen chemischen Gesellschaft

am 5. Mai d. J. die Wiederkehr des Tages feiern wird, an welchem er vor 50 Jahren als Mitglied in die Königlich belgische Akademie aufgenommen worden ist. Hr. Edmond Marchal, Secretär der Akademie, ladet die Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft ein, sich an dieser Jubiläumsfeier zu betheiligen, indem er gleichzeitig mittheilt, dass dem Jubilar bei dieser Gelegenheit eine goldene Medaille, welche ihm zu Ehren geschlagen worden ist, überreicht werden wird. Copien dieser Medaille von Silber oder Bronze stehen zu dem Subscriptionspreise von beziehungsweise 20 Frcs. und 10 Frcs. zur Verfügung.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Curtmann, Wilh., Erlangen;
Cohen, E. J., Amsterdam;
Deike, Bernhard, München;
Vriens, Dr. J. C., Amsterdam;
Pickerspill, Nicolas, }
Freinkel, M., } Aachen;
Lanzendörfer, Aug., }
Warmington, Edward, Leipzig;
Mehner, Dr. Hermann, Hackettstonn, N. Y., U. S. A.;
Bailey, Dr. T. L., Liverpool (Engl.);
Heringa, Jod., Batavia;
Vlasto, Ernest, Paris;
Allen, Alfred H., Sheffield.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dean, Wm. H., E. M., A. C., 75 West River St., Wilkes-Barre, Penn'a., U. S. A. (durch W. Frear und H. W. Wiley);
 Simon, Prof. W., Ph. D., 1348 Block St., Baltimore (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);
 Helden, H. A. van, Spui 233 den Haag (Holland) (durch J. M. van Bemmelen und C. Hensgen);
 Egger, Leo, Donaustr., Nussdorf b. Wien } (durch
 Krauss, Dr. Karl, Gumpendorfer- } G. Goldschmiedt
 strasse 149, } Wien } und J. Herzig);
 Rossin, Otto, Glenisongasse 6,
 Kaufmann, Alfred, Bonnerthalweg 10,
 Posth, Wilhelm, Kölner Chaussee 44,
 Rosenheim, Otto, Agrippinenstr. 2,
 Schröder, Ernst, Remigiusstr. 32,
 Müller, Hermann, Poppelsdorfer Allee 80, } Bonn a. Rh.
 Geisenheimer, Hans, Venusbergerweg 43 } (durch J. Bredt
 (Poppelsdorf), } und
 Stollé, Robert, Baumschulen-Allee 6, } R. Anschütz);
 Gruyter, Paul de, Meckenheimerstr. 77,
 Helle, Alfred, Poppelsdorfer Allee 84,
 Meyerfeld, Julius, Poppelsdorfer Allee 84,
 Bruck, P., Bülowstr. 85a II, Berlin W. (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki).

Nach Begrüssung der auswärtigen Mitglieder, der Herren:

Dr. J. Brandl vom pharmakologischen Institut, München,
 Dr. J. Bertram } vom Hause Schimmel & Co.,
 Dr. E. Gildemeister } Leipzig,
 Dr. C. v. Rechenberg }
 Dr. F. W. Semmler, Greifswald,
 Dr. J. Zimmermann, Niederndodeleben bei Magdeburg

welche der Sitzung beiwohnen, verliest der Vorsitzende ein Telegramm der HHrn. J. F. Holtz und W. Will, welche als Vertreter der Gesellschaft bei der 50jährigen Jubelfeier der Chemical Society of London von Berlin abwesend sind. Die Genannten beklagen lebhaft, der Vorlesung des Hrn. Prof. Wallach nicht beiwohnen zu können.

Der Vorsitzende fordert alsdann Hrn. Wallach auf, die für den Abend angekündigte Vorlesung zu halten.

Nach dem Schlusse des mit rauschendem Beifall aufgenommenen Vortrags, welcher in einem der nächsten Hefte der Berichte erscheinen wird, nimmt der Vorsitzende das Wort, um Hrn. Wallach den Dank der Gesellschaft auszusprechen. Er beglückwünscht den Redner

nicht nur bezüglich der bewundernswerthen Ergebnisse, zu welchen seine langjährigen Forschungen über die Terpene geführt haben, sondern auch bezüglich der Meisterschaft, mit welcher er das ungeheure Material bewältigt habe, um es in dem engen Rahmen einer Abendvorlesung zu einem so lichtvollen Bilde zu gestalten.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. von Hofmann.	A. Pinner.

Mittheilungen.

80. Oskar Widman: Ueber die Constitution des Cymols.

(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. A. Pinner.)

Wie bekannt, wurde Cymol schon im Jahre 1839 von Dumas und Peligot¹⁾ durch die Destillation des Camphers mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt — eine Methode, welche noch heute als eine von den besten für Bereitung des Cymols Anwendung findet. Der Kohlenwasserstoff wurde von Dumas Camphogène genannt. 2 Jahre später entdeckten Gerhardt und Cavour²⁾ im ätherischen Oel von Cuminum Cyminum einen Kohlenwasserstoff »Cymen«, der dieselbe Zusammensetzung besass und welchen sie kurze Zeit darauf mit dem Camphogène identificiren konnten.

Das Cymol wurde nun in rascher Folge in einer ganzen Menge von natürlich vorkommenden Stoffen, namentlich in den ätherischen Oelen, fertig gebildet aufgefunden. Noch zahlreicher aber waren die Producte, aus welchen man Cymol künstlich durch chemische Eingriffe darstellen konnte, wie z. B. Campherarten, Terpene, Carvol, Carvacrol, Thymol u. a.

Anfangs glaubte man, dass die aus verschiedenem Material und nach verschiedenen Methoden dargestellten Cymole auch verschieden constituirt seien. Namentlich wollte Fittig³⁾ nicht das Cymol aus Campher mit dem Cymol identificiren, das Kraut durch Erhitzen des Cuminols mit alkoholischer Kalilauge dargestellt zu haben glaubte.

¹⁾ Berzelius, Jahresber. für 1839, 341.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 88, 10.

³⁾ Zeitschr. f. Chemie 1865, 289.

Von grosser Bedeutung für die Frage nach der Constitution des Cymols war die Synthese des *p*-Methylpropylbenzols, welche Fittig gemeinschaftlich mit Schoeffer und König¹⁾ 1868 ausführte. Es gelang ihm, diesen Kohlenwasserstoff aus *p*-Bromtoluol, normalem Propylbromid und Natrium auf die bekannte Weise darzustellen. Das so erhaltene *p*-Propyltoluol siedete bei 178—179°, es gab eine Sulfonsäure, deren in schönen Blättern krystallisirendes Baryumsalz 3 Mol. Wasser enthielt, ging bei der Oxydation in *p*-Toluylsäure und Terephtalsäure über und zeigte in Allem das schon zuvor bekannte Verhalten des natürlichen Cymols. Trotzdem glaubten Fittig, Schoeffer und König sich nicht berechtigt, die Frage, ob der synthetische Kohlenwasserstoff mit dem Cymol identisch sei, zu bejahen und zwar deshalb, weil nach ihrer Ansicht diese Frage auf der Erforschung der Constitution des Cymols wesentlich beruhte. »Wäre letzteres, wie sie vermütheten, Isopropylbenzol, so dürfte der nahe genetische Zusammenhang desselben mit dem Cymol kaum Zweifel lassen, dass dieser Kohlenwasserstoff Isopropylmethylbenzol und demnach verschieden von dem oben beschriebenen Propylmethylbenzol ist«.

Einige Jahre später wiederholte indessen Fittica in Zusammenhang mit einer vergleichenden Untersuchung über einige aus natürlich vorkommenden Stoffen dargestellte Cymole die Fittig'sche Synthese von normalem Propyltoluol, wobei er als Ausgangsmaterial das unterdessen entdeckte, krystallisirte und ganz reine *p*-Bromtoluol anwenden konnte. Er fand den Siedepunkt ganz wie bei dem natürlichen Cymol bei 175—176°, konnte übrigens die Angaben Fittig's, Schoeffer's und König's bestätigen und fügte ausserdem einige andere Beobachtungen zu; woraus seiner Ansicht nach hervorging, dass die beiden Kohlenwasserstoffe identisch waren und dass das natürliche Cymol somit normales Propyl enthielte.

Fittig²⁾ gab nun zu, dass diese Versuche von Fittica mit Sicherheit ergeben hatten, dass das Cymol von verschiedenem Ursprung normales Propylmethylbenzol enthielte, meinte aber, es könne doch daneben Isopropyltoluol vorhanden sein.

Unterdessen war nach und nach durch Untersuchungen von Beilstein und Kupfer, Fittica, Paternò, Pisati, Wright u. a. nachgewiesen worden, dass Cymole des verschiedensten Ursprungs unter einander identisch sind, wobei man sich hauptsächlich auf das charakteristische, in Blättern auftretende, mit 3 Mol. Wasser krystallisirende Baryumsalz der Sulfonsäure stützte. Dadurch kam man mehr und mehr zu der Ueberzeugung, dass alle bis dahin dargestellten Cymole ein und dasselbe normale Propyltoluol seien.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 149, 334.

²⁾ R. Fittig und Bertram Mielck, Diese Berichte VII, 651.

Diese Ueberzeugung wurde noch mehr befestigt, da O. Jacobsen¹⁾ »zum Ueberfluss«²⁾ nochmals die Synthese des normalen Propyltoluols nach der Fittig'schen Methode wiederholte und eine ausführliche, vergleichende Untersuchung von diesem und dem natürlichen Cymol anstellte. Der synthetische Kohlenwasserstoff siedete constant bei 175—176° genau wie Camphercymol, das gut krystallisirende Baryumsalz der Sulfonsäure enthielt 3 Mol. Wasser, »stimmte dem Ansehen nach vollständig mit dem cymolschwefelsauren Baryum überein« und war auch hinsichtlich der Löslichkeit in Wasser bei 12—14° nicht davon zu unterscheiden. »Das Natriumsalz bildete durchaus wie das der Cymolschwefelsäure, grosse, rhombische Blätter« und das Amid schmolz constant bei 111—112°, während Jacobsen früher den Schmelzpunkt des reinen Sulfamids aus Camphercymol bei 112° gefunden hatte.

Möglich war es jedoch, wenn auch nicht wahrscheinlich, dass die Eigenschaften des *p*-Isopropyltoluols so wenig von denen des normalen Propyltoluols differirten, dass man die Differenz hatte übersehen können. So lange die Eigenschaften jenes Kohlenwasserstoffs noch unbekannt waren, war darum eine Lücke in der Beweisführung vorhanden. Diese Lücke füllte O. Jacobsen³⁾ aus, indem er aus *p*-Bromcumol, Jodmethyl und Natrium das *p*-Isopropyltoluol darstellte und fand, dass dieses ganz andere Eigenschaften als das gewöhnliche Cymol habe, und damit »machte er endgiltig allen Unsicherheiten betreffs der Constitution des gewöhnlichen Cymols ein Ende« (Kelbe) und wie R. Meyer⁴⁾ sich ausdrückt, widerlegte jeden noch möglichen Zweifel hinsichtlich der Constitution des Cymols.

Nach Jacobsen's Angaben siedet das *p*-Isopropyltoluol in ganz reinem Zustande (aus seinem krystallisirten Sulfamid abgeschieden) bei 171—172°, das Baryumsalz der Sulfonsäure krystallisirt mit einem Mol. Krystallwasser in aus fast mikroskopischen, feinen Nadeln bestehenden, warzigen Massen, das Natriumsalz bildet leicht lösliche, blättrige Krystalle und das Sulfamid krystallisirt in grossen, irisirenden Blättern, welche bei 97—98° schmelzen. Diese Angaben wurden später von R. Meyer und H. Boner⁵⁾, welche die Versuche Jacobsen's wiederholten, völlig bestätigt.

¹⁾ Diese Berichte XI, 2049.

²⁾ Siehe Kelbe's Abhandlung: Ueber das Metaisocymol, Ann. Chem. Pharm. 210, 1, welche eine ausführliche Uebersicht über die Geschichte des Cymols enthält.

³⁾ Diese Berichte XII, 429.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 220, 5.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 220, 25.

Schliesslich sei es bemerkt, dass Kekulé und Dittmar eine Stütze für die Annahme, dass die Propylgruppe des Cymols von normaler Structur sei, in der von ihnen sowie schon früher von Bugilinsky und Erlenmeyer beobachteten Thatsache erblickten, dass bei der Oxydation des Cymols mit Salpetersäure neben *p*-Toluylsäure Essigsäure gebildet wird.

Wenn die normale Structur der Propylgruppe im Cymol somit keinem Zweifel unterworfen war, so bot doch die Deutung mehrerer unterdessen gemachten Beobachtungen in der Cymolreihe grosse Schwierigkeiten. Wie oben erwähnt, hatte Fittig den genetischen Zusammenhang zwischen Cymol und Cumol (*p*-Isopropylbenzol), welcher von Kraut im Jahre 1853 zuerst beobachtet worden war, hervorgehoben. Zwar gründete sich die Angabe Kraut's auf einen Irrthum, wie R. Meyer viel später darlegte, bald darauf stellte aber Kraut das Cymol aus Cuminalkohol durch Kochen mit Zinkstaub dar, welchen Versuch Jacobsen wiederholte und in allen Theilen bestätigen konnte. Ferner fanden Nencki und Ziegler und später auch Jacobsen und v. Gerichten, dass Cymol beim Durchgang durch den thierischen Organismus in gewöhnliche Cuminsäure übergeht. Dann machte Nencki die Beobachtung, dass Cymol selbst bei blossem Schütteln mit Natronlauge und Luft Cuminsäure giebt und weiter erhielten Paternò und Spica bei der Reduction von Cumylchlorür, dargestellt durch Sättigung des Cuminalkohols mit Chlorwasserstoff, gewöhnliches Cymol.

Diese Thatsachen zeigten zur Genüge, dass ein genetischer Zusammenhang des Cymols mit der Cuminsäure, resp. dem Cuminol und Cuminalkohol in der That existirt.

Diese Verbindungen der Cuminreihe hatten sich aber als Isopropylderivate erwiesen. Ich erinnere nur daran, dass durch Untersuchungen von Jacobsen¹⁾, Gustavson²⁾ und Liebmann³⁾ dargelegt wurde, dass das Cumol, welches bei der Destillation der Cuminsäure mit Kalk entsteht, ein Isopropylbenzol ist, weiter dass R. Meyer durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die Cuminsäure in Oxyisopropylbenzoëssäure überführte und schliesslich, dass die Anwesenheit von Isopropyl in Cuminsäure zur Evidenz gebracht wurde, da es R. Meyer⁴⁾ gelang, sowohl die Cuminsäure als die *p*-Propylbenzoëssäure durch Einwirkung von feuchter Kohlensäure auf *p*-Bromcumol, resp. *p*-Brompropylbenzol bei Gegenwart von Natrium synthetisch darzustellen.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1260.

²⁾ Diese Berichte XI, 1251.

³⁾ Diese Berichte XIII, 46.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 496, 698 und 1903.

Unter solchen Verhältnissen musste man im Einverständnis mit R. Meyer u. a. als constatirt ansehen, dass Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe stattfinden, wenn ein Cymolderivat in ein Cumolderivat übergeht oder vice versa.

Auf diesem Punkte befand sich die Frage, als ich mich vor mehreren Jahren durch meine Synthese des Thymols aus Cuminol¹⁾ veranlasst sah, darauf einzugehen. Durch eine nähere Erwägung aller bis dahin bekannten Fälle von solchen Umlagerungen kam ich zu dem Schlusssatze²⁾, dass diese Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe von der in der Parastellung befindlichen Gruppe abhängen derart, dass eine Methylgruppe zur Bildung von normalem Propyl, eine Carboxylgruppe aber zur Bildung von Isopropyl prädisponirt. Dieser Satz ist später sowohl von anderen Forschern als auch von mir selbst in manchen Fällen bestätigt und von allen Forschern, die sich darüber geäußert haben, ausser Filoti³⁾, welcher die Formulirung etwas abändern wollte, anerkannt worden.

Indessen bin ich selbst während des Verlaufs meiner umfassenden Untersuchungen auf diesem Gebiete schliesslich auf Schwierigkeiten gestossen. Es zeigte sich nämlich, dass der Satz vollständige Gültigkeit hatte, sobald Methyl in Carboxyl oder andere Gruppen in Methyl übergangen, nicht aber wenn andere Gruppen als Methyl zu Carboxyl oxydirt wurden. So konnte ich nachweisen, dass Umlagerung innerhalb einer normalen Propylgruppe nicht stattfindet, wenn Aethyl, Acetyl, Propyl oder Isopropyl in Carboxyl übergeführt wird⁴⁾, wohl aber immer, wenn eine Methylgruppe oxydirt wird.

Dieses Ergebniss ist aber in theoretischer Hinsicht ganz unerklärlich. Es hat mich deshalb zu einer Revision der zu Grunde liegenden Untersuchungen über die Constitution der Propylgruppe im Cymol und in der Cuminsäure gezwungen und über die darauf hinzielende Untersuchung werde ich im Folgenden berichten. Ich fing mit dem Cymol an und erlangte schon dabei solche Resultate, welche eine Verfolgung der Untersuchung bei der Cuminsäure ganz überflüssig machten.



100 g ganz reines, umkrystallisirtes *p*-Bromtoluol wurden mit 89.4 g (ber. 71.9 g) Propylbromid vermischt und in einen Kolben eingegossen, welcher absoluten Aether und 40.3 g (ber. 26.9 g) Natrium enthielt. Die Reaction wurde übrigens ganz nach der Vorschrift von Fittig

¹⁾ Diese Berichte XV, 1066.

²⁾ Diese Berichte XIX, 251.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2781. — Gazz. Chim. XVI, 1.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 2224; XXII, 2273; XXIII, 3080.

und König¹⁾ ausgeführt. Sie verlief mit grosser Heftigkeit und war binnen einer halben Stunde vollendet. Das Reactionsproduct wurde 3 Mal der fractionirten Destillation über Natrium unterworfen und dann noch einmal (ohne Natrium) destillirt, wobei ich folgende Fractionen erhielt:

100—170°	wog 6.6 g
170—182°	» 2 »
182—184°	» 35 »
Rückstand (184—185°)	» 0.9 »

Von der Fraction 182—184° ging das meiste bei 183—184° über.

Die Temperatur wurde mit kurzem Normalthermometer gemessen. Das Barometer zeigte 774 mm.

Das specifische Gewicht der reinsten Fraction war 0.8682 bei 15°. Die Analyse ergab folgende Zahlen.

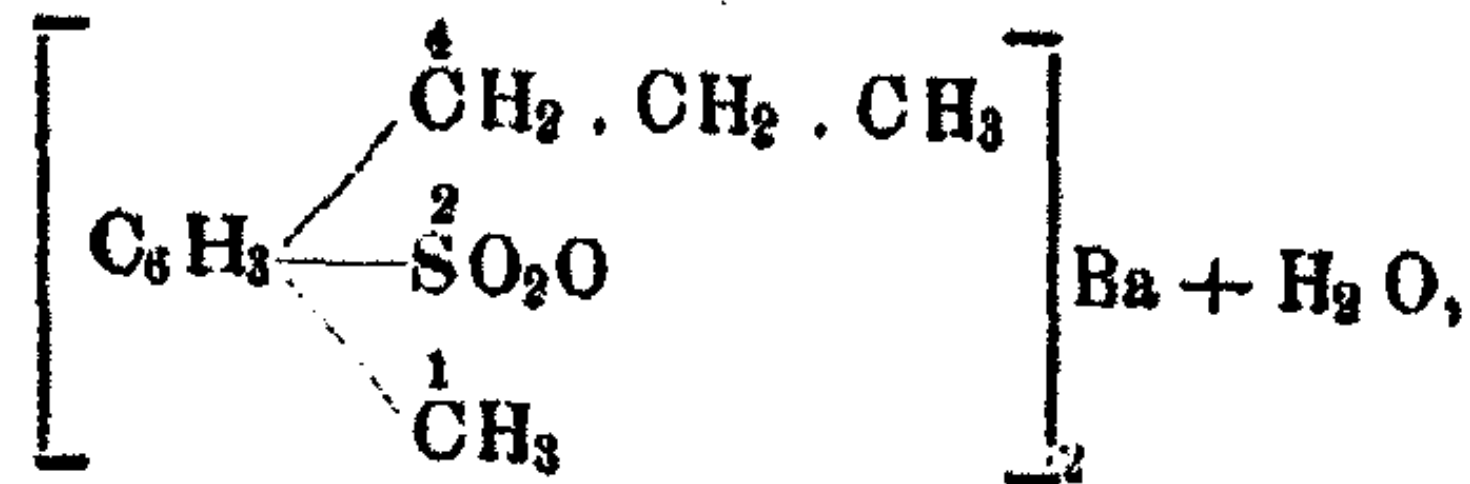
	Berechnet	Gefunden
C ₁₀	89.55	89.07 pCt.
H ₁₄	10.45	10.61 »
	100.00	99.68 pCt.

Gleich nach der letzten Destillation wurde von Kahlbaum bezogenes Camphercymol bei demselben Barometerdruck und unter Anwendung desselben Fractionirkolbens und desselben Thermometers fractionirt. Dieses ging zum kleineren Theil zwischen 172—175° über, das Allermeiste aber bei 175—177°. Nur äusserst wenig blieb in der Retorte zurück. Die Fraction 175—177° zeigte ein specifisches Gewicht von 0.8602 bei 15°, während Kraut für Cymol das specifische Gewicht 0.85965 angiebt.

Sowohl das specifische Gewicht als der Siedepunkt ist somit ganz verschieden, die Differenz in den Siedepunkten bei den beiden Kohlenwasserstoffen beträgt nicht weniger als sieben Grade. Der Geruch ist auch verschieden. Das synthetische besitzt einen süsslichen, angenehmeren Geruch als das Cymol, dessen Geruch einen herben Anstrich hat. Sulfonsäuren des *p*-Methylpropylbenzols.

Der synthetische Kohlenwasserstoff löst sich leicht in 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure bei der Erwärmung im Wasserbade. Nach Sättigung mit Baryumcarbonat erhält man ein Gemisch von zwei verschiedenen Baryumsalzen, von welchen das eine (α) in kaltem Wasser schwer löslich ist und deshalb sich sehr leicht reinigen lässt. In den Mutterlaugen befindet sich ein anderes sehr leicht lösliches Salz (β), das man nur mit Schwierigkeit nach mehrfachen UmkrySTALLISATIONEN in reinem Zustande bekommt. Das β -Salz tritt in sehr untergeordneter Menge auf.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 144, 277.

Baryummethylpropylbenzol- α -sulfonat,

krystallisirt beim Erkalten einer Lösung in schönen, glänzenden, sechseckigen Tafeln, welche an einander angelagert sind. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in warmem viel leichter löslich. 100 Theile Wasser lösen bei 18° etwa 2.77 g wasserfreies Salz. In Alkohol ist es viel schwerer löslich; zum Lösen erfordert es etwa 30 Theile siedenden Alkohols. Beim Erkalten krystallisirt es daraus träge und schlecht.

Die Krystalle enthalten nur ein Molekül Wasser, das noch nicht bei 100°, sondern zuerst bei 140—160° und sogar bei 160° nur sehr langsam entweicht. Die getrocknete Substanz ist sehr hygroskopisch.

Berechnet		Gefunden			
für $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_2 \cdot \text{O})_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$		I.	II.	III.	IV.
Ba	23.58	23.59	23.60	—	— pCt.
H ₂ O	3.09	2.99	2.95	2.96	2.87

Die Bestimmungen I und II beziehen sich auf Salz von verschiedenen Darstellungen der Sulfonsäure, alle von verschiedenen Krystallisationen.

Das Salz ähnelt zwar im Aeusseren dem Baryumcymolsulfonat, unterscheidet sich aber davon scharf durch den Wassergehalt, welcher bei dem letzteren 8.75 pCt. (!) beträgt und schon bei 100° vollständig entweicht.

Die Angaben von sowohl Fittig, König und Schaeffer als O. Jacobsen sind somit irrig und es ist ganz unerklärlich, dass jene Forscher bei der Analyse des Baryumsalzes aus dem synthetischen Kohlenwasserstoff 22 pCt. Baryum und 8.65 pCt. Wasser, Jacobsen 8.80 pCt. Wasser haben finden können.

Kaliummethylpropylbenzol- α -sulfonat,
 $\text{C}_{10}\text{H}_{13} \cdot \text{SO}_2\text{OK} + \text{H}_2\text{O}$

ist ziemlich schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in warmem Wasser und krystallisirt leicht in schönen, glänzenden, sehr grossen, schwach schiefen, vierseitigen Tafeln. Das Salz verliert kein Wasser im Exsiccator, alles aber bei 100°.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$		Gefunden	
K	14.44	14.38	— pCt.
H ₂ O	6.67	6.37	6.57

Natriummethylpropylbenzol- α -sulfonat,
 $4 \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_2\text{ONa} + 5 \text{H}_2\text{O}$

ist in Wasser, besonders in warmem, leichtlöslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen, grossen, sechseitigen, länglichen Tafeln von ungefähr derselben Form wie die des Baryumsalzes, nur grösser und dicker. Die Zusammensetzung ist etwas eigenthümlich, indem das Salz auf 4 Moleküle 5 Mol. Wasser enthält, von welchen 2 schon im Exsiccator, die übrigen 3 bei 100° entweichen. Die folgenden Analysen beziehen sich auf Salz von zwei verschiedenen Bereitungen der Sulfonsäure.

Berechnet		Gefunden			
für $4 \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{Na} + 5\text{H}_2\text{O}$		I.	II.	III.	IV.
Na	8.90	8.88	—	—	— pCt.
$2\text{H}_2\text{O}$	3.48	Im Exs.	—	—	3.51 3.52 >
$5 \text{H}_2\text{O}$	8.70	Bei 100°	8.32	8.54	8.60 8.55 >

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$

Na	9.06 pCt.
$2 \text{H}_2\text{O}$	— >
$5 \text{H}_2\text{O}$	7.09 >

Das Bleisalz krystallisirt in langen Nadeln und ist in kaltem Wasser schwerlöslich.

p-Methylpropylbenzol- α -sulfamid, C_6H_3 $\begin{matrix} \text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ CH}_3 & 4 \\ \text{SO}_2 \text{NH}_2 & 2, \\ \text{CH}_2 & 1 \end{matrix}$

krystallisirt aus Benzol oder verdünntem Alkohol in grossen, klaren, nahezu quadratischen Tafeln, welche constant bei 101 – 102° schmelzen. Der Körper ist in Alkohol und heissem Benzol sehr leicht, in kaltem Benzol sehr schwer löslich.

Die Krystalle sind von Hrn. Privatdocent A. G. Högbom gemessen, welcher davon gefälligst folgende Mittheilungen gemacht hat.

Krystallsystem monosymmetrisch.

$$a : b = 1.684 : 1$$

$$\alpha = 45^\circ.51'$$

Beobachtete Formen nur Prisma $\{110\}$ und Basis $\{001\}$. Die gemessenen Krystalle waren opak, tafelförmig nach der Basis und hatten einen ziemlich deutlichen, mit der Basis parallelen Durchgang.

Messungen	I.	II.	III.
$110 : \bar{1}\bar{1}0$	$100^\circ.46'$	$100^\circ.46'$	—
$110 : 001$	$63^\circ.38'$	$63^\circ.36'$	$63^\circ.39'$

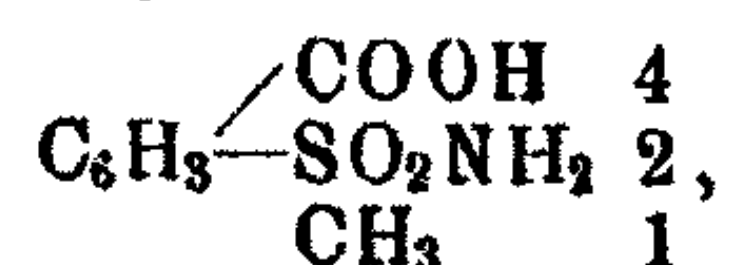
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_{15}NSO_3$	Gefunden
C	56.34	56.25 pCt.
H	7.04	7.42 »
N	6.57	6.57 »

Um zu entscheiden, welche Stellung der Sulfonsäurerest in diesen Verbindungen einnimmt, wurde das Amid oxydirt. Für diesen Zweck kochte ich 1 g von dem Amide $4\frac{1}{2}$ Stunden mit 5 g Kaliumbichromat und 8 g concentrirter Schwefelsäure, verdünnt mit 3 Vol. Wasser. Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wurde 0.5 g von einer in zolllangen Nadeln krystallisirenden, bei 267° schmelzenden Säure erhalten. Die Zusammensetzung entsprach der Formel: $C_8H_9NSO_4$ nach folgenden Analysen:

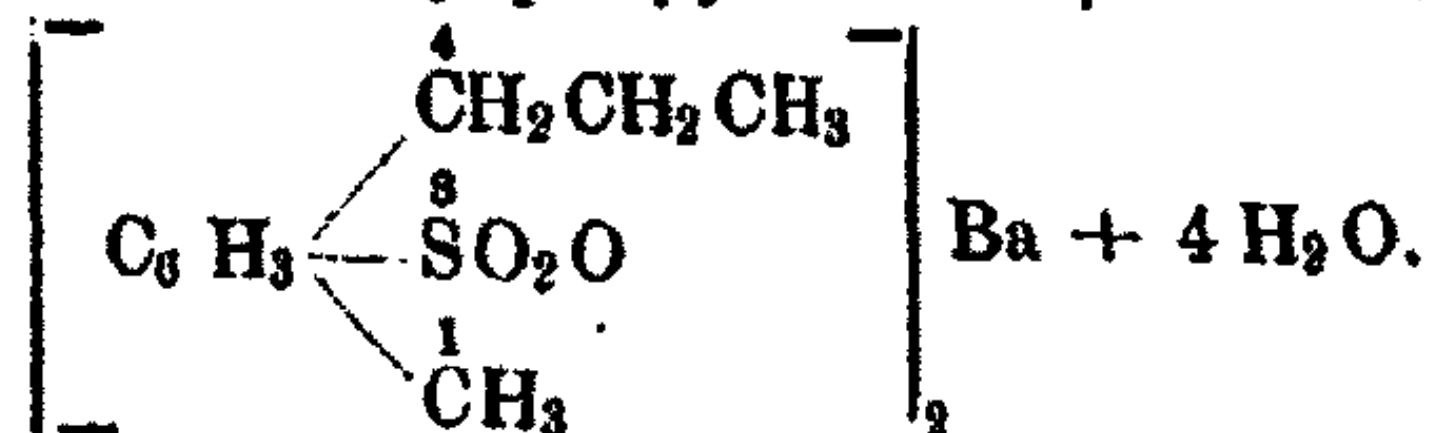
	Ber. für $C_8H_9NSO_4$	Gefunden
C	44.65	44.44 pCt.
H	4.19	4.43 »
N	6.51	6.57 »

Demnach ist der Körper mit der von Hall und Remsen¹⁾ untersuchten Sulfamin-*p*-toluylsäure:



identisch und die Gruppen nehmen die oben angegebenen Stellungen ein.

Baryummethylpropylbenzol- β -sulfonat,



Das oben beschriebene α -Salz wird aus dem Rohproducte schon nach zwei Krystallisierungen ganz rein erhalten. Die erste Mutterlauge enthält eine Substanz, die sowohl in Alkohol als in Wasser äusserst leicht löslich ist. Zuerst krystallisirt nach starkem Concentriren der Lösungen ein Salz in undeutlichen Krystallen aus. Dieses wurde fractionirten Krystallisationen unterworfen, welches Verfahren schliesslich das reine β -Salz ergab. Beim Erkalten einer warmen Lösung krystallisirt dieses ziemlich gut in prismatischen, kurzen Nadeln.

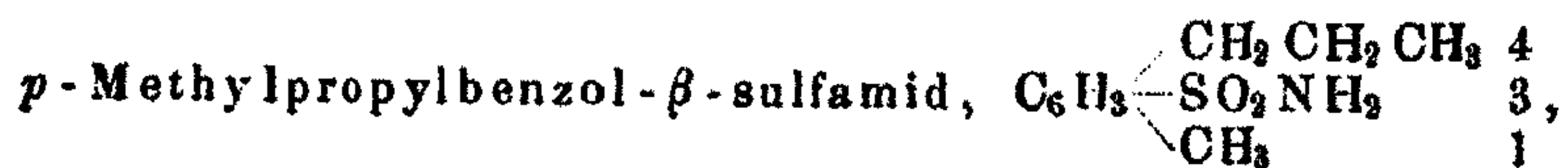
Von dem α -Salz unterscheidet sich das β -Salz scharf durch den Wassergehalt. Dieses enthält nicht weniger als 4 Moleküle Wasser,

¹⁾ Diese Berichte XII, 1433.

welche alle schon bei 100° entweichen. Im Exsiccator verliert auch das β -Salz kein Krystallwasser.

Berechnet		Gefunden	
für $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3]_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$			
Ba	21.57	21.69	— pCt.
H ₂ O	11.34	10.76	10.87 »

Das β -Natriumsalz krystallisirt auch in Nadeln bei langsamer Krystallisation.



erhalten aus dem getrockneten Natriumsalz durch successive Behandlung mit Phosphorpentachlorid und stärkstem Ammoniak, krystallisirt schon beim Erkalten der ammoniakalischen Flüssigkeit in schönen glänzenden Blättern. Beim Umkrystallisiren aus Benzol scheidet es sich in glänzenden Schuppen ab, welche bei 112—113° constant, aber langsam schmelzen.

Berechnet		Gefunden	
für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NSO}_2$			
N	6.57	6.62	pCt.

Das in den Mutterlaugen befindliche Gemisch von α - und β -Baryumsalz, das direct nicht weiter bearbeitet werden konnte, wurde auch successive in Natriumsalz, Chlorid und Amid übergeführt. Das Amidgemisch war anfangs flüssig, erstarrte aber allmählich. Bei der ersten Krystallisation lag der Schmelzpunkt niedrig, unter 90°. Nur mit grosser Schwierigkeit konnte daraus ein wenig reines β -Sulfamid (112°) gewonnen werden.

Behandlung des *p*-Methylpropylbenzols mit Salpetersäure von 1.4 specifischem Gewicht.

Fittica hatte einen Beweis für die Anwesenheit des normalen Propyls im Cymol in der von ihm gemachten Beobachtung gesehen, dass Cymol und synthetisches *p*-Methylpropylbenzol bei der Behandlung mit auf 50° erwärmter Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht ganz dieselben Derivate, ein flüssiges α -Nitrocymol und ein bei 125° schmelzendes β -Nitrocymol ergaben. Später wiesen zwar v. Gerichten¹⁾ und dann Hollemann²⁾ nach, dass der feste Körper eine ganz andere Zusammensetzung hat, und bei den Versuchen das Nitrocymol nach der Fittica'schen Methode aus Camphercymol darzustellen, fand ich selbst zusammen mit J. A. Bladin³⁾, dass auch

¹⁾ Diese Berichte XI, 1092.

²⁾ Diese Berichte XX, 373 und 3361.

³⁾ Diese Berichte XIX, 583.

Fittica's flüssiges α -Nitrocymol nicht ein Nitrokörper ist, sondern zum allergrössten Theil aus *p*-Tolylmethylketon besteht.

Es war indessen von Interesse, zu erfahren, ob das synthetische *p*-Methylpropylbenzol bei eben erwähnter Behandlung wirklich dieselben Verbindungen wie das natürliche Cymol ergibt, besonders das *p*-Tolylmethylketon; um so mehr, da die Entstehung dieses Körpers aus einem normalen Propylderivate sehr schwer verständlich ist.

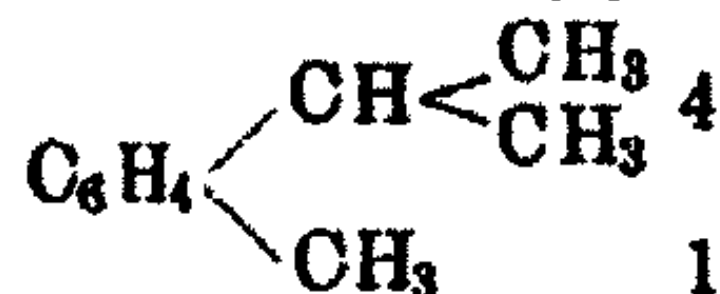
Ich behandelte deshalb den oben beschriebenen Kohlenwasserstoff genau in der von Fittica vorgeschriebenen Weise mit auf 50° erwärmter Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht. Nach fractionirter Destillation mit Wasserdämpfen wurde aus dem Reactionsproduct theils unangegriffenes *p*-Methylpropylbenzol, theils ein gelbes Oel erhalten, welches letzteres ungefähr dasselbe Aussehen und denselben Geruch wie das *p*-Tolylmethylketon besass. Als ich aber dieses Oel mit Hydroxylamin behandelte, bildete sich keine Spur von dem bei 88° schmelzenden Tolylmethylketoxim und das Oel kann also nicht Tolylmethylketon sein. Ich habe es nicht weiter untersucht, bin aber geneigt anzunehmen, dass es eine Nitroverbindung darstellt und dass somit die Angabe Fittica's in diesem Punkte richtig ist.

Indessen verhalten sich also das *p*-Methylpropylbenzol und das Cymol auch in dieser Hinsicht ganz verschieden. Die oben mitgetheilte Untersuchung dürfte zur Genüge darthun, dass Cymol von dem *p*-Methylpropylbenzol verschieden ist und dass folglich Cymol nicht normales Propyl enthält.

Welche Constitution kommt dann dem Cymol zu? Nach den übereinstimmenden Beobachtungen von O. Jacobsen, R. Meyer und H. Boner ist ja das Cymol auch von dem synthetisch dargestellten *p*-Methylisopropylbenzol verschieden und es würde also auch nicht Isopropyl enthalten. Um diese Frage zu erledigen, fand ich mich veranlasst, auch diese Untersuchungen der letztgenannten Forscher zu controlliren, besonders mit Hinsicht auf die höchst überraschenden Resultate, zu welchen ich bei der Revision der älteren Untersuchungen über das Methylpropylbenzol gelangt war.

Ich ging deshalb zunächst zu einer Synthese und einem näheren Studium der Derivate des Methylisopropylbenzols über und lasse nun einen Bericht über die dabei erhaltenen Ergebnisse folgen.

p-Methylisopropylbenzol,



Bei der Darstellung des »Isocymols« ging sowohl O. Jacobsen als R. Meyer und H. Boner von Cumol aus; dieses bromirten sie und liessen auf das *p*-Bromcumol Natrium und Jodmethyl nach der

Fittig'schen Methode einwirken. Ich habe denselben Weg eingeschlagen. Nur hinsichtlich der Bereitung des Ausgangsmaterials, des Cumols, habe ich geflissentlich ein anderes Verfahren als die genannten Forscher gewählt. Sie stellten das Cumol aus der Cuminsäure dar, ich aus Benzol und Isopropylbromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Bei meinen Untersuchungen über das Acetocumol bin ich nämlich zu der Ueberzeugung gekommen, dass das Cuminsäurecumol eine Verunreinigung enthält, die nicht direct weggeschafft werden kann.

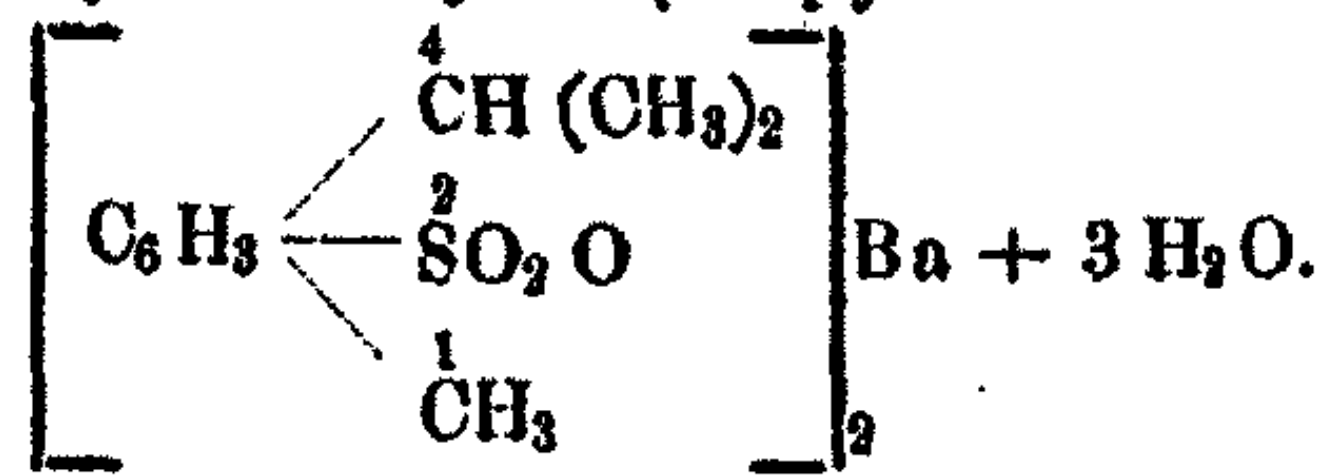
Bei der Darstellung des Isopropylbenzols bin ich der für die Bereitung des Aethylbenzols von L. Sempotowski¹⁾ gegebenen Vorschrift gefolgt. Dieses Verfahren giebt sehr gute Resultate. Aus 96 g Isopropylbromid und 150 g Benzol bekam ich eine zwischen 150° und 153° siedende Hauptfraction, welche 38.5 g wog, während die übrigen Fractionen ausser Benzol und über 180° siedendem Retortenrückstand nur einige Tropfen enthielten. Beim Bromiren wurde daraus 46 g bei 215—217° (corr.) siedendes *p*-Bromisopropylbenzol erhalten.

Dieses wurde nun mit 41 g Jodmethyl vermischt und in absoluten Aether zusammen mit 17.2 g Natrium eingeführt. Die Reaction trat äusserst träge ein. Die Mischung blieb zuerst mehr als 48 Stunden in Schnee, dann viele Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen und schliesslich wurde sie längere Zeit im Wasserbade erwärmt, ohne dass irgend eine Reaction wahrgenommen werden konnte. Endlich war die Reaction in der folgenden Nacht eingetreten und vollendet worden. Das Filtrat von den abgeschiedenen Haloïdsalzen hatte eine rothgelbe Farbe und fluorescirte stark. Bei der fractionirten Destillation zeigte es sich, dass die Hauptmasse aus einem dickflüssigen Körper bestand, der oberhalb 250° siedete. Das niedriger Siedende wurde in drei Fractionen aufgefangen. Die erste siedete bei 155—165°, die zweite bei 165—170° und die dritte bei 170—175° (corr.). Alle drei wogen ungefähr gleich viel, jeder etwa 4 g. Da die Quantität für weiteres Fractioniren zu gering war, musste ich auf eine weitere Reinigung des Kohlenwasserstoffs verzichten. Jedoch theilte ich die dritte Fraction in zwei Theile, von welchen die höher, bei 173—176°, siedende nur 1.5 g betrug. Der Geruch war dem des Cymols ganz gleich, von dem des Methylpropylbenzols aber deutlich verschieden.

Wie schon oben erwähnt, hatte Jacobsen, dessen Angaben später von R. Meyer und H. Boner, bestätigt wurden, die Nichtidentität des Cymols und »Isocymols« aus den Eigenschaften der Baryumsalze und der Sulfamide hergeleitet. In Folge dessen führte ich die beiden Theile der dritten Fraction jedes für sich in Sulfonsäure über und stellte daraus die genannten Derivate dar.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2662.

Baryummethylisopropylbenzolsulfonat,



Zu meinem Erstaunen krystallisierte nicht nur das Baryumsalz aus der bei 173—176° siedenden Fraction, welche denselben Siedepunkt wie das Cymol besitzt, sondern auch das Salz aus der niedrigen Fraction von Anfang an in Blättern und bei der zweiten Krystallisation erhielt ich in beiden Fällen centimeterbreite, spröde Blätter in guter Ausbeute. Die Aehnlichkeit mit dem Baryumsalz der gewöhnlichen Cymolsulfonsäure, welche ich zum Vergleich dargestellt hatte, war eine vollständige. Die Krystalle verloren kein Wasser im Exsiccator, alles aber bei 100°, und der Wassergehalt entsprach genau 3 Molekülen. Von den folgenden 3 Wasserbestimmungen sind I. und II. mit Material von der einen, III. von der anderen Bereitung ausgeführt.

Berechnet		Gefunden			
für $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3]\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$		I.	II.	III.	
Ba	22.20	22.54	—	—	pCt.
H ₂ O	8.75	8.70	8.67	8.68	»



krystallisierte aus verdünntem Alkohol oder Benzol in glänzenden Blättern, welche langsam bei 115—116° schmolzen. Die Eigenschaften stimmen in jeder Beziehung mit denen des Cymol- α -sulfamids überein. Zwar hat Jacobsen angegeben, dass Cymolsulfamid bei 112° schmilzt. Dieses ist jedoch unrichtig. Der Schmelzpunkt liegt in der That, wie ich selbst gefunden habe, bei 115—116°, was übrigens auch mit der Angabe Kelbe's¹⁾ stimmt.

Die Analyse des aus dem synthetischen Kohlenwasserstoff erhaltenen Sulfamids ergab folgende Zahl:

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_2\text{NH}_2$:	Gefunden:
N 6.57	6.71

In der folgenden Tabelle gebe ich eine Uebersicht über die oben mitgetheilten, wahren Eigenschaften der beiden synthetisch dargestellten, isomeren Kohlenwasserstoffe, verglichen mit denen des Cymols und zusammengestellt mit den Angaben meiner Vorgänger betreffs derselben Körper:

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1969.

	<i>p</i> -Methylpropylbenzol	<i>p</i> -Methylisopropylbenzol	Cymol
W a h r e E i g e n s c h a f t e n			
Siedepunkt	183 — 184°	—	175 — 176°
Spec. Gewicht	0.8682 (15°)	—	0.8602 (15°)
Geruch	Angenehm	Etwas herb	Etwas herb
Beh. mit HNO ₃ (1.40)	Giebt nicht Tolylmethylketon	—	Giebt Tolylmethylketon
Ba- α -sulfonat	\bar{A}_2 Ba + H ₂ O. Blätter. Verliert kein Wasser bei 100°	\bar{A}_2 Ba + 3 H ₂ O. Blätter. Verliert alles Wasser bei 100°	\bar{A}_2 Ba + 3 H ₂ O. Blätter. Verliert alles Wasser bei 100°
Na- α -sulfonat	4 \bar{A} Na + 5 H ₂ O. Tafeln	—	\bar{A} Na + 5 H ₂ O (Sieveking). \bar{A} Na + 3 H ₂ O (Paternò)
α -Sulfamid	Grosse Tafeln. Schmp. 102—103°	Blätter. Schmp. 115—116°	Blätter. Schmp. 115—116°
Ba- β -sulfonat	A_2 Ba + 4 H ₂ O. Kurze Nadeln	—	—
β -Sulfamid	Schuppen. Schmp. 112—113°	—	Schuppen 148° (Remsen & Day)
E i g e n s c h a f t e n n a c h			
Fittig, Schäffer & König (F., S. & K.), Fittica (F.), Jacobsen (J.) u. R. Meyer & Boner (M. & B.)			
Siedepunkt	178—179° F. S. & K. 175—176° F., J.	171—172° J.	—
Beh. mit HNO ₃ (1.40)	Giebt Nitroderivat F.	—	Giebt Nitroderivat F.
Ba- α -sulfonat	\bar{A}_2 Ba + 3 H ₂ O. Blätter. F. S. & K., J.	\bar{A}_2 Ba + H ₂ O. Warzen von feinen Nadeln J., M. & B.	—
α -Sulfamid	Blätter. Schmp. 111—112° J.	Grosse Blätter. Schmp. 97—98° J.	Blätter. Schmp. 112° J.

Wie ein Blick auf diese Tabelle erkennen lässt, sind die älteren Angaben durchgehends unrichtig und es erregt allerdings Verwunderung, dass solche Irrthümer, wie sie hier vorkommen, anfangs begangen werden können, noch mehr aber, dass die späteren Forscher dieselben bestätigt haben. Und doch bieten diese Untersuchungen keine besonderen Schwierigkeiten dar, zum grössten Theil sind sie sogar unter die leichtesten, chemischen Arbeiten zu rechnen. Wie Jacobsen bei seiner vergleichenden Untersuchung über die beiden Reihen Cymol- und *p*-Propyltoluolderivate, welche er in seinem Aufsatz: »Ueber die Constitution der Propylgruppe im Cymol«¹⁾ beschrieben hat, die durchaus nicht unbedeutlichen Verschiedenheiten hat übersehen können, vermag ich nicht zu erklären. So beträgt z. B. die Differenz der Schmelzpunkte der Sulfamide nicht weniger als 13°. Und betreffend die Baryumsalze kann ich nicht umhin hervorzuheben, dass Jacobsen in dem normalen Propylderivat 3 Mol. = 8.75 pCt. Wasser und in dem Isopropylderivat nur ein Molekül = 3.09 pCt. findet, während die Zusammensetzung in der That gerade entgegengesetzt ist.

Indessen haben diese irrigen Angaben das ganze Cymolgebiet verwirrt und unsere Auffassung von der Constitution dieses überaus wichtigen Körpers, welcher die Muttersubstanz der vielleicht grössten Gruppe von natürlich vorkommenden organischen Stoffen ist, irre geführt. Gerade der Umstand, dass die zu Grunde liegenden Untersuchungen so wenig Schwierigkeit in der Ausführung darbieten, hat sie a priori so glaubwürdig gemacht, besonders da sie von den folgenden Forschern gänzlich bestätigt wurden, dass so langwierige und ausführliche Untersuchungen in dem fraglichen Gebiete, wie die besonders von mir ausgeführten erforderlich waren, um eine neue Revision hervorzurufen. Dieser Fall dürfte am besten illustriren können, welchen Schaden unrichtige thatsächliche Angaben der Forschung verursachen können und wie solche auf eine lange Zeit die Forschung irre führen können. Er zeigt auch, von welchem grossen Gewicht für die Wissenschaft es ist, dass jeder Forscher sich angelegen sein lässt in der Literatur vorhandene irrthümliche Angaben zu berichtigen, sobald solche entdeckt werden.

Indessen giebt die nun mitgetheilte Untersuchung eine endgültige Antwort auf die vorliegende Frage. Die Antwort lautet:

Das Cymol ist nicht *p*-Methylpropylbenzol, sondern *p*-Methylisopropylbenzol. Hiermit fällt in der That alles räthselhafte weg, das die Cymolreihe bisher umhüllt hat.

Was zunächst die Entstehung des *p*-Tolylmethylketons aus Cymol betrifft, so ist sie nunmehr sehr leicht verständlich. Die Isopropyl-

¹⁾ Diese Berichte XI, 2049.

gruppe geht bei der von der Salpetersäure bewirkten Oxydation ganz einfach in eine Acetylgruppe über, indem eine Methylgruppe weg-oxydirt wird:



Die Frage nach den Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe findet auch ihre definitive, wenn auch auffallende Lösung.

Die Fälle von Umlagerung der Propylgruppe, welche man bisher als bewiesen angesehen hat, sind die folgenden:

Von Isopropyl zu Propyl.

1. Cumylchlorid giebt beim Kochen mit Zink und Chlorwasserstoffsäure Cymol¹⁾.
2. Cuminalkohol geht beim Kochen mit Zinkstoff in Cymol über²⁾.
3. Nitrocumylchlorid giebt beim Kochen mit Zink und Chlorwasserstoffsäure Cymidin, das mit Cymol und Thymol correspondirt³⁾.
4. Cuminäther giebt bei der Destillation Cuminol und Cymol⁴⁾.

Von Propyl zu Isopropyl:

1. Cymol geht in dem Organismus in Cuminsäure über⁵⁾.
2. Cymol ergiebt Cuminsäure beim Schütteln mit Natronlauge und Luft⁶⁾.
3. Cymolsulfonsäure giebt bei der Oxydation mit Chamäleon in alkalischer Lösung Oxyisopropylsulfobenzoësäure⁷⁾.
- 4) Cymol geht bei der Oxydation mit Chamäleon in alkalischer Lösung in Oxyisopropylbenzoësäure über⁸⁾.
- 5) Thymol giebt beim Schmelzen mit Kaliumhydrat *m*-Oxycuminsäure⁹⁾.
- 6) Carvacrol giebt beim Schmelzen mit Kaliumhydrat *o*-Oxycuminsäure¹⁰⁾.

¹⁾ Paternò und Spica, Jahresbericht 1879, 369.

²⁾ Kraut, Ann. Chem. Pharm. 192, 225; Jacobsen, diese Berichte XII, 434.

³⁾ Widman, diese Berichte XV, 166 und XIX, 245.

⁴⁾ Fileti, Gazz. chim. ital. XIV, 503.

⁵⁾ Nencki und Ziegler, diese Berichte V, 749; v. Gerichten XI, 369; Jacobsen XII, 512.

⁶⁾ Nencki XIV, 1144.

⁷⁾ R. Meyer und H. Boner, XIV, 1136, 2391; Ann. Chem. Pharm. 220, 6.

⁸⁾ Widman und Bladin, diese Berichte XIX, 583.

⁹⁾ Barth XI, 1571, Widman XIX, 252.

¹⁰⁾ Jacobsen XI, 1061, Widman l. c.

7) Cymol giebt bei der Einwirkung des Chlors Cumylechlorid, das mit Cuminol und Cuminsäure correspondirt¹⁾.

8) Chloreymol und Bromcymol aus Thymol geht bei der Oxydation in Chlor- und Bromcuminsäure über²⁾.

9) Kaliumthymylsulfat giebt bei der Oxydation mit Chamäleon *m*-Oxycuminsäure³⁾.

10) Kaliumcarvaerylsulfat giebt bei derselben Behandlung *p*-Oxyisopropylsalicylsäure³⁾.

11) Nitrocymol geht bei derselben Behandlung in *o*-Nitrooxyisopropylbenzoësäure über⁴⁾.

12) β -Cymolsulfamid giebt bei der Oxydation mit Chromsäure Sulfamincuminsäure⁵⁾.

Wie hieraus ersichtlich ist, ist man hierbei von der Voraussetzung ausgegangen, dass Cymol, Thymol und Carvacrol normales Propyl enthält. Das Dasein von Umlagerungen überhaupt hängt somit von der Propylgruppe dieser Körper ab. Hinsichtlich des Cymols ist es nun nachgewiesen worden, dass es ein Isopropylderivat ist. Was aber Thymol und Carvacrol betrifft, so stützt sich der Beweis, dass sie Propyl enthalten, auf die Constitution des Cymols und auch diese mussten nunmehr als Isopropylderivate aufgefasst werden. Alle in obiger Zusammenstellung erwähnten Körper sind somit Isopropylderivate und eine Umlagerung kommt in keinem von allen diesen Fällen vor.

Indessen weiss man in der That nicht, wie sich das wirkliche, normale *p*-Propyltoluol bei der Oxydation verhält. Da dies für die vorliegende Frage von einem gewissen Interesse ist, habe ich das oben beschriebene, synthetisch dargestellte *p*-Methylpropylbenzol der Oxydation mit Chamäleon in stark alkalischer Lösung unterworfen in ganz derselben Weise, wie ich vorher das Cymol oxydirt habe, in welchem Falle, wie bekannt, die Oxyisopropylbenzoësäure neben einer sehr kleinen Menge Terephtalsäure gebildet wurde. Ich erhielt dabei ausschliesslich Terephtalsäure und keine Spur von der bei 155—156° schmelzenden Oxypropylbenzoësäure.

Man kann also als bewiesen ansehen, nicht nur dass das, was man bisher für Umlagerung der Propylgruppe innerhalb der Cymol- und Cuminreihe gehalten hat, nicht solche ist, sondern auch, dass derartige Umlagerungen überhaupt nicht existiren.

¹⁾ Erréra, Gazz. chim. ital. XIV, 278.

²⁾ Fileti und Crossa, l. c. XVI, 287.

³⁾ Heymann und Königs, diese Berichte XIX, 3304.

⁴⁾ Widman und Söderbaum XXI, 2126.

⁵⁾ Widman XXII, 2274.

Schliesslich will ich bemerken, dass die obige Untersuchung das Resultat bestätigt, zu welchem Wallach¹⁾ unlängst bei seinen schönen Untersuchungen über das Cineol hinsichtlich der Structur der Propylgruppe gelangt ist. In der That hat man nunmehr keinen Grund zu bezweifeln, dass alle in der Natur vorkommenden Terpene und Campherarten, wie dies für die Harzessenz schon früher von Kelbe nachgewiesen ist, Isopropylderivate sind.

81. Oskar Widman: Ueber Aethylpropylbenzole.

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

In einem der letzten Hefte dieser Berichte befindet sich ein Aufsatz von Paul von der Becke²⁾, welcher mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst.

Der Verfasser hat das Aethylbenzol bei gewöhnlicher Temperatur mit normalem Propylbromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid behandelt. »Nach vielem Fractioniren« bekam er dabei folgende Fractionen:

I.	150—155°	ungefähr	12	ccm,
II.	178—185°	»	37	»
III.	189—195°	»	50	»
IV.	195—201°	»	53	»
V.	201—208°	»	10	»

Dem, der irgend eine Erfahrung auf diesem Gebiete besitzt, erhellt es, dass hierbei auch nicht annäherungsweise reine Kohlenwasserstoffe erhalten worden sind und dass ihre weitere Untersuchung mit grosser Unsicherheit behaftet sein wird, indem es auf einen Zufall ankommen muss, wenn es gelingt, aus irgend einer von diesen Fractionen ein wirklich reines chemisches Individuum zu bekommen.

Der Inhalt der vorstehenden Abhandlung: »Ueber die Constitution des Cymols« erweist am besten, welche grosse Sorgfalt auf Untersuchungen dieser Art verwendet werden muss und wie leicht auch erfahrene Forscher ganz unrichtige Ergebnisse erhalten können. In welchem Grade nun Becke Sorgfalt auf die fragliche Arbeit verwendet hat, darüber ist es schwierig zu urtheilen; dass es ihm aber nicht gelungen ist, zu reinen Verbindungen zu gelangen, davon enthält der Aufsatz selbst deutliche, innere Kriterien.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 319 (1890).

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3191.

Aus den Fractionen von 189—195° und 195—201° giebt der Verfasser an, zwei reine Kohlenwasserstoffe, Meta- (Siedep. 190—192°) und Paraäthylisopropylbenzol (Siedep. 197—198°) erhalten zu haben. Ausser den Kohlenwasserstoffen selbst ist nur ein einziges Salz aus jeder Reihe, aus der Metareihe ein Baryumsalz, aus der Parareihe ein Magnesiumsalz, analysirt worden. Uebrigens sollen die beiden Kupfersalze mit 4 Molekülen Wasser krystallisiren, analytische Data sind aber in diesem Falle nicht mitgetheilt. Wenn nun diese Thatsachen unmöglich als ausreichend angesehen werden können, um die beiden neuen Kohlenwasserstoffe zu charakterisiren und wenn man aus ihnen nicht schliessen kann, dass es Becke wirklich gelungen ist, seine Verbindungen in reinen Zustand zu bringen, so sind dagegen die Angaben, welche er weiter liefert, ausreichend, um entschieden darzulegen, dass die beschriebenen Körper Mischungen sind. Die beiden Kaliumsalze waren nämlich amorph und die Sulfamide, welche sonst immer in ähnlichen Fällen (z. B. von *p*-Aethylpropylbenzol, *p*-Methylpropylbenzol, *m*- und *p*-Methylisopropylbenzol u. s. w.) wohl krystallisiren und charakteristische Schmelzpunkte aufweisen, werden in diesen Fällen als flüssig angegeben. Hinsichtlich des *p*-Sulfamids wird geäußert, dass »es durch langes Stehen im Exsiccator theilweise fest wird« — woraus ja ganz deutlich hervorgeht, dass eine Mischung vorliegt. Unter solchen Verhältnissen sind auch die aus den amorphen Kaliumsalzen dargestellten Kohlenwasserstoffe Mischungen.

Becke hat indessen nicht nur die Fractionen von 189—195° und 195—201° untersucht, sondern glaubt auch ermittelt zu haben, was die übrigen Fractionen sind. Die Fraction von 150—155° wurde als Isopropylbenzol und die Fraction von 179—185° als Diäthylbenzole erkannt, von welchen besonders das *m*-Diäthylbenzol als solches »charakterisirt« wurde. Die Beweise dafür sind aber wohl kaum als befriedigend anzusehen. Mit einem gewissen Erstaunen liest man dann folgende Zeilen in Becke's Abhandlung:

»Die Fraction von 204—208° ist wohl nach den Angaben von Spica (?) als Diisopropylbenzol anzusehen, dieselben sind indessen nicht untersucht worden und war deshalb eine nähere Kennzeichnung nicht möglich.«

Wie man sieht, drückt sich der Verfasser hier mit einer gewissen Zweifelhaftigkeit aus, dies hindert ihn jedoch nicht, ein paar Zeilen weiter unten ganz kategorisch zu äussern: »Aus dem aus dem Aethylbenzol regenerirten Benzol hat sich dann durch Einwirkung des Propylbromids Isopropylbenzol resp. Diisopropylbenzol gebildet.«

Durch das Behandeln des Aethylbenzols bei gewöhnlicher Temperatur mit normalem Propylbromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhält Becke somit folgende Kohlenwasserstoffe: Isopropyl-

benzol, Diäthylbenzole, *p*- und *m*-Aethylisopropylbenzol und Diisopropylbenzole. Dieses höchst auffallende Resultat stützt sich auf vier analytische Bestimmungen und diese beziehen sich auf nur zwei von diesen Kohlenwasserstoffen.

Hinsichtlich der Resultate weist Becke auf die Beobachtungen von Anschütz und Immendorff über die Einwirkung des Aluminiumchlorids auf die Homologen des Benzols bei ihrer Siedetemperatur hin. Nun hat Becke selbst nur Zimmertemperatur angewendet und glaubt damit nachgewiesen zu haben, dass Aluminiumchlorid auch bei gewöhnlicher Temperatur eine Abspaltung der Seitenketten bewirkt. In welchem Grade der Beweis stichhaltig ist, dürfte aus dem Obigen hervorgehen. Ich selbst habe neuerdings zwei verschiedene Synthesen von Kohlenwasserstoffen, Isopropylbenzol¹⁾ und Methylisopropylbenzol, mit Anwendung der Aluminiumchloridmethode nach dem Verfahren von Sempotowski ausgeführt, d. h. mit längerer Erwärmung auf dem Wasserbade, nachdem die erste heftige Reaction nachgelassen hatte, und dabei ausser hochsiedenden Retortenrückständen nur Benzol resp. Toluol, welche im Ueberschuss zugegen waren, und die gesuchten Verbindungen erhalten. Zu ähnlichen Resultaten sind auch andere Forscher, z. B. Kelbe, gelangt.

Wenn diese Kritik der Becke'schen Untersuchung sich bisher auf Analogien und auf nachweisbare Mängel in der Ausführung hat stützen müssen, so tritt die Unsicherheit seiner Forschungsmethode am Schlusse der Arbeit direct und besonders deutlich hervor.

Er hat nämlich das zuvor von mir²⁾ beschriebene *p*-Aethylpropylbenzol untersucht und scheint dabei ganz derselben Methode, wie bei seinen anderen Untersuchungen, gefolgt zu sein. Hier stellt er auch ein Salz — das Magnesiumsalz — dar, und führt dieses in das Sulfamid über. Er hat die Bildung zweier Sulfonsäuren nicht beobachten können und findet den Schmelzpunkt des Sulfamids bei 84° liegend. In der That werden, wie ich genau beschrieben habe, beim Lösen des Kohlenwasserstoffs in Schwefelsäure zwei Sulfonsäuren gebildet, von welchen die eine (α -) in etwa doppelt so grosser Menge wie die andere (β -) auftritt. Von den Sulfamiden schmilzt das eine bei 112 bis 113°, das andere bei 108°. Dass Becke den Schmelzpunkt 84° gefunden hat, ist nicht gerade auffallend, da er nicht die Säuren hat scheiden können und Mischungen immer niedrigere Schmelzpunkte als die Componenten besitzen.

Hinsichtlich des *p*-Aethylpropylbenzol- β -sulfamids kann ich nun meine früheren Angaben mit folgenden krystallographischen Daten vervollständigen, welche Dr. A. G. Högbom mir gefälligst mitgetheilt hat. Die Krystalle hatten ein kubenähnliches Aussehen.

¹⁾ Siehe vorstehende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3080.

Krystallsystem hexagonal, rhomboëdrisch-hemiëdrisch.

$$a : c = 1 : 1.0365.$$

Beobachtete Formen: $\ast \{10\bar{1}1\}$, $\ast \{01\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}0\}$

Die meisten Krystalle hatten nur die Flächen des Grundrhomboëders ausgebildet; bei einigen traten jedoch die anderen Flächen als schmale Leisten auf. Durchgänge parallel mit dem Grundrhomboëder sehr deutlich.

Messungen:

$10\bar{1}1 : \bar{1}101$	$83^{\circ}.12' - 83^{\circ}.22'$	Mittel $83^{\circ}.18'$ *
$10\bar{1}1 : 01\bar{1}2$	$41^{\circ}.33' - 42^{\circ}.8'$	› $41^{\circ}.45'$
$11\bar{2}0 : 10\bar{1}1$	$48^{\circ}.17' - 48^{\circ}.24'$	› $48^{\circ}.20'$
$10\bar{1}1 : 10\bar{1}\bar{2}$	$86^{\circ}.46'$	Ber. $81^{\circ}.1'$

Upsala. Universitätslaboratorium, im Januar 1891.

82. N. Zelinsky und A. Besredka: Ueber das gegenseitige Verhalten der Dimethylglutar- und Trimethylbernsteinsäuren und über die stereoisomeren Trimethylbernsteinsäuren.

(Eingegangen am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der vorliegenden Untersuchung, welche noch nicht ganz beendigt ist, wollen wir zeigen, dass auch auf künstlichem Wege bereitete gesättigte Verbindungen, welche nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, in zwei isomeren Modificationen existiren können. Solche Fälle der Isomerie werden von der Le Bel-van't Hoff'schen Theorie vorausgesetzt, jedoch unter der Bedingung, dass derartige Isomere ein gleiches und diametral entgegengesetztes optisches Drehungsvermögen besitzen müssen.

Ausserdem müssten wir der Theorie zufolge die Existenz eines dritten, inactiven, aus beiden activen zusammengesetzten, Isomeren voraussetzen, wie es bei den Weinsäuren der Fall ist.

Eine glänzende Bestätigung der scharfsinnigen Le Bell-van't Hoff'schen Hypothese erblicken wir in der vor kurzer Zeit mitgetheilten Arbeit von F. Schardinger¹⁾; leider ist diese Arbeit in extenso noch nicht veröffentlicht worden.

¹⁾ Chem. Zeit. 1890 No. 101 S. 1703. Acad. d. Wissensch., Wien.

Schardinger cultivirte in einer Rohrzuckerlösung einen Pilz, der dem *Bacillus acidilactici* ähnlich ist, und bemerkte dabei die Bildung der linksdrehenden Milchsäure, welche vollkommen der rechten Fleischmilchsäure entspricht, und beide zusammen bilden die inactive Gährungs-Milchsäure.

Uns interessirte immer die Frage, ob das optische Drehungsvermögen eine nothwendige Folge der Existenz eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms in einer Verbindung sei, wenn dieselbe in zwei stereoisomeren Modificationen existirt.

Als Object unserer Untersuchung wählten wir die Trimethylbernsteinsäure, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält und für uns von um so grösserem Interesse ist, da bis jetzt noch nicht erwiesen ist, was für Eigenschaften die echte Trimethylbernsteinsäure besitzt.

Die schönen Versuche von K. Auwers und L. Jackson¹⁾ sowie von Bischoff²⁾ und Mintz haben die genannten Forscher zu dem Schlusse geführt, dass bei allen von ihnen angewandten Syntheseverfahren keine Trimethylbernsteinsäure erhalten wird, sondern die ihr isomere Dimethylglutarsäure, welche mit der Dimethylglutarsäure mit dem Schmelzpunkt 102—104° C. identisch ist und die von dem Einen von uns vor einiger Zeit erhalten und beschrieben wurde³⁾; so dass in allen Fällen, wo der Reaction gemäss die Bildung der Trimethylbernsteinsäure zu erwarten ist, immer die symmetrische Dimethylglutarsäure mit dem niedrigeren Schmelzpunkte erhalten wurde.

In den Arbeiten von K. Auwers und L. Jackson finden wir zwei Punkte, die, wie es scheint, besonders dafür sprechen, dass die von ihnen erhaltene Säure die symmetrische Dimethylglutarsäure ist. Erstens, ist die Leitfähigkeitsconstante der Säure von Auwers und Jackson ($K = 0.00505$ und $K = 0.00543$)⁴⁾ beinahe identisch mit derjenigen für die Dimethylglutarsäure mit dem Schmelzpunkte 102° bis 104° ($K = 0.0055$)⁵⁾; zweitens, giebt die Säure von Auwers und Jackson bei Einwirkung vom Brom — ein Dibromsubstitut, — was schwerlich der Fall sein würde, wenn diese — Trimethylbernsteinsäure wäre.

Derartige Schlüsse schienen uns von wesentlicher Bedeutung, und auch wir würden die Säure von Auwers und Jackson für identisch mit unserer Dimethylglutarsäure gehalten haben, wenn nicht eine von dem Einen von uns beobachtete Reaction unseren Zweifel erregt hätte.

¹⁾ Berl. Berichte XXIII, 1599.

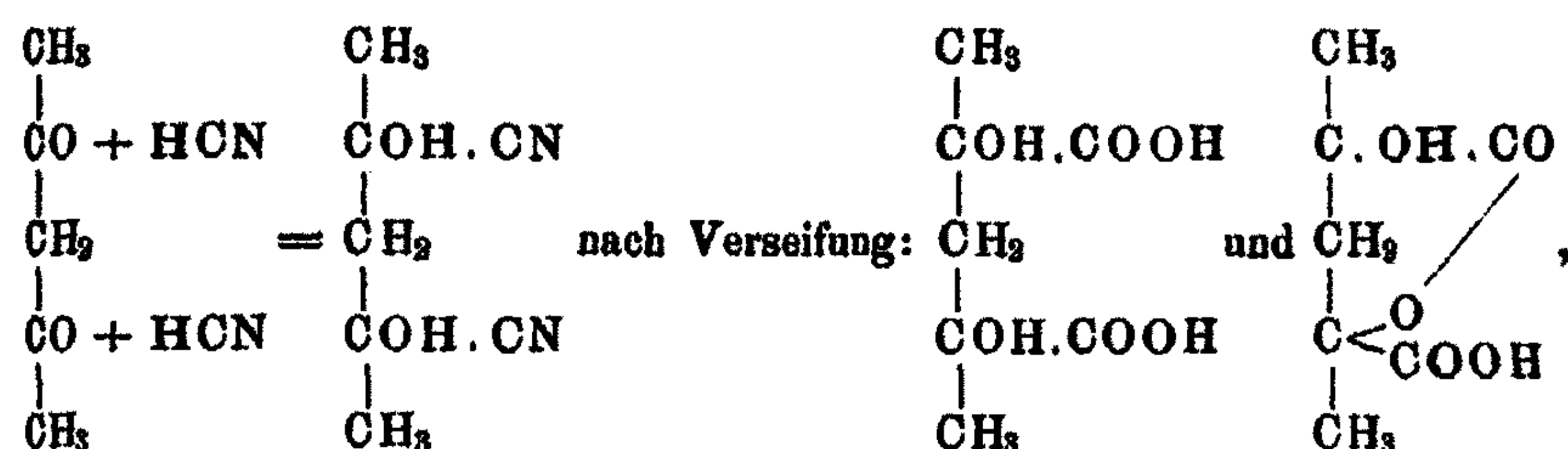
²⁾ Ebenda XXII, 3179 u. XXIII, 649, 1464, 3395.

³⁾ Ebenda XXII, 2823.

⁴⁾ Berl. Berichte XXIII, 1602. Zeitschr. f. physik. Chemie VI, 316.

⁵⁾ Zeitschr. für physik. Chemie V, 406.

Die Dibromdimethylglutarsäure von Auwers und Jackson lässt sich durch Ersatz beider Bromatome durch Hydroxylgruppen in Dimethyldioxyglutarsäure überführen, welche ziemlich beständig ist (sie scheidet kein Wasser ab, was bei den γ -Oxysäuren der Fall ist) und den Schmelzpunkt 95° – 96°C hat. Da die symmetrische Dioxydimethylglutarsäure in der Form ihres Monolactons¹⁾ von dem Einen von uns noch vor Erscheinen der vorhergenannten Arbeit von Auwers und Jackson erhalten und untersucht worden ist und das Monolacton der Dimethyldioxyglutarsäure jedenfalls auf Grund der Synthese dieser Verbindung aus Acetylaceton und Blausäure die folgende Structur besitzt:



so mussten wir annehmen, dass die Dimethyldioxyglutarsäure von Jackson und Auwers nicht als Derivat der Dimethylglutarsäure zu betrachten ist, und liess uns eher in der Säure von Auwers echte Trimethylbernsteinsäure vermuthen.

Die Erklärung²⁾, welche Auwers und Jackson für die Bildung der symmetrischen Dimethylglutarsäure durch Einwirkung von α -Bromisobuttersäureester auf Methylnatriummalonsäureester statt der im Falle eines normalen Verlaufes der Reaction zu erwartenden Bildung der Trimethylbernsteinsäure geben, halten wir für sehr wahrscheinlich, glauben aber dennoch nicht, dass bei Einwirkung von Natriummethylmalonsäureester auf α -Bromisobuttersäureester dieser letztere sich gänzlich oder in seiner Hauptmasse durch Abspaltung von Bromwasserstoff in Metacrylsäureester verwandelt, welcher nach Auwers und Jackson sich mit dem Natriummethylmalonsäureester vereinigt und nach Verseifung die symmetrische Dimethylglutarsäure giebt.

Wir sind eher der Meinung, dass, wenn sich auch bei genannter Reaction Dimethylglutarsäure bildet, dies nur in sehr geringer Menge

¹⁾ Ueber Monolacton der symm. Dimethyldioxyglutarsäure wird in kürzester Zeit mitgetheilt werden. Die krystallographischen Constanten dieser Lactonsäure sind von Hrn. Dr. R. Prendel bestimmt und in Groth's Zeitschrift für Krystallographie Bd. XVII, Heft 2 beschrieben.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1604.

geschieht und dass bei der Reaction von Auwers und Jackson, sowie von Bischoff und Mintz als Hauptproduct Trimethylbernsteinsäure entsteht, deren eine Modification in ihren Eigenschaften — der Leitfähigkeitsconstante und dem Schmelzpunkte — und sogar dem Habitus der Krystalle der symmetrischen niedrig schmelzenden Dimethylglutarsäure sehr ähnlich sein kann. — Dass die α -Chlor- und α -Bromisobuttersäureester ziemlich beständige Verbindungen sind, welche nicht so leicht Bromwasserstoff abspalten, wissen wir bereits aus dem Verhalten dieser Verbindungen zu den Alkalien. So zeigte L. Balbiano¹⁾, dass sich bei Einwirkung von Alkalien auf α -Chlorisobuttersäureester hauptsächlich α -Oxyisobuttersäure bildet. Auch Engelhorn²⁾ bemerkte, dass bei Einwirkung von Baryt und wässrigem kohlensauren Kali auf α -Bromisobuttersäure α -Oxysäure sich immer in grösserer Quantität bildete, Metacrylsäure jedoch in sehr geringer.

Somit besitzt die Annahme von Auwers und Jackson, dass sich bei Einwirkung von α -Bromisobuttersäureester auf Methylnatriummalonsäureester hauptsächlich Bromwasserstoff abspaltet und Metacrylsäureester mit Methylnatriummalonsäureester vereinigt, wenig Wahrscheinlichkeit.

Was Bischoff's (loco citato) und seiner Schüler Arbeiten über die Trimethylbernsteinsäure betrifft, und überhaupt über die Triäsubstitute der Bernsteinsäuren, so ersehen wir aus diesen Arbeiten, besonders aus der letzten Arbeit von Bischoff³⁾, dass er, gleich Auwers und Jackson, annimmt, dass alle sogenannten trisubstituirten Bernsteinsäuren, darunter auch die Trimethylbernsteinsäure, welche auf synthetischem Wege aus verschiedenen Derivaten des Malonsäureesters und aus α -Bromisobuttersäureester erhalten worden sind, nichts anderes, als symmetrisch substituirt Glutarsäuren sind, das heisst, die auf diesem Wege erhaltene »sogenannte« Trimethylbernsteinsäure ist eigentlich die symmetrische Dimethylglutarsäure, Aethyldimethyl- und Propyldimethylbernsteinsäuren sind nach Bischoff Methyläthyl- und Methylpropylglutarsäuren.

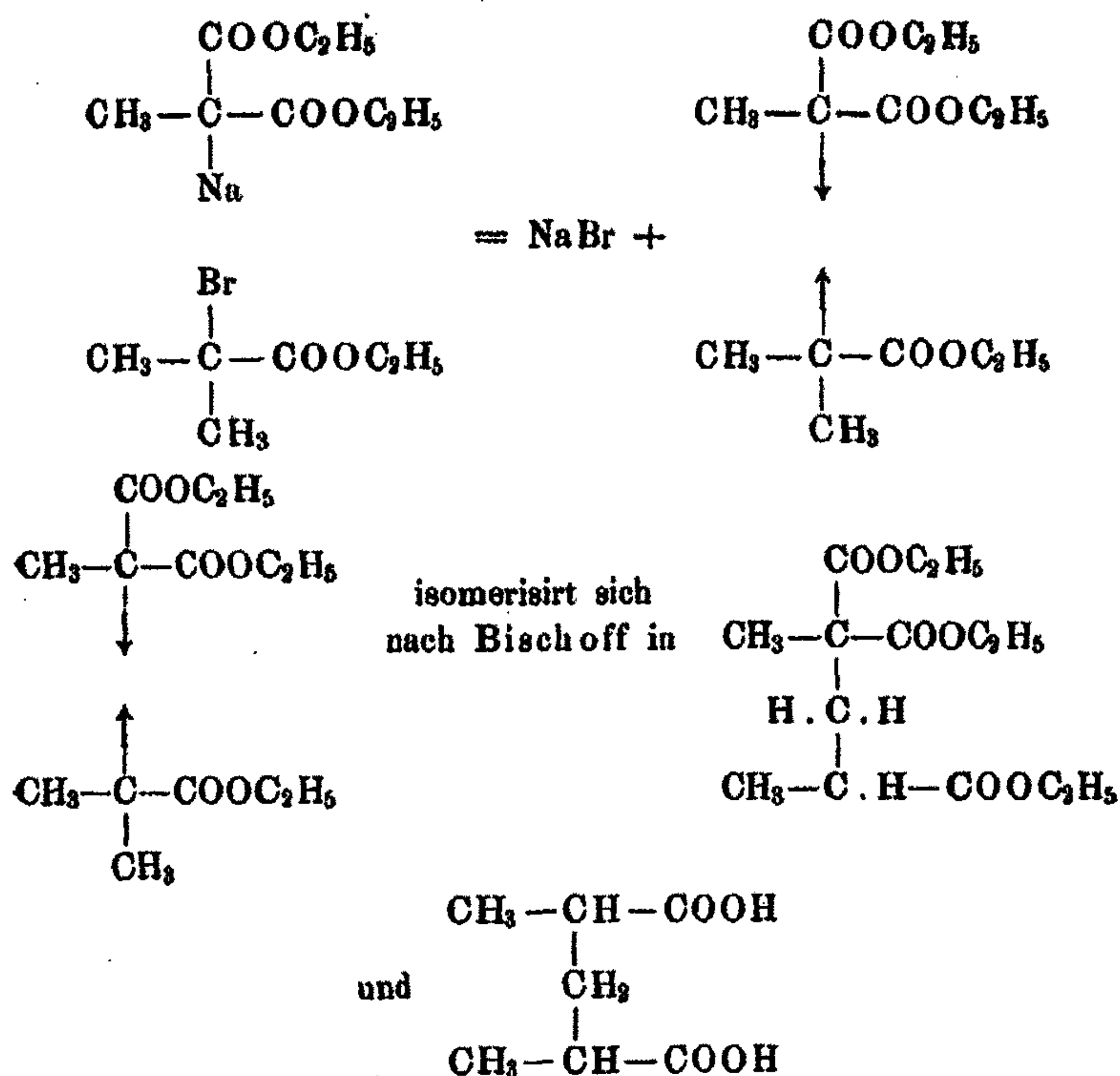
Obwohl Bischoff demnach mit den Erklärungen von Auwers und Jackson über die Bildung von Dimethylglutarsäure bei jenen Reactionen, wo man eigentlich die Bildung von Trimethylbernsteinsäure erwarten sollte, nicht einverstanden ist, nimmt er dennoch an, sich auf die »dynamische Wirkung der stossenden Gruppen«⁴⁾ stützend, dass die trisubstituirten Bernsteinsäuren sich im Augenblicke ihrer Bildung in disubstituirte Glutarsäuren isomerisiren.

¹⁾ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1878, 704.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 200, 68 — 70.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 3403.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 1467, 1950.



Die dynamischen Vorstellungen Bischoff's¹⁾, welche wir keineswegs mit ihm theilen können, nicht weiter erörternd, glauben wir aber, dass die Dimethylglutarsäure (die »sogenannte« Trimethylbernsteinsäure) Bischoff's und Dimethylglutarsäure Auwer's und Jackson's echte Trisubstitute der Bernsteinsäure sind.

Um seine Annahmen zu bekräftigen, führt Bischoff²⁾ sowie auch Auwers die Leitfähigkeitsconstanten der von ihnen erhaltenen Säuren an und finden die letzteren denen der Glutarsäurereihe sehr nahe. Was den Habitus der Krystalle und den Schmp. 105° anbelangt (die Löslichkeit seiner Säure hat Bischoff leider nicht bestimmt), so können dieselben nicht als genügendes Zeugnis für die Identität der »sogenannten« Trimethylbernsteinsäure oder Dimethylglutarsäure von Bischoff und Auwers mit der von einem von uns erhaltenen Dimethylglutarsäure 102—104° dienen.

Einen viel wesentlicheren Beweis dafür, dass die Säure von Bischoff der Glutarreihe angehört, sehen wir darin, dass die »sogenannte« Trimethylbernsteinsäure beziehungsweise Dimethylglutarsäure

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 624.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1952—1958.

Bischoff's¹⁾, wie es aus seinen Versuchen hervorgeht, beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bis 230—250° C. in eine schwer lösliche Modification übergeht, id est, die »sogenannte« Trimethylbernsteinsäure oder Dimethylglutarsäure Bischoff's mit dem Schmp. 105° C. geht in die Dimethylglutarsäure mit dem Schmp. 128° über, welche von dem Einen von uns erhalten und beschrieben wurde²⁾.

Solches Verhalten aber der Säure Bischoff's beim Erhitzen mit Salzsäure könnte erst dann von wesentlichem Werthe sein für den Beweis, dass seine Säure eine wirkliche Dimethylglutarsäure ist, wenn früher erwiesen wäre, dass die echten symmetrischen Dimethylglutarsäuren sich ebenso zum Erhitzen mit Salzsäure verhalten, wie die symmetrisch substituirtten Bernsteinsäuren, das heisst, dass die leichter lösliche und bei niedrigerer Temperatur schmelzende Modification in schwerer lösliche und bei höherer Temperatur schmelzende übergeht.

Indessen haben wir auf Grund der Versuche, welche mit unseren symmetrischen Dimethylglutarsäuren angestellt wurden, die wir der Synthese nach³⁾ für echte symmetrische Dimethylglutarsäuren zu halten berechtigt sind, ein derartiges Verhalten, wie bei den substituirtten Bernsteinsäuren, nicht beobachtet.

Die leichter lösliche symmetrische Dimethylglutarsäure (Schmp. 102—104° C.) wurde erst mit Wasser, sodann mit concentrirter Salzsäure bei 220—240° C. erhitzt, wobei kein Uebergang in die schwer lösliche bei 127—128° schmelzende Modification zu bemerken war.

Kennzeichnend für die symmetrischen Dimethylglutarsäuren ist ein ganz entgegengesetztes Verhalten, nämlich: die schwer lösliche symmetrische Dimethylglutarsäure mit dem Schmp. 127 bis 128° geht beim Erhitzen mit Salzsäure bis 200° C. gänzlich in die leicht lösliche Modification mit dem Schmp. 102 bis 104° über. Ein derartiges Verhalten wird auch bei den symmetrischen Diäthylglutarsäuren beobachtet.

Somit ist das Verhalten der stereoisomeren Glutarsäuren ganz entgegengesetzt demjenigen, welches bei den stereoisomeren Bernsteinsäuren bemerkt wird. Aus diesem Umstande erlauben wir uns zu schliessen, dass die »sogenannte« Trimethylbernsteinsäure oder Dimethylglutarsäure von Bischoff und Auwers, sowie auch die anderen »sogenannten« trisubstituirtten Bernsteinsäuren oder bisubstituirtten Glutarsäuren Bischoff's und seiner Mitarbeiter echte Trisubstitute der Bernsteinsäuren sind (dadurch erklärt sich auch, warum Bischoff

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3404.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2823.

³⁾ Ibidem.

einen Uebergang der bei niedrigerer Temperatur schmelzenden Säure in die bei höherer schmelzende bemerkte), zu denen vielleicht wegen etwas abnormen Verlaufs der Reaction von α -Bromisobuttersäureester auf Methylnatriummalonsäureester sich in geringer Quantität gebildete Dimethylglutarsäure hinzumengte.

Folgender Versuch zeigt einen weiteren wesentlichen Unterschied, der bei den echten symmetrischen Dimethylglutarsäuren beobachtet wird.

Die Dimethylglutarsäure mit dem Schmelzpunkte $102-104^{\circ}\text{C}$. wurde, um ihr Anhydrid zu erhalten, in einem zugeschmolzenen Rohre mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid auf 180°C erhitzt. Nach der Behandlung des Reactionproductes mit Eiswasser und Soda, verblieb eine öltartige Substanz, welche in kurzer Zeit erstarrte. Nachdem die Substanz aus heissem Ligroin umkrystallisirt war (sogar in heissem Ligroin ist das Anhydrid schwer löslich), erhielten wir federartige Krystalle des Anhydrids mit dem Schmelzpunkte $84-86^{\circ}\text{C}$.

Dieses Anhydrid ging beim Erhitzen mit Wasser ziemlich leicht in Lösung und nach Abdampfen der wässerigen Lösung erhielten wir eine krystallinische Säure mit dem Schmelzpunkte $120-121^{\circ}\text{C}$. Nach abermaliger Krystallisation aus Wasser schieden sich die charakteristischen prismatischen Krystalle der schwer löslichen symmetrischen Dimethylglutarsäure mit dem Schmelzpunkte 127° bis 128° aus.

Somit ist der Uebergang der leicht löslichen Modification der symmetrischen Dimethylglutarsäure mit dem Schmelzpunkte $102-104^{\circ}\text{C}$. durch das Anhydrid in die schwer lösliche Modification mit dem Schmelzpunkte $127-128^{\circ}\text{C}$ erwiesen.

Hier ersehen wir auch ein ganz anderes Verhalten, wie bei den symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren, bei denen durch das Anhydrid (Schmelzpunkt 87°), welches beiden Modificationen gemein ist, durch Addition von Wasser grösstentheils die leicht lösliche und bei niedrigerer Temperatur schmelzende Modification erhalten wird.

Somit besitzen die symmetrischen Dimethylglutarsäuren, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, die vorher erwähnten charakteristischen Kennzeichen, durch welche sie sich von den symmetrisch substituirten Bernsteinsäuren unterscheiden.

Die Frage über die Anhydride verdient eine gründlichere Untersuchung, aber schon jetzt kann man sagen, dass den beiden Dimethylglutarsäuren ein und dasselbe Anhydrid mit dem Schmelzpunkte 84° bis 86°C .¹⁾ gemein ist; durch Addition von Wasser bildet sich aus

¹⁾ Das Anhydrid der Dimethylglutarsäure von Auwers schmilzt bei $92-93^{\circ}$ (diese Berichte XXIII, 1613), in welche Säure dieses Anhydrid durch Addition von Wasser übergeht, wird von Auwers in seiner Abhandlung nicht erwähnt.

diesem Anhydrid die schwer lösliche Dimethylglutarsäure mit dem Schmelzpunkte 127° — 128° .

Alles bis jetzt Erwähnte spricht, unserer Meinung nach, genug dafür, dass bei den Versuchen von Bischoff und Auwers sich hauptsächlich nicht Dimethylglutarsäure, sondern echte Trimethylbernsteinsäure bildet, welche von den genannten Forschern grösstentheils in einer Modifikation erhalten wurde.

Auf Grund der soeben entwickelten Betrachtungen, dass die »so-genannten« Trimethylbernsteinsäuren von Bischoff und Auwers die echten Trimethylbernsteinsäuren, aber nicht Dimethylglutarsäuren darstellen, haben wir neue Versuche zur Synthese von Trimethylbernsteinsäure angestellt.

Trimethylbernsteinsäure.

In der Absicht, eine neue Synthese der Trimethylbernsteinsäure auszuführen, wurde die Einwirkung von α -Bromisobuttersäureester auf Natriumcyanpropionsäureester untersucht.

α -Bromisobuttersäureester wurde aus Isobuttersäure von Kahlbaum, die zuvor einer fractionirten Destillation unterworfen war, dargestellt. Für die Bromirung wurde diejenige Fraction genommen, die bei 154° — $155,95^{\circ}$ C überging. Aus 400 g Isobuttersäure haben wir 290 g der Säure isolirt, die den oben angegebenen Siedepunkt hatte; die übrige Menge siedete viel höher und stellt somit die käufliche Isobuttersäure kein einheitliches chemisches Präparat dar.

Die Bromirung der Säure wurde nach der von dem Einen von uns seit einiger Zeit vorgeschlagenen Methode¹⁾ ausgeführt und gab etwas über 90 pCt. der theoretischen Ausbeute. Um diesen Ester in möglichst reinem Zustande zu haben, wurde derselbe noch in luftverdünntem Raume fractionirt, wobei Alles fast ohne Rückstand bei 119° bis 122° C. (206—210 mm) überging.

Die Elementaranalyse dieses Esters ergab:

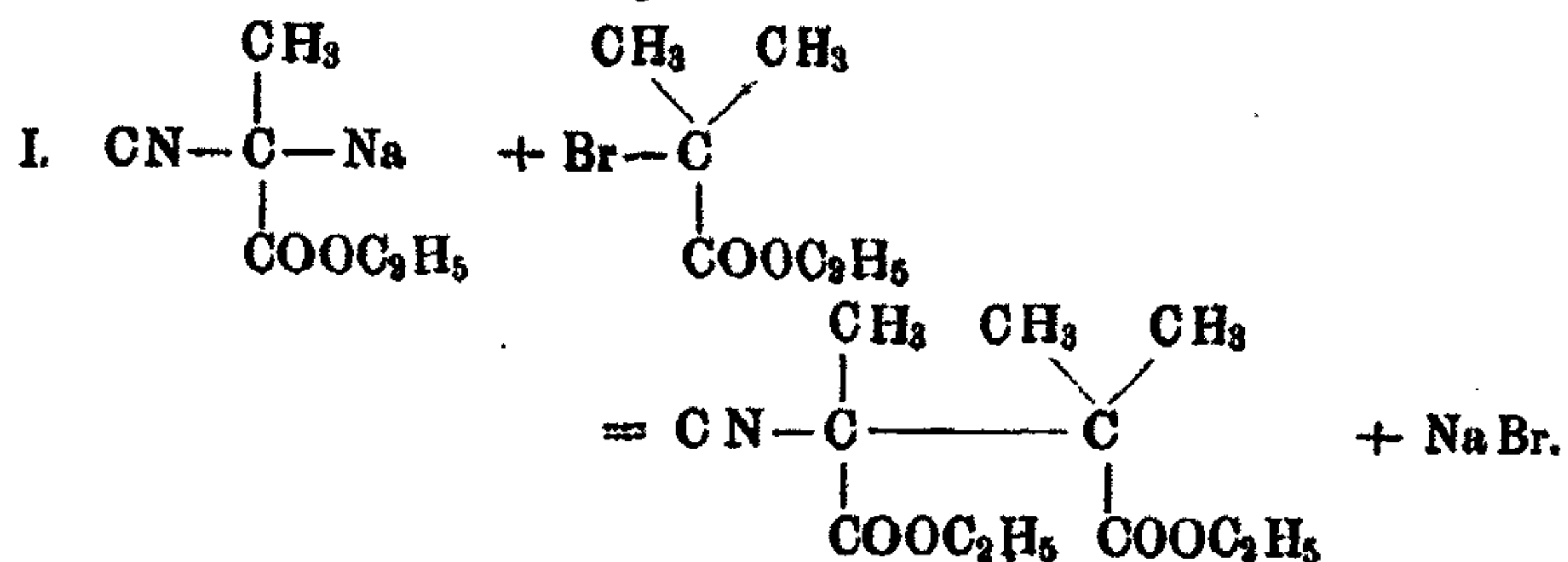
0.2428 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0.3276 g Kohlensäure und 0.1242 g Wasser.

0.1 g Substanz gaben nach Carius 0.0962 g Bromsilber.

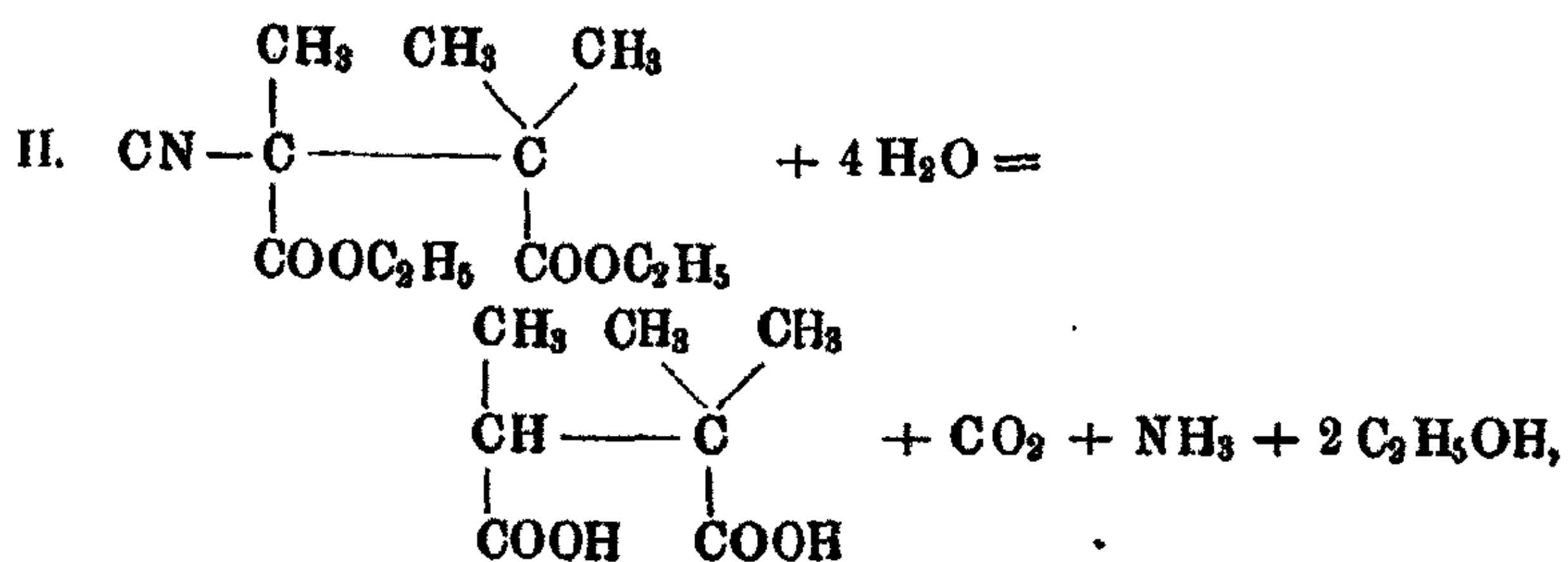
	Versuch	Theorie für $C_6H_{11}BrO_2$
C	36.75	36.93 pCt.
H	5.68	5.64 »
Br	40.93	41.02 »

¹⁾ Diese Berichte XX, 2026.
Diese Berichte XXI, 3401.

Die Synthese der Trimethylbernsteinsäure, von α -Cyanpropionsäureester, Natrium und α -Bromisobuttersäureester ausgehend, kann durch folgende Reaction ausgedrückt werden:



Der auf diese Weise erhaltene Trimethylcyanbernsteinsäureester hätte bei Verseifung und Spaltung mit Salzsäure oder Schwefelsäure die Trimethylbernsteinsäure ergeben müssen gemäss folgender Gleichung:



was auch thatsächlich der Fall war.

Die Reaction wurde unter folgenden Bedingungen ausgeführt: zur alkoholischen Lösung des Natriums (5.4 g) wurde allmählich α -Cyanpropionsäureester¹⁾ mit dem Siedepunkt $195^\circ - 200^\circ \text{C}$. (30 g) hinzugesetzt. Darauf wurde auf einmal die ganze Menge des α -Bromisobuttersäureesters zugesetzt. Die Ingredienzien wurden gemäss Gleichung I genommen.

Die Mischung wurde in ein heisses Wasserbad gestellt, wobei sofort eine Ausscheidung von Natriumbromid zu bemerken war. Um die Reaction zu Ende zu führen, wurde das Gemisch 5—6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der Ueberschuss von Alkohol wurde abdestillirt und zum Reactionsproduct Wasser zugesetzt. Hierbei schied sich ein schweres, öliges Product ab, welches mit Aether extrahirt wurde und nach Verdunsten des Aethers wurde das ölige Reactionsproduct behufs Beseitigung des unveränderten α -Bromisobuttersäureesters und α -Cyanpropionsäureesters einer Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das gesuchte Substitutionsproduct ist nicht mit

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3162.

Wasserdämpfen flüchtig und bleibt der Hauptmasse nach im Kolben zurück. Dieses ölige Product wurde durch ein trockenes Filter abfiltrirt und in luftleerem Raume destillirt. Bei gewöhnlichem Drucke siedet dieses Oel ohne Zersetzung bei 275—285° C.; bei 25—30 mm geht es ohne Rückstand bei 185—195° über. Dem Siedepunkte wie auch dem Nitrilgeruche nach erinnert dieses Oel an substituirten Cyanbernsteinsäureester.

Die Stickstoffbestimmung hat folgende Zahlen ergeben:

0.1722 g Substanz gaben 9.1 ccm feuchten Stickstoff bei 761 mm und 16° C.	
Versuch	Theorie für $C_{12}H_{19}NO_4$
N 6.12	5.80 pCt.

Daraus ergibt sich, dass der von uns dargestellte Ester die Zusammensetzung eines Trimethylcyanbernsteinsäureesters hat.

Aus 30 g α -Cyanpropionsäureester haben wir ca. 27 g Trimethylcyanbernsteinsäureesters erhalten.

Verhalten des Trimethylcyanbernsteinsäureesters beim Kochen mit Schwefelsäure.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (1 Vol. Ester wurde in 1 Vol. concentrirter Säure gelöst und dann Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt) war die Verseifung in ca. 3—4 Stunden zu Ende. Nach dem Erkalten schied sich aus der Lösung in beträchtlicher Menge eine Krystallisation als undurchsichtige, braun gefärbte Krystalle ab.

Diese Krystallisation (A) wurde auf dem Asbestfilter abgesaugt und das Filtrat mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren blieb eine ölige Säure zurück, die bald auskrystallisirte. Diese letzte Krystallisation wollen wir vorläufig mit (B) bezeichnen.

Untersuchung der Säure (A).

Die Krystalle der Säure (A) wurden auf Thonteller gelegt und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Nach dem Erkalten des letzteren schied sich eine ziemlich beträchtliche Krystallisation in ganz reinem Zustande ab, die einen Schmelzpunkt von 75—115° C. zeigte. Dieser in zu weiten Grenzen liegende Schmelzpunkt hat uns auf die Vermuthung gebracht, dass wir es wenigstens mit zwei oder mehr Säuren zu thun haben.

Vorausgesetzt, dass diese Krystallisation (75—115° C.) eine Mischung von zwei isomeren Säuren darstellt, von denen eine einen höheren, die andere einen niedrigeren Schmelzpunkt haben könnte, haben wir diese Mischung einer Analyse unterworfen mit folgendem Resultat:

- I. 0.1674 g Säure (75—115°) bei Verbrennung im Luftstrom gaben 0.3217 g Kohlensäure und 0.1138 g Wasser.
- II. 0.2196 g Säure (75—115) gaben 0.4220 g Kohlensäure und 0.1508 g Wasser.

	Versuch		Theorie für $C_7H_{10}O_4$
	I.	II.	
C	52.41	52.41	52.5 pCt.
H	7.55	7.62	7.5 »

Die Benzollösung, aus welcher sich die soeben analysirte Krystallisation (75—115°) abgeschieden hatte, wurde auf dem Wasserbade verdampft, die zurückgebliebene krystallinische Säure in Ammoniumsalz übergeführt und daraus in üblicher Weise das Silbersalz bereitet. Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Zahlen:

0.2426 g des Silbersalzes gaben 0.1398 g Silber.

	Versuch	Theorie für $C_7H_{10}O_4Ag_2$
Ag	57.62	57.74 pCt.

Auf Grund dieser Daten ergibt sich, dass die Krystallisation (75—115°), die nach der Verseifung des Trimethyleyanbernsteinsäureesters abgeschieden wurde, wirklich eine Mischung von wenigstens zwei oder vielleicht noch mehr Säuren darstellt, die alle die Zusammensetzung der Trimethylbernsteinsäure haben.

Da die Krystalle (75—115°) in Wasser sehr leicht löslich waren, so wurden sie einer fractionirten Krystallisation aus Benzol, Ligroin und einer Mischung dieser beiden unterworfen. Die Krystallisation (A) wurde in heissem Benzol gelöst; die Krystalle (der geringere Theil), die sich nach dem Erkalten abschieden, gaben einen Schmelzpunkt 80—120°; die Benzollösung wurde über Schwefelsäure gestellt und ergab eine neue Krystallisation, die bei 80—100° schmolz (der grössere Theil).

Die Krystallisation (80—100°) wurde in einer geringen Menge Benzol gelöst, zu dieser Lösung eine 20 mal grössere Menge Ligroin hinzugesetzt; um die Verdunstung des Ligroins zu verzögern, wurde die Krystallisationsschale mit einem Glasdeckel bedeckt. Am andern Tage hatten sich am Boden und den Wänden der Schale Krystalle in Gestalt von matten Häufchen abgeschieden; unter diesen waren, wenn auch in geringerer Menge, ganz durchsichtige Krystalle zu bemerken, theils angesammelte Häufchen, theils einzelne durchsichtige prismatische Krystalle.

Der Schmelzpunkt der in geringer Menge vorhandenen durchsichtigen Krystalle liegt bei 125°, wobei bei ca. 110° eine kleine Sinterung zu bemerken war. Daraus ist zu ersehen, dass den Krystallen 125° in äusserst geringer Menge die matten Krystalle, die bei 100 bis 101° schmelzen, beigemischt waren, was die vorherige Sinterung der ersteren Krystalle bedingte. Einige durchsichtige Krystalle, auf deren Oberfläche keine matten Krystalle zu bemerken waren, wurden gesammelt und diese ergaben einen Schmelzpunkt 137—140°.

Auf diese Weise gelang es, die Krystallisation (A) schliesslich in zwei Fractionen zu theilen, die sowohl der äusseren Gestalt, als auch ihren Schmelzpunkten nach ganz verschieden sind.

Eine Mischung annähernd gleicher Theile der beiden Fractionen hat den Schmelzpunkt 95—107°.

Die Untersuchung der Krystallisation (B).

Die Krystallisation (B), die durch Extraction des Filtrates mit Aether erhalten wurde, erwies sich auch in Benzol leicht und in Ligroïn schwer löslich. Nach dem Auflösen in geringer Menge heissen Benzols wurde Ligroïn bis zu beginnender Trübung hinzugesetzt; nach einiger Zeit zeigten sich Krystalle in Gestalt kleiner matter Körnchen, die von einander getrennt lagen, und zwischen denen zuweilen gut ausgebildete durchsichtige Prismen zu bemerken waren.

Die Benzol-Ligroïnlösung wurde von diesen Krystallen abgegossen und zu dieser ein Ueberschuss von Ligroïn bis zur Trübung zugesetzt; durch gelindes Erwärmen wurde die Lösung durchsichtig und zur Krystallisation hingestellt.

Am anderen Tage hatten sich sehr viele Krystalle abgesetzt, die zur Hälfte aus kleinen matten Körnchen, ganz ähnlich den durch die frühere Krystallisation erhaltenen, und aus gut ausgebildeten durchsichtigen prismatischen Krystallen bestanden.

Der Schmelzpunkt der matten Körnchen lag bei 93—95° und der prismatischen, Rhomboëdern sehr ähnlichen, bei ca. 123°.

Die Benzol-Ligroïnlösung wurde aufs Neue von diesen Krystallen abgegossen, und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde eine ziemlich beträchtliche Menge einer öligen organischen Säure erhalten, die, über Schwefelsäure gestellt, bald zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrte. Wir wollen diese Krystalle mit (C) bezeichnen. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie in einer Mischung von wenig Benzol und viel Ligroïn leicht löslich sind.

Die Krystallisationen 93—95° und 125° wurden behufs vollständigerer Trennung in ihre Bestandtheile nochmals in geringer Menge warmen Benzols gelöst und darauf mit sehr viel Ligroïn versetzt. Bei langsamer Verdunstung (gewöhnliche Temperatur) wurde eine Krystallisation erhalten, die aus durchsichtigen, grösstentheils getrennten, gut ausgebildeten Krystallen und matten, auch getrennten Körnchen, bestand. Eine ziemlich beträchtliche Menge sowohl dieser, als auch jener konnte mit einer Pincette in ganz reinem Zustande ausgelesen werden.

Bei einer vorläufigen krystallographischen Untersuchung, die von H. Sidorenko, Assistent am hiesigen Mineralogischen Institut, aus-

geführt wurde, erwiesen sich die durchsichtigen, gut ausgebildeten

Krystalle als Rhomboëder des hexagonalen Systems.



Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 140—141° C.¹⁾ Sie sind also identisch mit den Krystallen (137—140°), die aus Krystallisation (A) erhalten wurden.

Der Schmelzpunkt der matten Körnchen lag bei 100—101° C., auch diese Krystalle sind mit den aus der Krystallisation (A) früher erhaltenen matten Krystallen identisch.

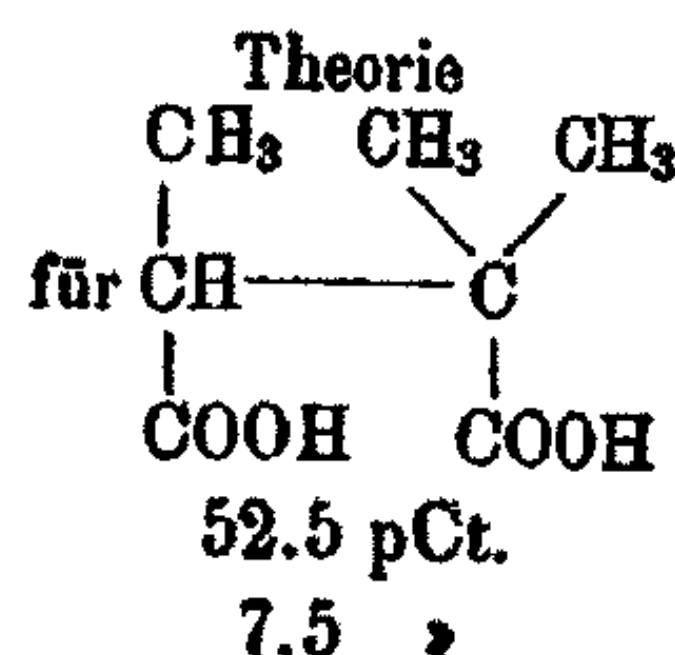
Sehr charakteristisch für die Säure 100—101° als auch für die Säure 140—141° C. ist der Umstand, dass nach dem Schmelzen im Capillarrohre und folgenden Erhitzen auf etwa 200° ein Ausscheiden von Gasbläschen zu bemerken ist, was besonders bei der Säure 140—141° C. der Fall ist, die schon bei ca. 160° augenscheinlich Wasser abspaltet.

Ein ähnliches Verhalten beim Erhitzen auf 200° bemerken wir nicht bei den stereoisomeren Dimethylglutarsäuren.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

- I. 0.1227 g der Säure 140—141° gaben 0.2355 g Kohlensäure und 0.0818 g Wasser.
 II. 0.1159 g der Säure 100—101° gaben 0.2240 g Kohlensäure und 0.0804 g Wasser.

	Versuch	
	I.	II.
C	52.35	52.7
H	7.41	7.7



Die Säuren haben demnach die erwartete procentische Zusammensetzung einer Trimethylbernsteinsäure. Bei fractionirter Krystallisation wurden noch zwischenliegende Fractionen erhalten, die in den Grenzen einiger Grade schmolzen, und zwar I. 100—110° und II. 102—107°, deren Analyse zeigte, dass auch diese Fractionen eine Mischung der Trimethylbernsteinsäuren oder deren Isomeren darstellen.

- I. 0.2271 g der Säure 100—110° ergaben bei Verbrennung 0.1486 g Wasser und 0.4350 g Kohlensäure.
 II. 0.1960 g der Säure 102—107° ergaben bei Verbrennung 0.1358 g Wasser und 0.3768 g Kohlensäure.

¹⁾ Der Schmelzpunkt ist wegen Anhydridbildung nicht scharf zu bestimmen und von der Art des Erhitzens abhängig; bei schnellem Erhitzen beginnt die gepulverte Säure bei etwa 137° zu erweichen und ist bei 141° vollständig geschmolzen.

	Versuch		Theorie für $C_7H_{12}O_4$
	I.	II.	
C	52.25	52.3	52.5 pCt.
H	7.27	7.7	7.5 »

Aus der Fraction (102—107°), die grösstentheils aus einem niedrig schmelzenden Isomeren bestand, wurde durch Kochen mit Calciumcarbonat ein Calciumsalz dargestellt. An der Luft getrocknet ergab das Salz bei der Analyse folgendes Resultat:

0.2444 g lufttrockenes Salz verloren 0.0452 g Wasser bei 125° und ergaben nach Glühen 0.055 g Calciumoxyd.

	Versuch	Theorie	
		für $C_7H_{10}CaO_4$	für $C_7H_{10}CaO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$
Ca O	27.96	28.28	— pCt.
H ₂ O	18.49	—	18.52 »

Daraus ergibt sich, dass das Calciumsalz mit 3.5 Molekülen Krystallwasser krystallisirt.

Zur Vergleichung wurde auch das Calciumsalz der leicht löslichen symmetrischen Dimethylglutarsäure (Schmelzpunkt 102—104°) dargestellt. An der Luft getrocknet, wurde das Salz analysirt:

0.2678 g lufttrockenes Salz verloren 0.0412 g Wasser bei 125° und ergaben nach Glühen 0.0642 g Calciumoxyd.

	Versuch	Theorie	
		für $C_7H_{10}CaO_4$	für $C_7H_{10}CaO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$
Ca O	28.33	28.28	— pCt.
H ₂ O	15.38	—	15.38 »

Die beiden Salze unterscheiden sich also durch ihren Krystallwassergehalt; dieser Umstand ist noch ein weiterer Beweis, dass die von uns erhaltene bei 102—107° schmelzende Trimethylbernsteinsäure nicht identisch mit der niedrig schmelzenden Dimethylglutarsäure (102—104°) ist.

Die Krystallisation (C), die bei gewöhnlicher Temperatur in einer Mischung von Benzol und Ligroin leicht löslich ist, erwies sich als eine Säure mit dem Schmelzpunkt 70° (68—74°). Die Verbrennungen ergaben Resultate, die gut mit der Zusammensetzung der Trimethylbernsteinsäure stimmen:

I. 0.1542 g der Säure (68—74°) gaben 0.2894 g Kohlensäure und 0.1049 g Wasser.

II. 0.1236 g der Säure (68—74°) gaben 0.2377 g Kohlensäure und 0.0842 g Wasser.

	Versuch		Theorie für $C_7H_{12}O_4$
	I.	II.	
C	52.77	52.45	52.5 pCt.
H	7.56	7.56	7.5 »

Das Ergebniss der vorliegenden Arbeit regt in mehrfacher Beziehung zu weiteren Untersuchungen an, aber schon jetzt ist man berechtigt, folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Das Product der Reaction von α -Bromisobuttersäureester auf Natriumcyanpropionsäureester ist Trimethylcyanbernsteinsäureester, der nach Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure Trimethylbernsteinsäure liefert;

2. die Trimethylbernsteinsäure, als eine Verbindung, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, kann in zwei stereo-isomeren Formen mit den Schmelzpunkten $100-101^\circ$ und $140-141^\circ$ existiren:

3. bei der von uns untersuchten Reaction ist eine Entstehung von stereo-isomeren Dimethylglutarsäuren bis jetzt nicht beobachtet worden.

Was aber die Säure mit dem Schmelzpunkte $68-74^\circ$ betrifft, so schien die Annahme die natürlichste, sie sei der Hauptmenge nach niedrig schmelzende Trimethylbernsteinsäure; durch eine weitere Untersuchung soll diese Frage erledigt werden.

Die Trimethylbernsteinsäure ($100-101^\circ$ C.) schmilzt zwar bei einer Temperatur, die der niedrig schmelzenden symmetrischen Dimethylglutarsäure ($102-104^\circ$) sehr nahe kommt, unterscheidet sich aber von der letzteren durch ihre viel leichtere Löslichkeit in warmem Benzol.

Zur weiteren Charakterisirung der von uns erhaltenen Trimethylbernsteinsäuren schien es uns wichtig, das elektrische Leitvermögen dieser Säuren zu bestimmen und den erhaltenen Werth mit der Constante für die Dimethylglutarsäure vom Schmelzpunkt $102-104^\circ$ ¹⁾ zu vergleichen. Für die letztere Säure hat bekanntlich Bethmann²⁾ $K = 0.0055$ gefunden. Wir haben selbst noch einmal für unsere Dimethylglutarsäure ($102-104^\circ$) die Leitfähigkeit bestimmt und dabei auch $K = 0.0055$ gefunden.

Die beiden Trimethylbernsteinsäuren haben folgende Werthe gegeben:

Trimethylbernsteinsäure $100-101^\circ$ — $K = 0.0063$
 „ $140-141^\circ$ — $K = 0.0322$.

Auf diese Weise ergibt sich, dass die Constanten des elektrischen Leitvermögens unserer Trimethylbernsteinsäuren ziemlich verschieden von der Constante für symmetrische Dimethylglutarsäure ($102-104^\circ$) sind. Dieser Unterschied tritt besonders für die bei $140-141^\circ$ schmelzende Trimethylbernsteinsäure hervor, die eine 5.1 mal grössere Constante, als die ihr entsprechende stereo-isomere Säure mit dem Schmelzpunkte $100-101^\circ$ hat.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2823.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. V, 406.

Dass die stereoisomeren Säuren der Bernsteinsäurereihe sich durch ihre Leitfähigkeit bedeutend von einander unterscheiden können, sieht man schon aus dem Verhalten der symmetrischen Dimethyl- und Diäthylbernsteinsäuren, daher ist es nicht unmöglich, dass die eine stereoisomere Trimethylbernsteinsäure (140—141°) 5.1 mal besser leitet, als die andere Trimethylbernsteinsäure (100—101°), die fast dieselbe Constante ($K = 0.0063$) wie die Bernsteinsäure selbst hat ($K = 0.0066$).

Es ist bemerkenswerth, dass ein ziemlich bedeutender Unterschied in der elektrischen Leitfähigkeit der gesättigten stereoisomeren Säuren nur bei den Säuren der Bernsteinsäurereihe beobachtet werden kann, während bei den stereoisomeren Säuren, deren Kohlenstoffatome, die mit Carboxylgruppen beladen sind, durch eine oder mehrere Methylengruppen getrennt sind, fast immer dieselbe Constante des elektrischen Leitvermögens zu beobachten ist. Ein solches Verhalten kann durch die Leitfähigkeit der beiden stereoisomeren Dimethylglutarsäuren und Dimethyladipinsäuren illustriert werden:

Symm. Dimethylglutarsäure	102—104°	— 0.0055, ¹⁾
„	127—128°	— 0.0053 ¹⁾
„ Dimethyladipinsäure	74—76°	— 0.0042 ¹⁾
„	140—141°	— 0.0042 ¹⁾

Die beiden symm. Dimethyladipinsäuren sind von dem Einen von uns dargestellt und untersucht worden; eine Mittheilung über diese Säuren wird demnächst erscheinen.

Es muss noch hervorgehoben werden, dass unsere Trimethylbernsteinsäure (100—101°) nicht identisch ist mit der Isopimelinsäure von Bauer und Schuler²⁾. Die Säure von Bauer und Schuler wurde von Hell und Schad näher untersucht und als Trimethylbernsteinsäure³⁾ beschrieben. Der Schmelzpunkt dieser Säure (Hell'sches Originalpräparat) liegt nach Bestimmung von Bischoff⁴⁾ bei 100 bis 106°. Da die von Hell und Schad erhaltene Amylenpimelinsäure oder Trimethylbernsteinsäure einen in ziemlich weiten Grenzen liegenden Schmelzpunkt hat, so kann die Vermuthung ausgesprochen werden, dass die Hell'sche Säure eine echte niedrig schmelzende Trimethylbernsteinsäure ist, der eine geringe Menge von höher schmelzenden stereoisomeren Säuren beigemischt war.

Aber eine solche Vermuthung kann nur in dem Falle berechtigt sein, wenn Amylenbromid, aus dem Hell und Schad ihre Säure er-

¹⁾ Zeitschr. für physik. Chemie V, 306.

²⁾ Jahresbericht 1877, 722; 1878, 733. Wien, Acad. Ber. (2 Abth.) 1878, 289.

³⁾ Fehling's Handwörterbuch V, 601.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 3407.

halten haben, aus reinem Trimethyläthylen mit einem Siedepunkt 38 bis 39° dargestellt wurde. Leider finden wir in der Literatur keine Angaben über die Reinheit des von Hell und Schad für die Synthese der Trimethylbernsteinsäure angewandtes Amylens. In der Arbeit von Bauer und Schuler finden wir auch keine Angaben über den Siedepunkt des Amylens, es ist nur erwähnt, dass als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Amylens Amylalkohol vom Siedepunkt 128 bis 135°¹⁾ diene.

Bei der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens der Amylenpimelinsäure Hell's und Schad's erhielt Hr. Walden²⁾ den Werth: $K = 0.0089$. Diese Constante unterscheidet sich ziemlich beträchtlich von der Constante unserer niedrig schmelzenden Trimethylbernsteinsäure, die $K = 0.0063$ hat.

Bei der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens einiger gesättigten stereoisomeren Säuren haben wir eine nicht uninteressante Beobachtung gemacht, nämlich, dass die Mischungen von stereoisomeren Säuren, deren Leitvermögen sehr verschieden ist, bei der Verdünnung von 10 bis 400 und mehr Lit. K. constant haben und nur bei der weiteren Verdünnung das Fallen der Constante zu bemerken ist, zum Beispiel: hat man eine Mischung von zwei stereoisomeren Säuren, deren Schmelzpunkt zwischen einigen Graden liegt, so kann man bei der Bestimmung des Leitvermögens dieser Mischung das K, welches bei verschiedenen Verdünnungen constant bleibt, bekommen. Folgender Versuch giebt den Beweis davon: die Trimethylbernsteinsäuren 100° bis 101° und 140°—141° wurden vermischt, wobei von der höher schmelzenden mehr als von der niedrighschmelzenden genommen wurde.

Der Schmelzpunkt dieser Mischung lag bei 88°—95°.

ν	μ	100 m	100 k = K.
13.08	16.90	4.816	0.01863
26.16	23.92	6.814	0.01905
39.24	39.08	8.285	0.01907
52.32	33.26	9.475	0.01895
104.64	45.83	13.06	0.01874
209.28	62.20	17.72	0.01823
418.56	82.90	23.63	0.01748
627.84	96.95	27.59	0.01671.

K für die Säure 100°—101° beträgt 0.0063; für die Säure 140° bis 141° — 0.0322.

Dasselbe bemerkt man bei der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens einer Mischung von äquimolecularen Mengen beider stereoisomeren Dimethylbernsteinsäuren: bei der Verdünnung von 21.12 L.

¹⁾ Wien, Acad. Ber. (2 Abth.) 1878, 297.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3409.

bis 675.84 L. blieb K constant. ($K = 0.01698$ bei 21.12 L. und $K = 0.01659$ bei 675.84). Erst von 1325 L. angefangen bemerkt man ein Fallen vom K , aber kein bedeutendes ($K = 0.01524$ bei 1352 L.).

Die ausführlicheren Zahlen über die Leitfähigkeit von verschiedenen Mischungen der stereoisomeren Säuren wird der Eine von uns anderwärts mittheilen.

Aus all' Diesem ist der Schluss zu ziehen, dass man bei der Bestimmung des Leitvermögens mancher Säuren, deren Schmelzpunkt in Grenzen von einigen Graden schwankt, bei nicht zu grossen Verdünnungen die Constante bekommen kann, welche auf die Reinheit des Präparates hindeutet, ohne dass das letztere in der That ein einheitlicher Körper zu sein braucht. Das kann leicht zu unrichtigen Schlüssen führen, denn nur bei weit grösseren Verdünnungen (500 L. und mehr) ist das Fallen von K zu bemerken.

Aus diesem Grunde kann man annehmen, dass die Amylenpimelinsäure Hell's und Schad's ein niedrig schmelzendes Isomer der Trimethylbernsteinsäure darstellt, dem eine geringe Quantität von einer höher schmelzenden Modification beigemischt ist, weshalb auch der Schmelzpunkt der Amylenpimelinsäure oder Trimethylbernsteinsäure Hell's und Schad's bei 100—106° liegt. Dadurch leitet diese Säure etwas besser, denn schon ein geringer Zusatz hochschmelzender Trimethylbernsteinsäure hebt das Leitvermögen stark, wie oben gezeigt wurde.

Jedenfalls bleibt die Frage über die Constitution der Amylenpimelinsäure Bauer's und Schuler's offen, obwohl diese Säure, die Hell näher untersucht hat, als Trimethylbernsteinsäure von ihm beschrieben wurde.¹⁾

In allerletzter Zeit²⁾ ist eine neue Arbeit von Hell und Wildermann erschienen, in der eine neue Synthese von Trimethylbernsteinsäure mitgeteilt wird. Aus der Reaction von Cyankalium auf Tribrompentan, das durch Bromirung von Isoamylenbromid entsteht, sind die genannten Forscher, indem sie die Constitution ihres Tribrompentans als $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CBr}-\text{CBr}_2-\text{CH}_3$ annahmen, zu dem Schluss gekommen, dass die von ihnen durch Cyanür erhaltene dreibasische

Säure folgende Constitution hat: $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C}(\text{COOH})-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-(\text{COOH})_2$, weshalb auch die zweibasische Säure eine Trimethylbernsteinsäure sein soll.

¹⁾ Fehling's Handwörterbuch V, 601.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3214.

Da ihre Säure nicht krystallinisch, sondern syrupartig ist, indem die aus Amylenbromid erhaltene Trimethylbernsteinsäure krystallinisch ist, sprechen Hell und Wildermann folgende Vermuthung aus:

1. Dass ihre Säure wegen einer unbedeutenden Beimengung fremder Stoffe nicht krystallisirt,

2) dass ihre Säure wohl ein Stereoisomeres der schon bekannten Trimethylbernsteinsäure aus Amylenbromid sein kann;

3) dass auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass während der Cyanirung des Tribrompentans eine Umlagerung stattgefunden hat, so dass sie an Stelle einer Trimethylbernsteinsäure eine noch unbekannte Dimethylglutarsäure erhalten haben.

Indem wir die Möglichkeit der Existenz einer flüssigen Trimethylbernsteinsäure in Abrede stellen, müssen wir annehmen, dass die erste Vermuthung Hell's und Wildermann's am richtigsten sei und dass nicht unbedeutende, sondern grössere Mengen von Beimischungen fremder Körper das Krystallisiren ihrer Säure stören.

Bei Durchsicht von Hell's und Wildermann's »Originalanalysen«, die sie mit einer »möglichst reinen und trockenen Säure« ausgeführt haben, fanden wir einen groben Fehler in der theoretischen Berechnung der Wasserstoffprocente nämlich: Trimethylbernsteinsäure enthält 52.5 pCt. Kohlenstoff und 7.5 pCt. Wasserstoff.

Hell und Wildermann rechneten 52.5 pCt. für Kohlenstoff und 6.25 für Wasserstoff aus, und zwei ihrer Analysen stimmen vollständig mit den von ihnen ausgerechneten Zahlen überein. Sie erhielten: 52.5 pCt. Kohlenstoff und 6.25 pCt. Wasserstoff.

Dieser Fehler führte sie auch zu dem unrichtigen Schlusse, dass ihre Analysen der Formel $C_7H_{12}O_4$ entsprachen, während sie factisch 1.25 pCt. Wasserstoff zu wenig ergaben.

Deshalb behaupten wir, dass die von Hell und Wildermann beschriebene Säure nicht die Constitution der Trimethylbernsteinsäure hat, und muss die »syrupförmige« Trimethylbernsteinsäure Hell's und Wildermann's aus der Reihe der bekannten Verbindungen gestrichen werden.

Mit der Untersuchung der Trimethylbernsteinsäure gedenken wir uns weiter zu beschäftigen und besonders interessant ist die Frage über die Anhydride dieser Säuren und ihrer theoretisch möglichen Ueberführungen in einander.

Nach all' Dem halten wir als bewiesen, dass die gesättigten Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom künstlich in zwei isomeren Formen erhalten werden können, die, wie es scheint, sich mehr unterscheiden, als man es nach der Le Bel-van't Hoff'schen Theorie erwarten konnte.

Besonders interessant ist die Frage, ob die künstlich dargestellten stereoisomeren Formen einer Säure, die ein asymmetrisches Kohlenstoff-

atom enthält, ein gleichstarkes entgegengesetztes optisches Verhalten äussern, was in innigem Zusammenhang mit den räumlichen Vorstellungen der Le Bel - van't Hoff - Wislicenus'schen Theorie steht.

Deshalb ist unsere nächste Aufgabe, grössere Menge der Trimethylbernsteinsäure darzustellen, die stereoisomeren Formen zu isoliren und optisch zu untersuchen.

Odessa, im Januar 1891.

Organisches Universitäts-Laboratorium.

89. Robert Otto und Julius Tröger: Jodide aromatischer Sulfonsäuren.

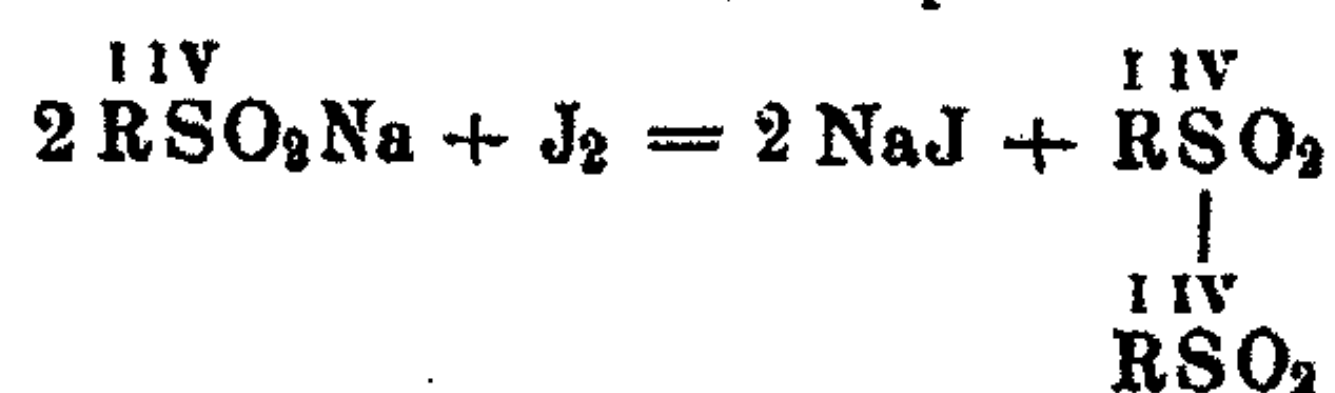
[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

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

Es ist längst von dem Einen von uns nachgewiesen worden, dass gegenüber Chlor oder Brom sich die Sulfonsäuren wie die Hydrüre von Radicalen der Form $\overset{\text{VI}}{\text{R}}\text{SO}_2$ verhalten. Lässt man auf die Alkalisalze der in Rede stehenden Säuren die genannten Halogene einwirken, so bilden sich neben den Halogenverbindungen der Alkalimetalle die entsprechenden Halogenanhydride von Sulfonsäuren, z. B. bei Einwirkung von Chlor auf das Natriumsalz der Benzolsulfonsäure nach Gleichung:



Chlornatrium und das Chlorid der Benzolsulfonsäure. Neuere Versuche, über die im Nachstehenden Bericht erstattet werden soll, haben nun gezeigt, dass sich gegenüber Jod die Alkalisalze der Sulfonsäuren ganz analog verhalten. Durch das Agens werden nämlich Verbindungen erzeugt, die sich bei gewissen Reactionen wie Jodide von Sulfonsäuren verhalten, keineswegs aber entstehen, wie wir von vornherein glaubten annehmen zu dürfen, entsprechend der Gleichung:



Disulfone von der aus der Formel sich ergebenden Structur oder eventuell Zersetzungsproducte derselben.

Jodid der Paratoluolsulfonsäure.

Darstellung. Fügt man zu einer nicht zu concentrirten wässrigen Lösung von toluolsulfinsaurem Natrium unter Umrühren eine Lösung von Jod in Weingeist, so wird letztere sofort entfärbt und es scheidet sich ein schön schwefelgelb gefärbter Körper aus, der aus dem Jodid der Paratoluolsulfonsäure besteht. Man setzt nun so lange Jodlösung hinzu, bis die Flüssigkeit dauernd gelblich gefärbt erscheint und beseitigt den Ueberschuss des Jods zweckmässig durch etwas toluolsulfinsaures Salz. Dann sammelt man das Jodid in einem Filter, wäscht aus und macht es möglichst schnell lufttrocken durch Lagernlassen auf einer Platte von verglühtem Porzellan. Die Ausbeute ist keine schlechte. So ergeben sich z. B. bei einem Versuche aus 10 g Sulfinsäuresalz beiläufig 9 g Jodid. Theoretische Ausbeute beiläufig 16 g.

0.2140 g der Verbindung gaben 0.1786 g Jodsilber, entsprechend 44.94 pCt. Jod. Die Formel $C_7H_7SO_3J$ verlangt 44.84 pCt. Jod.

Eigenschaften. Die Verbindung stellt, wie gesagt, ein schön schwefelgelb gefärbtes Pulver dar, das unter dem Mikroskop undeutlich eckig krystallinisch erscheint, beim Liegen an der Luft zunächst eine dunklere, wärmere Färbung annimmt und dann missfarbig wird¹⁾, auch im geschlossenen Gefässe sich unter Abspaltung von Jod in dunkle Zersetzungsproducte verwandelt. Uebergiesst man das Jodid mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Jodkalium, so entzieht diese der Verbindung sofort Jod und färbt sich in Folge dessen mehr und mehr braun²⁾. Beim Erhitzen im Paraffinbade bräunt sich das Jodid wenig oberhalb 80° und schmilzt etwa bei 84—85° zu einer Flüssigkeit, die gleich oberhalb der Temperatur Jod abzuspalten beginnt. Der Rest des Jods entweicht erst bei weit höherer Temperatur, wie man leicht constatiren kann, wenn man die Verbindung auf einem Platinblech vorsichtig erhitzt.

Das Jodid löst sich reichlich schon in der Kälte in Petroleumäther, Benzin, Aether oder Schwefelkohlenstoff auf. Die anfangs farblosen Lösungen färben sich aber bald kirschroth, bezw. braun oder violett, in Folge der Abspaltung von Jod und scheiden nach und nach dunkle harzige Zersetzungsproducte aus. Aehnlich verhält sich

¹⁾ Ein Präparat, welches seit dem 24. November v. J. an der Luft gelegen hat, erscheint zur Zeit hell chokoladenfarben und nicht eigentlich feucht, obgleich es an Wasser eine reichliche Menge einer sauer reagirenden Verbindung, Toluolsulfonsäure, (s. u.) abgibt. Lässt man das frisch dargestellte Präparat auf Papier liegen, welches Stärke enthält, so färbt sich dasselbe nach einigen Tagen schon blau, Beweis dafür, dass das Jodid Jod verliert.

²⁾ Daraus ergibt sich, dass man bei der Darstellung der Verbindung mit angemessen verdünnten Lösungen von sulfinsaurem Natrium arbeiten muss, anderenfalls würde durch das bei der Reaction gleichzeitig entstehende Alkalijodid das Jodid der Sulfonsäure sofort wieder zersetzt werden.

die Verbindung in einer Lösung von Benzol, so dass mannigfach abgeänderte Versuche, aus dem einen oder anderen der genannten Lösungsmittel das Jodid im Zustande völliger Reinheit zu erhalten, von Erfolg nicht gekrönt waren, vielmehr nur ergaben, dass dasselbe aus jenen Flüssigkeiten in anscheinend rhomboëdrischen Krystallen aufzutreten vermag¹⁾.

Verhalten gegen Wasser. Erhitzt man das Jodid in Wasser, schließlich auf 100°, so verändert es bald seine Farbe, spaltet Jod ab und geht theilweise in Lösung, während der Rest in ein anfangs dunkelbraun gefärbtes, jodhaltiges Oel (Ö) verwandelt wird, welches bei längerem Kochen mit Wasser im offenen Gefässe unter Verlust des Jods fast entfärbt wird und dann im Wesentlichen aus *p*-Toluoldisulfoxyd, dem Tolyläther der *p*-Toluolthiosulfonsäure, $\left. \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix} \right\} \text{S}$, besteht.

Diese Verbindung liess sich dem in der Kälte erstarrten Producte durch Alkohol entziehen, krystallisirte daraus in bei 78° schmelzenden Nadeln und wurde beim Erhitzen mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung leicht in das Zinksalz der *p*-Toluolsulfinsäure und Zinktoluolsulfhydrat (Thio-*p*-Kresol) verwandelt. Die von Ö abgegangene saure, wässrige Flüssigkeit hinterliess beim Eindunsten einen dicken Syrup, welcher aus *p*-Toluolsulfonsäure bestand. Das daraus dargestellte Kaliumsalz konnte durch Phosphorpentachlorid in das bei 69° schmelzende Chlorid und dieses durch Ammoniak in ein Amid vom Schmelzpunkte des Amids der *p*-Toluolsulfonsäure übergeführt werden.

Hiernach verläuft der Process der Zersetzung des Jodids in zwei Richtungen; während ein Theil desselben durch das Wasser in normaler Weise unter Bildung von Jodwasserstoff in Sulfonsäure verwandelt wird, wird ein anderer unter Abspaltung von Jod und Bildung von Toluoldisulfoxyd zersetzt. Die Entstehung dieser Verbindung anlangend, darf man wohl, namentlich auch in Hinblick auf das unten zu besprechende Verhalten des Jodids gegen sogen. moleculares Silber in Petroleumäther annehmen, dass die Wärme einen Theil des Jodids dissociirt zu Jod und dem Radikal $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2$, dass dieses aber im Sinne der Gleichung sofort weiter sich zu Sulfonsäure und Disulfoxyd verwandelt:



¹⁾ Mannigfach abgeänderte und auf unsere Veranlassung von Hrn. Alb. Holst unternommene Versuche, die Sulfinsäure in der Lösung ihres Alkalisalzes titrimetrisch mittelst Jodlösung zu bestimmen, führten zu keinem befriedigenden Resultate. Der Grund dafür ist in der Neigung des Sulfonsäurejodids, namentlich in der jodkaliumhaltigen Flüssigkeit Jod abzuspalten, zu suchen.

Zersetzt man das Toluolsulfonjodid durch gelindes Erwärmen in Wasser und am Rückflusskühler, wo das auf dem Wege der Dissociation austretende Jod nicht in der Lage ist, sich mit den Wasserdämpfen sofort zu verflüchtigen, so wirkt dasselbe auf das Disulfoxyd ein und verwandelt dieses in harzige, nicht definirbare Producte. Bei einem unter solchen Bedingungen angestellten Versuche wurde auch eine kleine Menge eines in Alkohol weit schwieriger als Toluoldisulfoxyd löslichen schwefelhaltigen, in Wasser unlöslichen Zersetzungsproductes erhalten.

Verhalten gegen Alkohol. Uebergiesst man das Jodid mit absolutem Alkohol und lässt, um den mehrfach erwähnten Dissociationsprocess möglichst einzuschränken, bei nur wenig erhöhter Temperatur stehen, so löst sich die Verbindung nach und nach auf. Die braune, jodhaltige Lösung hinterlässt beim Eindunsten einen Rückstand, der nach längerem Verweilen in flacher Schicht an der Luft fast jodfrei wird und im wesentlichen aus Toluolsulfonsäureäthyläther (Schmp. 33°), kleinen Mengen von Toluolsulfonsäure und Disulfoxyd besteht. Beim Behandeln mit Wasser wurde dem Producte die Sulfonsäure entzogen. Das Wasserunlösliche desselben gab in Alkohol aufgenommen anfangs bei 78° schmelzende Krystalle des Disulfoxyds, dann die weit leichter löslichen charakteristisch riechenden und bei $32-33^{\circ}$ schmelzenden Krystalle des Aethyläthers der *p*-Toluolsulfonsäure.

Verhalten gegen wässriges Ammoniak.

In überschüssigem, heissen Ammoniak löste sich die Verbindung leicht auf¹⁾; die Lösung gab beim Erkalten reichliche Mengen einer Verbindung, die nach dem Umkrystallisiren aus ammoniakalischem Wasser wie das Amid der Paratoluolsulfonsäure bei 137° schmolzen. Die von dem Amide abgegangene Flüssigkeit enthielt wesentlich nur noch eine kleine Menge Toluolsulfonsäuresalz. Toluoldisulfoxyd oder Producte der Einwirkung von Ammoniak auf diese Verbindung (Toluoldisulfid) konnten nicht nachgewiesen werden, sodass in diesem Falle der Process sich nur in einer Richtung bewegt hatte, lediglich in einem Eintritte von Amid an Stelle des Halogens bestand.

Verhalten gegen wässriges Kali.

Während bei Einwirkung von Wasser, Alkohol und Ammoniak der Theil des Jodids, welcher sich nicht in Jod und das Radikal $C_7H_7SO_2$ zerlegt, das normale Verhalten eines Halogenanhydrides

¹⁾ Dabei färbte sie sich beim Beginn des Erwärmens mit dem Agens regelmässig schmutzig grauschwarz, als wenn sich dabei eine kleine Menge Jodstickstoff bildete, später, vor der völligen Lösung aber wieder schön gelb.

einer Säure zeigt, d. h. für das austretende Halogenatom bezw. OH, OC_2H_5 , NH_2 aufnimmt und so in die Säure, bezw. deren Ester oder Amid verwandelt wird, verhält sich die Verbindung gegen Kali höchst auffallender und interessanter Weise wesentlich anders, tauscht nämlich das Kalium desselben gegen ihr Jod ein, so zwar, dass dann das Kaliumsalz der Sulfinssäure, neben Kaliumjodid und Kaliumjodat entsteht. Die Reaction lässt sich in folgende Gleichung einkleiden:



Toluolsulfonjodid löst sich leicht und völlig in siedender, wässriger Kalilauge auf. Die Lösung enthält Sulfinssäuresalz, Jodkalium und jodsaures Kalium. Das Vorhandensein dieser beiden Salze in der Flüssigkeit ergibt sich daraus, dass dieselbe bei schneller Uebersättigung mit Salzsäure reichliche Mengen von Jod abspaltet. Versetzt man sie langsam und mit nicht zu concentrirter Salzsäure, um Temperaturerhöhung zu vermeiden und dem in Freiheit tretenden Jod Zeit zu weiterer Action zu geben, so führt dieses das Sulfinssäuresalz oder die daraus abgespaltene Sulfinssäure sofort wieder in Sulfonsäurejodid über. Das auf diese Weise erzeugte Jodid hatte alle Eigenschaften des aus unzweifelhaftem Sulfinssäuresalz mittelst Jods sich ergebenden Jodides, wurde z. B. durch Alkohol in bei $32-33^\circ$ schmelzenden Toluolsulfonsäureäther, durch wässriges Ammoniak in Toluolsulfonamid vom Schmelzpunkte 137° verwandelt.

Dass in der That auf dem hieraus sich ergebenden Wege die Regeneration des Jodanhydrids zu Stande kommt, lässt sich dadurch unzweifelhaft darthun, dass bei langsamem Zusatz von Salzsäure zu einer nicht zu concentrirten Lösung von Sulfinssäuresalz, welche Kaliumjodid und Jodat enthält, auf je 1 Mol. des letzteren zweckmässig mindestens 5 Mol. des Jodides, Sulfonsäurejodid von allen Eigenschaften dieser Verbindung gefällt wird.

Um nun auch noch das Sulfinssäuresalz in der beim Auflösen des Toluolsulfonjodids in wässriger Kalilauge entstehenden Flüssigkeit nachzuweisen, haben wir dieselbe etwa 12 Stunden mit Natriumamalgam behandelt. Die kalische Lösung gab beim Uebersättigen mit Salzsäure kein freies Jod¹⁾ und kaum Toluolsulfhydrat. Aether entzog ihr fast nur Toluolsulfinssäure²⁾, die bei Behandlung mit Zink und Schwefelsäure leicht in einen Körper von allen Eigenschaften des *p*-Toluolsulfhydrats verwandelt werden konnte.

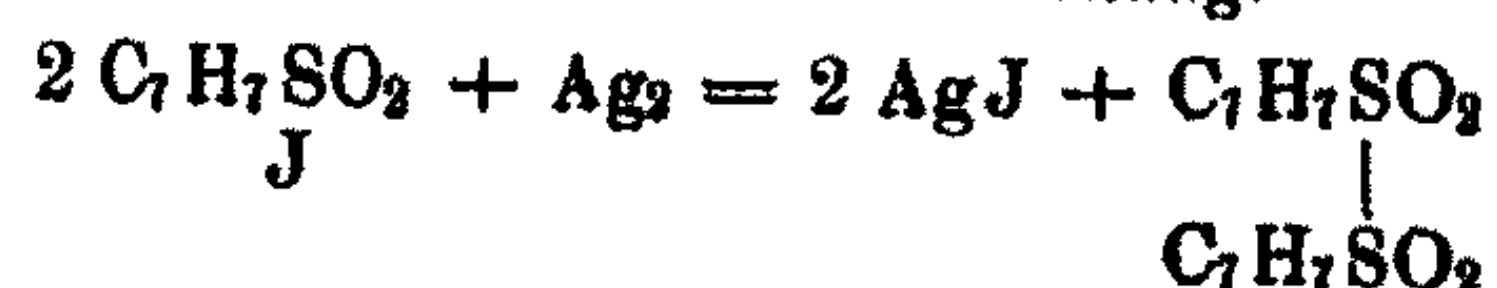
¹⁾ Das Jodat musste also zu Jodid reducirt sein.

²⁾ Das Amalgam hatte also fast nur auf das Jodat eingewirkt. Es ist längst nachgewiesen, dass in alkalischer Lösung nascenter Wasserstoff Sulfinssäuren nur sehr schwer zu Mercaptanen reducirt.

Der Verlauf der Reaction bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf Toluolsulfonjodid ist anscheinend ein ganz analoger, nur dass dabei kleine Mengen von Jodoform entstehen, welche sich schon durch den Geruch deutlich zu erkennen geben.

Verhalten gegen sogen. moleculares Silber.

Der Versuch wurde unternommen, um die Frage zu entscheiden, ob bei Ausschluss von Wasser sich nicht dem Jodide das Jod unter Bildung eines Disulfons im Sinne der Gleichung:



entziehen liesse.

Zu dem Zwecke wurden etwa 15 g des völlig trockenen Jodanhydrids mit etwa 100 g sorgfältig entwässerten Petroleumäthers übergossen und dann in kleinen Antheilen so lange trockenes moleculares Silber hinzugefügt, bis die Flüssigkeit, die sich immer und immer wieder durch Aufnahme von Jod kirschroth färbte, dauernd farblos erschien, also kein unverändertes Jodid mehr enthalten konnte. Zur Beförderung des Vorganges, der erst nach mehreren Tagen sein Ende erreichte, wurde häufig und kräftig umgeschüttelt.

Die von dem ungelösten -U- abgegangene Flüssigkeit hinterliess beim Eindunsten durch wenig theerige Substanzen verunreinigte Krystalle, die nach dem Pressen zwischen Papier durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in den Zustand völliger Reinheit übergeführt werden konnten, dann bei 77—78° schmolzen und dadurch wie durch ihre sonstigen Eigenschaften sich als Toluoldisulfoxyd auswiesen.

0.1917 g der Verbindung gaben 0.4222 Kohlendioxyd und 0.0880 Wasser, entsprechend 60.07 pCt. Kohlenstoff und 5.1 pCt. Wasserstoff. Die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_2$ verlangt 60.4 pCt. Kohlenstoff und 5.03 pCt. Wasserstoff.

Das in Petroleumäther Unlösliche, das Gemisch von Silber, Jodsilber u. s. w. —U— wurde nun mit siedendem Weingeist mehrere Male ausgezogen. Die vereinigten Auszüge gaben beim Eindampfen aufangs noch einen Rest von Toluoldisulfoxyd —R—¹⁾, dann ein dickliches Oel, welches im Wesentlichen aus Toluolsulfonsäure bestand.

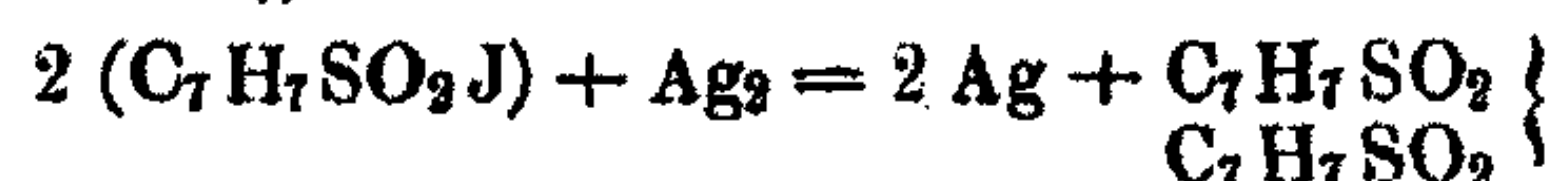
0.4815 g des daraus dargestellten bei 150° getrockneten Baryumsalzes gaben 0.229 g Baryumsulfat, entsprechend 28 pCt. Baryum. Toluolsulfonsaures Baryum enthält 28.5 pCt. Baryum.

¹⁾ R enthielt eine sehr kleine Menge eines heterogenen, schwerer löslichen Körpers beigemischt, der leicht auf dem Wege der fractionirten Krystallisation entfernt werden konnte und vielleicht aus dem wasserlöslichen Silbersalz der Toluolsulfonsäure bestand, welches (s. unten) recht wohl in kleinen Mengen in U enthalten und aus dem molecularen Silber und der Säure entstanden sein konnte.

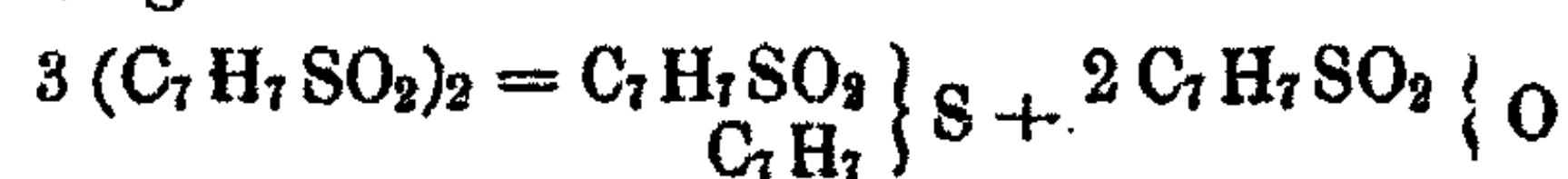
Das mit Alkohol behandelte Gemisch von Silber, Jodsilber u. s. w. —U— wurde nun in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung behandelt. Das wässrige Filtrat vom Schwefelsilber usw. hinterliess im Wasserbade eine sehr geringe Menge eines Syrups, der aus Toluolsulfonsäure bestand.

0.3165 g des daraus dargestellten und bei 150° getrockneten Baryumsalzes gaben 0.1532 Baryumsulfat, entsprechend 28.4 pCt. Baryum ($C_7H_7SO_3$)₂Ba verlangt 28.5 pCt. Ba.

Als wesentliche Zersetzungsprodukte des Jodides treten also hier, wie bei der Zersetzung in Wasser (s. oben), Toluoldisulfoxyd und Toluolsulfonsäure auf. Den Verlauf der Reaction anlangend, so darf man wohl ganz ungezwungen annehmen, dass zunächst das Jodid im Sinne der Gleichung:



in ein Disulfon unter Austritt des Jods verwandelt wird, dass sich aber das Disulfon als nicht existenzfähige Verbindung sofort weiter nach Gleichung:



in Toluoldisulfoxyd und das Anhydrid der Toluolsulfonsäure verwandelt, welches, in dem in Petroleumäther Unlöslichem — U genannt — verbleibend, bei Behandlung desselben mit Alkohol in Sulfonsäure übergeführt wird¹⁾.

Im Hinblick auf die Resultate dieses Versuches, der den Beweis dafür liefert, dass es nicht möglich ist, ausgehend von dem sein Jod so leicht abspaltenden Toluolsulfonjodid durch ein einfaches und schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkendes Agens zu einer Verbindung:



zu gelangen, darf man es wohl für sehr unwahrscheinlich halten, dass Verbindungen der Kategorie, d. h. Disulfone, in welchen

die beiden Gruppen SO_2 in Bindung mittelst der Valenzen der Schwefelatome stehen, existenzfähig sind.

Zersetzung durch Wärme.

Bei dem Versuche, eine grössere Menge der annähernd trocknen Verbindung vollends durch Liegenlassen auf der eisernen warmen

¹⁾ Wenn man nicht annehmen will, dass schon vorher das Anhydrid in Säure sich verwandelte. Richard Hübner (Versuche, das Anhydrid der Benzolsulfonsäure darzustellen. Ann. Chem. Pharm. 228, 238) hat für das Anhydrid der Benzolsulfonsäure nachgewiesen, dass dasselbe eine ausserordentliche Neigung besitzt, sich in die entsprechende Säure zu verwandeln.

Platte des Dampfapparates zu trocknen¹⁾, verwandelte sich dieselbe unter Verflümmen und reichlicher Entwicklung von Joddämpfen in eine schwarze, an der Luft feucht werdende Masse, welche an Wasser ausser einer kleinen Menge des in grünlichen Blättchen krystallisirenden Eisenoxydsalzes der Toluolsulfonsäure — nachgewiesen durch Ueberführung in bei 137° schmelzendes Amid mittelst des Chlorids — reichlich Toluolsulfonsäure abgab.

0.3100 g des daraus dargestellten und bei 120° getrockneten Baryumsalzes gaben 0.1512 Baryumsulfat, entsprechend 28.67 pCt. Baryum ($C_7H_7SO_2$)Ba verlangt 28.5 pCt. Ba.

Das mit Wasser erschöpfte Zersetzungsproduct trat unter Hinterlassung von reichlichen Mengen schwarzer, kohligter Massen an siedenden Eisessig eine sehr geringe Menge eines in kleinen Nadeln krystallisirenden Körpers ab, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus jenem Lösungsmittel unter Zersetzung zwischen 192 und 194° schmolz und Jod wie auch Schwefel enthielt.

Jodid der Benzolsulfonsäure.

Darstellung und Eigenschaften. Man erhält die Verbindung durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Jod auf eine wässrige Lösung von benzolsulfonsaurem Natrium in der für die Darstellung der entsprechenden Toluolverbindung angegebenen Weise. Sie stellt wie diese ein gelbes Pulver dar, welches nur etwas dunkler gefärbt ist und unter dem Mikroskope aus fraglich krystallinischen rundlichen Gebilden erscheint. Sie löst sich in den für die Toluolverbindung angegebenen Lösungsmitteln auf, indem sie sich nach und nach, wie es scheint, nur noch leichter wie jene unter Austritt von Jod zersetzt. Sie schmilzt wenig oberhalb 40° (etwa zwischen 42—45°) zu einer dunklen Flüssigkeit, welche bei weit höherer Temperatur erst den Rest des Jods der ursprünglichen Verbindung abspaltet.

0.4314 g des Jodids gaben 0.3832 g Jodsilber, entsprechend 47.8 pCt. Jod. $C_6H_5SO_2J$ verlangt 47.2 pCt. Jod.

In reaktioneller Hinsicht bildet die Verbindung, soweit die Beobachtungen dies erkennen lassen, das völlige Analogon der entsprechenden Toluolverbindung.

Verhalten gegen Wasser. Beim Erhitzen mit Wasser zersetzte sich die Verbindung unter Bildung von Benzolsulfonsäure (nachgewiesen durch Ueberführung in flüssiges Chlorid und bei 148° schmelzendes Amid) und Benzoldisulfoxyd, d. i. der bei 45° schmelzende Phenyläther der Thiobenzolsulfonsäure: $\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} S$.

¹⁾ Der Versuch wurde angestellt bevor es uns bekannt war, dass die Verbindung schon bei etwa 80° ihr Jod abzuspalten beginnt.

Verhalten gegen Alkohol. Bei Behandlung der Verbindung mit Alkohol entstand im wesentlichen ein öliger Körper von den Eigenschaften des Benzolsulfonsäureäthyläthers. Derselbe gab mit Kali verseift ein Salz, aus welchem mittels des flüssigen Chlorids ein Amid erhalten werden konnte, welches wie das Benzolsulfonamid bei 148° schmolz. Die Bildung des Esters aus dem Jodid ist deshalb besonders bemerkenswerth, weil Benzolsulfonchlorid und Benzolsulfonbromid sich bekanntlich durch Alkohol nicht esterificiren lassen.

Verhalten gegen Ammoniak. In heissem wässrigen Ammoniak löste sich die Verbindung leicht auf unter Bildung von Benzolsulfonamid (Schmp. 148°) und einer geringen Menge Benzolsulfonsäure. Disulfoxyd oder Zersetzungsproducte dieser Verbindung konnten ebensowenig wie unter den Producten der Einwirkung von Ammoniak auf Toluolsulfonjodid nachgewiesen werden.

Verhalten gegen Kalilauge. Auch gegen dieses Agens verhält sich die Verbindung wie die entsprechende Toluolverbindung, wird dadurch in benzolsulfinsaures Salz übergeführt, indem gleichzeitig Kaliumjodid und Kaliumjodat sich bilden. Fügt man zu der beim Auflösen von Benzolsulfonjodid in wässriger Kalilauge entstehenden Flüssigkeit langsam Salzsäure, so wird Benzolsulfonjodid regenerirt, und behandelt man sie mit Natriumamalgam, so wird das Sulfinsäuresalz langsam zu Thiophenol reducirt.

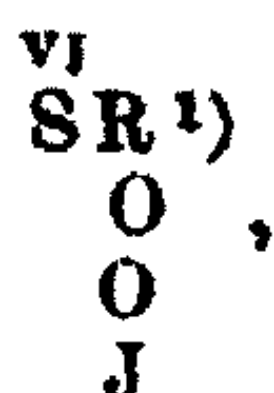
Spontane Zersetzung. Ein Präparat, welches während der Sommerferien in einem Stöpselglase jeweilig der Wirkung der directen Sonnenstrahlen ausgesetzt war, war nach Ablauf der Ferien in eine feuchte dunkle Masse verwandelt, indem ein grosser Theil des Jods in den oberen von dem Präparate nicht erfüllten Theil des Glases sublimirt war. Die dunkle Masse (M) gab an Wasser reichlich Benzolsulfonsäure ab, wie etwas Jod.

0.3985 g des aus der Lösung dargestellten Baryumsalzes gaben nach dem Trocknen bei 150° 0.205 g Baryumsulfat, entsprechend 30.5 pCt. Baryum. $(C_6H_5SO_3)Ba_2$ verlangt 30.4 pCt. Baryum.

Das Wasserunlösliche von M, zur Beseitigung des Jods einige Zeit an der Luft gelegen, erwies sich grösstentheils als unlöslich in Alkohol und aus kohleartigen Substanzen bestehend. Aus dem alkoholischen Auszuge wurden unansehnliche, bei $60 - 100^{\circ}$ schmelzende Krystalle erhalten und ein weit weniger in Alkohol lösliches Product, welches aus siedendem Eisessig in kleinen, glatt bei 190° schmelzenden schwefelhaltigen Nadeln auftrat. Beide Producte treten nur in so geringer Menge auf, dass von der Ermittlung ihrer Natur Abstand genommen werden musste.

Aus den dargelegten Versuchen folgt als wichtigstes Ergebniss derselben hinsichtlich der Natur der beiden Jodide, dass diese sich

sowohl verhalten wie normale Halogenanhydride von Sulfonsäuren, als Körper von der Constitution:



als auch wie Verbindungen der Formel:



Wie Jodanhydride von Sulfonsäuren verhalten sie sich gegen Wasser, Alkohol und Ammoniak, indem sie bei der Behandlung mit diesen Agentien für ihr Halogenatom bezw. OH, OC₂H₅, NH₂ eintauschen. Das abweichende Verhalten, welches sie gegen Kaliumhydroxyd zeigen, indem sie dadurch keineswegs in sulfonsaure Salze, sondern in Sulfinsäuresalze verwandelt werden, zeigt, dass sie diesem Agens gegenüber eine andere Constitution besitzen müssen. Da erscheint es denn am ungezwungensten, die Verbindungen, als auf obige zweite Constitutionsformel zurückführbare Körper zu betrachten, ähnlich wie man die Sulfinsäuren manchen Agentien gegenüber als hydroxyliische Verbindungen mit einem 4wertigen Schwefelatome ansieht²⁾. Die Annahme, dass das Jodatome in diesen als OJ enthalten ist, erklärt vielleicht auch die leichte Abspaltbarkeit desselben. Wie nun aber auch die Sachen wirklich liegen mögen, jedenfalls ist hier ein neuer und zwar eigenthümlicher Fall von Tautomerie (Desmotropie) zu verzeichnen, welcher wohl weiter verfolgt zu werden verdient. Wir beabsichtigen deshalb, die Untersuchung der Jodide aromatischer Sulfonsäuren fortzusetzen und werden zunächst zu entscheiden suchen, ob die Verbindungen bei Einwirkung von Zinkalkylen Sulfinsäureester oder Sulfone geben, das Benzolsulfonjodid z. B. durch Zinkäthyl in Benzolsulfinsäureäthyläther oder in Phenyläthylsulfon verwandelt wird.

Versuch der Darstellung von Aethylsulfonsäurejodid. Der Versuch hat das gewünschte Resultat nicht ergeben. Fügt man zu der wässrigen Lösung von äthylsulfinsäurem Natrium eine alkoholische Lösung von Jod, so verschwindet dieses allerdings sofort, aber die Flüssigkeit nimmt bald saure Reaction an und enthält, wenn man das Jod im Ueberschuss zugegeben hat, ausser freier Sulfinsäure,

¹⁾ R = C₆H₅ oder C₇H₇.

²⁾ z. B. Chlorkohlensäureäther gegenüber, welcher die Alkalisalze der Sulfinsäuren in die mit den Sulfonen isomeren Ester verwandelt (vergl. R. Otto und A. Rössing: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren, diese Berichte XVIII, 2493).

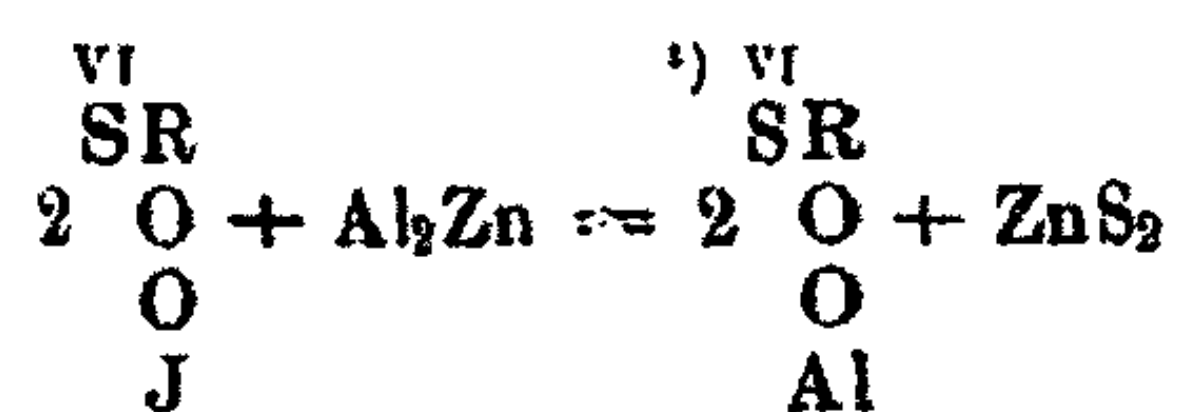
reichliche Mengen von Sulfonsäure, wie der Geruch annehmen lässt, auch etwas Mercaptan, wahrscheinlich als Product der Reduction der Sulfinssäure durch den Jodwasserstoff anzusehen, der seinerseits bei der Oxydation der Sulfinssäure zu Sulfonsäure durch das Jod entstehen muss.

84. Robert Otto und Julius Tröger: Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf die Jodide aromatischer Sulfonsäuren.

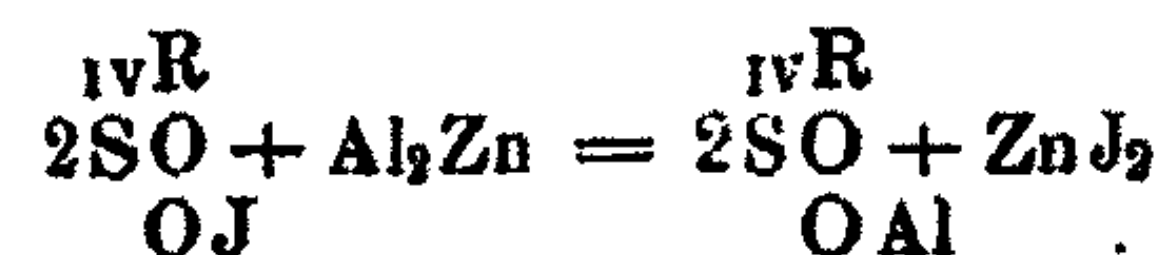
[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

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

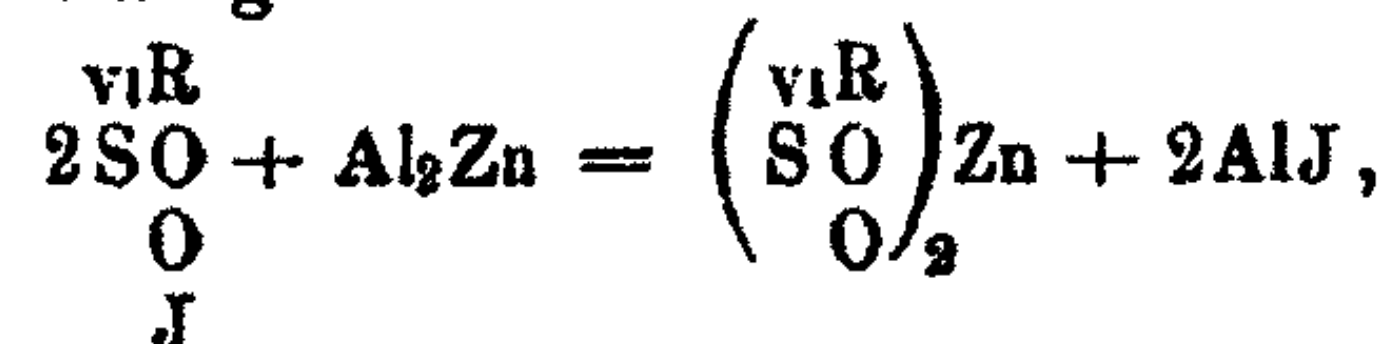
Ausgangs der vorstehenden Abhandlung über Jodide aromatischer Sulfonsäuren haben wir uns weitere Versuche zur Characterisirung dieser interessanten, die Erscheinung der Tautomerie zeigenden Verbindungen (vorbehalten, zunächst in Aussicht gestellt, das Verhalten derselben gegen Zinkalkyle zu erforschen. Wir glaubten damals annehmen zu können, dass die Jodide dadurch entweder gemäss der Gleichung:



in Sulfone oder aber nach Gleichung:



in die isomeren Sulfinssäureester würden verwandelt werden. Die Versuche haben nun ergeben, dass weder das Eine noch das Andere der Fall ist, dass vielmehr die Jodide sich analog den Chloriden verhalten, nach Gleichung:



unter Bildung von Jodalkylen in Zinksalze der Sulfinssäuren übergeführt werden, eine Reaction, welche schon im Jahre 1861 von Wilhelm Kalle für Benzolsulfonchlorid und Zinkäthyl nachgewiesen worden ist²⁾.

¹⁾ R einen einwerthigen Kohlenwasserstoffrest, Al ein Alkyl bedeutend.

²⁾ Ueber Benzylschwefligsäure: Ann. Chem. Pharm. 119, 153.

p-Toluolsulfonjodid und Zinkäthyl.

Setzt man zu in einer reichlichen Menge von niedrig siedendem Petroleumäther suspendirtem Toluolsulfonjodid¹⁾ Zinkäthyl, so findet sofort lebhaftere Reaction statt, die sich u. A. dadurch zu erkennen giebt, dass ein entsprechender Antheil des Jodids in Lösung geht. Führt man mit dem Zusatz des Zinkalkyls so lange fort, bis nur noch eine geringe Menge von ungelöstem Toluolsulfonjodid sich in der Flüssigkeit befindet, so enthält diese ausser Jodäthyl nur noch das Zinksalz der Toluolsulfinsäure, welches aus der von dem ungelösten Jodid abgetrennten Flüssigkeit beim Verdunsten derselben als weisse, voluminöse Masse, rein zurückbleibt.

Zur Identificirung wurde der Verdunstungsrückstand mit einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat längere Zeit gelinde erwärmt. Es entstand, indem das Zinkoxyd in Carbonat verwandelt wurde, eine Lösung, die nach angemessener Concentration auf Zusatz von Salzsäure durch Abscheidung der Sulfinsäure zu einem Krystallbrei erstarrte. Die so erhaltene Säure hatte alle Eigenschaften der Paratoluolsulfinsäure, gab z. B. mit nascentem Wasserstoff bei 43° schmelzendes Toluolsulfhydrat (Thioparakresol), welches seinerseits leicht zu bei 43° schmelzendem Disulfid oxydirt werden konnte.

Zur Nachweisung des Jodäthyls wurde die bei Einwirkung des Zinkäthyls auf das Jodid resultirende Flüssigkeit nach Beseitigung des Ueberschusses des letzteren im Wasserbade der Destillation unterworfen. Das über 50° übergelende Destillat gab in Alkohol mit toluolsulfinsaurem Natrium erhitzt bei 55—56° schmelzendes Aethylparatolylsulfon, $C_2H_5SO_2C_7H_7$, wodurch das Vorhandensein von Jodäthyl in dem Destillate als bewiesen angesehen werden kann²⁾.

Benzolsulfonjodid und Zinkäthyl.

Auf Benzolsulfonjodid, welches sich in Petroleumäther suspendirt befindet, reagirt Zinkäthyl ebenso prompt und glatt wie auf die entsprechende Toluolverbindung. Auch hier ergab sich eine Flüssigkeit, welche nach Beseitigung des ungelösten Jodanhydrides beim Verdunsten ein weisses Salz hinterliess, welches sich als benzolsulfinsaures Zink zu erkennen gab. Die aus demselben in oben angegebener Weise abgeschiedene Säure besass alle Eigenschaften der Benzolsulfinsäure, röthete blaues Lakmuspapier und bleichte es dann schnell, gab beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure die bekannte indig-

¹⁾ In der Kälte ist Toluolsulfonjodid, wie die entsprechende Benzolverbindung, in Petroleumäther nur wenig löslich.

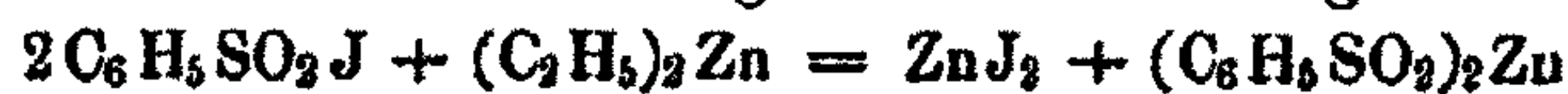
²⁾ Toluolsulfinsaures Natrium und Jodäthyl geben nach Gleichung:



Aethyltolylsulfon und Jodnatrium.

blaue Reaction und wurde durch nascenten Wasserstoff in das penetrant riechende Benzolsulfhydrat übergeführt, welches sich leicht auf dem Wege der Oxydation in bei 59—60° schmelzendes Phenyldisulfid verwandeln liess.

Die Reaction war demnach gemäss der Gleichung:



vor sich gegangen.

Es ist nun in hohem Grade auffallend und verdient deshalb besonders berücksichtigt zu werden, dass in dem einen wie dem anderen Falle die Flüssigkeit, in welcher in Folge der, wohl gemerkt, sofort sich vollziehenden Reaction zwischen Sulfonsäurejodid und Zinkäthyl das Sulfinsäuresalz entsteht, zunächst vollkommen klar bleibt, kein Sulfinsäuresalz abscheidet, dass dieses bei ruhigem Stehen der Lösung vielmehr erst nach längerer Zeit zur völligen Abscheidung gelangt oder unter anderen noch zu erwähnenden Umständen, obgleich sowohl das benzolsulfinsäure Salz als auch die entsprechende Toluolverbindung in Petroleumäther völlig unlösliche Verbindungen darstellen! Giesst man die bei der Reaction entstehende Petrolätherlösung in ein anderes mit Luft oder Kohlensäure gefülltes Gefäss um, so scheidet sich selbst dann sofort Sulfinsäuresalz ab, wenn das letztere ein dem Volumen jener gleiches Volumen Petroläther enthält, also unter Umständen, die zu der Annahme berechtigen sollten, dass hier in Folge der Vermehrung des Lösungsmittels das Salz erst recht gelöst bleiben müsste.

Giesst man die Petrolätherlösung des Salzes in ein Uhrgläschen, so findet fast sofort Trübung der Lösung und, dem Anschein nach, lange bevor der Aether vollständig verdunstet ist, völlige Abscheidung des Salzes statt, während dieser Punkt beim ruhigen Stehenlassen der Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefässe erst nach vielen Stunden erreicht wird. In der bei einem Versuche erhaltenen Flüssigkeit war noch nach Ablauf von 24 Stunden, während welcher dieselbe ruhig in einem mit Glasstöpsel versehenen Gefässe gestanden hatte, eine deutliche Menge des Salzes gelöst, so dass die Lösung beim Verdunsten in einem Uherschälchen einen reichlichen weissen Rückstand hinterliess.

Diese Thatsachen lassen ganz entschieden der Vermuthung Raum, dass die bei der Reaction zwischen Zinkäthyl und Sulfonsäurejodid neben Jodäthyl entstehenden Verbindungen andere sind, als die aus der Petrolätherlösung sich abscheidenden und mit den gewöhnlichen Zinksalzen der jenen Sulfonsäuren entsprechenden Sulfinsäuren identischen Verbindungen.¹⁾ Unter Berücksichtigung der hier in Betracht

¹⁾ Man könnte vielleicht geneigt sein, anzunehmen, dass in dem Petroläther wasserfreie Zinksalze enthalten seien und dass diese durch Aufnahme von Wasser aus der Luft sich in petrolätherunlösliche, wasserhaltige Salze

kommenden Thatsachen, wozu wir die bestimmt nachgewiesene Isomerie der Jodide wie auch der Alkylabkömmlinge der Sulbinsäuren rechnen, erscheint es dann wohl nicht allzu gewagt, anzunehmen, dass die Zinkverbindungen im Verhältniss der Tautomerie stehen, sich etwa wie die Sulfone zu der Sulbinsäureestern verhalten, wonach die

einen als Abkömmlinge der Jodide: $\begin{matrix} \text{viR} \\ \text{O} \\ \text{J} \end{matrix}$, die anderen hingegen als

Abkömmlinge der Jodide: $\begin{matrix} \text{ivR} \\ \text{SO} \\ \text{OJ} \end{matrix}$ angehen werden könnten. Bevor

aber diese Frage endgültig diskutirt werden kann, halten wir es für unerlässlich, die thatsächliche Grundlage dafür zu vermehren. Indem wir uns demnach die weiteren darauf hinzielenden Versuche vorbehalten haben wollen, bemerken wir nur noch, dass auch bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzolsulfonchlorid in Petroleumäther, die ebenso plötzlich sich vollzieht, wie die zwischen den Sulbinsäurejodiden und dem Zinkalkyl, die Flüssigkeit zunächst völlig klar bleibt und sich genau so verhält, wie die bei den oben besprochenen Versuchen erhaltene Petrolätherlösung, d. h. unter gewissen Bedingungen ihre »labile« Zinkverbindung in Form der gewöhnlichen, »stabilen«, fallen lässt.

86. Robert Otto und Julius Tröger: Kleine Mittheilungen über aromatische Thiosulfonsäuren.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

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

Bei Gelegenheit einer grösseren Arbeit über Sulfanhydride von aromatischen Thiosulfonsäuren und Polythiosulfonsäuren, über welche wir in nächster Zeit der Gesellschaft zu berichten hoffen dürfen, haben wir eine Anzahl geringfügiger Beobachtungen über Benzolthiosulfonsäure und Toluolthiosulfonsäure gemacht, die, weil sie nicht wohl in den Rahmen jener Arbeit passen, als Material zur Ver-

verwandelten, wie sich solche aus der wässrigen Lösung der Verbindungen ergeben. Dem gegenüber bemerken wir, dass besondere Versuche zeigten, dass auch die wasserfreien sulfinsauren Salze in Petroläther unlöslich sind.

vollständigung unserer Kenntnisse über die genannten und im Ganzen noch wenig untersuchten Verbindungen hier vorweg eine Stelle finden mögen.

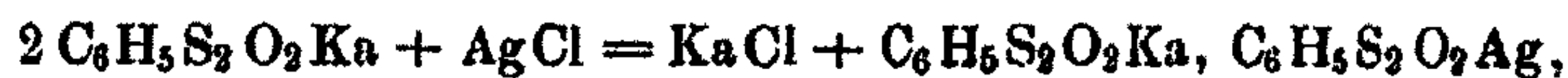
Benzolthiosulfonsaures Kalium und moleculares Silber.

Erwärmt man eine wässrige Lösung des Thiosalzes mit einem Ueberschuss von NB. reinem, halogenfreiem, molecularem Silber, so schwärzt sich dieses bald in Folge der Bildung von Schwefelsilber, und nach einiger Zeit enthält die Lösung nur noch Sulfinsäuresalz. Dementsprechend giebt sie nach der Uebersättigung mit Salzsäure auch bei längerem Stehen keine Abscheidung von Schwefel¹⁾ und tritt an Aether nur Sulfinsäure ab.

Ganz ähnlich verhält sich Natriumthiosulfat gegen moleculares Silber. Als eine wässrige Lösung des Salzes einige Zeit mit einem grossen Ueberschuss von molecularem Silber erwärmt war, enthielt die von dem Gemisch aus Schwefelsilber und unverändertem Silber abgegangene Lösung nur noch sulfinsaures Natrium, war frei vom ursprünglich vorhandenen Thiosulfat. Beim Uebersättigen mit Salzsäure gab sie demgemäss nur Schwefeldioxyd, nicht auch Abscheidung von Schwefel²⁾.

Doppelsalz von Benzolthiosulfonsaurem Kalium und benzolthiosulfonsaurem Silber.

Bekanntlich löst sich Halogensilber in einer wässrigen Lösung von Natriumthiosulfat unter Bildung eines Doppelsalzes: NaAgS_2O_3 auf. Ganz ähnlich verhalten sich Chlorsilber und das Kaliumsalz der Benzolthiosulfonsäure gegen einander, sie geben in Wasser, gemäss der Gleichung:



ein Doppelsalz aus benzolthiosulfonsaurem Kalium und benzolthiosulfonsaurem Silber. Wir verdanken die Beobachtung der Entstehung dieses Doppelsalzes einem glücklichen Zufall. Als wir nämlich bei den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen der Entschwefelung von Benzolthiosulfonsäuresalz zunächst uns eines molecularen Silbers bedienten, welches kleine Mengen von Chlorsilber³⁾ enthielt, zeigte

¹⁾ Freie Benzolthiosulfonsäure zerlegt sich bald, fast unmittelbar nach der Abscheidung aus ihren Salzen durch mineralische Säuren, in Schwefel und Sulfinsäure.

²⁾ Wir haben bei dieser Gelegenheit versucht, den Phenyläther der Benzolthiosulfonsäure (sogenanntes Benzoldisulfoxyd) mittelst molecularen Silbers zu entschweifeln. Die Versuche, bei welchen wir schliesslich unter Druck alkoholische Lösungen der Verbindung auf 180° erhitzen, gaben nur negative Resultate: der Thioäther blieb unter allen Umständen unverändert.

³⁾ Herrührend von der Darstellung des Präparates, durch Reduction von Chlorsilber mittelst Alkalien und Traubenzuckers.

sich, dass das Filtrat vom Schwefelsilber u. s. w. beim Erkalten kleine Nadeln eines Salzes abschied, welches Kalium und Silber enthielt und aus dem erwähnten, in kaltem Wasser nur sehr wenig löslichen Doppelsalze bestand.

0.1580 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,0457 Chlorsilber, entsprechend 21.84 pCt. Silber.

0.1060 g eines über Schwefelsäure getrockneten Salzes von einer anderen Bereitung gaben 0.0363 Chlorsilber, entsprechend 21.6 pCt. Silber.

Die Formel $C_6H_5S_2O_2Ka$, $C_6H_5S_2O_2Ag$ verlangt 21.9 pCt. Ag.

Um jeden Zweifel an der Identität der in Rede stehenden Verbindung mit einem solchen Salze zu heben, haben wir sie direct aus Benzolthiosulfonsäuresalz und Chlorsilber erzeugt.

Eine wässrige Lösung von benzolthiosulfonsaurem Kalium löste bei Siedehitze reichliche Mengen von frisch gefälltem Chlorsilber auf und schied beim Erkalten Nadeln aus, die denen des zufällig erhaltenen Salzes durchaus glichen.

0.2188 g des so erhaltenen und über Schwefelsäure getrockneten Doppelsalzes geben 0.0631 Chlorsilber entsprechend 21.8 pCt. Silber¹⁾ (Ber. 21.9 pCt.)

Auch das *p*-toluolthiosulfonsaure Kalium geht mit dem entsprechenden Silbersalze eine Doppelverbindung ein. Wässrige Lösungen von jenem Salze lösen bei Siedehitze Chlorsilber auf und lassen beim Erkalten das Doppelsalz in Nadeln fallen. Dasselbe ist weit schwieriger löslich als die entsprechende Benzolverbindung²⁾.

Verhalten des Benzolthiosulfonsauren Kaliums gegen Eisenchlorid.

Versetzt man eine wässrige Lösung des ersteren Salzes mit wenig Eisenchlorid, so nimmt die Flüssigkeit eine dunklere, bräunlich gelbe Färbung an. Erwärmt man sie dann gelinde, so scheidet sich ein orangegelber bis rothgelber Niederschlag aus, welcher sich wie das Eisenoxydsalz der Benzolthiosulfonsäure verhält. Durch Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure selbst beim Erwärmen nur langsam zersetzt werdend, giebt das Salz beim Erwärmen mit Natronlauge unter Bildung von Eisenhydroxyd bald eine Lösung von benzolthiosulfonsaurem Natrium. Anders gestaltet sich der Vorgang, wenn man in überschüssige Eisenchloridlösung unter Erwärmen die Lösung des Thiosulfonsäuresalzes einträgt. Dann macht sich sofort der Geruch

¹⁾ Zur Bestimmung des Silbers in dem Doppelsalze raucht man zweckmässig concentrirte Salpetersäure über demselben ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf und fällt mit Salzsäure.

²⁾ In den Lösungen der in Rede stehenden thiosulfonsauren Salze erzeugt Silbersalzlösung weisse Niederschläge der entsprechenden Silbersalze. Diese scheinen beim Erhitzen in Wasser keine Veränderung zu erleiden, blieben dabei rein weiss.

nach Benzolsulfonchlorid geltend, es scheidet sich Schwefel ab und, indem nur wenig thiobenzolsulfonsauren Eisenoxyde resultirt, findet sich in der Flüssigkeit reichlich Eisenoxydsalz. Man darf annehmen, dass das bewegliche Chlor des Eisenchlorids, gemäss der Gleichung:



das Thiosalz theilweise in Benzolsulfonchlorid verwandelt.

Ganz analog verhielten sich Eisenchlorid und paratoluolthiosulfonsaures Kalium gegen einander. Das Eisenoxydsalz dieser Säure glich durchaus der entsprechenden Benzolverbindung¹⁾.

Verhalten des benzolthiosulfonsauren Kaliums gegen Aetzkali.

Das Salz wird schon beim Erwärmen mit einer concentrirten wässrigen Kalilauge unter Abspaltung eines Schwefelatomes als Sulfid und wohl auch als Thiosulfat zerlegt, so dass sich nach kurzer Zeit die Masse lebhaft gelb färbt und nur noch sulfinsaures Salz enthält. Aehnlich verhält sich Kali gegen das toluolthiosulfonsaure Salz.

Krystallographische Eigenschaften des *p*-thiotoluolsulfonsauren Kaliums.

Es mögen schliesslich hier noch die Resultate der krystallographischen Untersuchung des genannten Salzes einen Platz finden, welche Hr. Dr. Luigi Brugnatelli zu Pavia gütigst vorgenommen und mir wie folgt mitgetheilt hat.

Krystalle aus Wasser: Stark glänzende, farblose, durchsichtige Krystalle.

Krystalssystem monosymmetrisch

$$a : b : c = 0.8854 : 1 : 1.5436.$$

$$\beta = 60^\circ 8'.$$

Beobachtete Formen: $\{001\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{021\}$.

$$(110) : (\bar{1}10) = 75^\circ 2'$$

$$(110) : (001) = 66^\circ 44'$$

$$(001) : (\bar{1}11) = 86^\circ 16'$$

¹⁾ Quecksilberchlorid scheint auf die Thiosalze ähnlich zu wirken. Eine Lösung jener Verbindung erzeugte in der eines der Thiosalze einen weissen Niederschlag, der, nachdem er in der Flüssigkeit einige Zeit erwärmt war, beim Uebergiessen mit Ammoniak sich grau färbte, also wohl etwas Calomel enthielt. Die beiden Eisensalze sind an der Luft bis zu einem gewissen Grade beständige Verbindungen. Während die Toluolverbindung nach wochenlangem Liegen an der Luft ihre ursprüngliche Farbe behalten hat, erscheint das andere Präparat partiell schmutzig graugelb gefärbt.

Durch gleiche Entwicklung der Flächen von $\{001\}$ und von $\{110\}$ sehen die Krystalle gewöhnlich rhomboëderähnlich aus; selten sind sie tafelartig nach $\{001\}$ ausgebildet.

Spaltbarkeit vollkommen nach $\{001\}$.

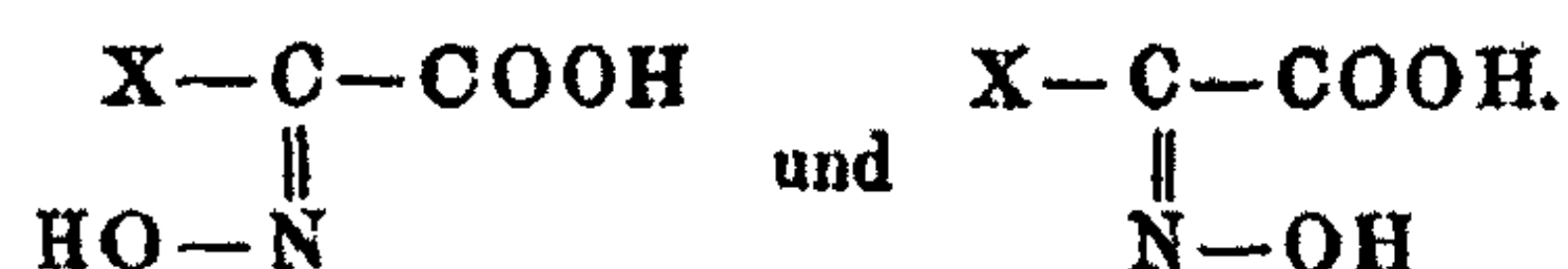
Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene; die erste Mittellinie liegt im stumpfen Winkel β .

Doppelbrechung sehr stark und +. $\rho > 0$. Auf $\{001\}$ tritt eine optische Axe aus.

86. A. Hantzsch: Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf β -Ketonsäuren und β -Diketone.

(Eingegangen am 16. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Oxime der α -Ketonsäuren bestehen, wie ich in meiner Mittheilung »Ueber Oxime von Aldehyden und α -Ketonsäuren¹⁾ bewiesen habe, nur ausnahmsweise in den beiden bekannten stereoisomeren Configurationen:



Die erstere, den α -Aldoximen entsprechende Atomgruppierung ist bereits bei dem Oxim der Phenylglyoxylsäure labil, und bei den Oximen der Thiënyl- und Methylglyoxylsäure (Brenztraubensäure) überhaupt nicht mehr aufzufinden. Die Oxime dieser beiden Säuren existiren ausschliesslich in der letzteren, den β -Aldoximen entsprechenden Form; eine Thatsache, die nur darauf zurückgeführt werden kann, dass hier wie in zahlreichen anderen Fällen²⁾ durch das Thiënyl und besonders durch das Methyl in Folge gewisser intramolekularer Lagerungsverhältnisse das Oximhydroxyl abgestossen wird.

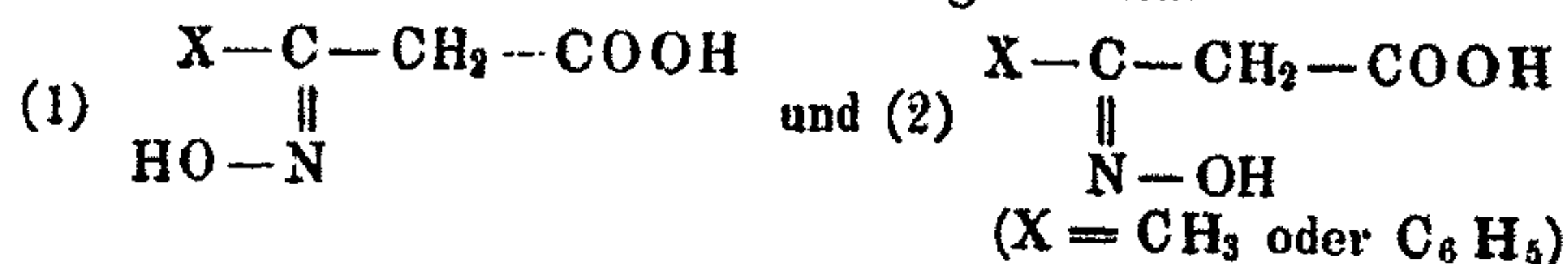
Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei den Oximen aus β -Ketonsäuren.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 36.

²⁾ Vergl. Berichte XXIV, 26 und 59.

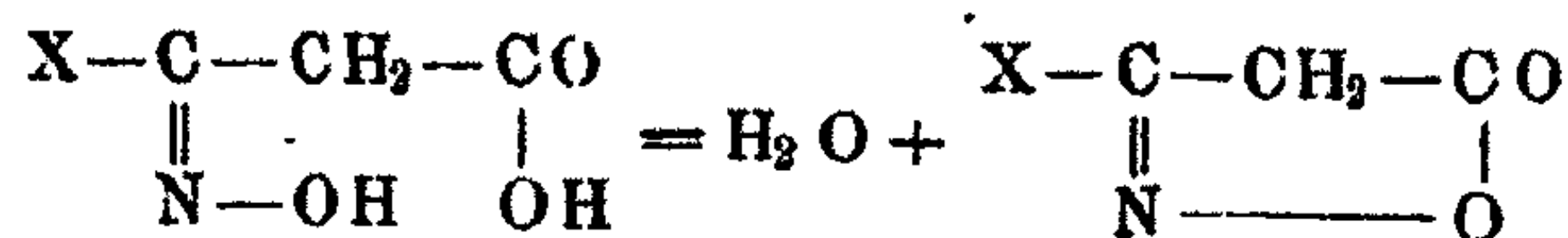
Die Oxime der β -Ketonsäuren

oder genauer die Oxime einbasischer β -Ketonsäuren sind nirgends in den zwei denkbaren stereoisomeren Configurationen:



ja überhaupt nicht einmal in freiem Zustande beobachtet worden.

Die Oxime der β -Ketonsäuren verhalten sich vielmehr ganz wie die γ -Oxysäuren; wie diese letzteren innere Ester, d. i. Laktone liefern, so erzeugen die β -Ketoximsäuren spontan unter Austritt von Wasser zwischen dem Hydroxyl des Oxims und dem des Carbonyls innere »Ketoximsäureanhydride«, indem hier wie dort ein fünfgliedriger Ring entsteht. Diese Anhydrisierung ist natürlich nur dann möglich, wenn sich die mit einander reagirenden Hydroxyle auf derselben Seite der Verbindungsaxe zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatom gelegen sind:



Die so entstandenen Anhydride, welche besser mit Claisen als »Isoxazolone« bezeichnet werden können, beweisen also durch ihre leichte Bildung, dass sich die freien β -Ketoximsäuren von der Raumformel (2) ableiten, und dass diese Neigung zur Anhydrisierung die räumliche Atomgruppierung so sehr beeinflusst, dass die Configuration (1), welche schon bei den α -Ketoximsäuren nur unter gewissen günstigen Bedingungen als sehr labile Form auftritt, hier überhaupt verschwindet.

a) Producte aus Hydroxylamin und Acetessigaether.

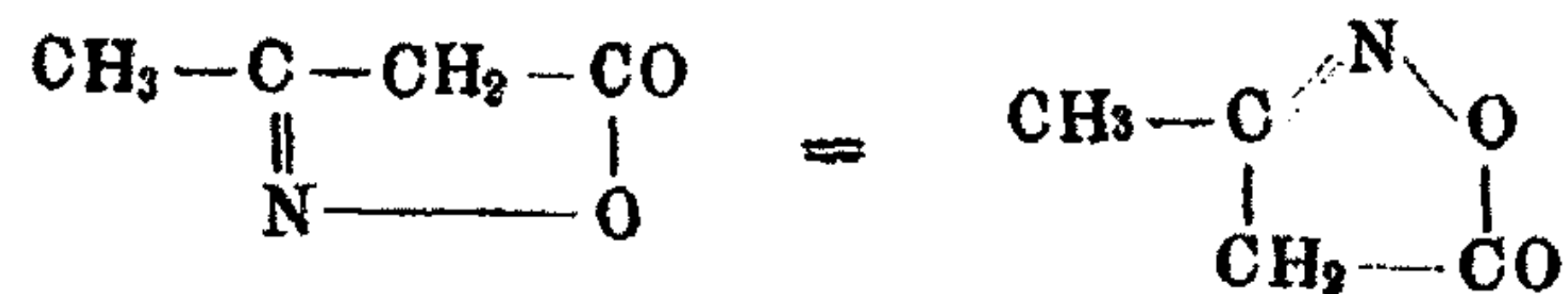
Die Reaction zwischen Hydroxylamin und Acetessigaether ist bereits von Westenberger¹⁾ untersucht worden; danach soll aus dem Acetessigaether zuerst öliger β -Oximidobuttersäureäther CH₃.CNOH.CH₂.COOC₂H₅ und aus diesem durch Behandlung mit Kali feste Oximidobuttersäure CH₃.CNOH.CH₂.COOH vom Schmelzpunkt 140° entstehen. Allein diese Angaben konnten bei Wiederholung dieser Versuche nur theilweise bestätigt werden. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetessigaether entstehen, je nachdem sie in alkalischer, ammoniakalischer, neutraler oder saurer Lösung vor sich geht, sehr verschiedene Produkte; aber auch nach dem von Westenberger angegebenen Verfahren konnte das normale Oxim des Aethers nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, während das

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2996.

von ihm als die freie Oximsäure bezeichnete Product eine sehr complicirte Substanz ist, aus welcher erst unter Umständen nicht die Oximidosäure selbst, wohl aber deren Anhydrid hervorgeht.

Die einfachste, und daher zuerst zu behandelnde Verbindung entsteht durch Einwirkung des Hydroxylamins auf Acetessigäther in alkalischer Lösung.

Inneres Anhydrid der β -Oximidobuttersäure
oder Methylisoxazolon,



Diese dem Producte aus Phenylhydrazin und Acetessigäther, dem Methylphenylpyrazolon analoge Substanz wird am besten und sichersten, obwohl keineswegs glatt, nach folgender Vorschrift erhalten, nach welcher der Ester vor der bekannten spaltenden Wirkung des nothwendiger Weise im Ueberschusse vorhandenen Alkalis möglichst bewahrt wird:

Etwa $1\frac{1}{2}$ Mol. salzsaures Hydroxylamin wird durch ein bestimmtes Volum Natronlauge neutralisirt, hierauf mit demselben Volum der Lauge versetzt, auf $40-50^\circ$ erwärmt und dann mit 1 Molekül Acetessigäther portionenweise ohne Kühlung zusammengeschüttelt. Die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei merklich, wird erst hellgelb, schliesslich meistens dunkelbraun, und giebt nach mehrstündigem Stehen durch vorsichtigen Zusatz von concentrirter Salzsäure in nur geringem Ueberschuss in der Regel freiwillig, bisweilen auch erst nach kräftigem Reiben, eine reichliche Fällung gelblicher Nadeln, welche am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser blendend weiss erhalten werden. Die Ausbeute an roher Substanz beträgt etwa 40 pCt. vom Gewichte des ursprünglichen Esters; auf andere Weise, z. B. bei gewöhnlicher Temperatur, wird sie zwar bisweilen in noch grösserer Menge, aber doch weniger sicher erhalten, da dann die ganze Operation häufig missglückt. Auch die durch Umkrystallisiren gereinigte Substanz ist meist, wie die Analysen ergaben, durch eine stickstoffreichere Verbindung (Methylglyoxim?) etwas verunreinigt; kocht man die Fällung mit Baryumcarbonat, und zersetzt das ins Filtrat gehende Baryumsalz mit Salzsäure, so fällt das reine Methylisoxazolon aus.

Ber. für $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_2$		Gefunden			
C	48.5	49.0	—	—	pCt.
H	5.1	4.9	—	—	»
N	14.2	—	14.3	14.7	»

Die Molekulargewichtsbestimmung, nach Raoult in Phenollösung ausgeführt, ergab zwar kein besonders gutes Resultat, erwies indess wenigstens, dass die Substanz kein Polymeres der einfachen Formel darstellt:

Ber. für $C_4H_5NO_2$	Gefunden
Moleculargewicht 99	118.

Dass dieses Product nicht mit Westenberger's angeblicher Oximidobuttersäure identisch ist, ergab sich nicht nur durch die Analyse (welche für die Säure ca. 7.5 pCt. C und 3.0 pCt. N weniger hätte ergeben müssen), sondern auch durch die Eigenschaften, welche ganz andere sind, als sie Westenberger für seine bei 140° sich zersetzende Säure angibt: Methylisoxazon schmilzt bei $169-170^\circ$ unter Zersetzung, ist in kaltem Wasser und Aether schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in feinen langen seideglänzenden Nadeln.

Gegen starke Säuren verhält es sich wie eine schwache Base; es ist in Salzsäure erheblich leichter löslich als in Wasser, und kann sogar durch concentrirte Salzsäure als festes Chlorhydrat gefällt werden, welches freilich durch Wasser augenblicklich zersetzt wird. Daher wird auch die concentrirte saure Lösung durch Wasser gefällt. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird es selbst bei 200° noch nicht verändert, und ebenso kann es mit concentrirter Schwefelsäure ungestraft gekocht werden — eine Beständigkeit, die gegen das später zu besprechende Verhalten des analog gebildeten Phenylisoxazolons sehr absticht und bei diesem erörtert werden wird. — Durch concentrirte Salpetersäure wird das Methylisoxazon zu einer rothbraunen, schmierigen Masse oxydirt; gegen andere Oxydationsmittel und auch gegen reducirende Substanzen ist es sehr beständig.

Obgleich es in festem Zustande und wohl auch in sauren Lösungen nur als inneres Anhydrid existirt und alle Versuche zur Isolirung der freien Oximidosäure fehl schlugen, so spricht doch alles dafür,

dass die freie Oximidobuttersäure
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CO} \\ \parallel \quad | \\ \text{N} - \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$$
 in der

wässrigen und alkalischen Lösung ihres Anhydrids vorhanden ist; denn die wässrige Lösung des Methylisoxazolons reagirt stark sauer, und die Lösung in Alkali oder Ammoniak wird nicht durch Essigsäure, sondern nur durch Mineralsäuren gefällt.

Auch durch Verhalten und Zusammensetzung der Salze wird dies bestätigt. Das Methylisoxazon zersetzt, als Oximidobuttersäure reagirend, die Carbonate der alkalischen Erden bei gelindem Erwärmen, und bildet mit denselben neutral reagirende, selbst beim Kochen beständige Salze.

Das Baryumsalz $(C_4H_5O_3N)_2Ba + 2H_2O$ scheidet sich beim Eindampfen in mikroskopisch kleinen Nadeln ab, ist sehr leicht löslich und zersetzt sich bei raschem Erhitzen explosionsartig.

	Berechnet	Gefunden
für $(C_4H_5O_3N)_2Ba + 2H_2O$		
Ba	33.9	33.9 pCt.

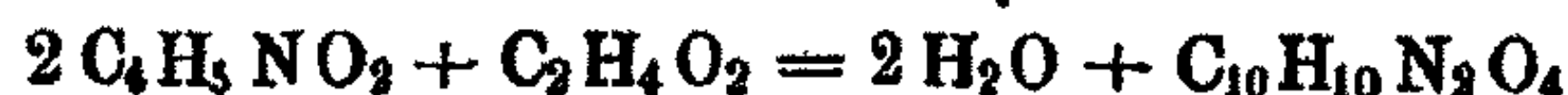
Das Ammonsalz ist noch charakteristischer; es krystallisiert nicht nur aus ammoniakalischer, sondern auch aus essigsaurer Lösung leicht in seidglänzenden verfilzten Nadeln, verliert weder über Schwefelsäure, noch beim Eindampfen auf dem Wasserbade Ammoniak und reagiert neutral; Eigenschaften, die nicht der Ammonverbindung des Oxazolons, sondern nur dem Salze einer echten Carbonsäure zukommen können. Es schmilzt erst bei $206-207^\circ$ unter Zersetzung.

Das Silbersalz ist gelatinös, das Kupfersalz zeigt ein auffallendes Verhalten; aus neutraler Lösung wird durch Kupfersulfat zuerst ein brauner, dem Ferrocyanokupfer ähnlicher Niederschlag gefällt; derselbe verwandelt sich aber nach einigen Sekunden plötzlich in ein dichtes, grünes, mikrokristallinisches Pulver.

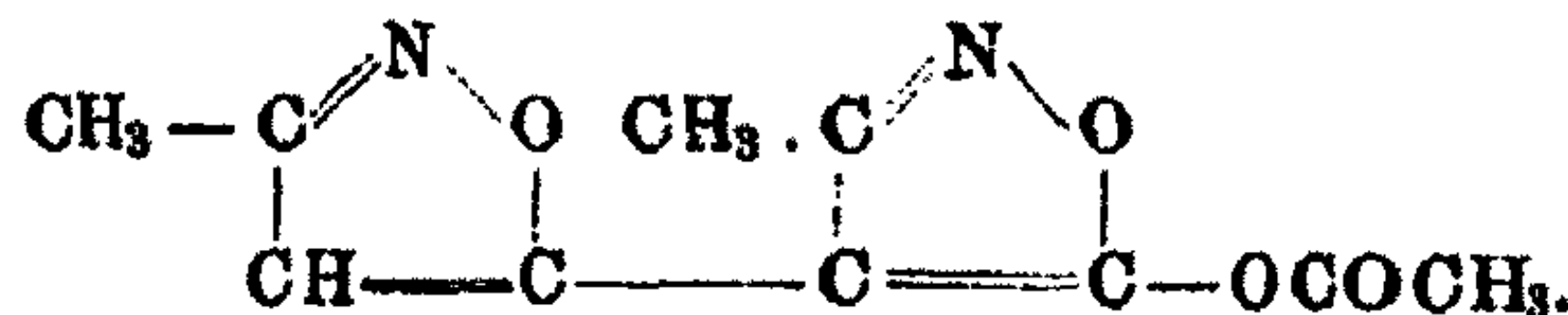
Kocht man Methylisoxazonon mit Essigäthydrat oder Acetylchlorid, so wird durch Wasser ein in kleinen Blättchen krystallisierender Körper vom Schmp. $135-136^\circ$ gefällt. Derselbe ist ein Acetylderivat, denn nach dem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt er beim Kochen mit Wasser Essigsäure und regeneriert das ursprüngliche Oxazonon; er besitzt indess zufolge der Analyse die complicirtere Formel $C_{10}H_{10}N_2O_4$.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_4$	Gefunden
C	54.1	53.9 — — pCt.
H	4.5	4.6 — — „
N	12.6	— 12.5 12.5 „

Vielleicht ist diese im Sinne der empirischen Gleichung



gebildete Substanz aus der Pseudoform, dem echten Oxyoxazol ähnlich, wie Alloxantin aus Alloxan entstanden, also folgendermaassen constituirt:



Einwirkung des Hydroxylamins auf Acetessigäther
in saurer oder neutraler Lösung.

Bei genauer Wiederholung der Versuche von Westenberger¹⁾ wurde aus dem Ester durch neutrale Hydroxylaminlösung beim Aus-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2996.

äthern zwar auch ein Oel erhalten; dasselbe könnte allerdings vielleicht den Oximidobuttersäureäther enthalten, ist aber keine auch nur annähernd reine Substanz, und wurde daher nicht näher untersucht. Jedenfalls sind aber die aus dem Oele durch Verseifen mit der berechneten Menge Alkali und nachheriges Ansäuern sich langsam ausscheidenden stäbchenförmigen Krystalle nicht Oximidobuttersäure. Dieselben entstehen übrigens schon, obgleich ebenfalls nur allmählich, bereits durch blosses Stehenlassen des ursprünglichen Oeles, besonders wenn man etwas Wasser hinzugefügt hat, und scheiden sich bisweilen auch direct aus der Lösung des Acetessigäthers in wässrig-alkoholischem Hydroxylaminchlorhydrat bei gewöhnlicher Temperatur aus. Sie sind in allen indifferenten Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich, und werden zur Reinigung am besten nur mit Alkohol und Aether ausgewaschen; auch können sie in concentrirter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur unverändert gelöst und durch sofortigen Zusatz von Wasser wieder gefällt werden.

Die Analysen des sehr gut gereinigten Körpers stimmen nur auf eine ziemlich complicirte Formel $C_{20}H_{26}N_4O_7$, nicht aber auf die der Oximidobuttersäure $C_4H_7NO_3$, auf welche Westenberger wohl dadurch geführt wurde, dass er nur den Stickstoff (gef. 12.3 pCt.) bestimmte.

Ber. für $C_{20}H_{26}N_4O_7$		Gefunden		Ber. für $C_4H_7NO_3$	
C	55.3	55.3	55.5	—	40.0 pCt.
H	6.0	6.0	6.0	—	5.9 „
N	12.9	—	—	12.9	12.5
					11.9 „

Danach ist die Substanz aus dem in dem ursprünglichen Oele enthaltenen Oximidobuttersäureäther $C_8H_{11}NO_3$ durch partielle Verseifung und gleichzeitige Anhydrisirung nach folgender empirischen Gleichung entstanden:



Diese Substanz unterscheidet sich, abgesehen von ihrer Schwerlöslichkeit, ihrer Beständigkeit gegen concentrirte Salpetersäure und ihrem gegen 140° liegenden Zersetzungspunkte auch dadurch vom Methylisoxazon, dass ihre frisch bereitete Lösung in kaltem Ammoniak bereits durch Essigsäure gefällt wird, und neutralisirt nicht das charakteristische Kupfersalz der Oximidobuttersäure, sondern überhaupt keinen Niederschlag erzeugt.

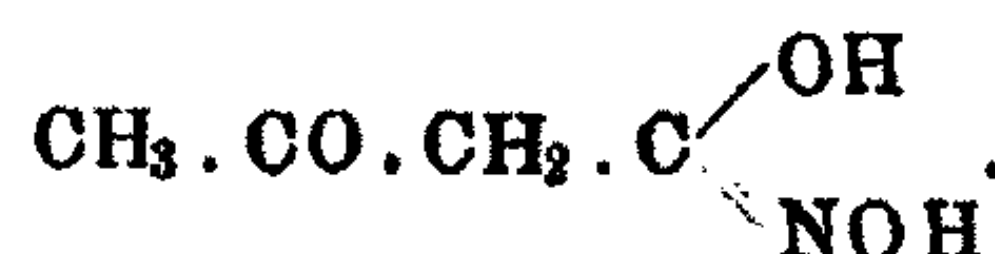
Dass sie aber, trotzdem ihre rationelle Formel nicht festgestellt wurde, in sehr naher Beziehung zu dem inneren Anhydrid der Oximidobuttersäure steht, zeigt sich dadurch, dass sie entsprechend der Gleichung:



sehr leicht und ohne Abspaltung von Kohlensäure oder Essigsäure zu

Methylisoxazolone verseift wird. Der schwerlösliche Körper wird von allen alkalischen Flüssigkeiten, selbst von Natriumcarbonat, leicht aufgenommen, indess nur beim sofortigen Ansäuern unverändert wieder gefällt. Schon nach einigen Minuten besitzt aber der durch Salzsäure entstandene Niederschlag das Aussehen und den Schmelzpunkt des Methylisoxazolons. Auch durch kochendes Wasser gehen die dicken kurzen Prismen der schwerlöslichen Substanz allmählich in Lösung, aber nur, um beim Erkalten in Gestalt der dünnen Nadeln des Isoxazolons wieder auszukristallisieren, und das Gleiche erfolgt, wenn man die in der Kälte ganz beständige Lösung des ersteren Körpers in Salzsäure erhitzt.

Die Einwirkung ammoniakalischer Hydroxylaminlösung auf Acetessigäther führt zu einem von den bisher beschriebenen ganz abweichenden, freilich sehr schwierig zu fassenden Producte. Während sich Acetessigäther bekanntlich durch wässriges Ammoniak in unlöslichen β -Imidobuttersäureäther ohne merkliche Wärmeentwicklung verwandelt, wird dieser ölige Ester sofort unter starker Erwärmung gelöst, wenn man eine ammoniakalische Hydroxylaminlösung hinzufügt. Aus dieser so erhaltenen Flüssigkeit lässt sich, auch wenn sie möglichst concentrirt und bei 0° hergestellt worden war, durch Säuren unter keinen Umständen eine Fällung und durch Ausäthern nur ein dickes, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbares Oel erhalten. Dieses Oel giebt mit Kupferacetat einen grünlichen, und besonders leicht und reichlich, mit Quecksilberchlorid einen weissen mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlag. Dieselben Fällungen werden auch mit der ursprünglichen Lösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure erhalten. Allein auch beim Zerlegen derselben durch Schwefelwasserstoff erhielt man im Filtrate der Schwefelmetalle nur dasselbe Oel in verhältnissmässig geringer Menge, da es unter Abspaltung von Ammoniak und Hydroxylamin sehr leicht zersetzt wird. Mit Eisenchlorid giebt es eine dunkel blauviolette Färbung. Diese Farbenreaction, die leichte Zersetzlichkeit durch Säuren sowie die Existenz einer grünen, schleimigen Kupferverbindung deuten darauf hin, dass das betreffende, in reinem Zustande nicht erhaltene Oel eine Hydroxamsäure darstellt, also wahrscheinlich die Hydroxamsäure der Acetessigsäure

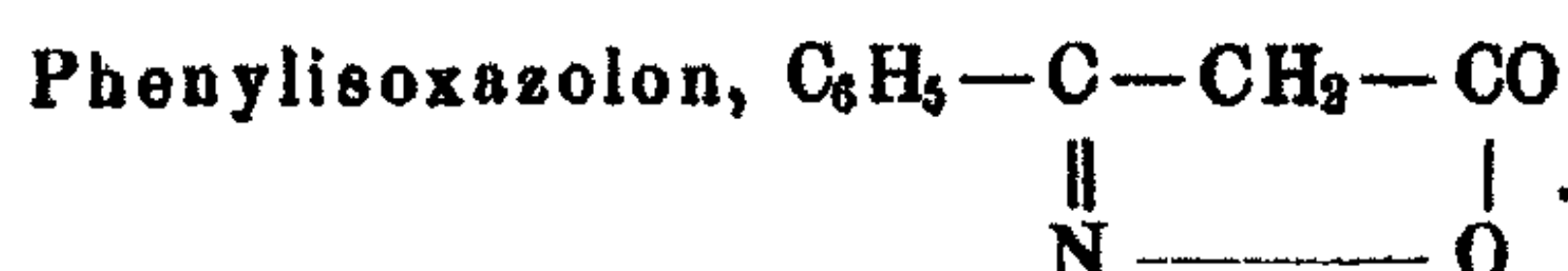


Auch aus Methylacetessigäther und Hydroxylamin werden in alkalischer Lösung ähnliche Producte erhalten, wie aus Acetessigäther. Doch wurden dieselben vorläufig zurückgestellt, weil sie nicht so leicht gereinigt werden konnten, als jene.

b) Product aus Hydroxylamin und Benzoylessigäther.

Dieses Reactionsproduct des Benzoylessigäthers, welches ich gleich denen des Acetessigäthers schon vor Jahresfrist untersucht und nur deshalb bisher noch nicht beschrieben habe, weil ich vorher die Arbeiten über die stereoisomeren Aldoxime und Ketoxime veröffentlichen wollte, ist nach dem vorletzten Hefte dieser Berichte¹⁾ auch von Claisen und Zedel studirt worden. Obgleich ich die daselbst gemachten Angaben über seine Eigenschaften nur vollkommen bestätigen kann, so habe ich es doch nahezu quantitativ erhalten und in gewisser Hinsicht noch etwas eingehender untersucht, so dass ich meine Versuche, nur mit Uebergang der Eigenschaften des Productes, dennoch mittheilen möchte.

In gewissem Gegensatze zum Acetessigäther erzeugt der Benzoylessigäther (und auch die Benzoylessigsäure) mit Hydroxylamin stets nur ein einziges Product, gleichviel ob in saurer, neutraler, ammoniakalischer oder alkalischer Lösung gearbeitet wird.



Claisen und Zedel gewannen es durch Kochen der Eisessiglösung des Esters mit salzsaurem Hydroxylamin als bräunliche Masse und nach dem Reinigen in einer Ausbeute von etwa 25 pCt. Besser löst man den Ester in überschüssigem verdünnten Alkali, fügt sofort Hydroxylamin hinzu, lässt die sich stark erwärmende Flüssigkeit einige Zeit stehen, und fällt alsdann das Oxazon durch Ansäuern als blendend weisse Krystallmasse, die zu weiterer Verwendung bereits rein genug ist. Noch bequemer erhält man es, wenn man gleichmoleculare Mengen des Esters und des Hydroxylaminsalzes mit Wasser übergiesst, erwärmt und Alkohol bis zur Lösung hinzufügt. Hierbei erhitzt sich die Flüssigkeit alsbald freiwillig bis zum Sieden, und erstarrt beim Erkalten zu gut ausgebildeten Krystallen, die bereits völlig rein sind:

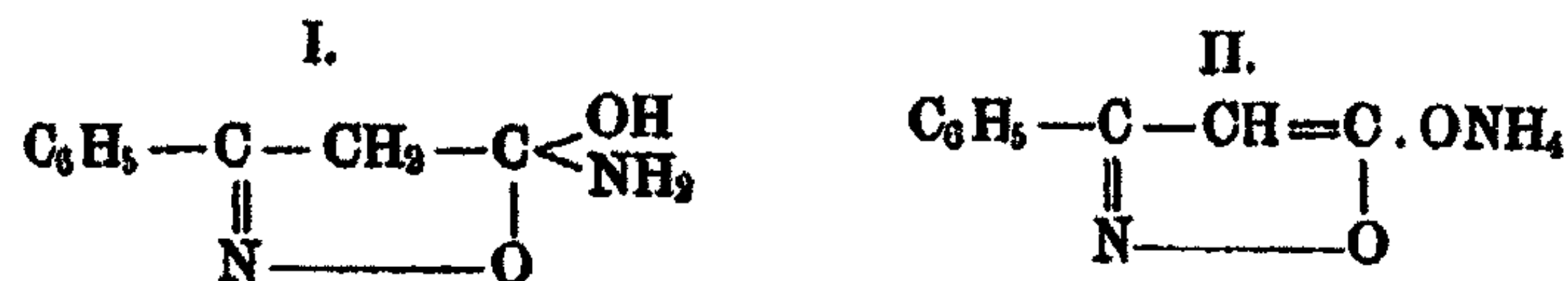
	Ber. für C ₉ H ₇ NO ₂	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	67.1	67.0	—	
H	4.4	4.4	—	»
N	8.7	—	8.9	»

Die Moleculargewichtsbestimmung, in Phenollösung ausgeführt, ergab:

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
161	156	173 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 140.

Das Phenylisoxazolon ist in alkalischer und besonders in ammoniakalischer Lösung beständiger als das Methylisoxazolon. Während das letztere hierbei das durch Essigsäure nicht zerlegbare Ammonsalz der β -Oximidobuttersäure erzeugt, entsteht aus dem ersteren ohne Sprengung des Oxazolnringes eine sehr charakteristische, aber ziemlich unbeständige Ammoniakverbindung $C_6H_7NO_2, H_3N$. Dieselbe ist entweder ein dem Aldehydammoniak ähnliches Additionsproduct (Formel I) oder das Ammoniumsalz des echten Phenylisoxazols (Formel II)



Diese Verbindung krystallisirt beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung des Phenylisoxazolons oder beim Versetzen der alkoholischen Lösung desselben mit alkoholischem Ammoniak und Aether, oder noch bequemer, beim längeren Stehen von Benzoylessigäther mit wässrig-ammoniakalischem Hydroxylamin in grossen, atlasglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt $167-168^\circ$; sie ist an trockener Luft beständig, verliert aber an feuchter Luft und über Schwefelsäure, sowie beim Erwärmen der wässrigen Lösung langsam Ammoniak; auch wird schon durch Essigsäure das Phenylisoxazolon wieder gefällt.

Ber. für $C_6H_{10}N_2O_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	60.6	60.2	60.7	— pCt.
H	5.6	5.8	5.7	— „
N	15.7	—	—	15.9 „

Während hiernach das Phenylisoxazolon in alkalischer Lösung beständiger ist, als das Methylisoxazolon, ist das Umgekehrte in saurer Lösung der Fall. Zwar wird auch das Phenylderivat durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder concentrirter Salzsäure nicht verändert, wodurch übrigens auch der Einwurf widerlegt wird, dass man es hier mit Hydroxamsäure-Derivaten zu thun haben könnte — aber trotzdem wird es unter Bedingungen gespalten, unter welchen die Methylverbindung unverändert bleibt.

Erhitzt man Phenylisoxazolon mit etwa 3 Vol. concentrirter Salzsäure einige Stunden lang auf 120° , so entweicht beim Öffnen des Rohres viel Kohlensäure, und der mit Soda neutralisirte Inhalt giebt beim Destilliren mit Wasserdämpfen ein leicht zu spiessförmigen Krystallen erstarrendes Oel. Diese Substanz schmilzt bei 59° , siedet unzersetzt und ist Acetophenonoxim $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot CH_3$.

Ber. für C_8H_9NO		Gefunden
N	10.4	10.7 pCt.

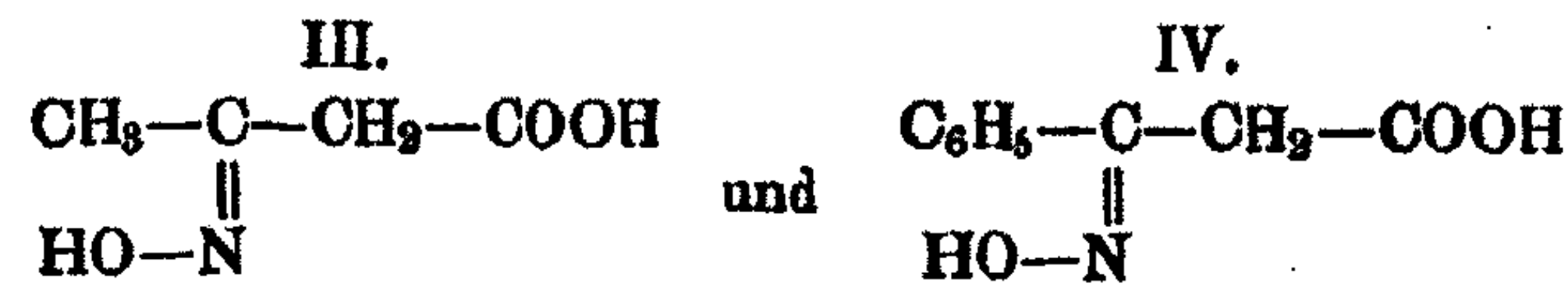
Das Phenylisoxazolon ist also zuerst in das Oxim der Benzoylessigsäure und dieses sodann in Kohlensäure und das Oxim des Acetophenons gespalten worden. Die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure geht noch zwei Phasen weiter. Da das Acetophenonoxim durch diese Säure bekanntlich nach Beckmann in Acetanilid umgelagert, dieses aber hierbei leicht in Essigsäure und Anilin gespalten und letzteres wiederum in der Hitze sulfurirt wird, so erhält man durch Erhitzen von Phenylisoxazolon mit concentrirter Schwefelsäure (bei gelindem Erwärmen findet keine Einwirkung statt) unter plötzlichem lebhaftem Aufschäumen nicht nur Kohlensäure, sondern auch Essigsäure, und beim Versetzen des farblosen Rückstandes mit wenig Wasser Sulfanilsäure:

Ber. für $C_8H_7SO_2OH.NH_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	41.6	41.6	— pCt.
H	4.0	4.3	— „
S	18.5	—	18.3 „

Die Ursache, weshalb das Oximanhydrid der Benzoylessigsäure unter denselben Bedingungen gespalten wird, unter welchen das Oximanhydrid der Acetessigsäure nicht angegriffen wird, kann wohl nur in dem von mir wiederholt beobachteten specifischen Einflusse der Oximgruppe benachbarten Radicale auf die Stabilitätsverhältnisse der beiden Configurationen gefunden werden. In Folge der Neigung zur intramolecularen Anhydrisirung würden die freien Ketoximsäuren den Configurationen



entsprechen; die stereoisomeren Formen



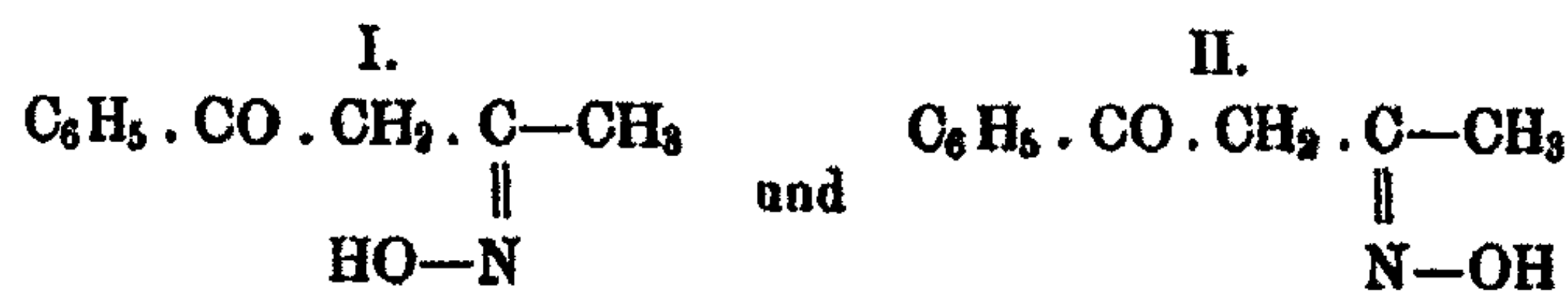
sind so unbegünstigt, dass sie nicht aufgefunden werden konnten. Trotzdem wird die Bildung des Stereoisomeren (4) aus dem Oxim der Benzoylessigsäure (2) leichter möglich sein, als die Bildung der Form (3) aus dem Oxim der Acetessigsäure (1); denn, wie eingangs erwähnt, ist nach meinen bisherigen Untersuchungen die bei (4) vorhandene Configuration mit Nachbarstellung von Phenyl und Hydroxyl ziemlich häufig, die Configuration mit Nachbarstellung von Methyl und Hydroxyl, welche in (3) bestehen müsste, überhaupt noch nie aufgefunden worden. Dem entsprechend ist der Anhydridring des Methylisoxazolons gar nicht, bezw. nur sehr schwierig, derjenige des

Phenylisoxazolons aber verhältnissmässig leicht zu öffnen; d. i. nur das Phenylderivat wird durch concentrirte Salzsäure angegriffen; das zuerst entstandene offene Oxim der Form (2) wird als Stereoisomeres der Form (4) Kohlensäure verlieren und Acetophenonoxim liefern, für

welch' letzteres ich die Raumformel
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{HO} - \text{N} \end{array}$$
 nachgewiesen

habe.

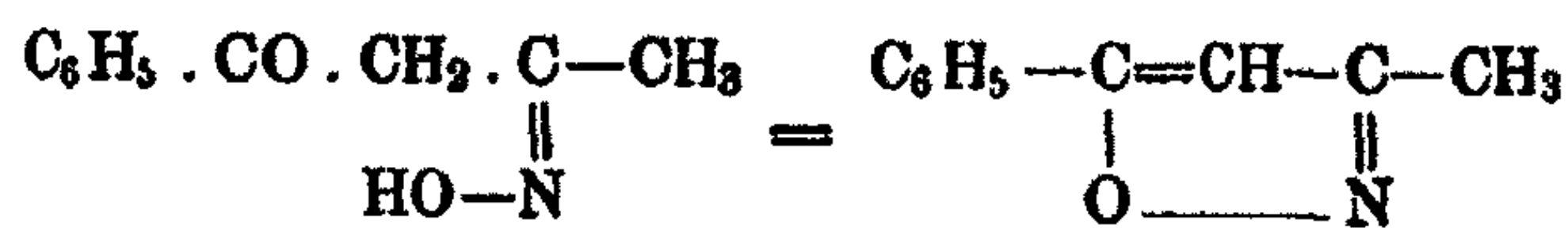
Bei dieser Gelegenheit werde auch noch auf einen verwandten Fall bei Oximen von β -Diketonen hingewiesen, welcher den interessanten Untersuchungen Claisen's über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoylacetone und auf Benzoylaldehyd¹⁾ mit freundlicher Zustimmung des Autors entnommen werden kann, und welcher das Verhalten der betreffenden Oxime im Sinne der eben erwähnten stereochemischen Anschauungen vollständig erklärt. Wie Claisen gezeigt hat, ist das Monoxim des Benzoylacetons $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_3$ nicht existenzfähig, sondern erzeugt spontan unter Austritt von Wasser das innere Anhydrid, das Methylphenylisoxazol; auch meine Versuche, welche vor allem die Auffindung isomerer Oxime des Benzoylacetons bezweckten, sind an dieser Neigung zur Ringbildung gescheitert. Anders das analoge Monoxim des Benzoylaldehyds $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNOH}$; dasselbe existirt nicht nur in freiem Zustande, sondern lässt sich auch nur verhältnissmässig schwierig, d. i. durch Kochen mit Acetylchlorid in das innere Anhydrid, das Phenylisoxazol, verwandeln; viel leichter, so z. B. durch Essiganhydrid, geht es, ebenfalls unter Wasserverlust, in Cyanacetophenon über. Diese Erscheinungen erklären sich folgendermassen: Von den beiden denkbaren stereoisomeren Oximen des Benzoylacetons



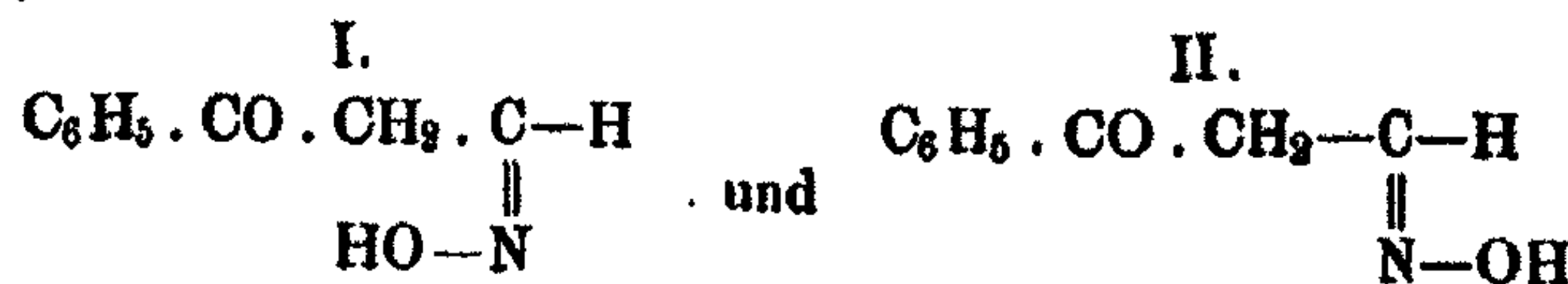
würde das letztere die Configuration mit Nachbarschaft zwischen Methyl und Hydroxyl besitzen, welche bisher noch nie hat nachgewiesen werden können. Dieses Oxim ist also eben so wenig beständig,

als z. B. das β -Oxim des Acetophenons
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{N} - \text{OH} \end{array}$$
. Die

einzig begünstigte Configuration (1) führt aber, ganz wie bei den β -Ketoximsäuren, augenblicklich zur Ringbildung; es tritt also statt des Oxims sofort das Isoxazol auf:



Dagegen wird von den beiden denkbaren Configurationen des Benzoylaldoxims

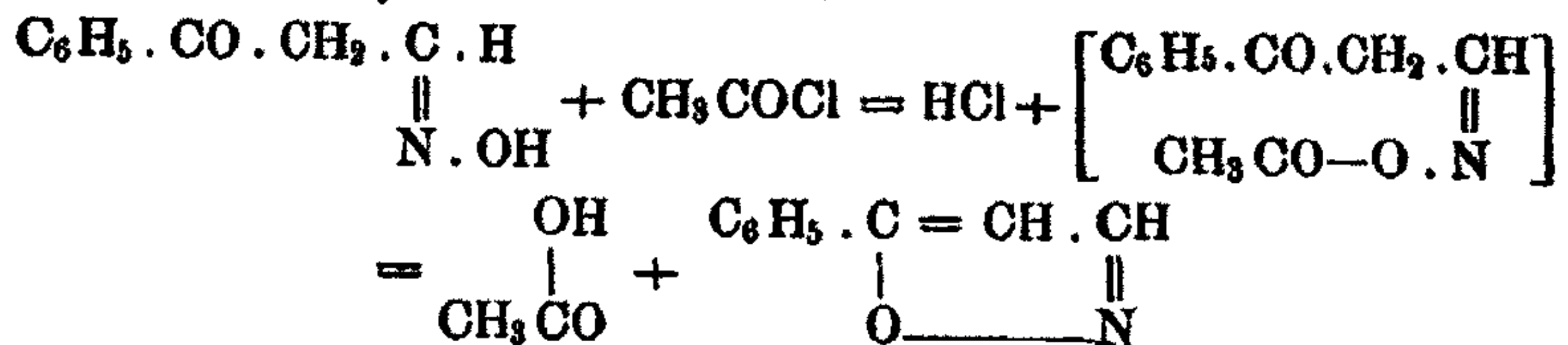


entsprechend dem Umstande, dass die Aldoxime der Fettreihe »Nitril-oxime« $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}-\text{H}$ sind, umgekehrt die zweite Form stabil

sein. Und in der That ist dieses Oxim existenzfähig und verhält sich nach Claisen im Sinne dieser Formel; genau wie das β -Benzaldoxim

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{H}$ gibt es mit Essiganhydrid das Nitril, nämlich Cyan-

acetophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CN}$. Erst durch Acetylchlorid wird, ebenfalls wie beim β -Benzaldoxim, in Folge der umlagernden Wirkung der Salzsäure auf das Acetat des β -Oxims, das α -Oxim (wohl auch zunächst als Acetat) erzeugt, welches sich aber in dieser Configuration gleich dem Oxim des Benzoylacetons spontan unter Austritt von Wasser zu Phenylisoxazol condensirt:



Bei Ausführung der Versuche über die Producte aus Hydroxylamin und β -Ketonsäureäther bin ich zuerst von Hrn. Dr. E. Hagenbach, sodann von Hrn. M. Wohmann unterstützt worden, wofür ich beiden Herren auch an dieser Stelle danke.

Zürich, im Februar 1891.

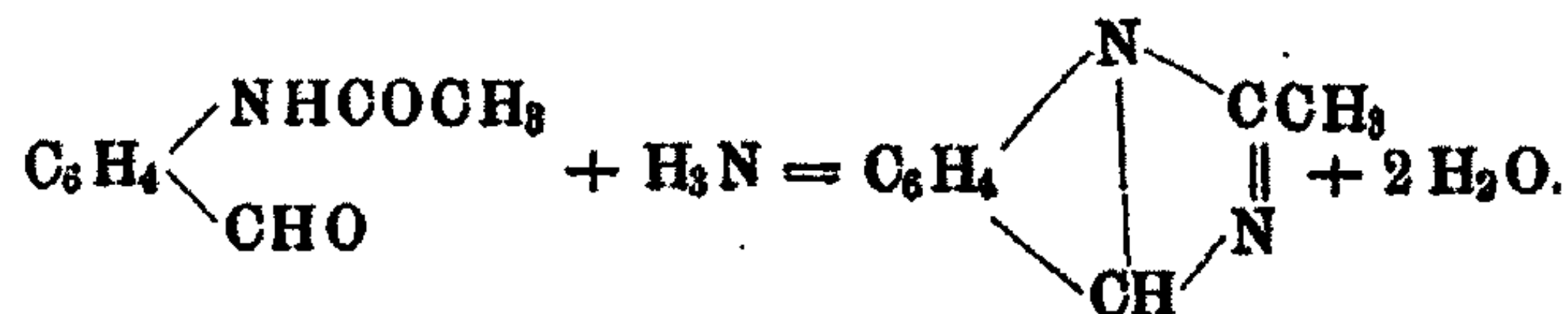
87. Aug. Bischler: Ueber Phenmiazin.

(Eingegangen am 16. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Sinne der Nomenclatur von Widman bezeichnet man als Phenmiazinverbindungen die Körperreihe, welche von anderen Chemikern mit dem Namen »Chinazolinderivate« belegt wurde. Es sind Darstellungsmethoden für Oxy- und phenylirte Dihydrochinazoline bekannt; neulich beschrieben Gabriel und Jansen einige Homologe des dihydrierten Phenmiazins.

Mir ist es gelungen, eine Methode zur Darstellung einfacher Phenmiazinverbindungen zu finden.

Acetyl-*o*-amidobenzaldehyd spaltet beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° 2 Moleküle Wasser ab und geht glatt in das Phen- β -methylniazin über. Die Reaktionsgleichung ist wie folgt auszudrücken:



5 Theile *o*-Acetylamidobenzaldehyd wurden mit 20 Theilen alkoholischem Ammoniak während 2 Stunden im Dampfbade erhitzt. Die Acetverbindung löste sich sofort mit gelber Farbe. Nach zweistündigem Erhitzen giebt essigsäures Phenylhydrazin mit dem Rohrinhalte keine Fällung mehr.

Der Alkohol wurde dann bei gelinder Temperatur abgedunstet; es blieb ein gelbes Oel als Rückstand. Dasselbe kann nach dem Trocknen direct fractionirt werden; besser aber wird es mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat, eine klare, schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit, mit Kochsalz übersättigt und einige Male mit Aether extrahirt, liefert nach dem Verdunsten des letzteren ein Oel von Mäusegeruch. Ueber Schwefelsäure getrocknet zeigt es den Siedepunkt 235° bei 713 mm Druck. Das destillirte Oel erstarrt alsbald. Schmelzpunkt 85.5°.

	Ber. für C ₉ H ₈ N ₂	Gefunden
C	75.00	74.73 pCt.
H	5.55	5.91 »
N	19.40	19.40 »

Die Base zieht Feuchtigkeit an. Das β -Methylphenmiazin ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, weniger in Wasser. Es giebt Salze mit einem Aeq. Säure, die in Alkohol und Wasser sich leicht lösen.

Das salzsaure Salz wurde dargestellt, indem das Miazin mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt wurde; unter Erwärmung trat Lösung ein, um beim Erkalten krystallinisch zu erstarren. Die gelbe Krystallmasse, mit wenig Wasser gewaschen, zwischen Papier und dann bei 100° getrocknet, gab:

	Ber. für C ₉ H ₈ N ₂ · HCl	Gefunden
Cl	19.66	19.72 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2807.

Die concentrirte salzsaure Lösung des Phenmiazins mit concentrirtem wässrigem Platinchlorid versetzt giebt eine gelbe krystallinische Fällung; mit wenig Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet, wurde Platin erhalten:

Ber. für $(C_9H_8N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$	Gefunden
Pt 29.6	29.4 pCt.

Die oben angegebene Reaction ist eine allgemeine. An Stelle der Acetylgruppe kann man ebenso andere Säureradicale nehmen. Aus der Propionyl- und Benzoylverbindung des *o*-Amidobenzaldehyds erhielt ich mit Ammoniak die entsprechenden Phenmiazinderivate.

Gerade so wie die Aldehydgruppe reagirt auch die Keton- und Carboxylgruppe, wie ich mit Hrn. Ed. Burkart gefunden habe. Acetyl-*o*-amidoacetophenon giebt, mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, das Phendimethylmiazin vom Siedepunkt 243°.

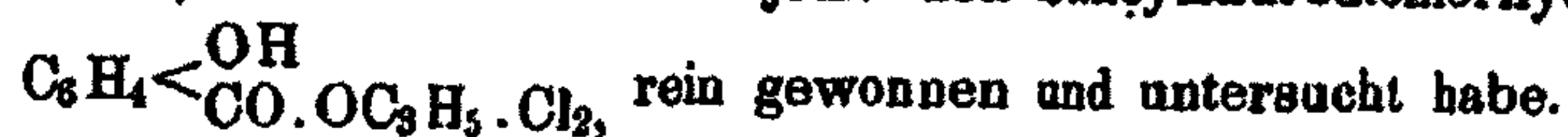
Es sind Versuche im Gange, die Reaction zwischen Amidobenzaldehyd, Säureamiden und Harnstoff zu studiren.

Ausführlicher soll nach Abrundung dieser Arbeit berichtet werden.

88. Christian Göttig: Ueber die Bildung zusammengesetzter Aether der Chlorhydrine sowie einen bisher nicht bekannten Ester des Dichlorhydrins.

(Eingegangen am 17. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während nach früheren, namentlich von Berthelot ausgeführten Untersuchungen¹⁾ aus erwärmten Gemischen von Säuren und Glycerin durch Behandlung mit Salzsäure in einzelnen Fällen die bezüglichen Glycerinester erhalten wurden, gelang es mir, bei höherer Temperatur auf demselben Wege verschiedene Ester der Chlorhydrine zu erhalten, von denen ich bis jetzt den Salicylsäuredichlorhydrinester,



Zur Darstellung dieses Körpers wurde eine heissgesättigte Lösung von Salicylsäure in Glycerin etwa 9 Stunden unter Erhitzung im Kochsalzbade mit Salzsäuregas behandelt, wobei sich unter Vergrößerung des Volumens eine schwere ölartige Substanz zu Boden setzte, von welcher ein grösserer Theil nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte.

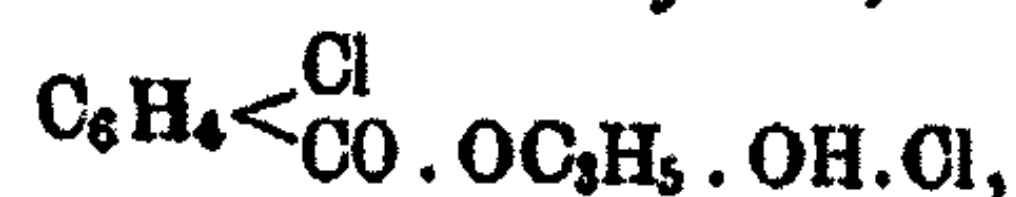
¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 41, 216 ff.; Ann. Chem. Pharm. 8, 310; ebendas. 92, 302.

Die Krystalle wurden von der flüssigen Beimengung getrennt, mehrfach aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und untersucht. Die Verbrennungen geschahen mit Bleichromat und vorgelegtem Silber, die Chlorbestimmungen unter Benutzung von chlorfreiem Natronkalk.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Resultate:

Berechnet		Gefunden				
für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO} \end{matrix} . OC_2H_5 . Cl_2$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	120 48.31	48.61	48.86	—	48.4	48.18 pCt.
H	10 4.01	4.06	4.34	—	4.2	4.31 »
Cl	70.74 28.48	27.98	27.82	27.9	27.87	— »
O	48 19.21	—	—	—	—	— »
248.74 100.00						

Diese Zahlen entsprechen der oben angenommenen Formel, doch würde neben dem Ester des Dichlorhydrins auch der isomere Monochlorbenzoësäureester eines Monochlorhydrins,



zunächst als möglich bezeichnet werden können.

Für die Annahme der ersteren Formel erscheinen jedoch folgende Gründe bestimmend:

1. Beim Verseifen des fraglichen Aethers unter mässigem Erwärmen mit Natronhydrat oder Kalihydrat entstand auf Zusatz von Salzsäure bei zahlreichen Versuchen stets nur Salicylsäure.

Wäre der Ester entsprechend der zweiten Formel constituirte, so hätte wenigstens theilweise Orthochlorbenzoësäure sich bilden müssen.

2. Bei der erwähnten Verseifung zersetzte sich der Aether mit überschüssigem Alkali erhitzt bei etwa 100° C. unter sehr heftiger Reaction und Entwicklung eines flüchtigen Stoffes, welcher aufgefangen und untersucht wurde. Derselbe erwies sich als eine stark ätherisch und chloroformähnlich riechende, schwere, chlorhaltige Flüssigkeit von brennend süßem Geschmack, welche in Wasser sehr wenig löslich war und zwischen 115—125° C. siedete, demnach war es Epichlorhydrin.

Auch aus dieser Reaction lässt sich schliessen, dass der betreffende Körper ein Ester des Dichlorhydrins und nicht ein solcher des Monochlorhydrins war, weil sich das Epichlorhydrin nicht aus Monochlorhydrinen, sondern nur aus Dichlorhydrinen bei Gegenwart von Alkalien bildet.

Hinsichtlich der Entstehung des Salicylsäure-Dichlorhydrinesters erscheint es wahrscheinlich, dass sich derselbe aus α -Dichlorhydrin, welcher Körper zum grossen Theil bei der hier angewandten Temperatur zunächst erzeugt wird, durch Einwirkung auf Salicylsäurechlorid

oder Salicylsäure gebildet hat, doch ist es nach analogen Vorgängen¹⁾ nicht ausgeschlossen, da neben α -Dichlorhydrin auch α -Monochlorhydrin als primäres Product vorhanden sein konnte, dass dieser Ester aus α -Monochlorhydrin und Salicylsäurechlorid unter Umlagerung eines Chloratoms sowie unter Abspaltung von Wasser entstand.

Der Salicylsäure-Dichlorhydrinester bildet, aus Alkohol krystallisiert, weisse säulenförmige Krystalle vom spec. Gewicht 1.331, welche zu einer ölartigen Flüssigkeit bei ca. 44° C. schmelzen und schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Verreiben fettartige Beschaffenheit annehmen. Die Substanz ist leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, aber kaum in Wasser löslich.

Ich bin im Begriff, die neben diesem Ester entstehenden flüssigen Producte zu untersuchen, sowie auch mit Metaoxybenzoësäure, Paraoxybenzoësäure etc. in gleicher Weise Versuche zu unternehmen.

Berlin, den 16. Februar 1891.

89. F. Klingemann und W. F. Laycock:

Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf die Oxylepidene¹⁾.

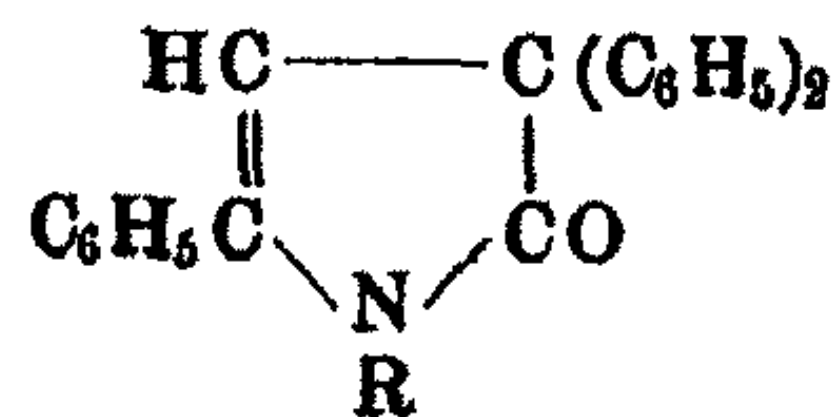
(Eingegangen am 18. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Kurzem haben Japp und Klingemann²⁾ die zwischen dem $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol und dem sogenannten nadelförmigen Oxylepiden, dem Dibenzoylstilben, herrschende Analogie durch genaue Vergleichung einer Reihe von Reactionen beider ungesättigten γ -Diketone klar gelegt. Namentlich haben sie gezeigt, dass die beiden aus diesen Diketonen durch Erhitzen entstehenden isomeren Verbindungen der Klasse der Lactone zugehören und dass sie ihre Bildung einer Wanderung der Phenylgruppen innerhalb des Moleküls verdanken, die an die Bildung der Benzilsäure aus dem Benzil erinnert. In zwei Punkten wurde jedoch in der vorher erwähnten Arbeit die Analogie zwischen den beiden Verbindungsreihen noch nicht festgestellt, nämlich in ihrem Verhalten gegen Ammoniak und Amine und gegen Phenylhydrazin. Letztere Reaction wird von dem einen von uns in Bälde näher beschrieben werden, über erstere erlauben wir uns an dieser Stelle zu berichten.

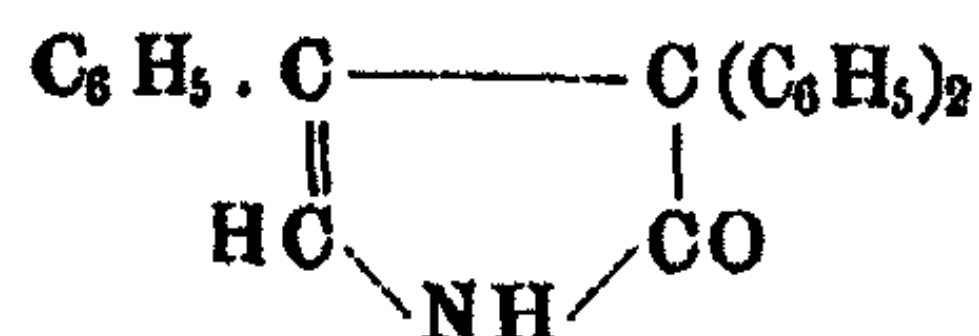
¹⁾ Auszug aus einer im Journ. Chem. Soc. 1891 p. 140 erschienenen Mittheilung.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1890, p. 662; diese Berichte XXIII, Ref. 637.

Die Einwirkung von alkoholischen Lösungen von Ammoniak und primären Aminen auf das $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol und das aus demselben durch Erhitzen entstehende Triphenylcrotonlacton ist bereits von Japp und Klingemann untersucht worden. Die Reaction zwischen dem Dibenzoylstyrol und der Base erfolgt stets unter Austritt von einem Molekül Wasser. Während aber bei Bildung der Derivate der primären Amine ohne Zweifel die Umlagerung innerhalb des Moleküls glatt und ohne Auftreten von Zwischenproducten erfolgt und sie alle der Constitutionsformel



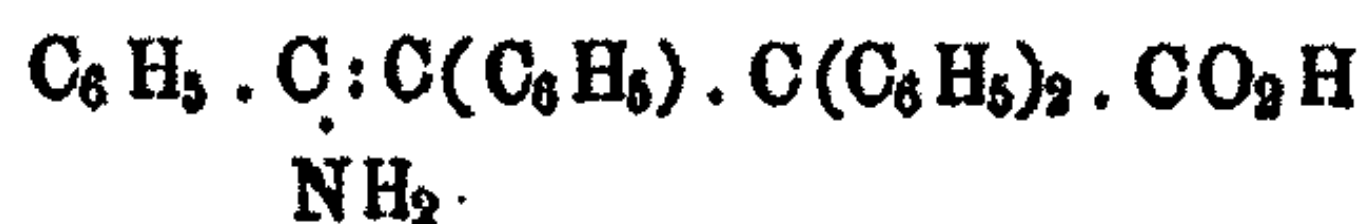
entsprechen, bildet sich bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak zunächst eine Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}$, die durch Erhitzen in die isomere Verbindung



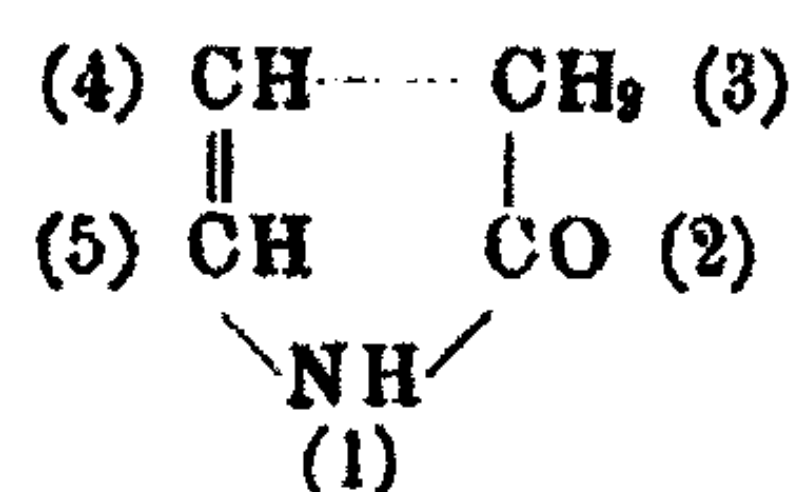
übergeht.

Eben dieselbe Verbindung entsteht aus Triphenylcrotonlacton und Ammoniak; das Lacton liefert dagegen mit primären Aminen Additionsproducte, Alkylamine der entsprechenden γ -Ketonsäure, die beim Erhitzen unter Wasserverlust in die Lactame übergehen. Diese Lactame nun sind identisch mit den oben erwähnten aus Dibenzoylstyrol und primären Aminen entstehenden Verbindungen.

Bei unseren Untersuchungen über Dibenzoylstilben hat sich nun auch in diesem Falle die weitgehendste Uebereinstimmung gezeigt. Alle Reactionen verlaufen so überaus ähnlich, dass, wenn man für Dibenzoylstyrol und Triphenylcrotonlacton Dibenzoylstilben und Tetraphenylcrotonlacton einsetzt, das oben Gesagte auch für die hier zu beschreibenden Reactionen gilt. Wir wenden uns deshalb sofort zur Beschreibung der einzelnen Reactionen, indem wir auf die geringen Abweichungen von der Analogie bei den einzelnen Punkten aufmerksam machen werden. Was die Nomenclatur anbelangt, so schliessen wir uns der von Japp und Klingemann gebrauchten an, indem wir die Lactame nicht nach der ihnen zu Grunde liegenden γ -Amidotetraphenylisocrotonsäure



benennen, sondern sie als Derivate des Pyrrolons



auffassen.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Dibenzoylstilben.

Dibenzoylstilben reagiert mit Ammoniak nach der Gleichung $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2 + \text{NH}_3 = \text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$. Mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak auf 200° erhitzt, liefert es zwei Verbindungen der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}$, die sich durch ihre Löslichkeit unterscheiden. Die schwerer lösliche wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und stellt so gelbe Täfelchen vom Schmelzpunkt 207° dar. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	86.92	—	86.82 pCt.
H	5.52	—	5.43 „
N	—	3.55	3.62 „

Die andere Verbindung, durch Wasser aus den Mutterlaugen gefällt und durch successives Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol gereinigt, schied sich aus letzterem Lösungsmittel in gelben Prismen vom Schmelzpunkt $180\text{--}182^\circ$ ab.

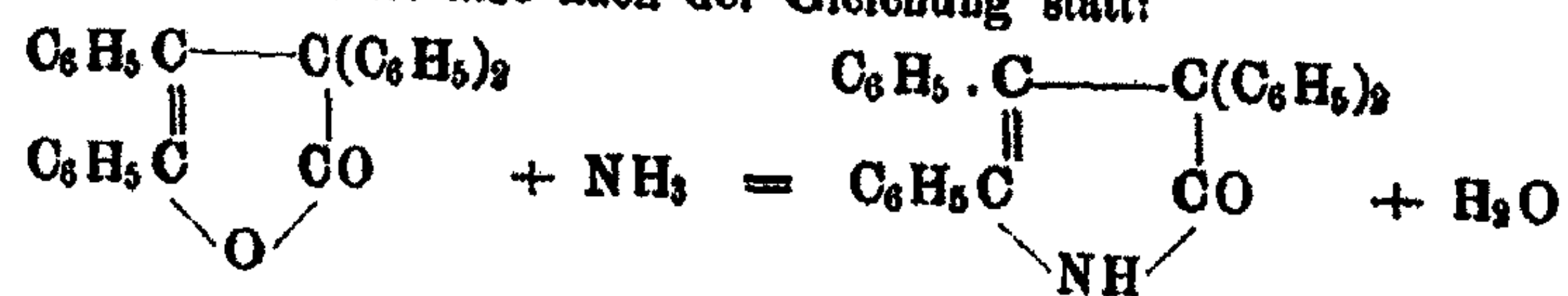
	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	87.03	86.83	—	86.82 pCt.
H	5.55	5.59	—	5.43 „
N	—	—	4.10	3.62 „

Indem wir diese Substanz im Diphenylamindampf auf 310° erhitzen, konnten wir sie in die eben beschriebene isomere Verbindung überführen. Durch ihren Habitus, ihren Schmelzpunkt und die Analyse wurde die Identität festgestellt.

Es verläuft also die Reaction zwischen Dibenzoylstilben und Ammoniak so wie die entsprechende Reaction beim Dibenzoylstyrol, nur mit dem Unterschiede, dass die zunächst entstehende leichter lösliche Verbindung schon bei der zur Reaction erforderlichen Temperatur theilweise in die isomere Verbindung übergeführt wird. Erstere nennen wir Dibenzoylstilbenimid, letztere ist 3-Diphenyl-4.5-diphenylpyrrolon, wie aus der folgenden Reaction hervorgeht.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Tetraphenylcrotonlacton.

Tetraphenylcrotonlacton (stafelförmiges Oxylepiden) giebt mit alkoholischem Ammoniak bei 200° nur 3-Diphenyl-4,5-diphenylpyrrolon. Die Reaction findet also nach der Gleichung statt:



Diese Verbindung ist identisch mit der oben beschriebenen vom Schmelzpunkt 207°.

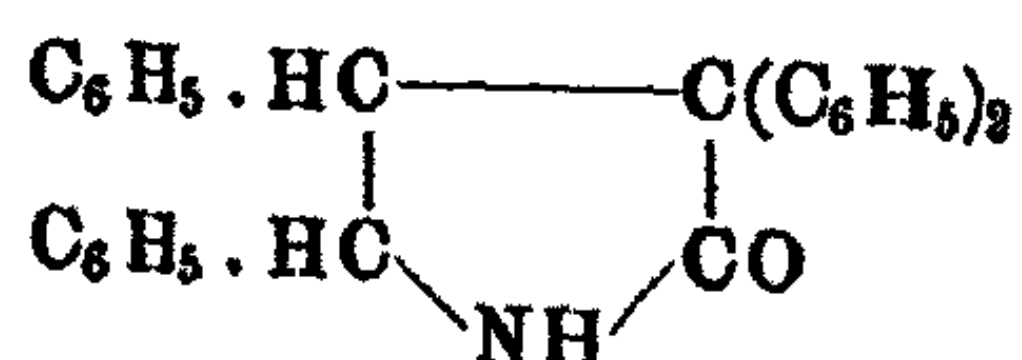
	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
C	87.08	86.74	—	—	86.82 pCt.
H	5.44	5.17	—	—	5.43 »
N	—	—	3.34	3.61	3.62 »

Reduction von Tetraphenylpyrrolon.

Die Reduction geschah mit Natrium in kochender amylnalkoholischer Lösung. Das mit Wasser ausgewaschene und vom Amylnalkohol durch Erhitzen im Vacuum befreite Reactionsproduct wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und bildete kleine bräunliche Nadeln vom Schmelzpunkt 237°.

	Gefunden			Berechnet für C ₂₈ H ₂₃ NO
	I.	II.	III.	
C	86.07	85.93	—	86.38 pCt.
H	5.99	5.96	—	5.91 »
N	—	—	3.46	3.60 »

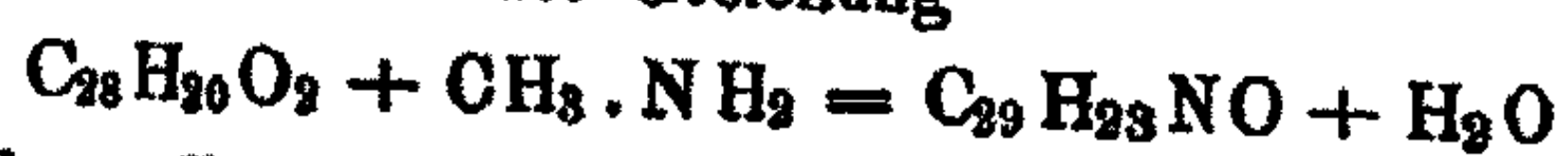
Diese Verbindung ist also durch Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen aus dem Tetraphenylpyrrolon gebildet worden und ist als Tetraphenylpyrrolidon der Formel



aufzufassen.

Einwirkung von Methylamin auf Dibenzoylstilben. Die Reaction wurde bei 200° in alkoholischer Lösung angestellt.

Es bildete sich nach der Gleichung



die Verbindung C₂₉H₂₃NO, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, Petroläther-Benzol und wiederum aus Alkohol analysenrein erhalten wurde.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	86.46	—	86.78 pCt.
H	5.70	—	5.74 »
N	—	3.76	3.49 »

Die Verbindung scheidet sich aus Alkohol in hellgelben dünnen Täfelchen vom Schmelzpunkt 161° aus. Sie ist in Alkohol ziemlich leicht löslich, leicht in Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in kaltem Benzol.

Einwirkung von Methylamin auf Tetraphenylcrotonlacton. Tetraphenylcrotonlacton wurde mit alkoholischem Methylamin auf zwischen 100° und 200° liegende Temperaturen erhitzt; in keinem Falle war es möglich, eine vollständige Reaction zu erzielen, denn neben dem gleich zu beschreibenden Reactionsproduct war stets noch viel unverändertes Tetraphenylcrotonlacton vorhanden. Durch Ausziehen mit kochendem Alkohol gelingt es indessen, das leicht lösliche Tetraphenylcrotonlacton von dem fast unlöslichen Reactionsproduct zu trennen. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig wurde letzteres gereinigt und in Form von kleinen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 260° erhalten. Die Verbindung ist durch Addition von Methylamin an das Lacton entstanden und hat die Formel $C_{29}H_{25}NO_2$, wie die folgenden Analysen beweisen.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	82.63	83.02	—	83.05 pCt.
H	5.90	6.00	—	5.97 »
N	—	—	3.36	3.34 »

Wir halten sie für das Methylamid der Benzoyltriphenylpropionsäure



Von dem entsprechenden Derivat der Benzoyldiphenylpropionsäure unterscheidet sich die Verbindung durch ihren sehr hohen Schmelzpunkt, ihre geringe Löslichkeit in Alkohol und ihre Beständigkeit beim Erhitzen. Es gelang uns nämlich nicht einmal beim Erhitzen auf 340°, sie in das Lactam der Säure überzuführen. Dagegen gelang es uns wohl, diese Reaction durch Destillation des Amids im Vacuum zustande zu bringen.

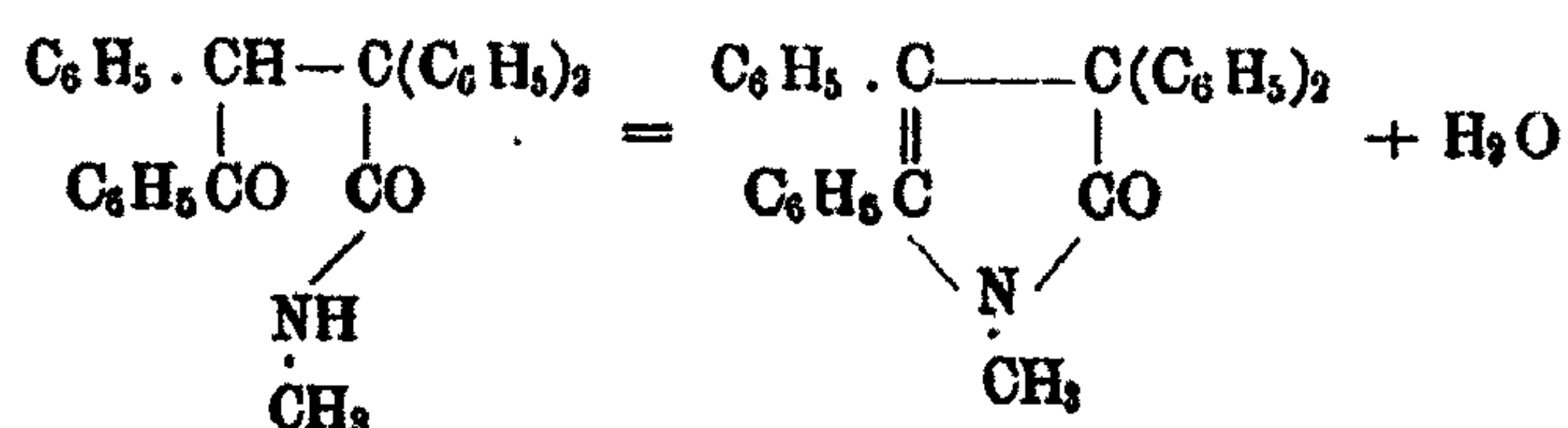
Destillation von Benzoyltriphenylpropionmethylamid.

Die Destillation geschah in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage im Graphitbad unter vermindertem Druck. Das roth gefärbte Destillat wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und in gelben Wäzchen vom Schmelzpunkt 158° erhalten.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{29}H_{23}NO$.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	86.63	86.18	—	86.78 pCt.
H	5.67	5.67	—	5.74 „
N	—	—	3.31	3.49 „

Die Reaction war also im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:



Die Verbindung hat also dieselbe Zusammensetzung wie die aus Dibenzoylstilben und Methylamin erhaltene. Sie unterscheidet sich von ihr durch eine geringe Differenz im Schmelzpunkt (158° und 161°) und namentlich durch die geringere Löslichkeit in Benzol und Schwefelkohlenstoff, ferner auch dadurch, dass sie sich aus dem letzteren Lösungsmittel in prismatischen Nadeln ausscheidet, während die isomere Verbindung, ebenso behandelt, sich in scheinbar rhombischen Krystallen ausscheidet.

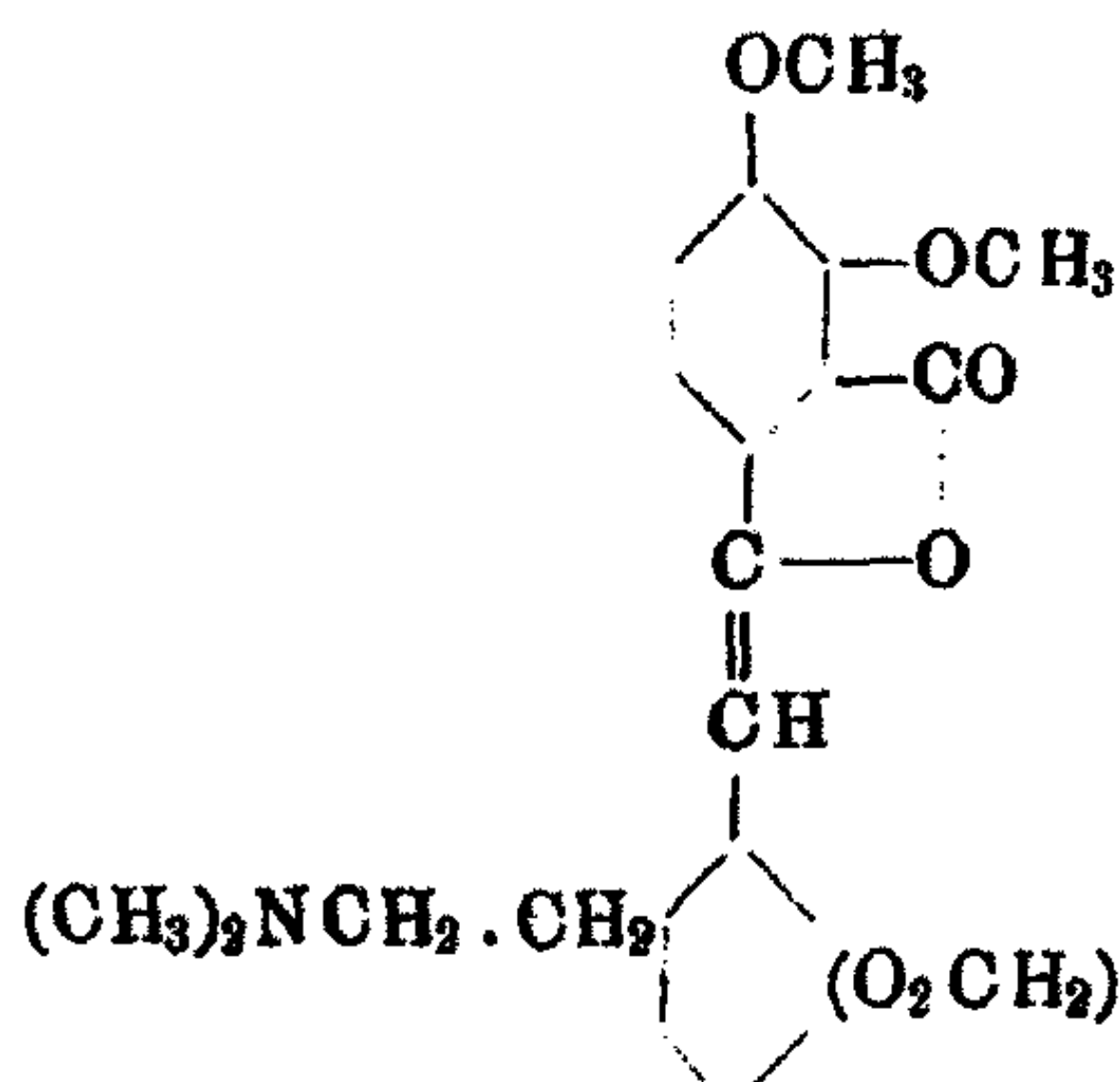
Da jedoch Japp und Klingemann beim Studium der entsprechenden, um eine Phenylgruppe ärmeren Verbindungen sehr häufig ähnliche Erscheinungen beobachtet haben, die ohne Zweifel nur auf Polymorphismus zurückzuführen sind, stehen wir nicht an, auch in diesem Falle nicht Isomerie, sondern Dimorphismus anzunehmen, und beide Verbindungen als dasselbe 1-Methyl-3-diphenyl-4.5-diphenylpyrrolion aufzufassen. Die Richtigkeit dieser Ansicht ist durch weitere Untersuchungen, die in der folgenden Mittheilung niedergelegt sind, bewiesen.

Zum Schlusse ist es uns eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Japp für die Unterstützung, die er uns hat zu Theil werden lassen, unsern herzlichsten Dank auszusprechen.

90. Felix Klingemann: Ueber das 1-Methyl-3-Diphenyl-4, 5-Diphenylpyrrolon.

[Mittheilung aus dem pharmakologischen Institut der Universität Bonn.]
(KINGEGANGEN AM 18. FEBRUAR; MITGETHEILT IN DER SITZUNG VON HRN. A. PINNER.)

In der vorhergehenden Mittheilung habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Laycock zwei verschiedene Bildungsweisen des 1-Methyl-3-diphenyl-4, 5-Diphenylpyrrolons beschrieben; es entsteht nämlich: 1) durch Einwirkung von Methylamin auf Dibenzoylstilben, 2) durch Erhitzen des Methylamids der Benzoyltriphenylpropionsäure. Es wurde ebendasselbst bereits erwähnt, dass die so erhaltenen Präparate im Schmelzpunkt, in der Löslichkeit und im Habitus nicht ganz unerhebliche Differenzen aufwiesen, dass ihnen aber trotzdem dieselbe Constitution zuzuerkennen sei, und dass sie nur als dimorphe Modificationen derselben Verbindung aufzufassen seien. Seitdem ist es mir gelungen, beide Modificationen in messbaren Krystallen zu erhalten. Ausserdem bin ich auf eine neue Bildungsweise derselben Verbindung gestossen, über die ich zunächst berichten will. Da die Beständigkeit des Methylamids gegen Erhitzen, wie oben erwähnt, eine so ungemein grosse ist, so hielt ich es für interessant, seine Beständigkeit gegen Alkalien zu prüfen. Ueber die Einwirkung von Alkalien auf derartige Amine liegen verschiedene Untersuchungen vor. Fittig¹⁾ hat durch Einwirkung von Ammoniak auf Lactone der Fettreihe Additionsproducte erhalten, die als Amide der entsprechenden γ -Oxysäuren aufzufassen sind. Diese Amide sind indessen sehr unbeständig und werden bereits durch verdünnte Alkalien in ihre Componenten gespalten. Freund und Heim²⁾ haben aus dem Methylhydrastin, dem sie die Formel:

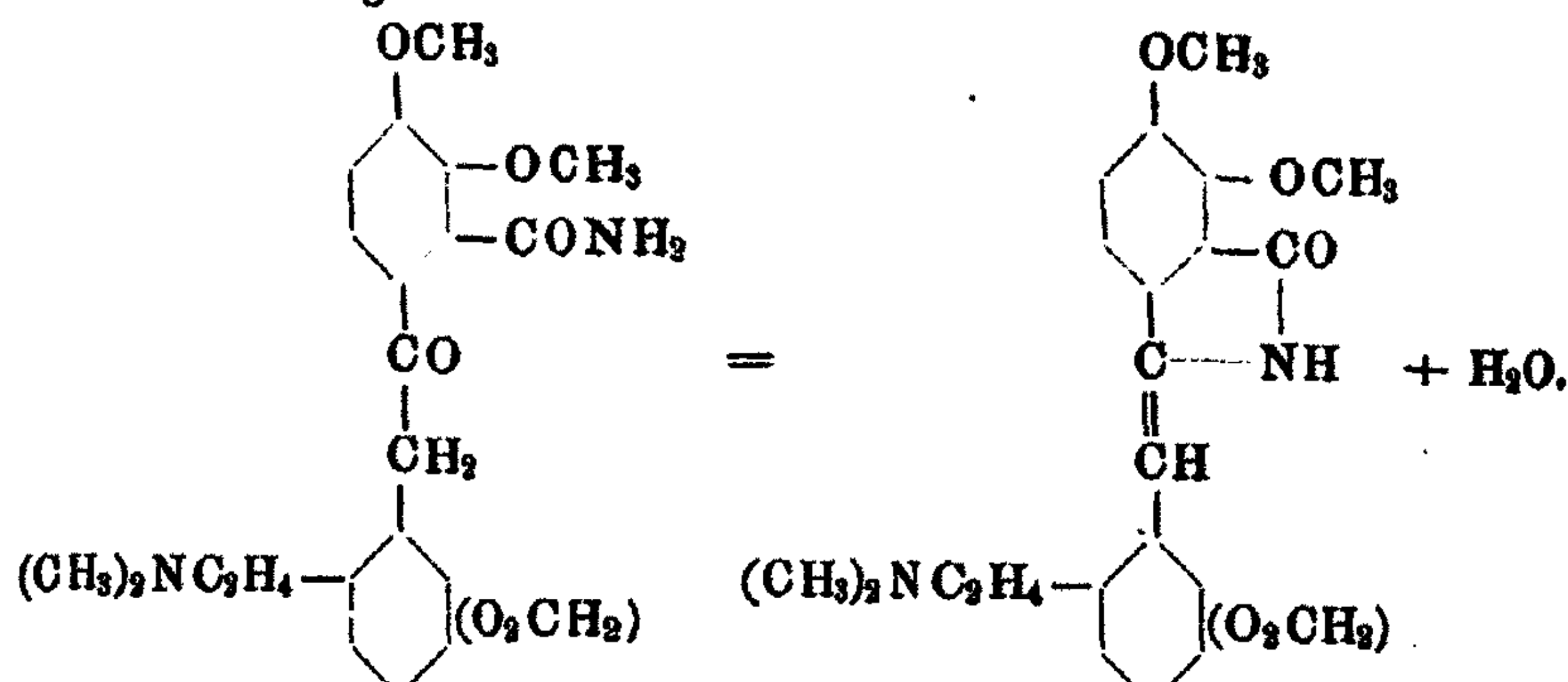


beilegen, durch Einwirkung von Ammoniak und von primären Aminen ebenfalls Additionsproducte erhalten, die sie als Amide auffassen, die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 256, 147.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2908.

durch Anlagerung der Base an den Lactonring entstehen. Diese Amide werden aber durch Alkalien nicht in ihre Componenten gespalten, sondern unter Verlust von einem Molekül Wasser in die entsprechenden Imide übergeführt:



Das Methylamid der Benzoyltriphenylpropionsäure ähnelt weit mehr dem aus dem Methylhydrastin hervorgegangenen Amid, wie den von Fittig erhaltenen Amid, da es sich wie ersteres von einer γ -Ketonsäure, nicht von einer γ -Hydroxysäure ableitet. In der That verhält es sich auch gegen Alkalien, wie das Methylhydrastamid; kocht man es mit alkoholischer Kalilauge, so löst es sich auf. Aus der Lösung fällt Wasser einen Niederschlag, der aus Essigsäure in schönen, gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 159° erhalten wird.

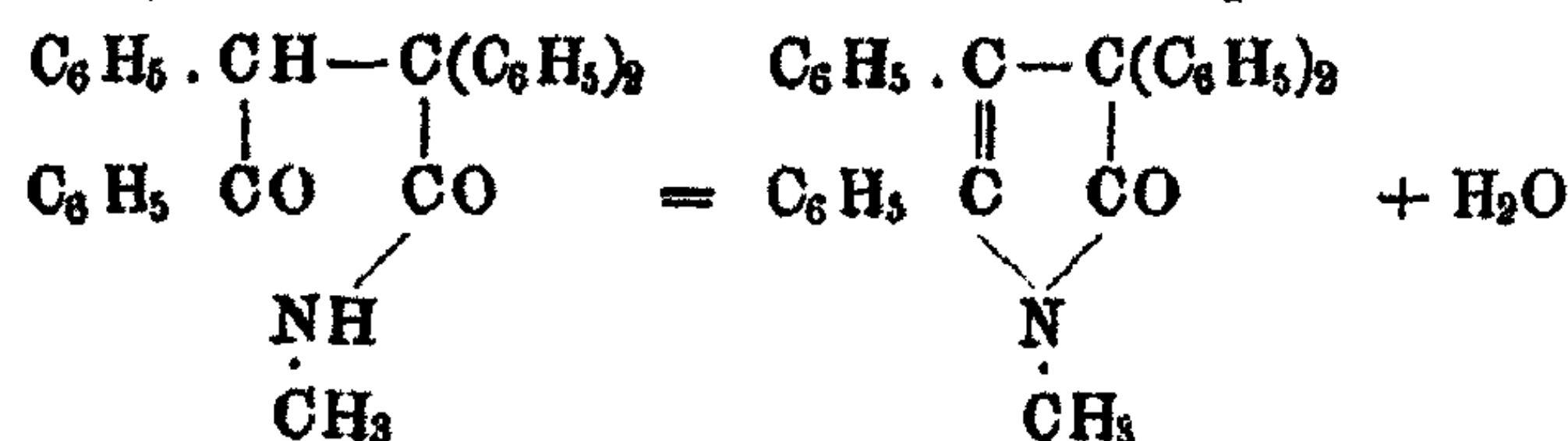
Diese Krystalle sind zwar scheinbar ganz homogen; als ich sie jedoch aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisierte, schied sich zunächst eine geringe Menge feiner, weisser Nadeln aus, die durch ihren Schmelzpunkt (260°) und durch eine Stickstoffbestimmung mit dem ursprünglichen Methylamid identificirt wurden (gefunden $\text{N} = 3.29$, berechnet 3.34 pCt.). Beim Verdunsten der Mutterlaugen hinterblieben grosse, gelbe Krystalle mit stark gestreiften Flächen. Diese wurden aus Alkohol umkrystallisirt, und aus diesem Lösungsmittel schied sich die Substanz in denselben gelben Blättchen aus, wie auch das aus Methylamin und Dibenzoylstilben erhaltene Methyltetraphenylpyrrolon. Auch die Analyse sprach für die Formel $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{NO}$.

I. 0.2200 g gaben 0.6968 g Kohlensäure und 0.1138 g Wasser.

II. 0.0600 g gaben 1.8 ccm Stickstoff und Stickoxyd bei 12° unter 755 mm Druck; nach Absorption des Stickoxyds hinterblieben 1.6 ccm Stickstoff bei 12° unter 755 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{NO}$		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C_{29}	348	86.78	86.38	—	
H_{23}	23	5.74	5.74	—	
N	14	3.49	—	3.34	
O	16	3.99	—	—	
	401	100.00			

Die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Benzoyltriphenylpropiomethylamid verläuft also nach der Gleichung:



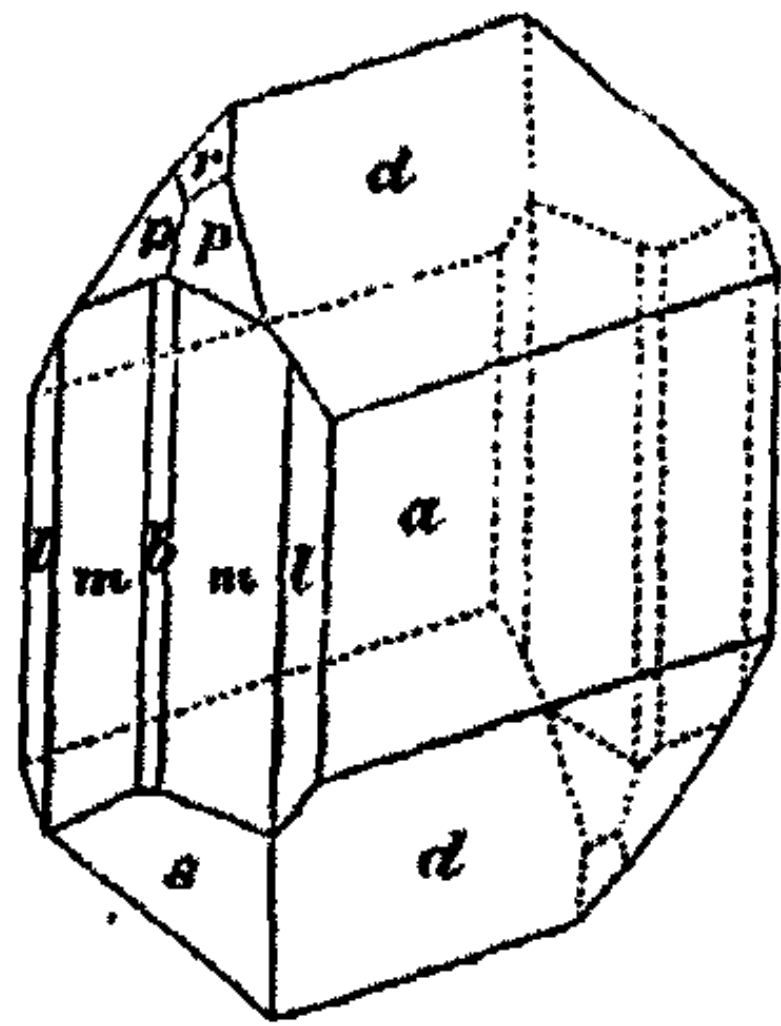
und ist durchaus der Einwirkung von Alkalien auf Methylhydrastamid an die Seite zu stellen.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Präparat wurde nunmehr aus Essigäther umkrystallisirt und so in hübschen messbaren Krystallen erhalten (Präparat I). Ebenso wurde das aus Dibenzoylstilben und Methylamin (II) und das aus Benzoyltriphenylpropiomethylamid durch Destillation erhaltene Präparat (III) in messbaren Krystallen dargestellt.

Hr. Dr. Busz, Assistent am mineralogischen Institut der Universität Bonn, hatte die Güte, die Messung der drei Präparate vorzunehmen, und hat auch auf diesem Wege die Identität derselben bewiesen. Es ist also das aus dem Dibenzoylstilben mit Methylamin erhaltene Präparat in der That identisch mit dem aus dem Methylamid der Benzoyltriphenylpropionsäure gewonnenen Lactam, und die von mir und Laycock beobachteten Modificationen der Verbindung sind nur dem Dimorphismus zuzuschreiben. Dass schon durch Umkrystallisiren aus Essigäther die eine dimorphe Modification in die andere übergeführt wurde, hat nach den Beobachtungen, welche Japp und Klingemann bei den am Stickstoff alkylirten Triphenylpyrrolonen gemacht haben, nichts Befremdendes.

Im Folgenden gebe ich die von Dr. Busz ¹⁾ erhaltenen Resultate:

Die Krystalle (bis 0.5 cm gross) sind hellgelb und besitzen lebhaft glänzende Flächen. Die krystallographische Untersuchung ergab:



Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.79308 : 1 : 0.92799$$

$$\beta = 89^\circ 41'.$$

Beobachtete Formen (siehe Figur)

$$\begin{array}{ll}
 a = (010) \infty P \infty & d = (021) 2 P \infty \\
 b = (100) \infty P \infty & s = (10\bar{2}) \frac{1}{2} P \infty \\
 l = (110) \infty P & r = (102) - \frac{1}{2} P \infty \\
 m = (210) \infty P 2 & p = (111) - P
 \end{array}$$

¹⁾ Vergleiche Groth's Zeitschrift für Krystallographie 1891, Mittheilungen aus dem mineralogischen Museum der Universität Bonn, No. III.

Da die meisten Flächen stets gekrümmt und uneben sind, so ergaben die Messungen an den verschiedenen Krystallen ziemlich abweichende Werthe (bis über 1° Differenz). Glatt ausgebildet sind nur die Flächen von $-P$, die aber nicht an allen Krystallen vorhanden sind. Vorherrschend sind ausgebildet $\infty P \infty$ (010), $\infty P 2$ (210), $2P \infty$ (021), $\frac{1}{2}P \infty$ (10 $\bar{2}$), die übrigen Flächen sind meist untergeordnet vorhanden und fehlen häufig vollständig.

	Gemessen	Berechnet
Messungen: (111):(1 $\bar{1}$ 1) =	65° 5'	—
(111):(110) =	34° 10'	—
(110):(010) =	51° 35'	—
(010):(210) =	67° 55'	68° 22' 10"
(010):(021) =	28° 28'	28° 19'
(210):(02 $\bar{1}$) =	71° 21'	71° 12' 40"
(210):(111) =	37° 22'	37° 7' 10"
(10 $\bar{2}$):(100) =	60°	59° 54' 20"
(102):(100) =	59° 54'	59° 26'
(102):(210) =	61° 45'	61° 47' 20"
(10 $\bar{2}$):(210) =	62° 51'	62° 13'
(10 $\bar{2}$):(02 $\bar{1}$) =	65° 44'	65° 41' 10"
(111):(102) =	36° 2'	35° 47' 30"
(111):(1 $\bar{1}$ 0) =	79° 44'	78° 59' 20"
(111):(021) =	44° 10'	44° 3' 30"
(021):(02 $\bar{1}$) =	56° 56'	—

Die erste Mittellinie steht senkrecht auf der Symmetrieebene und bildet mit der Verticalaxe nach vorne einen Winkel von annähernd 70°. Für Roth und Blau sind die Axenebenen senkrecht zu einander orientirt.

Vergleichende Winkel:

	Präparat I.	II.	III.
$2P \infty : 2P \infty$ =	56° 56'	56° 59'	56° 34'
$\infty P : \infty P$ =	78° 26'	78° 16'	78° 23'
$-P : -P$ =	62° 5'	nicht vorhanden	62° 20'
$2P \infty : \infty P \infty$ =	28° 28'	28° 29'	28° 17'
$\infty P : \infty P \infty$ =	50° 47'	50° 52'	50° 46'

91. J. Traube und O. Neuberg: Bemerkungen über die Einwirkung von Jod auf die Alkohole der Fettreihe $C_nH_{2n+2}O$.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ueber die directe Einwirkung von Jod auf die gewöhnlichen Alkohole fanden wir in der Literatur keine Angabe vor, obwohl eine Reaction sehr leicht bei Anwendung von Drucken erfolgt.

Aethylalkohol und Jod.

Beim Erhitzen gleicher Gewichtstheile Aethylalkohol (96 Vol. pCt.) und Jod im zugeschmolzenen Rohr auf 80° ($\frac{1}{2}$ Stunde), beobachtete man die Bildung einer dunkel gefärbten öligen Schicht, und auf derselben in geringer Menge eine helle Flüssigkeit von stark saurer Reaction. In letzterer konnte nur Jodwasserstoffsäure nachgewiesen werden, während das Oel, abgesehen von kleinen Mengen höher siedender Producte und einer grösseren Menge unzersetzten Jods, hauptsächlich aus Aethyläther und Aethyljodid bestand.

Isobutylalkohol und Jod.

Gleiche Mengen beider Stoffe, 30 Minuten auf $100-110^\circ$ erhitzt, ergaben gleichfalls unter Abspaltung geringerer Mengen wässriger Jodwasserstoffsäure ein dunkel gefärbte ölige Flüssigkeit, welche, bei fast völliger Abwesenheit von Jod, so vorwiegend aus Isobutyljodid bestand, dass diese Reaction sich voraussichtlich zur Darstellung dieses wie überhaupt der kohlenstoffreicheren Alkyljodide am besten eignen dürfte.

Isoamylalkohol und Jod.

Die Reaction verläuft hier ebenso leicht und vollständig wie beim Isobutylalkohol.

Jod wirkt auch auf Aethyläther bei höherem Drucke (200°) leicht und vollständig ein, ohne dass diese Reaction bisher von uns näher studirt wurde. Interessant ist die Erscheinung, welche man beobachtet, wenn mit der nöthigen Vorsicht geringe Mengen Jod mit Aether oberhalb der kritischen Temperatur erhitzt werden. Das zunächst schwarze, undurchsichtige Gas geht allmählich durch die schönsten dunkel- und hellrothen Farbentöne in farblos über.

Auch die Einwirkung von Jod auf tertiäre Alkohole und Säureester, sowie von Brom auf Alkohol und Aether bei Anwendung von Drucken näher zu untersuchen, als dies uns zur Zeit möglich war, dürfte sich empfehlen.

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 52, 433 ff.

So tritt beim Erwärmen von 1 Vol. Brom mit 4—5 Vol. Aethylalkohol bezw. Aethyläther auf 80° sehr schnell völlige Entfärbung ein. Neben Bromwasserstoff und den bekannten höher bromirten Producten ist weitaus das Hauptreactionsproduct Bromäthyl.

Hannover, den 15. Februar 1891.

**92. Emil Fischer und Oscar Piloty:
Reduction der Zuckersäure.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Das Lacton der Zuckersäure wird, wie bereits mitgetheilt ist¹⁾, von Natriumamalgam in saurer Lösung leicht reducirt; dabei entsteht eine Aldehydsäure, welche mit der Glucuronsäure grosse Aehnlichkeit zeigte. Die völlige Reinigung der Verbindung bot aber erhebliche Schwierigkeiten und erst in letzter Zeit ist es uns durch ein neues Scheidungsverfahren gelungen, dieselbe krystallisirt zu erhalten und ihre Identität mit der Glucuronsäure festzustellen. Damit ist die Synthese der letzteren verwirklicht.

Bevor dieses Resultat erzielt war, haben wir versucht, die Aldehydsäure durch weitere Reduction in eine einbasische Säure überzuführen und erhielten auf diesem Wege ein schön krystallisirendes Säurelacton von der Formel $C_6H_{10}O_6$. Das letztere ist nun identisch mit dem Producte, welches kürzlich H. Thierfelder²⁾ aus der Glucuronsäure durch Reduction mit Natriumamalgam dargestellt hat. Diese neue synthetische Bereitungsweise des Lactons aus der Zuckersäure ist viel bequemer, als die von Thierfelder benutzte Methode und giebt zugleich Aufschluss über die Constitution der Verbindung.

Bei der Reduction der Zuckersäure wird offenbar das Carboxyl, welches in der Gluconsäure enthalten ist, angegriffen und die neue einbasische Säure enthält demnach das Carboxyl am entgegengesetzten Ende der Kohlenstoffkette. Dem entsprechend machen wir nach Vereinbarung mit Hrn. Thierfelder den Vorschlag, die neue Verbindung Gulonsäure und den zugehörigen Zucker Gulose zu nennen. Die Wörter sind aus Gluconsäure und Glucose durch Verstellung der Buchstaben »l» und Weglassung des »c» gebildet.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 937.

²⁾ Zeitschr. für physiolog. Chemie XV, 71.

Um die Beziehungen zwischen Glucose und Gulose deutlicher hervortreten zu lassen, geben wir folgende Zusammenstellung:

Glucose, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COH}$.
 Gluconsäure, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$.
 Zuckersäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$.
 Glucuronsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COH}$.
 Gulonsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.
 Gulose, $\text{COH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

Wir haben den Reductionsversuch nur mit der gewöhnlichen d. Zuckersäure ausgeführt; unzweifelhaft wird man die gleichen Resultate in der l. Reihe erhalten. Aber die l. Zuckersäure ist ein sehr kostbares Material und zudem ist es gelungen, die l. Gulonsäure und l. Gulose auf ganz anderem Wege aus der Xylose darzustellen, wie in der folgenden Mittheilung gezeigt wird.

Synthese der Glucuronsäure.

Nach den Beobachtungen von Tollens und Sohst¹⁾ verwandelt sich die Zuckersäure beim Eindampfen ihrer Lösung in die sogen. Zuckerlactonsäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam wird die Lactongruppe reducirt zunächst unter Bildung von Glucuronsäure. Man kann daraus den Schluss ziehen, dass in der Zuckerlactonsäure das Carboxyl, welches von der Gluconsäure her stammt, die Lactongruppe erzeugt. Für unsere Versuche war die Isolirung der Zuckerlactonsäure, welche mit grossem Verluste verbunden ist, überflüssig; wir haben deshalb die aus dem Cadmiumsalz durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte Zuckersäure concentrirt und den Syrup 5—6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, um möglichst viel Säure in Lacton überzuführen.

20 g von diesem Product wurden in 150 g Wasser gelöst, die bis zur Eisbildung abgekühlte Flüssigkeit mit 3 ccm 20 procentiger Schwefelsäure versetzt und 100 g Natriumamalgam ($2\frac{1}{2}$ proc.) eingetragen. Die Lösung wird andauernd geschüttelt, gut gekühlt und durch häufigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure immer sauer gehalten. Wenn das erste Amalgam verbraucht ist, werden weitere 100 g und schliesslich noch 50 g unter denselben Bedingungen eingetragen. Der Wasserstoff wird fast vollständig fixirt und die Flüssigkeit reducirt schliesslich die Fehling'sche Lösung sehr stark. Die vom Quecksilber getrennte Lösung wird mit Natronlauge genau neutralisirt und auf dem Wasserbade verdampft, bis eine reichliche Menge von Natriumsulfat auskrystallisirt. Um die organischen Säuren in Freiheit zu setzen,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 1.

fügt man nun 10 g concentrirte Schwefelsäure, welche mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnt ist, zu und giesst die ganze Masse in die 8-fache Menge heissen absoluten Alkohols. Die heiss filtrirte alkoholische Mutterlauge wird auf $\frac{1}{10}$ ihres Volumens eingedampft, dann mit Wasser verdünnt und nach dem Verdampfen des Alkohols in der Kälte mit Baryhydrat neutralisirt. Ein Ueberschuss an Baryt muss sofort mit Kohlensäure ausgefällt werden. Aus dem Filtrat fällt man den Baryt genau mit Schwefelsäure, concentrirt dann die Flüssigkeit und neutralisirt in der Hitze mit Bleiweiss. Diese Behandlung hat den Zweck, die noch in Lösung befindliche Zuckersäure zu entfernen. Es wird nun das Blei genau mit Schwefelsäure ausgefällt und die Mutterlauge zum Syrup verdampft; der letztere scheidet beim längeren Stehen das Lacton der Glucuronsäure in kleinen Krystallen ab. Man trennt dieselben vom Syrup zunächst durch Absaugen und zuletzt durch Aufstreichen auf Thonplatten. Einmaliges Umkrystallisiren des Productes aus wenig warmem Wasser genügt dann, um das Glucuronsäurelacton in schön ausgebildeten farblosen Krystallen zu gewinnen. Wir haben das Product mit einem Präparate aus Euxanthinsäure, welches wir der Güte des Hrn. Thierfelder verdanken, verglichen. Beide Substanzen verhielten sich vollständig gleich, beim raschen Erhitzen sintern sie gegen 170° und schmelzen vollständig unter Gasentwicklung und Bräunung zwischen $175 - 178^{\circ}$, während Spiegel¹⁾ 167° als Schmelzpunkt des Glucuronsäurelactons angiebt. Das synthetische Product zeigte in 4 procentiger wässriger Lösung die specifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +19.1^{\circ}$, während Thierfelder²⁾ für 8 - 14 procentige Lösungen im Mittel $+19.2^{\circ}$ fand.

Die Ausbeute an krystallisirtem Glucuronsäurelacton betrug nur einige Procent der angewandten Zuckersäure; in Wirklichkeit ist dieselbe aber jedenfalls viel grösser; berechnet man sie aus dem Reductionsvermögen der Lösung direct nach der Behandlung der Zuckersäure mit Natriumamalgam, so ergibt sich, dass ungefähr 20 pCt. der angewandten syrupförmigen Zuckersäure in Glucuronsäure verwandelt werden.

Zu demselben Schlusse führt die ziemlich gute Ausbeute an Glucuronsäurelacton, welches ja aus intermediär gebildeter Glucuronsäure entsteht. Der grosse Verlust bei der Isolirung der letzteren erklärt sich einerseits durch die umständliche Reinigungsmethode und andererseits durch die Schwierigkeit, die Säure völlig in ihr Lacton überzuführen. Als Darstellungsmethode für Glucuronsäure ist deshalb die Synthese vorläufig nicht zu empfehlen.

¹⁾ Diese Berichte XV, 1965.

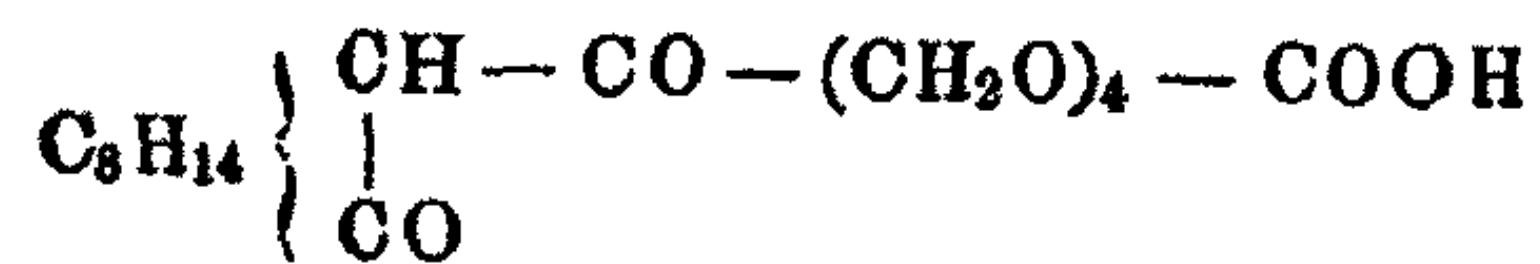
²⁾ Zeitschr. für physiolog. Chemie XI, 398.

Entstehung der Glucuronsäure im Organismus.

Die Glucuronsäure wurde bekanntlich von Schmiedeberg und Meyer ¹⁾ zuerst aus der Campherglucuronsäure, welche im Harn des Hundes nach Verfüttern von Campher auftritt, dargestellt. Später ist dieselbe noch mit Sicherheit als Spaltungsproduct der Urochloralsäure ²⁾, welche aus Chloral im Organismus entsteht, und aus der Euxanthinsäure, welche gleichfalls thierischen Ursprungs ist, gewonnen worden.

Um die Entstehung der Glucuronsäure im Thierleibe zu erklären, gehen Schmiedeberg und Meyer von der Voraussetzung aus, dass sie ein Derivat des Traubenzuckers sei und machen nun die Annahme, dass der letztere zunächst zu Glucuronsäure oxydirt und diese durch die Verbindung mit dem Campherol vor weiterer Verbrennung geschützt werde. Die früher nichts weniger als bewiesene Vermuthung, dass die Glucuronsäure ein Oxydationsproduct des Traubenzuckers sei, ist inzwischen durch ihre Verwandlung in Zuckersäure ³⁾ und noch mehr durch die vorliegende Synthese ausser Zweifel gestellt. Durch die letztere wissen wir aber weiter, dass die Glucuronsäure dieselbe Aldehydgruppe wie der Traubenzucker besitzt. Dass diese Aldehydgruppe bei der Oxydation unverändert bleiben soll, während die endständige Alkoholgruppe in Carboxyl übergeht, ist in hohem Grade unwahrscheinlich. Wir kommen dadurch zu dem Schlusse, dass beim Durchgang von Campher oder Chloral durch den Thierkörper zunächst eine Verbindung derselben oder ihrer Umwandlungsproducte mit Traubenzucker entsteht, in welcher die Aldehydgruppe des letzteren festgelegt und vor weiterer Oxydation geschützt ist und dass dann diese Zwischenproducte durch weitere Oxydation in Campherglucuron- und Urochloralsäure übergehen. Aehnlich würde auch die Bildung der Euxanthinsäure verlaufen.

Dass in der Campherglucuron- und Euxanthinsäure die Aldehydgruppe der Glucuronsäure festgelegt ist, geht mit Sicherheit aus ihrem Verhalten hervor; denn beide reduciren Fehling'sche Lösung nicht. Aus diesem Grunde ist auch die von Schmiedeberg und Meyer ⁴⁾ versuchsweise aufgestellte Constitutionsformel der Campherglucuronsäure



zu verwerfen; denn Ketone, welche benachbart eine secundäre Alkoholgruppe enthalten, reduciren ausnahmslos, soweit man bis jetzt weiss,

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chemie III, 422.

²⁾ Mering, ibidem VI, 489.

³⁾ Zeitschr. für physiolog. Chemie XI, 401.

⁴⁾ ibidem III, 445.

die alkalische Kupferlösung. Wir sind vielmehr der Ansicht, dass in der Campherglucuron- und Euxanthinsäure jene Aldehydgruppe der Glucuronsäure in ähnlicher Weise verändert ist, wie die Aldehydgruppe des Traubenzuckers im Rohrzucker und der Trehalose oder wie die Aldehydgruppe der Galactose im Milchzucker¹⁾.

Auf die Urochloralsäure dagegen, welche das Anhydrid von Trichloraethylalkohol und Glucuronsäure ist, kann diese Betrachtung nicht direct übertragen werden, da die Verbindung die Fehling'sche Lösung reducirt.

d. Gulonsäure aus Zuckersäure.

Wie oben erwähnt, wurde die Gulonsäure von Thierfelder durch Reduction der Glucuronsäure gewonnen. Ungleich bequemer ist die Darstellung aus der leicht zugänglichen Zuckersäure.

Die letztere wird zunächst genau in der zuvor beschriebenen Weise durch Behandlung mit Natriumamalgam in saurer Lösung zur Glucuronsäure reducirt. Wenn auf 20 g der syrupförmigen Zuckersäure 300 g Amalgam verbraucht sind, lässt man die Flüssigkeit schwach alkalisch werden und führt nun unter weiterem Zusatz von Amalgam und öfterem Neutralisiren mit Schwefelsäure die Reduction weiter. Als noch 400 g Amalgam bei fortwährendem Schütteln im Laufe von 4 Stunden verbraucht waren, wobei der Wasserstoff nicht mehr vollständig fixirt wurde, war alle Glucuronsäure verschwunden und die Flüssigkeit hatte dementsprechend die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduciren, gänzlich verloren. Sie wurde nun vom Quecksilber getrennt, mit Schwefelsäure neutralisirt und bis zur beginnenden Krystallisation des Natriumsulfats eingedampft.

Um die Gulonsäure zu isoliren, fügt man soviel Schwefelsäure zu, dass alle organischen Säuren in Freiheit gesetzt werden — auf 20 g ursprüngliche Zuckersäure 10 g concentrirte Schwefelsäure — und giesst dann die Lösung in die 8-fache Menge heissen absoluten Alkohols. Das gefällte Natriumsulfat wird abfiltrirt und die Mutterlauge auf $\frac{1}{10}$ ihres Volumens verdampft. Jetzt verdünnt man mit Wasser, übersättigt nach dem Wegkochen des Alkohols mit Barythydrat, neutralisirt die Lösung mit Kohlensäure, verdampft das Filtrat zum Syrup und nimmt denselben mit kaltem Wasser wieder auf. Durch diese Behandlung wird die unveränderte Zuckersäure zum grösseren Theil als schwer lösliches Barytsalz entfernt, während die Gulonsäure in Lösung bleibt. Fällt man jetzt den Baryt genau mit Schwefelsäure und verdampft das Filtrat, so bleibt ein Syrup, welcher beim längeren Stehen das Lacton der Gulonsäure in kleinen Krystallen abscheidet. Dieselben werden abgesaugt und zunächst mit sehr wenig kaltem

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2633

Wasser zuletzt mit verdünntem Alkohol gewaschen. Einmaliges Umkrystallisiren des Rohproductes aus heissem 60 procentigem Alkohol oder aus wenig warmem Wasser genügt, um ein ganz reines Präparat zu gewinnen. Wir fanden den Schmelzpunkt fast genau übereinstimmend mit der Angabe von Thierfelder bei 180 — 181°. Für die Bestimmung des Drehungsvermögens wurden 0.5105 g in 4.9955 g Wasser gelöst; die Lösung besass das specifische Gewicht 1.0373 und drehte bei 20° im 1 dm-Rohr 5.3° nach rechts; daraus berechnet sich die specifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = +55.1^\circ$, während Thierfelder¹⁾ + 56.1° angiebt. Die Differenz zwischen den beiden Zahlen liegt innerhalb der Beobachtungsfehler.

Die Ausbeute an reinem Gulonsäurelacton betrug bei verschiedenen Versuchen 10 — 12 pCt. der angewandten syrupförmigen Zuckersäure; eine weitere etwa 3 pCt. betragende Quantität lässt sich aus dem Syrup, welcher von den Krystallen abgesogen wird, auf folgende Weise gewinnen. Man verdünnt denselben mit Wasser, kocht mit überschüssigem Bleicarbonat und filtrirt; dadurch wird der Rest der Zuckersäure entfernt; aus dem Filtrat fällt man mit Schwefelwasserstoff das Blei und überlässt die zum Syrup verdampfte Lösung der Krystallisation.

In den letzten Mutterlaugen haben wir vergeblich nach Gluconsäure gesucht, deren Entstehung bei der Reduction der Zuckersäure a priori erwartet werden konnte. Da die Abscheidung der Säure als Hydrazid leicht gelingt, so beweist der negative Ausfall des Versuches, dass irgendwie erhebliche Mengen von Gluconsäure jedenfalls nicht vorhanden waren.

Die Angaben von Thierfelder über die Gulonsäure können wir durch einige Beobachtungen vervollständigen.

Erhitzt man 1 Theil Lacton mit 1 Theil Phenylhydrazin und 3 Theilen Wasser 1 Stunde im Wasserbade, so scheidet sich nach dem Erkalten das Phenylhydrazid als dicker Krystallbrei ab; dasselbe schmilzt bei 147 — 149° und ist in heissem Wasser und selbst in heissem Alkohol leicht löslich; es unterscheidet sich dadurch von den recht schwer löslichen Hydraziden der Glucon-, Mannon- und Galactonsäure. Aus der wässrigen Lösung scheidet es sich auch nach dem Erkalten selbst bei ziemlich starker Concentration nur langsam und unvollständig ab. In Folge dessen ist das Hydrazid für die Isolirung der Gulonsäure nicht geeignet.

d. Gulose.

Der Zucker wird aus dem Gulonsäurelacton in der früher mehrfach beschriebenen Weise durch Reduction mit Natriumamalgam und Schwefelsäure gewonnen. Er bildet einen farblosen

¹⁾ loc. cit.

Syrup, welcher in Wasser recht leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich ist. Gegen Phenylhydrazin verhält er sich gerade so wie die in der folgenden Mittheilung beschriebene l. Gulose. Für die ausführliche Untersuchung der Derivate reichte unser Material nicht aus. Wir haben dasselbe deshalb zu einer Gährprobe benutzt. Auffallender Weise ergab dieselbe ein negatives Resultat. In 10 procentiger wässriger Lösung mit gewöhnlicher Bierhefe versetzt, zeigte der Zucker im Laufe von 24 Stunden bei 30° keine deutliche Gährung. Wir müssen es allerdings einstweilen unentschieden lassen, ob derselbe nicht doch mit einer sehr lebenskräftigen Hefe theilweise vergohren werden kann, wie dies Stone und Tollens¹⁾ für die Sorbose festgestellt haben; soviel aber können wir mit Sicherheit behaupten, dass die d. Gulose viel schwerer vergährbar ist als der Traubenzucker, und diese Beobachtung zeigt von Neuem, wie stark die Thätigkeit der Hefe durch sehr kleine Verschiedenheiten in dem geometrischen Aufbau des Zuckermoleküls beeinflusst wird.

Verwandlung der d. Gulonsäure in Zuckersäure. Wie zu erwarten war, wird die Gulonsäure von Salpetersäure in Zuckersäure übergeführt. Verdampft man die Lösung des Lactons in der fünffachen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.15 in einer Schale unter Umrühren auf dem Wasserbade, so bleibt ein schwach gelb gefärbter Syrup, welcher die Zuckersäure enthält. Um dieselbe zu isoliren, löst man in wenig Wasser, neutralisirt mit Kaliumcarbonat, fügt genügend Essigsäure zu, um saures zuckersaures Salz zu bilden und überlässt die eingedampfte Lösung der Krystallisation. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Kalisalzes, welches durch einmalige Krystallisation aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurde.

	Gefunden	Berechnet
K	15.5	15.7 pCt.

Die Ausbeute an Kalisalz beträgt etwa 20 pCt. des angewandten Gulonsäurelactons und die Reaction gelingt so sicher, dass 0.5 g Lacton für den Versuch genügen.

Unzweifelhaft wird auch die d. Gulose bei der Oxydation mit Salpetersäure Zuckersäure liefern.

Bisher hat man die Bildung der Zuckersäure als sichere Reaction auf Traubenzucker und Gluconsäure betrachtet. Durch die vorliegenden Resultate verliert aber die Probe an Beweiskraft und muss durch andere Reactionen ergänzt werden.

Zur Unterscheidung von Traubenzucker und Gulose kann die Gährprobe oder die Osazonbildung dienen; denn Glucosazon und Gulosazon sind total verschieden.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 249, 257.

Für die Unterscheidung von Glucon- und Gulonsäure dient am besten das Phenylhydrazid, welches bei der ersteren in Wasser recht schwer, bei der letzteren ziemlich leicht löslich ist.

Mit der Synthese der d. Gulonsäure ist eine allgemeine Methode für die Gewinnung neuer Zuckerarten gegeben; denn man darf hoffen, durch die Reduction anderer zweibasischer Säuren dieser Gruppe, der Mannozuckersäure, der Schleimsäure und der Isozuckersäure die entsprechenden Isomeren der bekannten Hexosen zu erhalten.

Isomer mit der Glucuronsäure, welche als ein Oxydationsproduct der Gulonsäure zu betrachten ist, muss eine zweite Säure sein, welche in demselben Verhältniss zur Gluconsäure steht und welche bei weiterer Oxydation ebenfalls in Zuckersäure übergehen würde. Möglicherweise liegt die Verbindung bereits vor in der Oxygluconsäure, welche Hr. L. Boutroux¹⁾ aus der Gluconsäure durch Einwirkung eines Mikroccoccus gewonnen hat. Die Vermuthung des Hrn. Boutroux²⁾, dass seine Säure mit dem von uns angekündigten Reductionsproducte der Zuckersäure identisch sein werde, ist nach den Resultaten der obigen Versuche nicht zutreffend. Wir haben leider die Oxygluconsäure nicht untersuchen können, da uns der für die Bereitung derselben nöthige Mikroccoccus unzugänglich ist und wir müssen es deshalb Hrn. Boutroux überlassen, obige Frage durch Verwandlung seiner Verbindung in Zuckersäure zu entscheiden.

93. Emil Fischer und Rudolf Stahel. Zur Kenntniss der Xylose.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Wie vor einiger Zeit mitgetheilt wurde³⁾, verbindet sich die Xylose leicht mit Cyanwasserstoff und liefert dabei eine bisher unbekannte Hexonsäure, welche in Form ihres basischen Barytsalzes analysirt wurde. Aus dem Salze in Freiheit gesetzt, verwandelt sich die Säure beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösung in das schön krystallisirende Lacton $C_6H_{10}O_6$. Das letztere ist nun der optische Antipode der in

¹⁾ Compt. rend. 102, 924 und 104, 369.

²⁾ Compt. rend. 111, 185.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 2628.

der vorhergehenden Mittheilung als d. Gulonsäurelacton beschriebenen Verbindung, welche zuerst von H. Thierfelder aus der Glucuronsäure dargestellt wurde. Dementsprechend ist die Substanz als l. Gulonsäurelacton und der daraus entstehende Zucker als l. Gulose zu bezeichnen.

Durch Oxydation mit Salpetersäure wird die l. Gulonsäure in l. Zuckersäure verwandelt.

Diese Beobachtung bestätigt die in der vorstehenden Mittheilung beschriebene Synthese der d. Gulonsäure und ihre Rückverwandlung in d. Zuckersäure.

Für diese Versuche war eine grössere Menge von Xylose notwendig, für deren Bereitung die Hilfsmittel des Laboratoriums nicht ausreichten. Der eine von uns hat deshalb in den Farbwerken zu Höchst a. M. 1.5 kg des Zuckers aus 150 kg Buchenholzsägemehl dargestellt und wir sind der Direction der Fabrik für die Liberalität, mit welcher sie uns die Ausführung dieser Arbeit gestattete, zu grossem Dank verpflichtet.

l. Gulonsäure. (Xylosecarbonsäure.)

100 g Xylose werden in der doppelten Menge Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Blausäure und einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Lässt man die Mischung gekühlt durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur stehen, so färbt sie sich nach einigen Stunden hellbraun und nach 2 Tagen ist die Reaction in der Regel beendet, ohne dass eine Abscheidung von Amid stattfindet.

Man vermischt nun die Reactionsflüssigkeit mit einer Lösung von 200 g reinem krystallisirtem Barythydrat in 1200 g Wasser und kocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis das Ammoniak völlig ausgetrieben ist.

Dabei scheidet sich das basische Barytsalz der Gulonsäure zum Theil als weisser Niederschlag ab. Die Isolirung desselben ist überflüssig. Man fällt vielmehr direct den gesammten Baryt mit Schwefelsäure quantitativ aus, entfärbt die Lösung durch Kochen mit reiner Thierkohle und verdampft das Filtrat zum Syrup. Derselbe scheidet aber bald, besonders beim Umrühren, das Gulonsäurelacton in Krystallen ab. Nach einigen Stunden wird die Masse mit 80 pCt. Alkohol angerührt und die Krystalle abgesogen. Das Filtrat wieder zum Syrup eingedampft giebt eine zweite Krystallisation. Aus den Mutterlauge lässt sich dann eine weitere Quantität von Gulonsäure durch Fällen mit überschüssigem Barythydrat als basisches Salz abscheiden. Die nun bleibenden Mutterlauge enthalten neben sehr wenig Gulonsäure eine andere, vielleicht isomere Säure, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Die gesammte Ausbeute an Gulonsäurelacton beträgt etwa 60 pCt. der angewandten Xylose.

Zur völligen Reinigung des Lactons genügt einmaliges Umkrystallisiren aus der dreifachen Menge heissem Wasser oder aus 60procentigem Alkohol.

0.2485 g gaben 0.3599 g Kohlensäure und 0.1276 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}O_6$
C	40.27	40.44 pCt.
H	5.82	5.62 „

Die Verbindung sintert bei 179° und schmilzt vollständig bei 181° (corr. 185°), mithin bei derselben Temperatur, wie die d. Verbindung.

Dieselbe Uebereinstimmung zeigt die Krystallform der beiden Isomeren. Die d. Verbindung ist von Link gemessen¹⁾; die Untersuchung unseres Präparates hat Herr Prof. Haushofer in München gütigst übernommen.

Wir verdanken demselben folgende Mittheilung:

Die Krystalle unterscheiden sich von den durch Link (a. a. O.) gemessenen nur in der Ausbildungsweise, indem meistens die Zone der Brachydomen durch Streckung der Krystalle nach der Brachydiagonale den prismatischen Habitus derselben bedingt.

In dieser Zone herrscht das von Link nicht beobachtete steilere Doma $2\bar{P}\infty(021)$ vor, während das primäre Doma $\bar{P}\infty(011)$ gewöhnlich sehr zurücktritt, oft ganz verkümmert. Als höchst charakteristisch erscheint das Auftreten einer Pyramidenhälfte (links vorn oben, rechts vorn unten) als Sphenoëder $-\frac{P}{2}, x(1\bar{1}1)$. — Spaltbarkeit nicht bemerkbar.

Kantenwinkel:

	Gemessen	Berechnet	Bei Link
$(110)(1\bar{1}0) =$	$120^\circ 4'$	—	$120^\circ 2'$
$(011)(0\bar{1}1) =$	$100^\circ 42'$	—	$100^\circ 43'$
$(021)(0\bar{2}1) =$	$62^\circ 11'$	$62^\circ 12'$	— —
$(021)(110) =$	$115^\circ 8'$	$115^\circ 18'$	— —
$(011)(110) =$	$108^\circ 30'$	$108^\circ 34'$	$108^\circ 35'$
$(1\bar{1}1)(1\bar{1}0) =$	$149^\circ 16'$	$148^\circ 55'$	— —
$(1\bar{1}1)(0\bar{1}1) =$	$132^\circ 12'$	$132^\circ 6'$	— —

In optischer Beziehung verhalten sich endlich beide Verbindungen gerade entgegengesetzt. Thierfelder fand für die d. Verbindung

$$[\alpha]_D^{20} = +56.1.$$

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chemie XV, 73.

Unser Präparat gab folgende Werthe:

2.4748 g wurden in 24.5558 g Wasser von 20° gelöst; die Lösung, welche mithin 9.15procentig war, besass das spec. Gewicht 1.034 und drehte im 2 dm-Rohr 10.47° nach links.

Daraus berechnet sich die spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20} = - 55.3.$$

Ein zweiter Versuch ergab die Zahl 55.4.

Dieser Werth dürfte etwas genauer sein, als der von Thierfelder angegebene, weil derselbe eine nur 2procentige Lösung benutzte und infolgedessen einen relativ grösseren Ablesungsfehler machen musste.

Die optische Isomerie beider Lactone wird vollends ausser Zweifel gestellt durch die Beobachtung, dass sie sich zu einer optisch inactiven Substanz vereinigen.

Das Gulonsäurelacton gehört mit zu den schönsten Verbindungen der Zuckergruppe. Durch langsames Verdunsten seiner wässerigen Lösung gewinnt man leicht prachtvoll ausgebildete wasserhelle Krystalle von ein Centimeter Durchmesser. In heissem Wasser ist es sehr leicht, in kaltem schwerer löslich; denn es krystallisirt aus der 20procentigen Lösung beim Stehen in der Kälte nach einiger Zeit noch in erheblicher Menge heraus. In absolutem Alkohol löst es sich selbst in der Hitze recht schwer. Es besitzt einen schwach süssen Geschmack und reagirt neutral. Beim längeren Stehen nimmt dagegen die wässerige Lösung eine schwach saure Reaction an, offenbar weil ein kleiner Theil des Lactons in die Säure verwandelt wird.

Von den Salzen der l. Gulonsäure ist die basische Barytverbindung am schönsten. Dieselbe löst sich in viel heissem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten langsam in sehr feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Kryställchen ab.

Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, verlor das Salz bei 105° kaum an Gewicht und gab dann Zahlen, welche scharf auf die Formel $C_6H_{11}O_7 \cdot BaOH$ stimmen.

0.2572 g trockenes Salz gaben 0.1965 g Kohlensäure und 0.086 g Wasser.

0.3135 g trockenes Salz gaben 0.2077 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}O_7 \cdot BaOH$
C	20.83	20.63 pCt.
H	3.71	3.44 »
Ba	39.01	39.25 »

Das neutrale Barytsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und konnte bisher nicht krystallisirt erhalten werden.

Das neutrale Kalksalz durch Kochen mit Calciumcarbonat aus dem Lacton dargestellt, bleibt beim Verdampfen der Lösung zunächst als

Syrup, aus welchem aber nach wochenlangem Stehen feine zu kugligen Aggregaten vereinigte Nadelchen auskrystallisiren.

Für die Analyse wurde das Salz mehrere Tage im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet; die Zahlen stimmen am besten auf die Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$.

0.2287 g gaben 0.2437 g Kohlensäure und 0.1244 g Wasser.

0.2515 g gaben 0.0702 g Calciumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$
C	29.06	29.20 pCt.
H	6.04	5.88 »
Ca	8.20	8.11 »

Das Krystallwasser entweicht zum grösseren Theil bei 105° ; aber leider ist seine genaue Bestimmung nicht möglich, weil das Salz sich bei dieser Temperatur schon etwas zersetzt und gelb färbt.

Das Phenylhydrazid ist in Wasser viel leichter löslich, als die entsprechenden Verbindungen der Glucon- und Mannonsäure und eignet sich deshalb nicht für die Abscheidung der Gulonsäure. Aus dem reinen Lacton gewinnt man es auf folgende Weise: 2 g Lacton werden in 4 g Wasser gelöst und mit 1.5 g reinem Phenylhydrazin 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazid krystallinisch ab. Es wird abgesogen, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und dann aus heissem absoluten Alkohol oder aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Es hat die normale Zusammensetzung $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$, schmilzt ebenso wie die d. Verbindung bei $147 - 149^\circ$ (uncorr.) und zersetzt sich gegen 195° .

0.2577 g lieferten 21.4 cem Stickstoff bei $18^\circ C$. und 762 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$
N	9.63	9.79 pCt.

I. Gulose.

Eine stark gekühlte 10procentige Lösung des Lactons wird in der mehrfach beschriebenen Weise mit Natriumamalgam behandelt und zugleich die Flüssigkeit durch Schwefelsäure dauernd sauer gehalten; der Wasserstoff wird nur theilweise fixirt. Man unterbricht die Operation, wenn die 16fache Menge des Lactons an Natriumamalgam verbraucht ist. Die Flüssigkeit wird nun alkalisch gemacht, vom Quecksilber getrennt, nach einer halben Stunde mit Schwefelsäure neutralisirt, bis zur Krystallisation des Natriumsulfats abgedampft und dann in die 8—10fache Menge heissen absoluten Alkohols eingegossen. Die ausfallenden Natriumsalze werden nochmals in wenig Wasser gelöst und abermals in Alkohol eingetragen. Das alkoholische Filtrat hinterlässt beim Abdampfen den Zucker als farblosen Syrup, welcher noch wenig Natriumsalze enthält. Derselbe konnte bisher nicht kry-

stallisirt erhalten werden. Er schmeckt süß, dreht ganz schwach nach rechts und ist nicht gäbrfähig.

Von den Derivaten ist das Phenylhydrazon am schönsten.

Um dasselbe zu gewinnen, löst man 1 Theil des Syrups in 2 $\frac{1}{2}$ Theilen Wasser und fügt ein Gemisch von 1 Theil Phenylhydrazin und 1 Theil 50procentiger Essigsäure in der Kälte hinzu. Nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation des Hydrazons. Dasselbe wird nach mehreren Stunden filtrirt, mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und schliesslich aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Er bildet feine weisse Nadelchen, schmilzt bei 143° ohne Zersetzung, ist in warmem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser und absolutem Alkohol etwas schwerer löslich und hat die normale Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$.

0.2248 g gaben 0.4385 g Kohlensäure und 0.1398 g Wasser.

0.2246 g lieferten 20.1 cem Stickstoff bei 17° C. und 750 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
C	53.19	53.33 pCt.
H	6.91	6.67 »
N	10.25	10.37 »

Erhitzt man die wässerige Lösung des Hydrazons oder den Zucker direkt mit einem Ueberschuss von essigsaurem Phenylhydrazin 1 Stunde auf dem Wasserbade, so fällt das Osazon zum Theil schon in der Hitze als Oel, zum andern Theil beim Erkalten in sehr feinen gelben, krystallinischen Flocken aus. Es lässt sich aus viel heissem Wasser umkrystallisiren und wird so als rein gelbe, flockig krystallinische Masse gewonnen, welche sich aber beim Trocknen rothbraun färbt. Aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt, behält es auch beim Trocknen seine gelbe Farbe und schmilzt dann bei 156° ohne Gasentwicklung. Es hat die normale Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4 \cdot (N_2H \cdot C_6H_5)_2$.

0.2593 g der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 34.5 cem Stickstoff bei 18° C. und 766 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	15.49	15.64 pCt.

In heissem Wasser ist es in merklicher Weise löslich und unterscheidet sich dadurch von allen bisher bekannten Osazonen der natürlichen Hexosen. Es gleicht in dieser Beziehung den Osazonen der Xylose und Arabinose; ferner erinnert es durch seine Eigenschaften sehr stark an das synthetisch gewonnene β -Acrosazon¹⁾ und es wäre wohl möglich, dass das letztere die inactive Form des Gulo-sazons ist. Wir werden diese Vermuthung später prüfen. Von dem

¹⁾ Diese Berichte XX, 2573 und 3338.

Glucosazon, mit welchem es am nächsten verwandt ist, unterscheidet sich das Gulosazon insbesondere noch durch die leichte Löslichkeit in Alkohol und den viel niedrigeren Schmelzpunkt.

i. Gulonsäurelacton.

Bringt man gleiche Mengen der l. Verbindung (aus Xylose) und der d. Verbindung (aus Zuckersäure) in wässriger Lösung zusammen und concentrirt durch Abdampfen, so scheidet sich nach dem Erkalten das inactive Lacton in schön ausgebildeten Krystallen ab. Dieselben sind optisch völlig inactiv und schmelzen bei 160° (uncorr.), mithin 20° niedriger, als die beiden Componenten.

Verwandlung der l. Gulonsäure in l. Zuckersäure.

Für diese Operation benutzen wir das Verfahren, welches Kiliani zur Oxydation der l. Mannonsäure (Arabinosecarbonsäure) vorschreibt¹⁾.

20 g Gulonsäurelacton wurden 24 Stunden mit 30 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.2 auf 50° erhitzt, dann die Lösung auf dem Wasserbad möglichst rasch zum Syrup verdampft und der letztere nach Zugabe von Wasser zur Entfernung der Salpetersäure wiederum stark concentrirt. Man kann aus diesem Syrup die l. Zuckersäure direct als saures Kalisalz isoliren; aber die Ausbeute ist dann so gering, dass man besser den Umweg über das Calciumsalz nimmt. Zu diesem Zweck wird der Syrup in der 50fachen Menge Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit überschüssigem Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaction gekocht, etwas Thierkohle zugefügt und heiss filtrirt. Verdampft man jetzt die hellgelbe Lösung durch Eindampfen im Vacuum auf ein geringes Volumen, so scheidet sich der grösste Theil des l. zuckersauren Calciums in der Hitze krystallinisch aus. Dasselbe wird nach dem Erkalten filtrirt; aus der Mutterlauge ist nur wenig Salz mehr zu gewinnen. Die Gesamtausbeute betrug auf die obige Menge Gulonsäurelacton 8.5 g.

Das krystallisirte Calciumsalz ist selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich; will man es umkrystallisiren, so wird es am besten mit der gerade ausreichenden Menge Oxalsäure zersetzt und die verdünnte Lösung abermals mit Calciumcarbonat gekocht. Das Filtrat liefert dann in obiger Weise concentrirt ein farbloses, gut krystallisirtes Calciumsalz. Ueber Schwefelsäure getrocknet scheint dasselbe 4 Mol. Krystallwasser zu enthalten, welche sehr langsam bei 110 bis 115° entweichen.

0.2508 g lieferten 0.1064 g Calciumsulfat.

0.1357 g lieferten 0.0572 g Calciumsulfat.

¹⁾ Diese Berichte XX, 341.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_8O_8Ca + 4H_2O$
Ca	12.47	12.38	12.50 pCt.

Es verliert das Krystallwasser selbst bei 120° noch ausserordentlich langsam.

0.4319 g verloren bei 36stündigem Erhitzen auf 105° und zuletzt auf 120° 0.0874 g Wasser; das würde $3\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser entsprechen.

Da das Calciumsalz für die Identificirung der Säure wenig geeignet ist, so wurde es durch Kochen mit einer Lösung von Kaliumcarbonat zunächst in das neutrale Kalisalz verwandelt.

Als die eingedampfte Lösung des letzteren stark mit Essigsäure übersättigt wurde, schied sich das Kalisalz krystallinisch ab. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigt und besass dann den der Formel $C_6H_7O_8K$ entsprechenden Kaligehalt.

0.1692 g gaben 0.0593 g Kaliumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
K	15.73	15.72 pCt.

Die Verbindung hat alle Eigenschaften des l. zuckersauren Kalis; sie besitzt dasselbe Drehungsvermögen und dieselbe Löslichkeit in Wasser. Für die Bestimmung der letzteren wurde das fein gepulverte Salz mit einer ungenügenden Menge Wasser bei einer constanten Temperatur von 15° 8 Stunden unter sehr häufigem Schütteln in Berührung gelassen und dann im Filtrat die Salzmenge ermittelt.

2.005 g Lösung von l. zuckersaurem Kali aus l. Gulonsäure gaben 0.0292 g Salz; daraus berechnet sich, dass 1 Theil Salz in 67.7 Theilen Wasser von 15° C. löslich ist; eine Controlprobe mit reinem l. zuckersaurem Kali, welches aus l. Glucosäure dargestellt war, ergab, dass ein Theil dieses Salzes bei derselben Temperatur 68 Theile Wasser erfordert.

Reduction der l. Gulose.

Dem Traubenzucker und der gewöhnlichen Zuckersäure entspricht als Alkohol bekanntlich der Sorbit; dieselben Beziehungen müssen in der l. Reihe bestehen.

Da die l. Gulose gleichfalls ein Derivat der l. Zuckersäure ist, so durfte man erwarten, durch ihre Reduction den noch unbekanntem l. Sorbit zu gewinnen. Der Versuch hat uns in der That ein Product geliefert, welches dem gewöhnlichen Sorbit ausserordentlich ähnlich ist, aber noch schwieriger krystallisirt. Für den Versuch benutzten wir das l. Gulonsäurelacton. Dasselbe wurde zunächst in der früher beschriebenen Weise in saurer Lösung zum Zucker reducirt und der letztere sofort durch weitere Behandlung mit Natriumamalgam, zuletzt in schwach alkalischer Lösung, in den Alkohol überge-

führt. Auf 20 g Lacton wurden dabei 1200 g Natriumamalgam verbraucht und die Operation dauerte bei fortwährendem Schütteln 10 Stunden. Die Flüssigkeit reducirte schliesslich die Fehling'sche Lösung nicht mehr. Sie wurde nun mit Schwefelsäure genau neutralisirt, sehr stark eingedampft und das Natriumsulfat durch viel heissen absoluten Alkohol gefällt. Das alkoholische Filtrat hinterliess beim Verdampfen 7 g eines farblosen Syrups. Um daraus den l. Sorbit zu isoliren, wurde derselbe nach der Methode von Meunier in die Benzalverbindung verwandelt. Löst man den Syrup in der gleichen Menge 50 procentiger Schwefelsäure und schüttelt bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 g Benzaldehyd, so beginnt nach etwa 15 Minuten die Abscheidung der Benzalverbindung und nach 12 Stunden ist die Masse in einen steifen Brei verwandelt. Das Product wird sorgfältig mit Wasser angeschlemmt, filtrirt und zur Entfernung des anhaftenden Bittermandelöls mit Aether verrieben. Es ist eine undeutlich krystallinische Masse, welche dem Derivat des gewöhnlichen Sorbits täuschend ähnlich sieht.

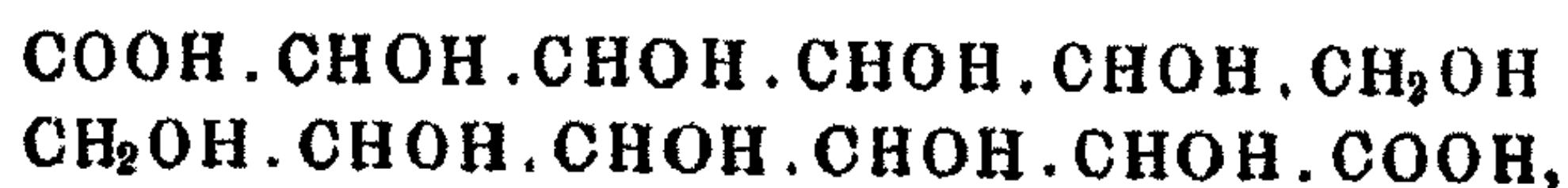
Kocht man die Benzalverbindung mit der 5 fachen Menge 5 procentiger Schwefelsäure ca. $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler, so wird sie in Bittermandelöl und den Alkohol gespalten. Man entfernt das erstere durch Ausäthern, fällt dann aus der wässrigen Lösung den Baryt genau mit Schwefelsäure und verdampft das Filtrat zum Syrup. Das Product löst sich leicht in heissem Alkohol und scheidet sich daraus nach dem Erkalten langsam als farblose, gallertähnliche Masse ab, welche keine deutliche Structur zeigt. Dieselbe lässt sich gut filtriren und auswaschen und verwandelt sich beim Trocknen im Vacuum in ein weisses Pulver, welches zwischen 70 und 75° schmilzt. Ebenso verhält sich auch der gewöhnliche Sorbit; nur kann der letztere aus 90 procentigem Alkohol verhältnismässig leicht krystallisirt werden. Das ist uns bei der neuen Verbindung erst in letzter Zeit gelungen. Wir sind bei der Aehnlichkeit beider Substanzen überzeugt, dass sie optisch entgegengesetzte Isomeren repräsentiren. Leider ist die optische Untersuchung hier nicht sehr entscheidend; denn der Sorbit dreht selbst das polarisirte Licht nicht; erst auf Zusatz von Borax zeigt er eine schwache Drehung, welche bei der natürlichen Verbindung nach rechts und bei dem neuen Product nach links geht.

Constitution der Gulonsäure.

Die d. Gulonsäure entsteht, wie in der vorhergehenden Mittheilung beschrieben ist, durch Reduction der d. Zuckersäure; umgekehrt wird die l. Gulonsäure zu l. Zuckersäure oxydirt.

Da die beiden Gluconsäuren gleichfalls in die beiden Zuckersäuren übergehen, so ergiebt eine einfache Betrachtung, dass Glucon- und Gulonsäure die gleiche Structur und eine sehr ähnliche Configuration

besitzen. Sie unterscheiden sich nur durch die Stellung des Carboxyls, wie folgende beiden Formeln



welche stereometrisch aufzufassen sind, zeigen sollen. Glucon- und Galonsäure bilden mithin das erste Beispiel von stereoisomeren Substanzen, welche zu einem identischen Producte führen, wenn das Molekül durch Verwandlung der endständigen Alkoholgruppe in Carboxyl symmetrisch wird. Diese Beobachtung scheint uns eine wichtige Bestätigung der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom. Nach derselben existiren 16 Isomere von der Structur der Gluconsäure. Diese Zahl reducirt sich auf 10 für die zugehörigen zweibasischen Säuren¹⁾. Unter den letzteren giebt es nur 6, welche aus je zwei isomeren einbasischen Säuren entstehen können; zu diesen müssen die d. und l. Zuckersäure gehören.

Man ersieht daraus, dass man bald im Stande sein wird, aus den thatsächlichen Beobachtungen die Configuration der Glieder der Zuckergruppe im Sinne der Le Bel-van'tHoff'schen Theorie festzustellen.

Constitution der Xylose.

Die leichte Verwandlung des Zuckers in Furfurol²⁾ machte es schon wahrscheinlich, dass derselbe gerade so wie die Arabinose eine normale Kohlenstoffkette enthält. Dieser Schluss, welcher übrigens bisher nicht gezogen worden ist, wird durch die vorliegenden Versuche zur Gewissheit. Dieselben geben aber auch Aufschluss über die Configuration der Xylose; denn diese gehört offenbar ebenso wie die Arabinose zur Reihe des l. Mannits oder l. Sorbits. Die Xylose ist mithin der zweite natürliche Zucker der linken Reihe, was aus früher besprochenen Gründen³⁾ für das Studium des Assimilationsprocesses zu berücksichtigen ist.

Diese Betrachtungen führten uns ferner zu der Vermuthung, dass Arabinose und Xylose in demselben Verhältniss zu einander stehen, wie Gluconsäure und Galonsäure, dass mithin ihre Verschiedenheit nur auf der Stellung der Aldehydgruppe beruhe. Wir wollen das wieder durch die beiden Formeln



ausdrücken.

¹⁾ Van't Hoff-Herrmann, die Lagerung der Atome im Raume S. 11

²⁾ Wheeler und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 254, 312.

³⁾ Diese Berichte, XXIII, 393.

Dann müssten aber beide denselben fünfwerthigen Alkohol, dessen Formel



symmetrisch ist, liefern.

Der Versuch hat das Gegentheil ergeben. Arabinose liefert bekanntlich bei der Reduction den schön krystallisirenden Arabit¹⁾. Der letztere dreht nach den Angaben von Kiliani das polarisirte Licht nicht; er ist nichtsdestoweniger ein optisch activer Körper, denn er dreht auf Zusatz von Borax, wie wir gefunden haben, deutlich nach links.

1.2345 g wurden in 12.4076 g kalt gesättigter Boraxlösung von 20° gelöst; die Lösung, welche also 9.05 procentig war, besass das spec. Gewicht 1.043 und drehte im 2 dm-Rohr 1° nach links.

Nach 36 Stunden war die Drehung nicht verändert.

Reducirt man die Xylose genau in der gleichen Weise, so resultirt ein Syrup, den wir auch durch Eintragen von Arabitkryställchen nicht krystallisirt erhalten konnten. Wir glaubten anfangs, dass die Krystallisation durch Nebenproducte verhindert werde und haben deshalb den Syrup in die Benzaldehydverbindung verwandelt; die letztere scheidet sich ausserordentlich rasch als krystallinische Masse ab, wenn man den Syrup mit der gleichen Menge 50 procentiger Schwefelsäure und Bittermandelöl schüttelt. Schon durch dieses Verhalten unterscheidet sich der Xylit, wie wir den Alkohol nennen wollen, von dem Arabit; denn der letztere liefert unter den gleichen Bedingungen keine feste Benzalverbindung. Wir haben dann endlich den gereinigten Benzalxylit wieder durch Kochen mit Schwefelsäure zersetzt und den Xylit in bekannter Weise isolirt; es resultirte derselbe als farbloser Syrup, welcher in heissem Alkohol leicht löslich ist und ebenso wenig krystallisirt erhalten werden konnte.

Das Product unterscheidet sich ferner von dem Arabit dadurch, dass es auch auf Zusatz von Borax keine wahrnehmbare Drehung zeigt.

Arabit und Xylit sind demnach total verschieden.

Wir schliessen daraus, dass die zweibasischen Säuren, welche aus der Arabinose²⁾ und Xylose³⁾ erhalten und beide als Trihydroxyglutarsäure bezeichnet wurden, ebenfalls verschieden sein müssen.

Dieses Resultat steht übrigens nicht im Widerspruch mit der Theorie; denn dieselbe lässt voraussehen, dass verschiedene Systeme

¹⁾ Diese Berichte XX, 1234.

²⁾ Kiliani, Diese Berichte XXI, 3006.

³⁾ Wheeler und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 254, 318.

mit 3 asymmetrischen Kohlenstoffatomen existiren, welche durch Zufügung eines vierten identisch werden, wenn das neue Molekül, wie bei den zweibasischen Säuren und den Alkoholen der Hexosegruppe, symmetrisch ist.

94. **Emil Fischer: Ueber d. und l. Mannozuckersäure.**

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Durch Oxydation der Arabinosecarbonsäure erhielt Kiliani eine mit der Zuckersäure isomere Verbindung, welche durch ihr schön krystallisirendes Doppellacton gekennzeichnet ist und welche er Metazuckersäure¹⁾ nannte. Die optischen Isomeren dieser Säuren entstehen auf gleiche Weise aus der d. und l. Mannonsäure. Da die Arabinosecarbonsäure wegen ihrer nahen Beziehungen zur Mannose besser als l. Mannonsäure bezeichnet wird, so dürfte es auch zweckmässig sein, den Namen Metazuckersäure durch Mannozuckersäure zu ersetzen, und die drei optischen Isomeren als d. l. und i. Verbindung²⁾ zu unterscheiden.

Die beiden neuen Säuren habe ich in Gemeinschaft mit den HHrn. Ferd. Wirthle und W. Stanley Smith untersucht.

d. Mannozuckersäure.

[Nach Versuchen des Hrn. Wirthle.]

Darstellung aus d. Mannonsäure. Das Lacton der Säure wird genau nach der Vorschrift von Kiliani mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewicht 24 Stunden bei 50° digerirt und dann die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser unter beständigem Umrühren bis zum Syrup verdampft. Die farblose Masse enthält das Lacton der d. Mannozuckersäure; aber die Krystallisation desselben wird häufig durch die andern Oxydationsproducte verhindert. Für die Reinigung der Säure musste deshalb beim ersten Versuch der Umweg über das Calciumsalz genommen werden. Zu dem Zwecke wird der Syrup mit der 50 fachen Menge Wassers verdünnt und mit überschüssigem Calciumcarbonat eine halbe Stunde lang gekocht. Das gelb gefärbte Filtrat wird

¹⁾ Diese Berichte XX, 341.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2131.

möglichst rasch auf das halbe Volumen eingedampft, dann mit Thierkohle entfärbt, und jetzt auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Beim Erkalten fällt das Salz als schwach gelb gefärbtes Pulver aus.

Wird dasselbe in Wasser suspendirt und in der Hitze mit der berechneten Menge Oxalsäure zersetzt, so bleibt beim Verdampfen des Filtrates ein gelbbrauner Syrup, welcher auf Zusatz von etwas Alkohol krystallinisch erstarrt. Das Product wird filtrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper ist das Doppellacton der d. Mannozuckersäure. Ist man einmal im Besitz einer Probe des krystallisirten Lactons, so wird die Darstellung neuer Quantitäten sehr einfach: Man löst den oben erwähnten, beim Verdampfen der Salpetersäure zurückbleibenden Syrup, welcher schon das Lacton der Mannozuckersäure enthält, in wenig warmem Wasser, kühlt ab und setzt einige Krystalle des reinen Lactons hinzu. Nach kurzer Zeit beginnt nun die Krystallisation, wobei die Flüssigkeit zu einem Broi erstarrt; filtrirt, mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen, ist das Product ganz farblos und nahezu chemisch rein. Aus der Mutterlauge gewinnt man eine weitere Menge in folgender Weise: dieselbe wird concentrirt und die bei der Oxydation entstandene Oxalsäure durch vorsichtigen Zusatz von Kalkwasser ausgefällt; die abermals stark concentrirte Mutterlauge scheidet bei längerem Stehen in der Kälte das Lacton in schönen Nadeln ab.

Die Ausbeute beträgt nach dem letzten Verfahren 30—35 pCt. des angewandten Mannonsäure-Lactons. Das Lacton der Mannozuckersäure lässt sich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder wenig warmem Wasser sehr leicht reinigen; es bildet farblose, lange Nadeln von der Formel $C_6H_6O_6$.

0.1868 g gaben 0.2845 Kohlensäure und 0.0615 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	41.37	41.5 pCt.
H	3.44	3.64 »

Gegen 170° sintert es und schmilzt, wenn man rasch erhitzt, zwischen 180° und 190° unter Gasentwicklung; es reducirt gerade so wie die von Kiliani erhaltene isomere Verbindung die Fehling'sche Lösung in der Wärme sehr stark. In warmem Wasser ist es sehr leicht, in kaltem dagegen ziemlich schwer löslich; denn selbst eine in der Wärme bereitete 5procentige wässrige Lösung scheidet bei Zimmertemperatur nach längerem Stehen noch eine reichliche Menge von Krystallen ab. Es unterscheidet sich dadurch von der I. Verbindung, welche nach Kiliani in etwa 8 Theilen Wasser von Zimmertemperatur löslich ist. Die wässrige Lösung reagirt frisch bereitet nahezu neutral; nach zwölfstündigem Stehen jedoch besitzt

sie stark saure Reaction, offenbar weil das Lacton theilweise in die Säure übergeht.

Eine frisch bereitete Lösung von 1.0045 g des Doppellactons in 24.5415 gr Wasser, welche mithin 3.932 procentig war und das specifische Gewicht 1.0176 besass, drehte bei 23° im 2 dm-Rohr 16.14° nach rechts; daraus berechnet sich die specifische Drehung $[\alpha]_D^{23} = +201.8$. Kiliari hat die isomere Verbindung optisch nicht geprüft; wir haben deshalb diesen Versuch nachgeholt und gefunden, dass dieselbe nahezu ebenso stark, aber selbstverständlich nach links dreht. Da ferner beide Verbindungen sich zu einer dritten inactiven Substanz vereinigen, so unterliegt es keinem Zweifel, dass sie optisch entgegengesetzte Isomere sind.

Darstellung aus Mannose. Das Verfahren ist sehr viel bequemer, als die Oxydation des Mannonsäurelactons, weil man dafür direct die Lösung des Zuckers, welche durch Einwirkung von Säure auf Steinnuss entsteht, benützen kann. Nach den Versuchen des Hrn. O. Piloty verfährt man dabei in folgender Weise:

Steinnussspähne werden zunächst zur Entfernung der Kalksalze mit der 2 $\frac{1}{2}$ fachen Menge 3 procentiger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden digerirt, dann von der Flüssigkeit getrennt und wiederholt mit Wasser gewaschen. Zur Verzuckerung wird 1 kg dieses Materials mit 2 kg 3 procentiger Salzsäure unter häufigem Umrühren 10 Stunden im Wasserbad erhitzt, dann die Masse colirt, abgepresst und der Rückstand nochmals mit 1 Liter Wasser ausgelaugt. Man neutralisirt die Lösung mit Bleiweiss und verdampft das Filtrat in Emailgefässen über freiem Feuer auf etwa 1 Liter, filtrirt das ausgeschiedene Chlorblei nach dem Erkalten und concentrirt durch weiteres Verdampfen bis zum dünnen Syrup. Bei richtig ausgeführter Operation enthält derselbe etwa 270 g Mannose. Man fügt nun soviel concentrirte Salpetersäure und, wenn nöthig, Wasser hinzu, dass auf 1 Theil Mannose 2 $\frac{1}{2}$ Theile Säure vom spec. Gewicht 1.2 treffen.

Diese Mischung wird 48 Stunden auf 50° erwärmt, dann im Wasserbad auf das halbe Volumen und schliesslich im Vacuum bei 50° bis zur beginnenden Braunfärbung verdampft; dabei scheidet sich das Bleinitrat krystallinisch aus. Man verdünnt mit wenig warmem Wasser und lässt die rasch filtrirte Lösung erkalten. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des Mannozuckersäurelactons. Um die Abscheidung desselben zu vervollständigen, lässt man die Masse einige Stunden bei 0° stehen und saugt dann die Krystalle ab. Die Mutterlauge liefert nach weiterer Concentration im Vacuum eine zweite Krystallisation. Zur Reinigung des Präparates genügt einmaliges Umkrystallisiren aus wenig warmem Wasser.

Die Ausbeute beträgt etwa 2 pCt. der angewandten Steinnuss oder 7.5 pCt. der Mannose. Sie ist fast ebenso gross, als wenn man den

Umweg über die Mannonsäure nimmt; denn die Isolirung der letzteren ist mit erheblichen Verlusten verbunden.

Salze der d. Mannozyklersäure.

Das Lacton löst sich in verdünnten Alkalien leicht auf und die Flüssigkeit färbt sich beim Kochen gelb, ähnlich wie die Zuckerlösungen. Diese Erscheinung steht im Zusammenhang mit dem Verhalten der Mannozyklersäuren gegen Fehling'sche Lösung. Wie schon Kiliari betont hat, unterscheiden sich die Verbindungen dadurch von den übrigen ein- und zweibasischen Säuren der Zuckergruppe, welche in reinem Zustande alkalische Kupferlösung nicht verändern. Aus demselben Grunde färben sich auch die neutralen Salze beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösung leicht gelb; man kann dies durch Abdampfen im Vacuum vermeiden.

Calciumsalz. Seine Bereitung ist schon beschrieben; will man es aus dem reinen Lacton gewinnen, so löst man dasselbe in der 100fachen Menge Wasser und kocht $\frac{1}{2}$ Stunde mit überschüssigem Calciumcarbonat; dabei färbt sich die Lösung schwach gelb; sie wird deshalb mit etwas Thierkohle entfärbt und das Filtrat am besten im Vacuum verdampft; das Salz ist ein krystallinisches Pulver von wenig charakteristischer Form, und hat über Schwefelsäure getrocknet die Formel $C_6H_8O_8Ca$.

0.36 g gaben 0.1948 g schwefelsauren Kalk.

	Berechnet	Gefunden
Ca	16.1	15.9 pCt.

Das Baryumsalze wird ebenso dargestellt wie die vorhergehende Verbindung. Es ist leichter löslich wie die Kalkverbindung, und scheidet sich aus der genügend concentrirten Flüssigkeit als farbloses Pulver ab, welches aus mikroskopisch kleinen, langgestreckten Tafeln besteht. Für die Analyse wurde es ebenfalls über Schwefelsäure getrocknet.

0.3968 g gaben 0.2674 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_6H_8O_8Ba$	Gefunden
Ba	39.7	39.6 pCt.

Das Strontiumsalz, in ähnlicher Weise dargestellt, bildet ein krystallinisches Pulver von wenig charakteristischer Form und hat die Zusammensetzung $C_6H_8O_8Sr$.

0.2639 g gaben 0.1658 g Strontiumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Sr	29.6	29.5 pCt.

Das Cadmiumsalz ist selbst in heissem Wasser so schwer löslich, dass es beim Kochen der wässrigen Lösung des Doppellactons mit Cadmiumcarbonat im Rückstande bleibt, und auch beim Behandeln

desselben mit Essigsäure nicht gelöst wird. Schöner krystallisirt gewinnt man die Verbindung auf folgende Art:

Das Doppellacton wird mit überschüssiger Sodalösung gekocht, wobei es sich unter Gelbfärbung in das Natronsalz verwandelt; wird die Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert und dann eine Lösung von Cadmiumacetat hinzugefügt, so scheidet sich nach dem Entfärben mit Thierkohle beim Eindampfen das mannozuckersaure Cadmium in farblosen, mikroskopischen, tafelförmigen Krystallen aus. Ueber Schwefelsäure getrocknet ist das Salz ebenfalls wasserfrei.

0.2718 g gaben 0.1753 g Cadmiumsulfat.

Ber. für $C_6H_8O_8Cd$	Gefunden
Cd 34.9	34.7 pCt.

Zum Unterschiede von der Zuckersäure bilden die Mannozuckersäuren kein schwer lösliches, saures Kaliumsalz.

Verbindungen der d. Mannozuckersäure mit Ammoniak und Phenylhydrazin.

Dieselben entsprechen in jeder Beziehung den von Kili an i untersuchten Derivaten der I. Verbindung.

Diamid. Wird fein gepulvertes Doppellacton unter Umschütteln in überschüssiges Ammoniak in der Kälte eingetragen, so geht es unter schwacher Wärmeentwicklung in Lösung; sehr bald jedoch beginnt die Abscheidung von farblosen, rhomboëderähnlichen Kryställchen. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0.2491 g gaben 0.3159 g Kohlensäure und 0.1322 g Wasser.

0.2571 g gaben bei 20° und 748.5 mm Druck 30 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_6H_{12}N_2O_8$	Gefunden
C 34.61	34.56 pCt.
H 5.76	5.86 »
N 13.46	13.1 »

Der Körper färbt sich beim raschen Erhitzen gegen 180° dunkel und schmilzt gegen 189° unter Zersetzung. Beim Kochen mit Alkalien zersetzt er sich unter Ammoniakentwicklung.

Monophenylhydrazid. In eine Lösung von je 1 g reinem Phenylhydrazin und 50procentiger Essigsäure in 5 ccm. Wasser wird unter Umschütteln 1 g feingepulvertes Doppellacton in der Kälte eingetragen. Es löst sich dabei auf und nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des Monohydrazids, welches schliesslich die Flüssigkeit breiartig erfüllt. Die Krystallmasse wird sofort abgesaugt, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen. Das Product bildet fast farblose, mikroskopische Nadeln. Zur vollständigen Reinigung wurde dasselbe unter Zusatz von Thierkohle aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Es bildet dann schöne farblose Nadeln, welche in

kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem dagegen leicht löslich sind. Alkohol nimmt nur wenig davon auf. In Alkalien löst sich das Monohydrazid schon in der Kälte unter Abscheidung von Phenylhydrazin. Beim raschen Erhitzen färbt es sich gegen 185° gelb und schmilzt bei 190—191° unter Zersetzung. Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

0.2127 g gaben bei 23° und 751 mm Druck 19.4 ccm Stickstoff.

0.2006 g gaben 0.375 g Kohlensäure und 0.0957 g Wasser.

Ber. für $C_{12}H_{14}O_6N_2$.		Gefunden
C	51.06	51.09 pCt.
H	4.96	5.21 >
N	9.92	10.16 >

Doppelhydrazid, $C_6H_8O_6(N_2H_2 \cdot C_6H_5)_2$. Erhitzt man eine wässrige Lösung des Doppellactons mit einem Ueberschuss von essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so fällt nach kurzer Zeit das Doppelhydrazid in glänzenden, schwach gelbgefärbten Plättchen aus.

0.1411 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben bei 23° und 752 mm Druck 18.4 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{18}H_{22}O_8N_4$		Gefunden
N	14.35	14.55 p Ct.

Die Verbindung färbt sich gegen 200° gelb und schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 212° unter Gasentwicklung. Sie ist selbst in heissem Wasser fast unlöslich.

i. Mannozuckersäure.

(Nach Versuchen des Herrn Smith).

Bringt man gleiche Theile von d. und l. Mannozuckersäurelacton in wässriger Lösung zusammen, so scheidet sich beim Verdunsten das inactive Lacton in Krystallen aus. Dasselbe lässt sich ferner aus dem i. Mannonsäurelacton direct durch Oxydation mit Salpetersäure gewinnen. Man verfährt dann genau so, wie bei der Oxydation des d. Mannonsäurelactons. Wird die salpetersaure Lösung möglichst rasch auf dem Wasserbade verdampft, so scheidet der dicke Syrup in in der Kälte nach einiger Zeit das Lacton der i. Mannozuckersäure in Krystallen ab; man befreit dieselben durch Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge und löst sie dann in der doppelten Menge warmen Wassers. Beim Erkalten fällt das Lacton in schönen langen Prismen aus. Die Ausbeute beträgt etwa 25 pCt. des angewandten i. Mannonsäurelactons.

0.1608 g gaben 0.2427 g Kohlensäure und 0.0557 g Wasser.

Ber. für $C_6H_8O_6$		Gefunden
C	41.37	41.16 pCt.
H	3.44	3.84 >

Es färbt sich gegen 170° dunkel und schmilzt unter völliger Zersetzung gegen 190° . In warmem Wasser ist es sehr leicht, in Alkohol dagegen ziemlich schwer löslich. Seine wässrige Lösung ist optisch völlig inactiv und besitzt frisch bereitet eine nur ganz schwach saure Reaction.

Die Salze und Derivate der inactiven Mannozuckersäure sind in Bezug auf Bildung und Eigenschaften den zuvor beschriebenen Verbindungen der d. Säure wiederum ausserordentlich ähnlich.

Das Diamid entsteht beim Lösen des Doppelactons in kaltem wässrigem Ammoniak und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in schön ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen von der Formel $C_6H_{17}O_6N_2$ ab.

0.1682 g gaben 0.2125 g Kohlensäure und 0.0896 g Wasser.

0.1239 g gaben bei $19^{\circ} C$ und 734 mm Druck 15 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_6H_{17}O_6N_2$	Gefunden
C	34.61	34.45
H	5.76	5.9
N	13.4	13.4

Das Diamid färbt sich gegen 170° gelb und schmilzt zwischen $183-185^{\circ}$ unter Zersetzung.

Hydrazide. Schüttelt man das Doppelacton mit einer concentrirten kalten, wässrigen Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin, so löst es sich zunächst klar auf; nach kurzer Zeit fällt das Monohydrazid als fast farblose Krystallmasse aus. Dasselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt von $190-195^{\circ}$ unter Zersetzung.

Erwärmt man dagegen das Lacton oder das Monohydrazid mit einem Ueberschuss von essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so fällt nach kurzer Zeit das Doppelhydrazid in feinen, fast farblosen Plättchen aus, welche beim raschen Erhitzen zwischen $220-225^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen, in Wasser fast unlöslich sind und die Zusammensetzung $C_6H_8O_6(N_2H_2C_6H_5)_2$ haben.

0.1253 g gaben 0.2580 g Kohlensäure und 0.0661 g Wasser.

	Ber. für $C_{18}H_{32}O_6N_4$	Gefunden
C	55.38	55.07
H	5.64	5.86

Von den zehn durch die moderne Theorie vorhergesehenen zwei-basischen Säuren der Hexosegruppe mit normaler Kohlenstoffkette sind nunmehr sechs bekannt, nämlich zwei active Zuckersäuren, zwei active Mannozuckersäuren, dann die Schleimsäure, und endlich die von Tiemann entdeckte Isozuckersäure.

Eine siebente Säure, welche höchst wahrscheinlich hierhin gehört, habe ich auf folgende Weise erhalten. Die Galactonsäure verwandelt sich beim Erhitzen mit Chinolin auf 145° theilweise in eine isomere

Verbindung und diese wird dann durch Salpetersäure in die neue zwei-basische optisch active Säure, welche von der Schleimsäure durch die grosse Löslichkeit in Wasser und Alkohol leicht zu unterscheiden ist, übergeführt.

Grosse Aehnlichkeit mit der letzten Verbindung zeigt endlich eine Säure, welche beim Erhitzen einer wässrigen Lösung der Schleimsäure mit Chinolin oder Pyridin auf 140° entsteht, aber optisch inactiv zu sein scheint. Ich werde über diese neuen Producte, deren Untersuchung recht mühsam ist, später berichten.

95. Rud. Schweitzer: Die Mandelsäuren des Naphtalins und das β -Naphtylmethylketon.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht, die Mandelsäuren der Naphtalinreihe nach der von Engler und Wöhrle¹⁾ für die Phenylglycolsäure aufgefundenen Methode darzustellen, stiess ich auf Widersprüche mit den von Claus und Feist²⁾ in der Literatur gemachten Angaben, welche kürzlich von Claus und Fersteegen³⁾ zum Theil allerdings corrigirt wurden. Da meine Untersuchungen, welche schon seit August 1890 als Dissertation gedruckt vorliegen, theils Neues enthalten, theils auch einige Angaben letztgenannter Forscher ergänzen, seien dieselben noch nachträglich in Kürze mitgetheilt.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Naphtalin in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht sowohl α -Naphtylmethylketon als auch β -Naphtylmethylketon, womit die schon früher von Müller und Pechmann⁴⁾ gemachte beiläufige Bemerkung, welche von Claus und Fersteegen nicht erwähnt wird, bestätigt ist. Dass in der Wärme vorzugsweise β -Naphtylmethylketon entsteht, wird von mir vermuthet, ich habe jedoch keine entscheidenden diesbezüglichen Versuche durchgeführt.

Das β -Naphtylmethylketon wurde von dem α -Naphtylmethylketon durch Absaugen getrennt und aus Ligroïn umkrystallisirt. Schmelzpunkt 54° (Claus und Fersteegen 51.5—52°). Siedepunkt 306° (uncorr.) (Claus und Fersteegen 301—303°).

¹⁾ Diese Berichte XX, 2202.

²⁾ Diese Berichte XIX, 3180.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 42, 517.

⁴⁾ Diese Berichte XXII, 2561.

Die Mutterlauge war immer ein Gemisch von viel α -Naphtylmethylketon und wenig β -Naphtylmethylketon. Ersteres habe ich nicht in völlig reinem Zustande in den Händen gehabt. Das auscheinend reinste Product hatte den Siedepunkt $302-303^{\circ}$ (uncorr.) Die Constitution der Ketone wurde durch Ueberführung in die Naphtylglycolsäuren und Oxydation dieser zu den entsprechenden Naphtoëssäuren nachgewiesen.

Naphtylmethylketondibromid,
 $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CHBr_2$.

L. Hirsch erhielt im hiesigen Laboratorium durch Bromiren des Gemisches der beiden Ketone in Eisessig und oftmaliges Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Schwefelkohlenstoff grosse tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkte 101° (uncorr.) deren Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Br	48.7	48.6 pCt.

Durch Bromiren von β -Naphtylmethylketon in Schwefelkohlenstoff bekam ich denselben Körper. (Schmelzpunkt 101°). Das nicht vollständig von β -Naphtylmethylketon befreite α -Naphtylmethylketon ergab beim Bromiren ein Gemisch, aus welchem durch fractionirte Krystallisation ein bei $60-65^{\circ}$ schmelzender Theil herausgezogen wurde, der jedoch noch kein ganz reines α -Naphtylmethylketondibromid vorstellte.

β -Naphtylglycolsäure (β -Naphtyloxyessigsäure),
 $C_{10}H_7 \cdot (\beta) \cdot CH(OH) \cdot COOH$

Durch Behandeln von β -Naphtylmethylketondibromid mit Kalilauge (1:10) in der Kälte erhält man nach 8—14 tägigem Stehen beim Ansäuern der Lösung eine Säure, welche aus Wasser und dann aus Ligroïn umkrystallisirt bei 158° (uncorr.) schmilzt (Claus Fersteege 176°) und β -Naphtylglycolsäure ist.

	Berechnet	Gefunden	
C	71.28	71.93	71.3 pCt.
H	4.95	5.03	—

Zweckmässig verfährt man so, dass man das Gemisch der beiden Ketone bromirt, mit Kalilauge verseift und aus diesem Producte die Baryumsalze darstellt, welche sich in viel heissem Wasser lösen. Beim Erkalten krystallisirt nur das Baryumsalz der β -Naphtylglycolsäure aus, welches beim Zersetzen die Säure fast in reinem Zustande abscheidet. Man erhält so nach 6—8 Wochen 80—90 pCt. der berechneten Menge an Verseifungsproduct, wovon 40 pCt. β -Naphtylglycolsäure sind.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht β -Naphtaldehyd und β -Naphtoëssäure. Beim Sublimiren der Säure bekam ich

kein reineres Product. Ich glaube, dass hierauf der von Claus und Fersteegen erheblich höher gefundene Schmelzpunkt dieser Säure zurückgeführt werden muss, da sie mit sublimirter Säure gearbeitet haben. Die β -Naphthylglycolsäure ist in Ligroin und Aether schwer, in heissem Wasser leichter, in Eisessig und heissem Alkohol leicht löslich. Silbersalz in kaltem und heissem Wasser unlöslich, Calcium- und Magnesiumsalz sehr schwer löslich.

β -Naphthylglycolsäureäthylester entsteht durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure. Aus Ligroin in büschelförmig angeordneten Nadeln. Schmelzpunkt 87° (uncorr.).

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	73.04	73.45	73.12 pCt.
H	6.09	6.16	6.24 »

β -Naphthylglycolsäuremethylester krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 75° .

β -Acetylnaphthylglycolsäure, Durch Lösen der β -Naphthylglycolsäure in Essigsäureanhydrid und Umkrystallisiren aus schwach essigsaurer Lösung. Schmelzpunkt 150° (uncorr.).

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	69.14	69.27	69.49 pCt.
H	4.53	4.67	5.10 »

β -Naphthylglycolsäureamid krystallisirt nach 8—14 Tagen aus einer ammoniakalischen Lösung des Aethylesters der Säure in Alkohol. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhielt ich Blättchen vom Schmelzpunkt $227-228^{\circ}$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	71.64	72.18	pCt.
H	5.47	5.82	»
N	6.96	7.18	»

β -Naphthyllessigsäure, $C_{10}H_7-CH_2-COOH$, entsteht durch Reduction der β -Naphthylglycolsäure mit Jodwasserstoff. Das Reactionsproduct krystallisirt aus Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt 141° (Claus und Fersteegen 142°).

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	77.42	77.00	pCt.
H	5.37	5.43	»

Der Methylester und Aethylester dieser Säure sind Nadeln, welche schon bei Handwärme schmelzen und deutlichen Essigäthergeruch besitzen. Das Silbersalz ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser. Das Baryumsalz krystallisirt aus Wasser in strahlenförmig angeordneten Blättchen.

α -Naphtyl-glycolsäure (α -Naphtyloxyessigsäure),
 $C_{10}H_7(\alpha) \cdot CH(OH) \cdot COOH$.

Da ich α -Naphtylmethylketondibromid nicht völlig rein darstellen konnte, gelangte ich auf folgendem Umwege zu dieser Säure: Das Gemisch der beiden Ketone wurde bromirt, mit Kalilauge verseift, das Verseifungsproduct in die Baryumsalze übergeführt, das aus Wasser auskrystallisirende Baryumsalz der β -Naphtyl-glycolsäure abfiltrirt, die Mutterlange eingedampft, das darin enthaltene Baryumsalz zersetzt. Aus der abgeschiedenen Säure stellte ich den Methylester dar. Nur der Methylester der α -Naphtyl-glycolsäure löst sich in der Kälte beim Schütteln in Petroleumäther, woraus er in verflzten mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt 79° (uncorr.).

Ber. für $C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot COOH$		Gefunden
C	72.22	72.16 pCt.
H	5.55	5.85 »

Dieser Ester wurde mit alkoholischem Natron verseift, wobei das in absolutem Alkohol unlösliche Natriumsalz ausfällt. Dasselbe löste ich in wenig Wasser, gab Salzsäure zu und krystallisirte die so erhaltene Säure einige Mal aus Wasser von 70° um. Nach langem Stehen im Schwefelsäureexsiccator bekam ich so die α -Naphtyl-glycolsäure vom Schmelzpunkte $91-93^{\circ}$ (uncorr.), welche wohl mit der von Brandis¹⁾ gefundenen Säure vom Schmelzpunkte 80 bis 81° identisch ist, wofür unter anderem die übereinstimmende Eigenschaft des Silbersalzes, sich an der Luft roth zu färben, spricht.

Berechnet		Gefunden
C	71.28	71.47 pCt.
H	4.95	4.95 »

Das Baryumsalz dieser Säure ist in Wasser sehr leicht löslich; der Aethylester ist ein Oel.

Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bekommt man α -Naphthaldehyd, welcher mit Natriumbisulfit gereinigt wurde und nach langem Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung in α -Naphthoösäure übergeht.

Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2152.

96. Rud. Schweitzer: Die Acetylierung aromatischer Halogensubstitutionsproducte.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Beobachtung von Gattermann und Körner¹⁾, dass die halogenisirten Thiophene durch Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich acetylieren lassen und dass dabei die monohalogenisirten Thiophene das gleiche Acetylierungsproduct ergeben, wie die entsprechenden dihalogenisirten Thiophene, bei welchen ein Bromatom durch Acetyl ersetzt wird, veranlasste mich, die analogen Verhältnisse bei den Benzol- und Naphtalinalogensubstitutionsproducten, welche bis jetzt nur von Gautier²⁾ am Chlorbenzol untersucht waren, etwas näher zu studiren. Ich kam dabei zu dem Resultate, dass die Monohalogensubstitutionsproducte des Benzols und Naphtalins sich ebenso verhalten, wie die entsprechenden Thiophenverbindungen, dass aber *p*-Halogendisubstitutionsproducte mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht reagiren.

1. Acetylbrombenzol,



Brombenzol und Acetylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung wirkten bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erst nach schwachem Erwärmen auf einander ein, wobei sich eine zähflüssige Masse unter der Schwefelkohlenstofflösung abschied. Nach zwei- bis dreistündigem Erwärmen wurde die Schwefelkohlenstofflösung abgegossen, der im Kolben verbleibende dicke Rückstand mit Wasser zersetzt, das Zersetzungsproduct mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen und die nach dem Abdestilliren des letzteren zurückbleibende Krystallmasse durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung gereinigt. Ich bekam so glänzende Blättchen, welche bei 51° (uncorr.) schmelzen und einen angenehmen Geruch nach getrockneten Blumen besitzen.

Die Analyse ergab:

0.1923 g Substanz lieferten 0.1825 g Bromsilber.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br.CO.CH}_3$	Gefunden
Br 40.20	40.38 pCt.

Das Acetylbrombenzol ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Eisessig, Benzol.

¹⁾ Diese Berichte XIXa 688.

²⁾ Bulletin 43, 603.

2. Acetyljodbenzol,
 $C_6H_4J.CO.CH_3$.

Die Reaction von Acetylchlorid mit Jodbenzol wird von Aluminiumchlorid schon in der Kälte eingeleitet. Zum Schlusse wurde noch etwas erwärmt, die Schwefelkohlenstofflösung abgegossen und der nicht gelöste Rückstand mit Wasser zersetzt, wobei sich ein fester Körper abschied. Ein Theil des gleichen Productes hinterblieb nach dem Verdampfen der Schwefelkohlenstofflösung. Auch diese Verbindung liess sich mit Thierkohle reinigen, und zwar in einer Lösung von viel Aether und wenig Ligroïn. Aus der gleichen Lösung krystallisirt nach Abdampfen des Aethers das Keton in langen, schwertförmig gestalteten Tafeln, welche bei 85° (uncorr.) schmelzen und ebenfalls einen angenehmen Geruch besitzen.

0.268 g Substanz ergaben 0.2567 g Jodsilber = 0.13727 g Jod.

	Berechnet	Gefunden
J	51.62	51.76 pCt.

Das Acetyljodbenzol ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Eisessig, Benzol, etwas schwerer in Aether und schwer löslich in Ligroïn.

3. Acetyl- α -Bromnaphthalin,
 $C_{10}H_6Br.CO.CH_3$.

30 g α -Bromnaphthalin vom Siedepunkte $275-278^\circ$ und 30 g Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff gelöst, werden durch Aluminiumchlorid theilweise schon in der Kälte condensirt. Zu langes Erwärmen kann bewirken, dass das ganze Product verschmiert wird. Den Kolbeninhalt goss ich in Wasser, der Rückstand der Schwefelkohlenstofflösung wurde fractionirt. Das Thermometer stieg schnell auf 330° . Ein kleiner Theil ging zwischen $330-340^\circ$ über. Die Hauptfraction war die von $340-350^\circ$. Letztere wurde nochmals destillirt, wobei das Thermometer stationär war ($345-347^\circ$ uncorr.). Dieser Theil wurde der Analyse unterworfen.

I. 0.3109 g Substanz gaben 0.2375 g Bromsilber = 0.1010 g Brom.

II. 0.2085 g Substanz gaben 0.1560 g Bromsilber = 0.06638 g Brom.

	Ber. für $C_{10}H_6Br.CO.CH_3$	Gefunden	
		I.	II.
Br	32.13	32.48	31.83 pCt.

Acetyl- α -bromnaphthalin ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches unzersetzt destillirt.

4. Acetyl- β -bromnaphthalin,



Zur Darstellung von β -Bromnaphthalin löste ich β -Naphthylamin in concentrirter Schwefelsäure, gab die Lösung in einen Mörser, ver-

setzte mit Wasser und diazotirte in dem Mörser, in welchem sich die Klumpen von schwefelsaurem β -Naphtylamin leicht wieder zerdrücken liessen, wodurch die Diazotirung vollständiger vor sich ging. Weiter wurde ebenso verfahren, wie es Sandmeier für Brombenzol angegeben, und schliesslich das β -Bromnaphtalin mit Wasserdämpfen übergetrieben.

β -Bromnaphtalin und Acetylchlorid reagiren in Schwefelkohlenstoff ebenfalls in der Kälte, besser jedoch condensirt das Aluminiumchlorid beim Erwärmen. Das feste Reactionsproduct wurde mit Wasser zersetzt und die abgeschiedene feste Masse in Aetherligroïnlösung mit Thierkohle gekocht. Aus der Ligroïnlösung krystallisirt zuerst ein bei 102° (uncorr.) schmelzender Körper aus, während unangegriffenes leicht lösliches β -Bromnaphtalin in der Mutterlauge verbleibt. Die Analyse der bei 102° schmelzenden Substanz zeigte:

0.3514 g Substanz lieferten 0.2673 g Bromsilber.

Ber. für $C_{10}H_6Br.CO.CH_3$	Gefunden
Br 32.16	32.36 pCt.

Das Acetyl- β -Bromnaphtalin ist sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Benzol, auch noch leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn.

Acetylierungsversuch von *p*-Dijodbenzol und 1:4 Dibromnaphtalin.

Nachdem schon von Gattermann und Römer¹⁾ eine Acetylierung von *p*-Dibrombenzol versucht worden war, jedoch keine Einwirkung beobachtet werden konnte, so lag der Gedanke nahe, dass vielleicht die viel reactionsfähigere Jodverbindung *p*-Dijodbenzol ähnlich wie das Dijodthiophen acetyliert werde. Zu dem Zwecke stellte ich *p*-Dijodbenzol aus Jodbenzol durch Nitriren, Amidiren, Diazotiren, Fällern mit Jodkalium dar. Meine Vermuthung bestätigte sich jedoch nicht. Ebenso wie es beim *p*-Dibrombenzol nicht gelungen war, konnte auch aus *p*-Dijodbenzol unter den gewöhnlichen Bedingungen in Schwefelkohlenstoff kein Acetylierungsproduct erhalten werden.

Gleichfalls studirte ich die Einwirkung von 1—4 Dibromnaphtalin, welches zum grössten Theile durch directes Bromiren von Naphtalin entsteht. Jedoch auch dieses liess sich nicht acetylieren — ich bekam ein Reactionsproduct, welches mit 1—4-Dibromnaphtalin identisch war.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 688.

97. E. Noelting: Untersuchungen über die Farbstoffe der Triphenylmethangruppe.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen.]

(Eingegangen am 23. Februar.)

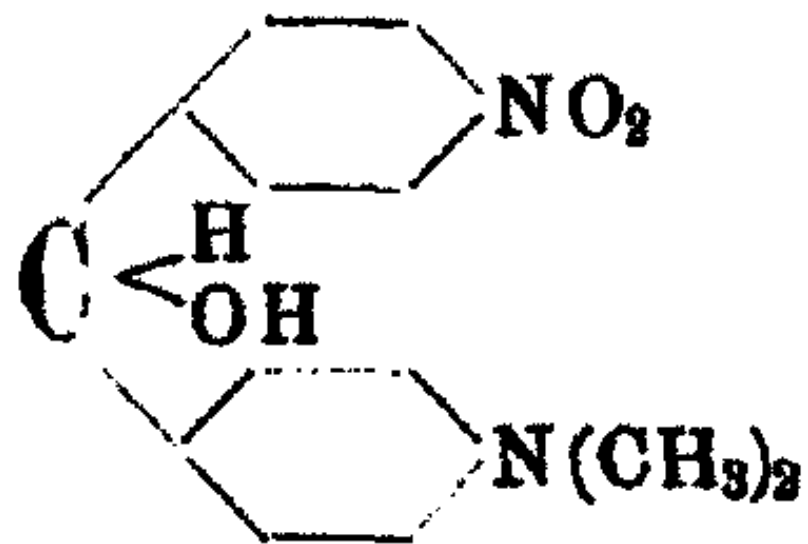
4. Condensationsproducte aus Paranitrodimethylamidobenzhydrol mit Metatoluidin und dessen Derivaten.

[Von E. Noelting und Th. v. Skawinsky.]

Es ist von dem Einen von uns nachgewiesen worden, dass Triamidotriphenylmethanderivate, in welchen eine Methylgruppe in Orthostellung zum Fundamentalkohlenstoff, und folglich in Meta-stellung zu einer Amidgruppe steht, durch Oxydationsmittel sich in Farbstoffe überführen lassen ¹⁾.

Es schien uns nun interessant, zu untersuchen, wie sich Diamidotriphenylmethanderivate, in welchen sich ebenfalls eine Methylgruppe in Orthostellung zum Fundamentalkohlenstoff befindet, verhalten würden. Der Versuch zeigte, dass dieselben mit Oxydationsmitteln gleichfalls glatt Farbstoffe liefern.

Zur Darstellung dieser Verbindungen, wählten wir als Ausgangsmaterial das Paranitro-dimethylamidobenzylhydrol



von Albrecht ²⁾, welches sich mit Metatoluidin und dessen Alkylderivaten sehr leicht zu Diamidodiphenylmethanbasen der gewünschten Constitution condensiren lässt.

Paranitrodimethyldiamidodiphenyltolylmethan.

Man erwärmt 26 g Paranitrodimethyldiamidobenzhydrol, 20 g Metatoluidin, 40 g concentrirte Salzsäure und 40 g Wasser einige Stunden auf dem Wasserbade. Das Reactionsproduct wird mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht, und das überschüssige Metatoluidin mit Wasserdampf abgetrieben. Die so erhaltene Base wird wieder in Säure gelöst, mit Alkali in der Kälte ausgefällt, und bei

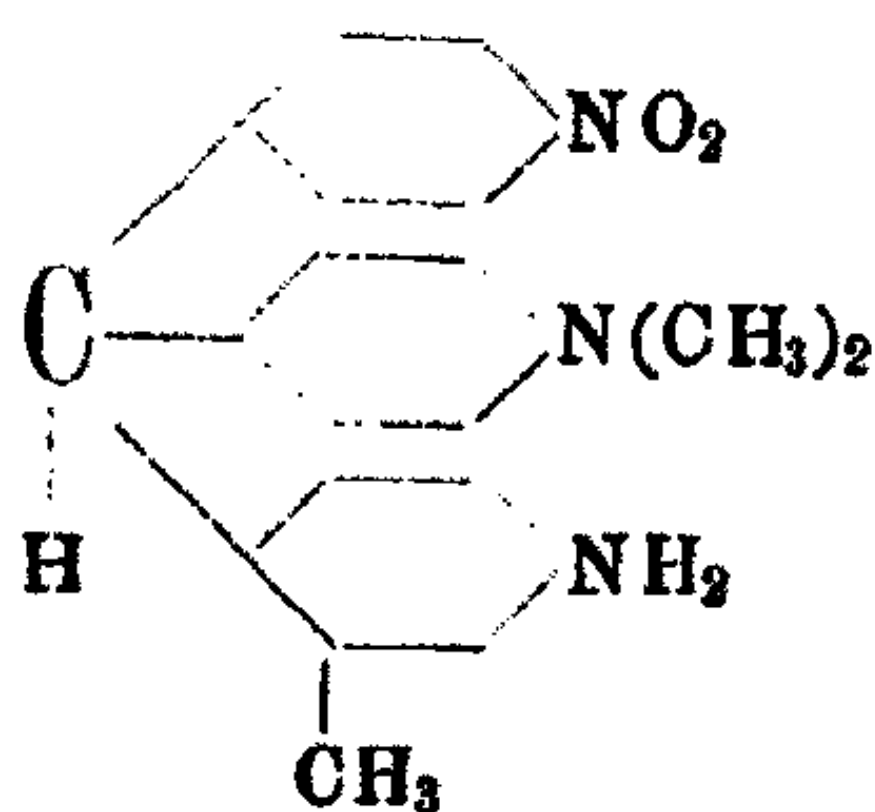
¹⁾ Diese Berichte XXII, 2573.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3294.

nicht zu hoher Temperatur (50—60°) getrocknet. Zur Reinigung wird sie sodann mit wenig heissem Alkohol extrahiert, wobei etwa noch unverändertes Hydrol und sonstige Unreinigkeiten in Lösung gehen, und endlich aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, woraus man sie in gelben, bei 169° schmelzenden Nadeln erhält. Die Base ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Das salzsaure Salz bildet weisse Blättchen, welche in Wasser leicht löslich sind. Man erhält es am besten durch Fällen der Lösung der Base in absolutem Aether mit Salzsäuregas. Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung:

Berechnet		
für C	C ₆ H ₄ NO ₂	Gefunden
	C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	
	C ₆ H ₃ (CH ₃)(NH ₂)	
	H	
C	73.13	72.96 pCt.
H	6.37	6.57 »
N	11.63	11.85 »

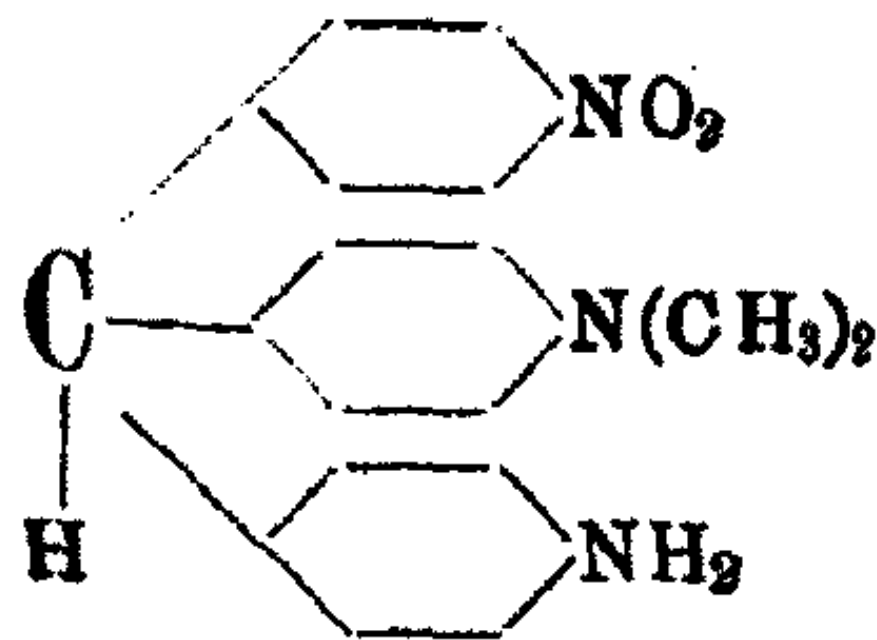
Da bei Benzhydrolcondensationen die Condensation stets in Parastellung stattfindet, wenn dieselbe frei ist, muss unserer Base folgende Constitutionsformel zukommen:



Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholisch essigsaurer Lösung in der Hitze, oder mit Bleisuperoxyd in wässrig essigsaurer Lösung in der Kälte, erhält man einen schönen gelbstichig grünen Farbstoff, welcher Seide, Wolle und tannirte Baumwolle ebenso leicht anfärbt wie Malachitgrün, aber auf tannirter Baumwolle weit seifenbeständiger ist als letzteres. Mit dem 0.02 g Leukobase entsprechenden Farbstoffe färbt sich 1 g Baumwolle intensiv grün.

Die Gegenwart eines Methyls in Orthostellung zum Fundamentalkohlenstoff hindert also die Oxydation nicht im geringsten. Gleichzeitig zeigt dieser Versuch auch, dass schon dimethylierte Diamidotriphenylmethanderivate bei der Oxydation Grün liefern, während unsubstituiertes Diamidodiphenylmethan sich wenig glatt zu einem Violett oxydirt.

Gerade so verhält sich auch die Base:



(aus Nitrobenzhydrol und Anilin erhalten); dieselbe liefert mit Oxydationsmitteln einen grünen Farbstoff.

Die aus Metatoluidin erhaltene Leukobase geht durch Erwärmen mit Acetanhydrid leicht in eine Acetylverbindung über, welche sich mit Bleisuperoxyd nicht, leicht aber mit Chloranil oxydiren lässt. Das dieser Acetylverbindung entsprechende Oxydationsproduct färbt tannirte Baumwolle intensiv orangeroth, gerade wie das Oxydationsproduct des Dimethylmonamidotriphenylmethans. Durch Acetyliren wird also die Wirkung der zweiten Amidogruppe paralysirt.

Entacetylirt man das orangerothe Oxydationsproduct durch Erhitzen mit Säure und neutralisirt sodann die Lösung mit Natriumacetat, so färbt dieselbe wieder grün.

Dimethyltriamidodiphenyltolylmethan.

Wird aus der Nitrobase durch Reduction mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten. Krystallisirt aus Aether-Ligroin in weissen Nadelchen, welche sich an der Luft violett färben.

Berechnet		
für C	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}_2 \\ \text{H} \end{matrix}$	Gefunden
C	74.78	74.61 pCt.
H	7.46	7.64 „

Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung erhält man ein rothstichiges Violet. Durch Kochen mit Acetanhydrid wird eine aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirende Diacetverbindung erhalten, welche gegen 130° schmilzt.

Berechnet		
für C	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$	Gefunden
N	10.12	10.64 pCt.

Mit Bleisuperoxyd giebt diese Acetverbindung keinen gefärbten Körper, mit Chloranil dagegen erhält man einen Farbstoff, welcher

tannirte Baumwolle violettroth färbt. Wird dieser Farbstoff durch Erhitzen mit Salzsäure entacetyliert, so regenerirt er das oben erwähnte Violett.

Paranitrotetramethyldiamidodiphenyltolylmethan.

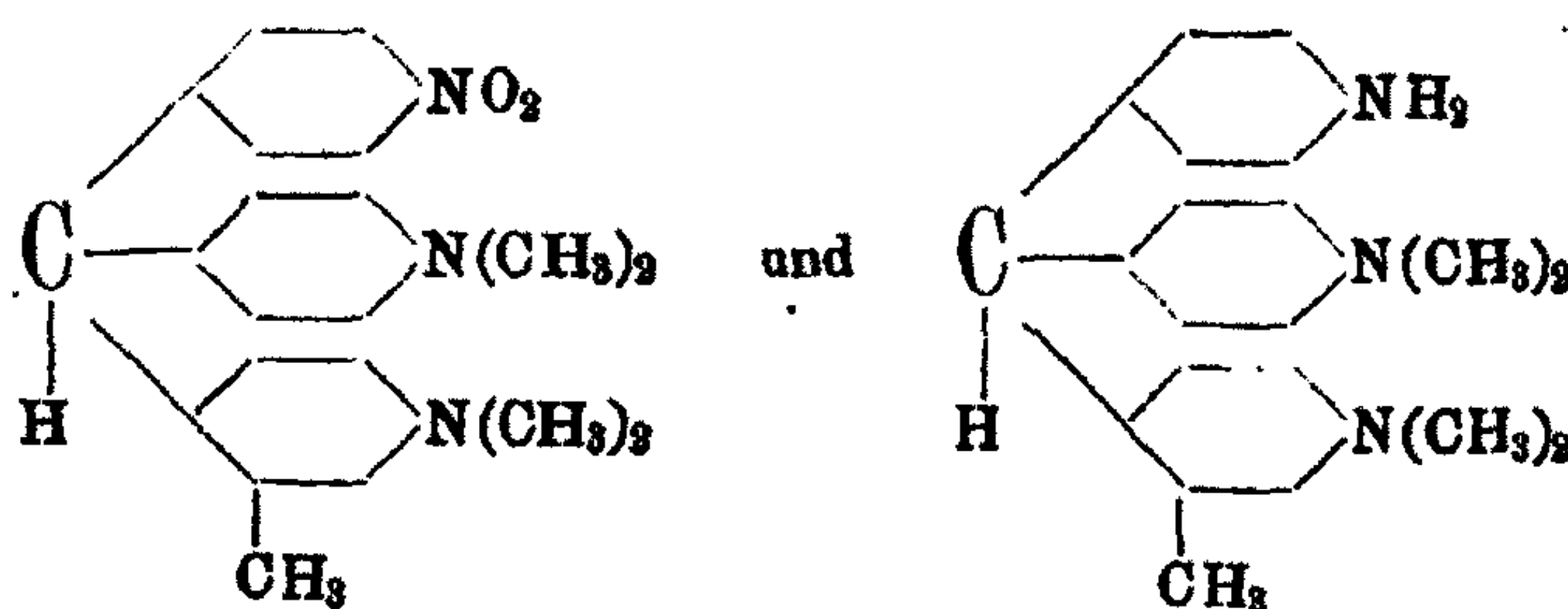
Wird erhalten durch etwa zehnstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade von 6g Nitrodimethylamidobenzhydrol, 15g Dimethylmetatoluidin, 10g concentrirter Salzsäure und 10g Wasser. Isolirung wie oben. Das rohe Reactionsproduct ist schon deutlich krystallinisch und wird aus Aether in schönen gelben Blättchen erhalten, welche bei 193° schmelzen. Es löst sich auch leicht in Alkohol und Benzol.

Berechnet		
für C	C ₆ H ₄ NO ₂	Gefunden
	C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	
	C ₆ H ₃ (CH ₃)N(CH ₃) ₂	
	H	
N	10.53	10.55 pCt.

Durch Oxydation sowohl mit Bleisuperoxyd als auch mit Chloranil erhält man ein sehr schönes gelbstichiges Grün.

Reducirt man diese Nitroleukobase und oxydirt das Reductionsproduct mit Bleisuperoxyd, so erhält man ein Violett, welches in Nüance dem gewöhnlichen Methylviolett nahe steht.

Der Nitrobase und dem Reductionsproducte kommen folgende Constitutionsformeln zu:



Paranitrodimethyldiäthyldiamidodiphenyltolylmethan.

6g Nitrodimethylamidobenzhydrol, 15g Diäthylmetatoluidin, 10g concentrirter Salzsäure und 10g Wasser wurden etwa 24 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reactionsproduct, aus Alkohol krystallisirt, bildet schöne, gelbe, bei 165—166° schmelzende Nadeln.

Berechnet		
für C	C ₆ H ₄ NO ₂	Gefunden
	C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	
	C ₆ H ₃ (CH ₃)N(C ₂ H ₅) ₂	
	H	
C	74.82	74.75 pCt.
H	7.43	7.49 »
N	10.07	10.15 »

Sowohl die Nitrobase als wie auch das aus derselben erhaltene Reductionsproduct oxydiren sich glatt zu Farbstoffen, das erstere zu einem Grün, das letztere zu einem Violett, welche den aus den Dimethylmetatoluidinderivaten erhaltenen durchaus analog sind.

5. Condensationsproducte aus Benzaldehyd und den Nitrobenzaldehyden mit dialkylierten Metatoluidinen.

[Von E. Noelting und Th. von Skawinsky.]

Diamido- und Triamidotriphenylmethanderivate, in welchen zwei Methylgruppen zum Fundamentalkohlenstoff in Ortho- und zu den Amidogruppen in Metastellung stehen, sind bereits in O. Fischer's Laboratorium von Riedel und von Kock dargestellt worden. Das Condensationsproduct von Benzaldehyd mit Dimethylmetatoluidin soll sich, nach den publicirten Angaben, weder mit Chloranil noch mit Mangan- oder Bleisuperoxyd oxydiren lassen; mit dem Condensationsproducte von Paranitrobenzaldehyd und Dimethylmetatoluidin sind Oxydationsversuche überhaupt nicht angestellt worden.

Durch die oben erhaltenen Resultate ermuthigt, haben wir das Studium dieser Reaction wieder aufgenommen, und gefunden, dass die besagten Leukobasen in der That sehr leicht und glatt Farbstoffe liefern, wenn man sie mit Chloranil in ziemlich concentrirt alkoholisch essigsaurer Lösung in der Hitze, oder mit Bleisuperoxyd in wässerig essigsaurer Lösung in der Kälte oxydirt. Von Chloranil in verdünnter Lösung oder in der Kälte werden sie nicht oxydirt.

Tetramethyldiamidophenylditolylmethan.

Die Base wurde nach dem Verfahren von Riedel¹⁾ aus Benzaldehyd und Dimethylmetatoluidin dargestellt, jedoch mit dem Unterschiede, dass nur auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Zur Reinigung wurde aus Ligroin und nachher aus Alkohol umkrystallisirt. Den Schmelzpunkt fanden wir etwas höher, nämlich bei 123°. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	
für C	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{H} \end{array}$	Gefunden
N	7.82	7.36 pCt.

Das Oxydationsproduct von 0.02 g Leukobase färbte 1 g tannirte Baumwolle intensiv grün.²⁾

¹⁾ Diese Berichte XIII, 807.

²⁾ Herr O. Fischer, den ich von diesen Thatsachen in Kenntniss setzte, theilte mir mit, dass er schon vor längerer Zeit die Condensation von Benzaldehyd mit Dimethylmetatoluidin wiederholt und gefunden habe, dass das

Paranitrotetramethylamidophenylditotylmethan.

Ist von Kock¹⁾ aus Paranitrobenzaldehyd und Dimethylmetatoluidin durch Condensation mit Chlorzink und Salzsäure dargestellt worden. Wir fanden es vorthailhaft, in alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure zu arbeiten. 12 g Paranitrobenzaldehyd, 100 g absoluter Alkohol, 25 g Dimethylmetatoluidin und 15 g concentrirte Schwefelsäure wurden etwa 20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, der Alkohol abdestillirt, die Masse mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethyltoluidin mit Wasserdampf abgetrieben. Das gelbe krystallinische Rohproduct wird mit wenig kaltem Alkohol extrahirt, welcher etwas Schmiere auflöst und sodann aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt. Wir erhielten so, übereinstimmend mit Kock, schöne gelbe, bei 224° schmelzende Nadeln, welche in Alkohol schwer, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leichter löslich sind:

Berechnet		
C ₈ H ₄ NO ₂		
für C ₈ H ₄ (CH ₃) ₂ N(CH ₃) ₂		Gefunden
C	74.44	74.65 pCt.
H	7.19	7.26 »
N	10.42	10.65 »

Durch Oxydation erhält man ein schönes Grün, welches dem Paranitrobittermandelölgrün ähnlich ist.

Tetramethyltriamidophenylditotylmethan.

Ist ebenfalls schon von Kock dargestellt worden, dessen Angaben wir bestätigen können. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 140° (Kock 139°).

Condensationsproduct sich leicht und glatt zu einem grünen Farbstoffe oxydire, dass er jedoch keine Zeit gefunden habe, diese Verhältnisse einem näheren Stadium zu unterziehen. Dass bezüglich der Farbbildung zwischen den zweimal in Meta substituirten und den anderen Triphenylmethanderivaten kein principieller Unterschied besteht, erhellt auch aus den Versuchen von

E. Kock (loc. cit.) mit Metanisidin. Die Verbindung $\text{C} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{NH}_2)_2 \\ \text{H} \end{matrix}$

oxydirt sich leicht zu einem blauvioletten Farbstoffe.

Erwähnt möge auch noch sein, dass Benzotrchlorid mit Dimethylmetatoluidin, ebenso leicht wie mit Dimethylanilin, einen grünen Farbstoff liefert.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1562.

Berechnet		
für C	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{H} \end{array}$	Gefunden
C	80.43	80.25 pCt.
H	8.31	8.52 „
N	11.26	11.49 „

Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd und Essigsäure erhält man ein schönes Violett. Das Oxydationsproduct von 0.02 g der Leukobase färbt 1 g Baumwolle äusserst intensiv violett. Wolle und Seide werden ebenso gefärbt. Kock giebt an, mit Chloranil keinen Farbstoff, sondern nur eine weinrothe Färbung erhalten zu haben. Dies ist in der That der Fall, wenn man, wie Kock es wohl gethan, in verdünnter Lösung und in der Kälte arbeitet. Nimmt man jedoch eine concentrirte alkoholisch essigsäure Lösung und erhitzt, so erhält man dasselbe Violett wie mit Bleisuperoxyd.

Acetylirt man die Amidoleukobase, und oxydirt in der Kälte, so erhält man ein Grün, gerade wie bei dem acetylirten Tetramethyl-

triamidotriphenylmethan, $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \\ \text{C}=\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{H} \end{array}$. Diese Acetylver-

bindung wird durch Alkalien oder Säuren, ja selbst durch Erhitzen mit verdünnter Seifenlösung entacetylirt, und regenerirt alsdann den violetten Farbstoff.

Paranitroteträthyldiamidophenyl ditolylmethan.

Man erhitzt 6 g Paranitrobenzaldehyd, 15 g Diäthylmetatoluidin, 50 g absoluten Alkohol und 9 g concentrirte Schwefelsäure, und arbeitet im Uebrigen ganz wie bei der Base aus Dimethylmetatoluidin.

Aus Alkohol erhält man schöne, gelbe, bei 155° schmelzende Nadeln.

Berechnet		
für C	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{H} \end{array}$	Gefunden
C	75.81	75.70 pCt.
H	8.06	8.22 „
N	9.15	9.22 „

Die Oxydation verläuft genau so wie bei der methylylirten Base und liefert ein schönes Grün. Eine Probe der Leukobase, reducirt und nachher oxydirt, lieferte auch hier ein Violett.

Metanitrotetramethyldiamidophenyl ditolylmethan.

Zur Anwendung kamen: 6 g Metanitrobenzaldehyd, 15 g Dimethylmetatoluidin, 50 g absoluter Alkohol und 9 g concentrirte Schwefel-

säure. Die Base ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich und krystallisirt in kleinen, gelben, bei 170° schmelzenden Nadeln.

Berechnet		
für C $\begin{matrix} \diagup \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$		Gefunden
C	74.44	74.22 pCt.
H	7.19	7.40 >
N	10.42	10.96 >

Durch Oxydation erhält man ein schönes Grün; das Oxydationsproduct aus nur 0.015 g Leukobase färbte 1 g tannirte Baumwolle intensiv grün. Die Farbe zeichnet sich durch ihre Seifenbeständigkeit aus.

Tetramethyltriamidophenylditolylmethan.

Wird durch Reduction der vorherigen Nitroleukobase erhalten. Weisse Nadelchen, Schmelzpunkt 131°.

Berechnet		
für C $\begin{matrix} \diagup \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{---} \text{H} \end{matrix}$		Gefunden
C	80.43	80.25 pCt.
H	8.31	8.50 >
N	11.26	12.29 >

Durch Oxydation erhält man ebenfalls einen grünen Farbstoff, gerade wie bei dem tetramethylirten Pseudoleukanilin (aus Metanitrobenzaldehyd und Dimethylanilin und nachherige Reduction).

Orthonitrotetramethyldiamidophenylditolylmethan.

Zur Condensation wurden angewendet: 6 g Orthonitrobenzaldehyd, 15 g Dimethylmetatoluidin, 50 g absoluter Alkohol und 9 g concentrirte Schwefelsäure. Die wie gewöhnlich isolirte Leukobase krystallisirt aus Benzol-Ligroin in gelben bei 146° schmelzenden Nadeln.

Berechnet		
für C $\begin{matrix} \diagup \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$		Gefunden
N	10.42	10.77 pCt.

Oxydationsmittel verwandeln diese Leukobase in ein sehr bläuliches Grün von ähnlicher Färbekraft wie die Isomeren. Durch Reduction erhält man eine Triamidoverbindung, welche leicht zersetzlich zu sein scheint und sich nicht oxydiren lässt. Wird dieselbe jedoch durch Erhitzen ihres Chlorhydrates mit Acetanhydrid und Natriumacetat in die Acetylverbindung übergeführt und diese letztere mit Bleisuperoxyd oxydirt, so erhält man einen grünen Farbstoff.

Hexamethyltriamidophenylditolylmethan.

Wurde erhalten durch Condensation von 3 g Dimethylparamidobenzaldehyd, 6 g Dimethylmetatoluidin, 4 g concentrirter Schwefelsäure und 25 g absolutem Alkohol. Die Leukobase ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und in Folge dessen schwer zu reinigen. Am besten reinigt man sie durch Ueberführen in das Pikrat, welches in absolutem Alkohol fast unlöslich ist, und welches man in schönen gelben Nadeln erhält, wenn man heisse Lösungen der Base und Pikrinsäure in absolutem Alkohol mischt und das Gemisch langsam erkalten lässt. Durch Behandeln des Pikrates mit Ammoniak gewinnt man die Base in weissen Flocken von nicht ganz constantem Schmelzpunkte, jedoch ergab sie bei der Analyse die richtigen Zahlen.

Berechnet		
für C	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{---} \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{---} \\ \text{H} \end{array}$	Gefunden
C	80.8	80.95 pCt.
H	8.73	9.04 „
N	10.47	10.84 „

Oxydationsmittel verwandeln die Base in ein schönes Violett, welches noch viel bläulichiger als Krystallviolett (Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol) ist.

6. Condensationsproducte aus Orthoameisensäureester mit Dimethylmetatoluidin und Dimethyl-*s*-Metaxylidin.

[Von E. Noeltig und E. Trautmann.]

Angeichts der in dem vorherigen Abschnitte mitgetheilten Thatsachen schien die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, auch Triphenylmethanderivate zu erhalten, in welchen in allen drei Kernen der Wasserstoff in Meta zur Amidogruppe, und folglich in Ortho zum Fundamentalkohlenstoff substituirt wäre. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche haben in der That den gewünschten Erfolg gehabt.

Condensation von Orthoameisensäureäther mit Dimethylmetatoluidin. — Hexamethyltriamidotritolylmethan.

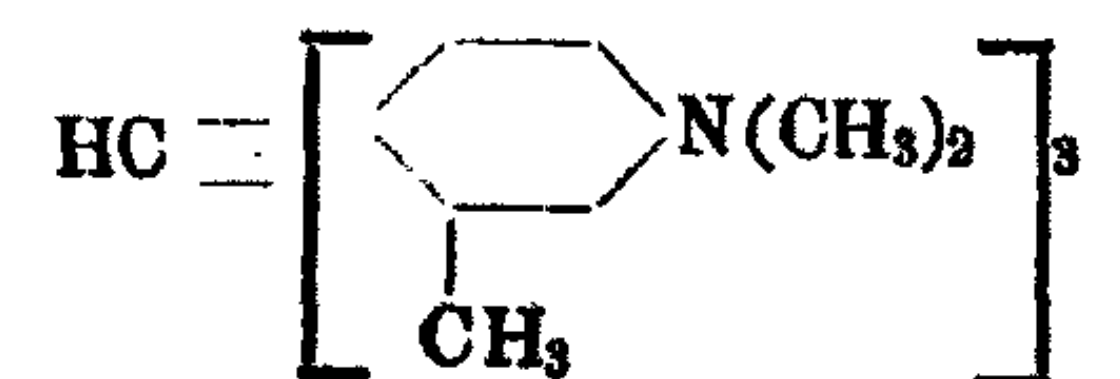
O. Fischer und G. Körner¹⁾ haben durch Condensation von Orthoameisenäther, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, und Dimethylanilin das Hexamethylparaleukanilin $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ dargestellt. Mit Dimethylmetatoluidin erhält man in ganz analoger Weise das Hexamethyltriamidotritolylmethan.

¹⁾ Diese Berichte 17, 99.

Man erhitzt während einiger Stunden auf dem kochenden Wasserbade 4 g Orthoameisenäther, 12 g Dimethylmetatoluidin und 10 g Chlorzink. Die Masse färbt sich zuerst blau, nach einiger Zeit verschwindet diese Färbung wieder. (Intermediäre Bildung eines Hydrols?) Das Reactionsproduct wird mit Wasserdampf destillirt, um nicht in Reaction gegangene Ausgangsproducte zu entfernen, sodann in verdünnter Salzsäure gelöst, und die Lösung unter guter Kühlung in überschüssiges Ammoniak eingetragen. Der weisse, flockige Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und aus Alkohol, in dem er in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält so kleine weisse, bei 190—191° schmelzende Nadeln.

	Berechnet für $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	Gefunden
C	80.96	81.57 pCt.
H	8.91	9.28 „
N	10.12	10.50 „

Ihrer Bildungsweise nach hat die neue Base folgende Constitutionsformel:



Mit Säuren bildet sie leicht lösliche Salze. Durch Oxydation dieser Base in verdünnter salzsaurer oder essigsaurer Lösung erhält man einen schönen blauen Farbstoff, welcher Seide, Wolle, und mit Tannin gebeizte Baumwolle gut anfärbt und an Ausgiebigkeit dem Hexamethylrosanilin (Krystallviolett) gleichkommt.

Man gewinnt den gleichen Farbstoff, wenn man Dimethylmetatoluidin mit etwas Chloraluminium und einer Lösung von Chlorkohlenoxyd in Toluol auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser versetzt, alkalisch gemacht, das Toluol und unzersetztes Dimethyltoluidin mit Dampf abgetrieben. Die Base wird in verdünnter Salzsäure gelöst und der Farbstoff ausgesalzen. Er färbt genau wie das vorher beschriebene Oxydationsproduct des Hexamethyltriamidotritolylmethans. Durch Reductionsmittel wird er in eine Leukobase übergeführt, welche aus Alkohol in bei 190—191° schmelzenden Nadeln krystallisirt, und überhaupt mit dem Hexamethyltriamidotritolylmethan in jeder Beziehung übereinstimmt.

Condensation von Orthoameisensäureäther mit Dimethyl-*s*-metaxylidin. — Hexamethyltriamidotrixylylmethan.

Die Condensation wurde wie für das Dimethylmetatoluidin ausgeführt und die Base in derselben Weise gereinigt.

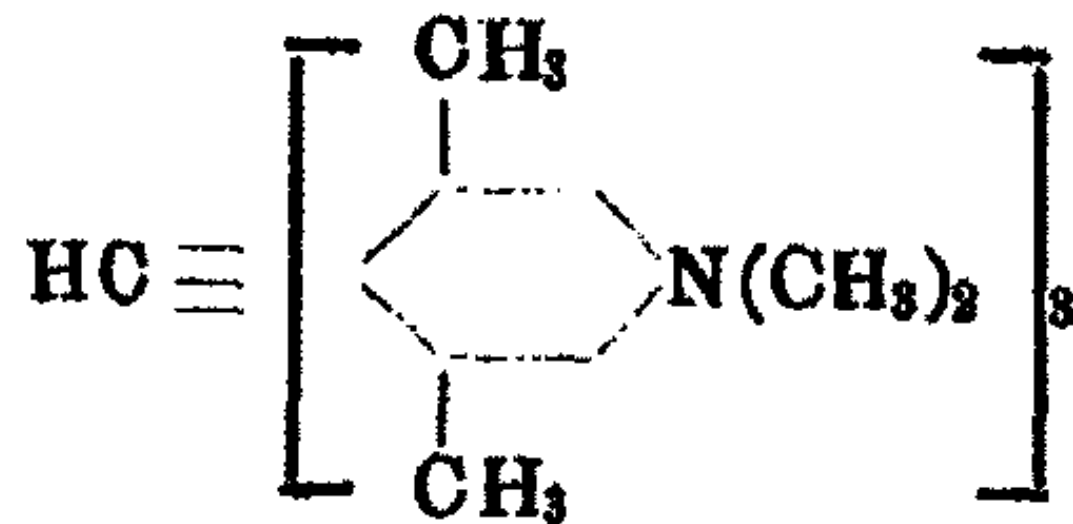
Die Reaction scheint weniger glatt zu verlaufen, denn es wurden immer nicht unerhebliche Mengen der Ausgangsmaterialien wieder gewonnen; dementsprechend war auch die Ausbeute keine sehr bedeutende. Versucht man dieselbe durch höheres Erhitzen zu verbessern, so erhält man ein schmieriges, schwer zu reinigendes Product.

Das Hexamethyltriamidotrixylylmethan krystallisirt aus Alkohol in langen, weissen Nadeln, welche bei 134—135° schmelzen.

Berechnet für $\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3$	Gefunden
N 9.19	9.35 pCt.

Durch Oxydationsmittel liefert es einen grünen Farbstoff.

Seine Constitutionsformel ist



Drei Methylgruppen in Meta führen demnach das violette Hexamethylrosanilin in ein Blau, sechs führen dasselbe in ein Grün über¹⁾.

¹⁾ Das Dimethyl-*s*-metaxylylidin ist noch nicht beschrieben worden. Wir stellten es auf folgende Weise dar: 20 g *s*-Metaxylylidin, 70 g Jodmethyl, 47 g Soda und 500 g Wasser wurden am Rückflusskühler erhitzt, bis alles Jodmethyl verschwunden war. Beim Erkalten krystallisirte das, im kalten Wasser sehr schwer lösliche, Trimethylxylylammoniumjodid in prächtigen weissen Nadeln. Aus demselben erhält man die Base entweder mit Silberoxyd, oder durch Ueberführung in das saure Ferrocyanür, Zersetzen desselben mit Kupfersulfat, Fällen der Schwefelsäure mit Baryt, Entfernen des letzteren mit Kohlensäure und Destilliren. Das Dimethyl-*s*-Metaxylylidin siedet bei 226.5—227.5°. Sein Geruch erinnert an denjenigen des Dimethylmetatoluidins. (Berechnet N = 9.39; gefunden 9.49 pCt.) Mit Nitrit in salzsaurer Lösung behandelt, liefert es ein Nitrosodimethylxylylidinchlorhydrat, welches sich in schönen gelben Nadeln ausscheidet.

98. E. Noelting und L. Stoocklin: Ueber die Nitrierung einiger aromatischer Amine.

[Mittheilung aus der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 23. Februar.)

Im Anschluss an die früher im hiesigen Laboratorium angeführten Untersuchungen über Nitrierung von aromatischen Basen in concentrirter Schwefelsäure, sind noch die folgenden Versuche ausgeführt worden ¹⁾.

Metatoluidin.

32 g Metatoluidin (0,3 Grammmoleküle) wurden in derselben Menge Eisessig gelöst, in 640 gr Schwefelsäure von 66° Bé eingegossen, und im Kältgemisch mit 30 gr Salpetersäure von 63 pCt., gelöst in 60 gr Schwefelsäure, nitriert. Nach etwa einer halben Stunde wurde auf Eis gegossen und die Lösung mit Soda neutralisirt. Das Reactionsproduct bestand, wie wir uns bald überzeugten, aus einem Gemische von Nitrotoluidinen, in dem das von Beilstein und Kuhlberg ²⁾ beschriebene, bei 132—134° schmelzende Derivat bei Weitem vorherrschte. Man kann dasselbe durch Krystallisation aus Alkohol leicht in reinem Zustande abscheiden. Da dasselbe, wie wir uns durch einen Vorversuch überzeugten, mit Wasserdampf so zu sagen nicht flüchtig ist, während die Isomeren sich leicht übertreiben lassen, so wurde die Destillation mit Dampf zur Reinigung und Trennung benutzt. Das mit Soda ausgefüllte Product und die kleine Menge des aus den alkalischen Mutterlaugen mit Benzol ausgeschüttelten Derivates, wurden destillirt so lange das übergehende Wasser noch deutlich gelb gefärbt war. Der im Destillationskolben zurückbleibende Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt so gelbbraune Nadeln mit metallischem Reflex, welche bei 138° schmolzen; aus Wasser schieden sich gelbe Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt ab. Das von Beilstein und Kuhlberg beschriebene Product, welches etwas niedriger schmolz, war wohl noch mit einer kleinen Menge der Isomeren verunreinigt.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NO_2)$	Gefunden
C	55.26	55.0
H	5.26	5.36
N	18.42	18.3

Bei der Reduction erhielten wir Paratolylendiamin, welches durch alle seine charakteristischen Reactionen, Ueberführung in To-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 261, 2428; XVIII, 2666, 2679; XIX, 545, 546.

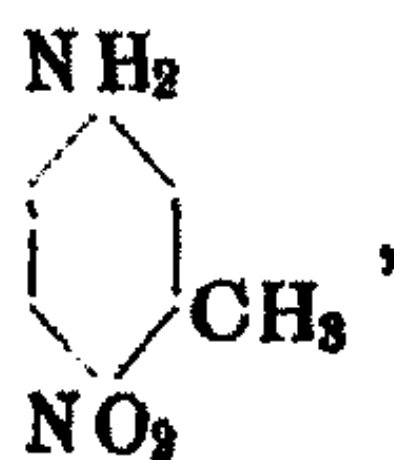
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 348.

luchinon, Indamin, Safranin, den Lauth'schen Farbstoff, identificirt wurde. Das Nitrotoluidin hat demnach die Formel:

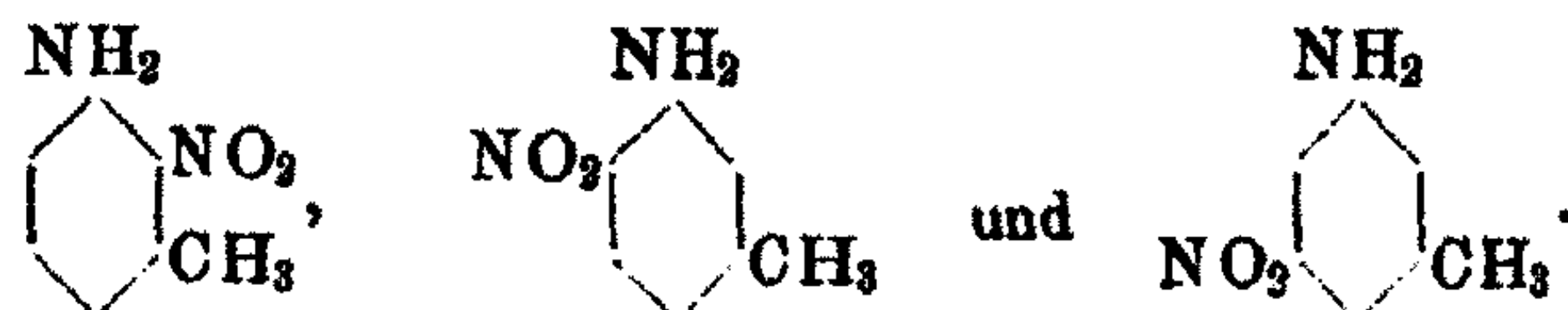


welche ihm bis jetzt zugeschrieben wurde; diese letztere muss dem bei 53° schmelzenden, von Limpricht entdeckten Derivate zukommen. Staedel und Kalb¹⁾, welche das Nitrotoluidin, Schmp. 138° (dieselben geben 134° an) auf anderem Wege erhielten, kommen bezüglich seiner Constitution zu dem gleichen Schlusse wie wir.

Das mit Wasserdampf überdestillirte Product documentirte sich durch seinen unregelmässigen Schmelzpunkt circa 70–90°, als ein Gemisch, dessen Bestandtheile, da wir nur mit verhältnissmässig kleinen Mengen arbeiteten, schwer zu trennen waren. Ausser der Verbindung



können sich theoretisch beim Nitriren des Metatoluidins noch drei andere bilden, nämlich



Das erstere und das letztere sind schon lange bekannt und schmelzen bei 53° resp. 98°; das zweite ist neuerdings von Staedel und Kolb²⁾ dargestellt worden und hat den Schmelzpunkt 109°.

Zunächst überzeugten wir uns durch die Analyse, dass das mit Wasserdampf überdestillirte Product nur aus Mononitrotoluidin bestand.

Ber. für C ₆ H ₃ (CH ₃)(NO ₂)NH ₂		Gefunden
C	55.26	55.08 pCt.
H	5.26	5.76 »

Sodann handelte es sich darum, festzustellen, ob es alle drei möglichen Isomeren enthielte, oder eventuell nur zwei derselben.

Die Nitrotoluidine, Schmp. 53 und 109° liefern bei der Reduction Orthodiamine, das Derivat vom Schmp. 98° dagegen ein Metadiamin.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 259, 216.

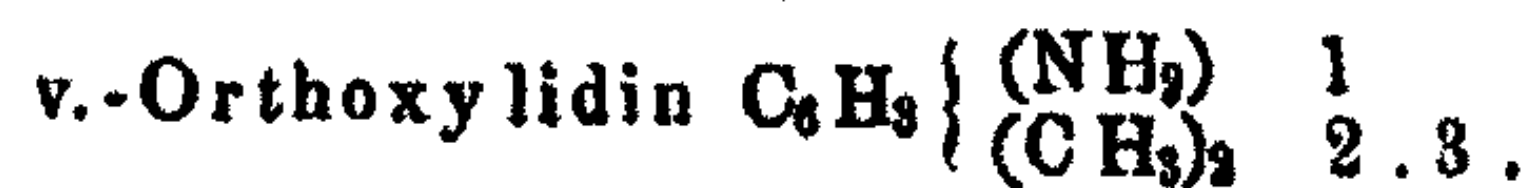
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 259, 224.

Die Reduction konnte also auf die obige Frage Antwort geben. Es wurde eine weitere Nitrierung mit 20 g Metatoluidin ausgeführt, und das gesammte mit den Wasserdämpfen flüchtige Product, circa 3 g, durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Das Chlorhydrat dieses Diamins wurde nun mit Natriumacetat, Eisessig und etwas mehr als der theoretischen Menge Phenanthrenchinon erhitzt. Die Orthodiamine mussten hierbei in Azine übergehen, während Metadiamin unangegriffen bleiben würde. Beim Eingiessen in Wasser schied sich in der That eine reichliche Menge Azin mit überschüssigem Phenanthrenchinon gemischt ab, welches letzteres durch Behandeln mit Bisulfit entfernt wurde. Die Mutterlauge wurde zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen, wobei noch etwas Azin unlöslich zurückblieb, und die Lösung auf Metadiamin geprüft. In derselben war überhaupt nur eine Spur organischer Substanz vorhanden, und zwar bestand dieselbe aus Paradiamin, von einer kleinen Menge des bei 138° schmelzenden Nitrotoluidins herrührend. Die Gegenwart eines Metadiamins konnte, trotz der scharfen Reactionen dieser Basen, nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Das mit Wasserdämpfen flüchtige Product besteht also aus einem Gemisch der beiden Orthonitroderivate; das Metanitroderivat, wenn es sich überhaupt bildet, konnte nur in Spuren vorhanden sein. Die Trennung der beiden bei 53° und 109° schmelzenden Producte, welche wir mit einer anderen Menge Substanz versuchten, gelang nicht vollständig. Das höher schmelzende Product erhielten wir nach wiederholtem Umrückkristallisiren endlich rein und vom Schmelzpunkt 109°, das niedriger schmelzende konnten wir auf keinen ganz constanten Schmelzpunkt bringen. Beide Derivate lieferten, wie wir uns noch durch einen speciellen Versuch überzeugten, bei der Reduction Orthodiamine. Zur Reindarstellung der Verbindung 1, 2, 3, hätten wir jedenfalls weit grössere Meugen Material in Arbeit nehmen müssen.

Aus den vorliegenden Versuchen scheint uns immerhin mit Sicherheit hervorzugehen, dass das Metatoluidin bei der Nitrierung in schwefelsaurer Lösung als Hauptproduct das Paraderivat, und als Nebenproduct ein Gemisch der beiden Orthonitroderivate liefert. Es verhält sich also durchaus anders wie das Ortho und das Paratoluidin, welche, bei der Nitrierung unter den gleichen Bedingungen, ausschliesslich die Metanitroderivate liefern.

Es möge noch erwähnt werden, dass bei allen Nitrierungen der Lösung der Basen in Schwefelsäure etwas Harnstoff zugesetzt wurde, um etwa sich bildende salpetrige Säure zu zerstören. Die Producte sind reiner und die Ausbeute besser, als ohne diesen Zusatz, besonders beim Cumidin.



3 g v-Orthoxylidin wurden in 30 g Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und mit 1 g Salpetersäure von 80 pCt. in 10 g Schwefelsäure gelöst, bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur nitriert und nach halbstündigem Stehen im Kältgemisch auf Eis gegossen. Ein Theil der Nitroverbindungen fällt als Sulfat heraus; ohne jedoch von demselben abzufiltriren setzt man die Basen unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung mit Alkali in Freiheit und krystallisirt aus Alkohol um. Es scheiden sich zuerst hellgelbbraune lange Nadeln mit metallischem Reflex aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 114° schmelzen. Aus den Mutterlaugen scheidet sich ein Gemisch von gelben und röthlichen Nadeln aus, welche mechanisch getrennt und wiederholt umkrystallisirt werden. Die ersteren schmelzen schliesslich bei 113—114°, die letzteren bei 64—65°. Beide zeigen die Zusammensetzung des Mononitroxylidins.

	Berechnet		Gefunden
	für $C_6H_3(NH_2)(CH_3)_2(NO_2)$	Schmp. 114°	Schmp. 64—65°
C	57.82	57.57	57.78 pCt.
H	6.02	6.00	6.00 »
N	16.86	—	17.00 »

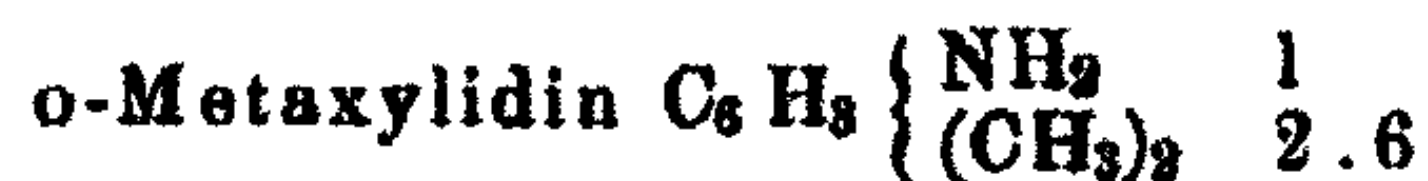
Die aus demselben durch Reduction erhaltenen Diamine erwiesen sich ihren Reactionen zu Folge als der Para, resp. der Ortho-Reihe angehörig, also auch hier tritt die Gruppe in para und ortho und nicht in Meta zur Amidogruppe. Die Constitution der beiden Nitroxylidine ist 1, 2, 3, 4 und 1, 2, 3, 6. (NH_2, CH_3, CH_3, NO_2).



Die Nitration wurde genau unter den gleichen Verhältnissen ausgeführt, wie beim v-Orthoxylidin, nur ist es nothwendig, beim Nitriren sowohl wie beim nachherigen Neutralisiren, Erwärmung absolut zu vermeiden, anderenfalls tritt Schmierbildung ein. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schöne rothgelbe Nadeln, welche bei 136—137° schmelzen, und aus der Mutterlauge eine kleine Menge bräunlicher Nadeln, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren nicht ganz scharf in der Nähe von 80° schmelzen. Beide waren Mononitroxylidine.

	Berechnet		Gefunden
	für $C_6H_3(NH_2)(CH_3)_2(NO_2)$	Schmp. 136—137°	Schmp. 80°
C	57.82	57.10	57.45 pCt.
H	6.02	6.01	6.15 »

Bei der Reduction wurden Meta, bezw. Orthodiamin erhalten. Das erstere ist also 1, 3, 4, 5, das letztere 1, 3, 4, 2 oder 1, 3, 4, 6.



Die Nitrierung in 10 Theilen Schwefelsäure verläuft sehr glatt und die Temperatur kann ungestraft bis auf $+5^\circ$ steigen. Aus verdünntem Alkohol erhält man lange, schwefelgelbe Nadeln, vom Schmelzpunkt $81-82^\circ$; in den Mutterlaugen war keine Spur einer isomeren Verbindung aufzufinden.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)$		Gefunden
C	57.82	58.1 pCt.
H	6.02	6. „
N	16.86	16.66. „

Die Acetylverbindung bildet lange, weisse bei 170° schmelzende Nadeln.

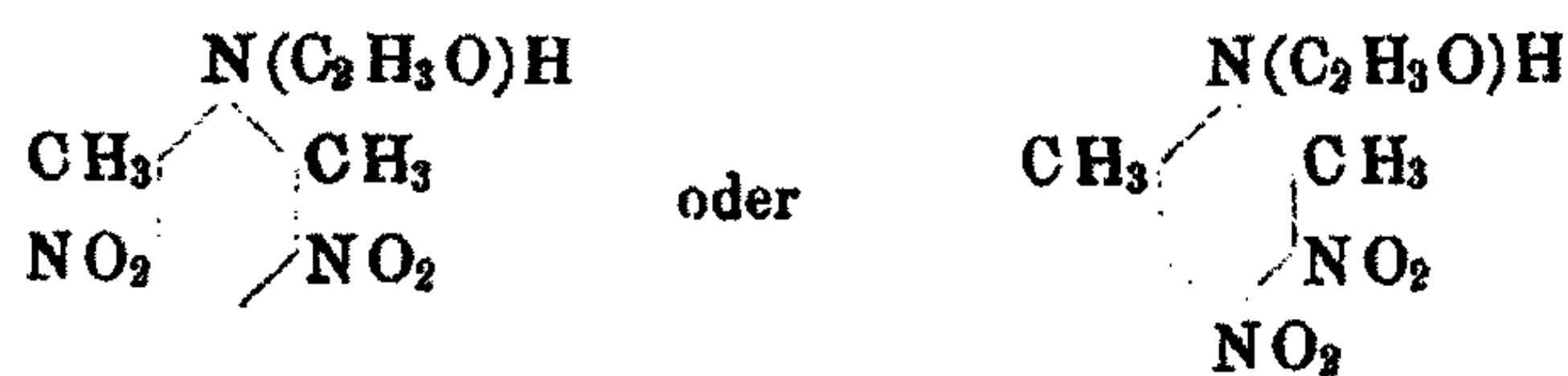
Durch Nitriren des Acet-v-metaxylydins in Lösung in 5 Theilen Schwefelsäure bei $+5^\circ$, oder ohne Schwefelsäure mit etwa 97–98procentiger Salpetersäure unter 0° , erhält man ausschliesslich dieselbe Acetverbindung; bei der Entacetylierung lieferte sie das bei $81-82^\circ$ schmelzende Nitroxylidin. Letzteres ergab bei der Reduction ein Metadiamin; die Constitution desselben ist also 1, 2, 6, 3 (NH_2 , CH_3 , CH_3 , NO_2).

Nitriert man das benachbarte Acetxylyd in Lösung in 10 Theilen Schwefelsäure, mit zwei Molekülen Salpetersäure, so erhält man eine aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirende Dinitroverbindung, welche bei $225-226^\circ$ schmilzt.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$		Gefunden	
N	16.6	16.64	16.88

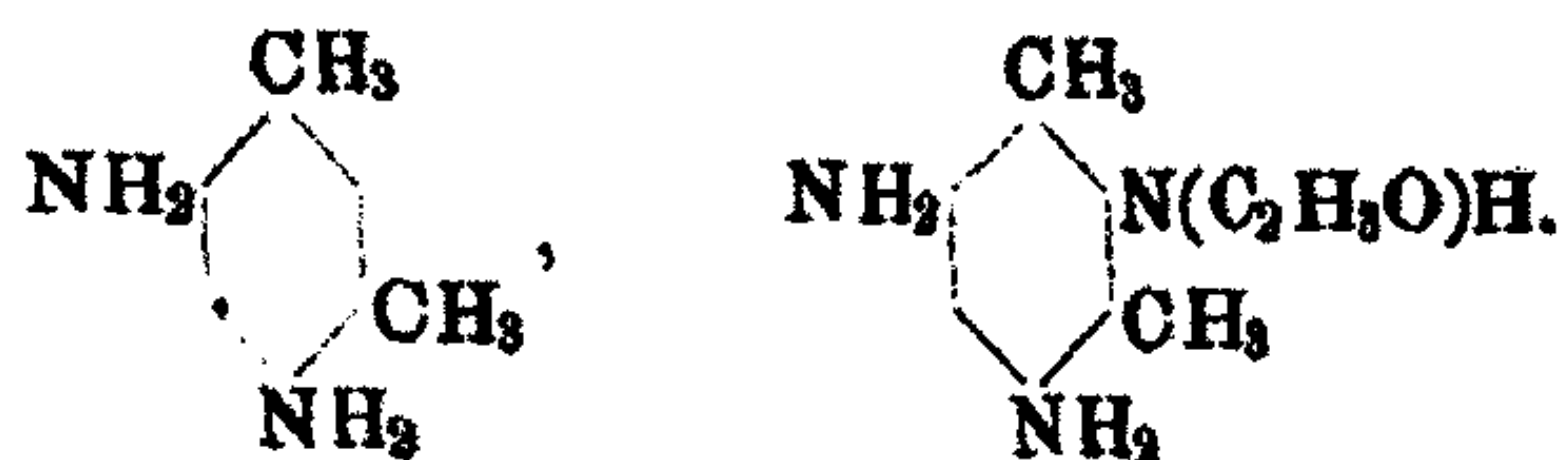
Durch Verseifen derselben mit rauchender Salzsäure erhält man das Dinitroxylidin, welches gelb, bei 177° schmelzende Nadeln bildet.

Für diese Verbindung sind nur zwei Formeln möglich.

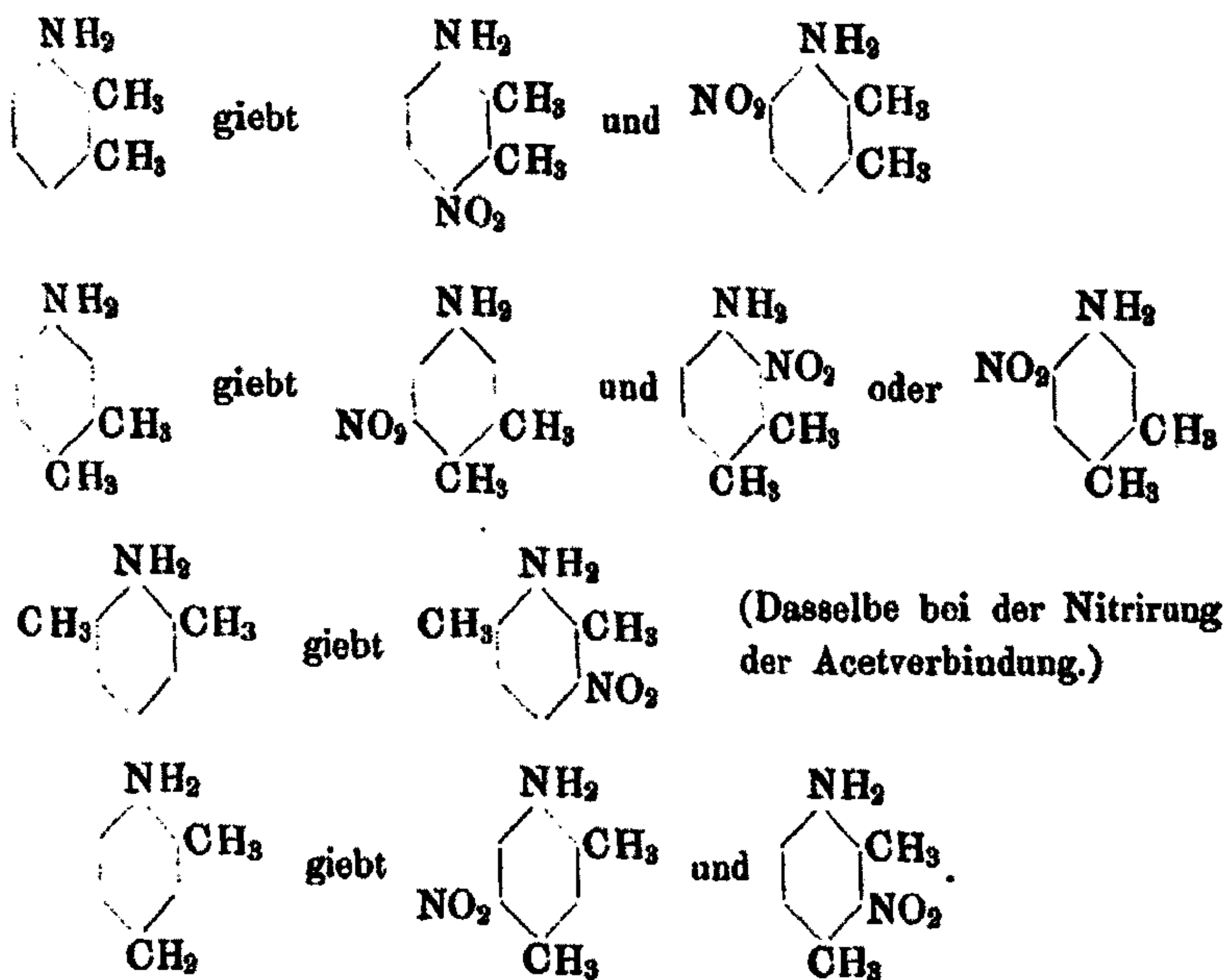


Die letztere ist schon a priori unwahrscheinlich, da zwei Nitrogruppen sich meist zu einander in Meta stellen, wenn, wie hier, die Möglichkeit dazu vorhanden ist. Eine Stütze der ersten Formel bildet noch folgende Thatsache. Durch Reduction der Acetverbindung in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub, also unter Bedingungen, wo die Abspaltung der Acetylgruppe ausgeschlossen war, musste man ein Diamin erhalten, welches im ersten Falle der Metareihe, im zweiten der Orthoreihe angehören würde. Der Versuch zeigte nun, dass das in dieser Weise reducirte Acetderivat auf Phenanthrenchinon nicht reagirte, also nicht zwei Amidogruppen in Orthostellung enthalten

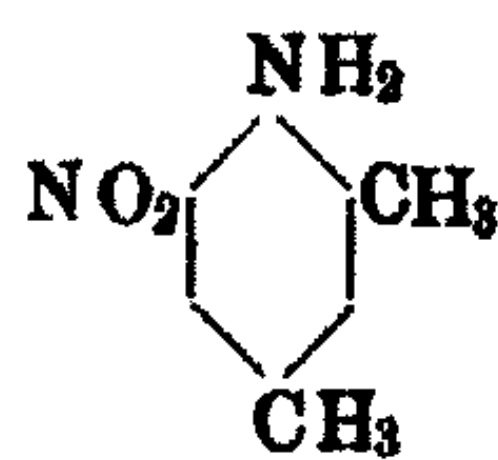
konnte. Es kann ihm demnach nur die Formel I zukommen. Mit salpetriger Säure lieferte es glatt eine Diazoverbindung, keinen Bismarckbraunartigen Körper, gerade wie, nach Witt's Untersuchungen, das Xylylendiamin 1, 3, 4, 6, welchem es seiner Constitution nach entspricht, wie beifolgende Formeln zeigen.



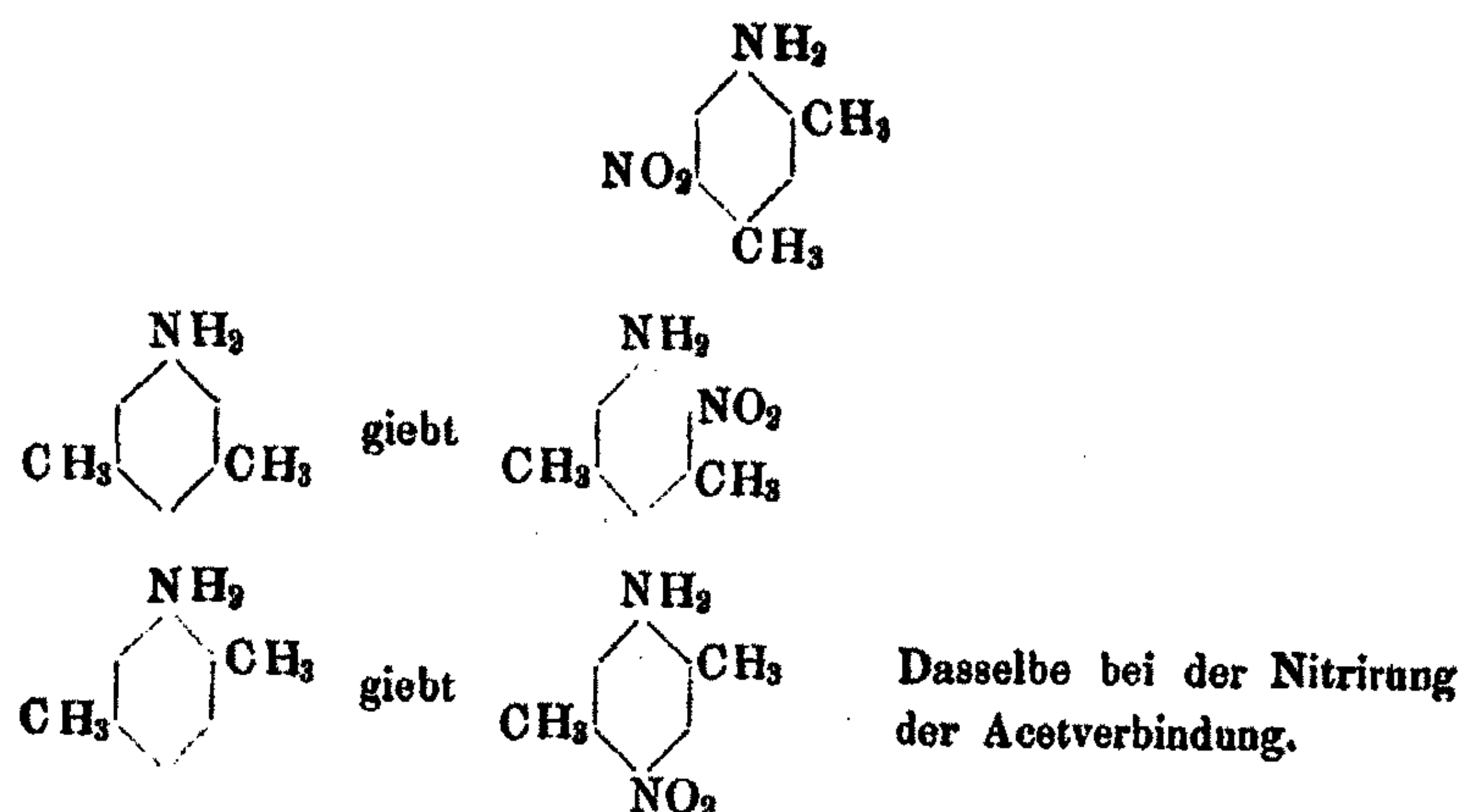
In folgender Tabelle sind die Resultate, welche wir bei der Nitrierung der Xylidine erhalten, mit den schon früher gewonnenen zusammengestellt:



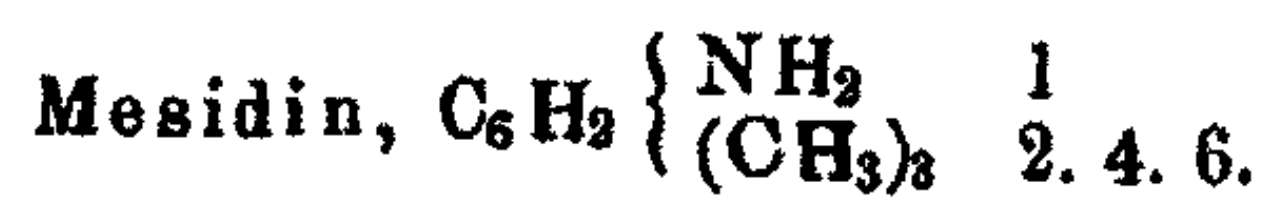
Bei der Nitrierung der Acetverbindung mit Salpetersäure allein und nachheriger Verseifung bildet sich:



und daneben in untergeordneter Menge jedoch auch



Beim Nitriren der Xylidine in schwefelsaurer Lösung scheint demnach die mit der Schwefelsäure verbundene Amidogruppe nicht den entscheidenden Einfluss auf die Eintrittsstelle der Nitrogruppe auszuüben, sondern diese letztere ersetzt dieselben Wasserstoffatome wie beim Nitriren der Xylole.



Mesidin, in der zehnfachen Menge Schwefelsäure gelöst, lässt sich sehr glatt bei 0° mit einem Molekül Salpetersäure nitriren. Das Reactionsproduct, auf Eis gegossen, wird mit Soda oder Ammoniak neutralisirt. Man erhält gelbe Flocken, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schöne gelbe, bei 73—74° schmelzende Nadeln bilden. Das so erhaltene Nitromesidin ist, wie nicht anders zu erwarten, mit dem von Maule¹⁾, Knecht²⁾ und Ladenburg³⁾ dargestellten identisch.

Ber. für $C_6H(NH_2)(CH_3)_2(NO_2)$	Gefunden
C 60.0	59.2 pCt.
H 6.7	7.1 „
N 15.55	15.7 „

Führt man die Nitrirung mit der etwas mehr als doppelten Menge Salpetersäure aus, so erhält man das Dinitromesidin, welches sich beim Eingiessen in Wasser in Form hellgelber Flocken vollständig ausscheidet, die beim Umkrystallisiren in schöne Nadeln vom

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 71, 137.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 98.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 169.

Schmelzpunkt 193° übergehen, und mit dem von Fittig¹⁾ und Ladenburg²⁾ dargestellten Producte identisch sind.

Ber. für $C_6(NH_2)(CH_3)_3(NO_2)_2$		Gefunden
C	48.00	48.09 pCt.
H	4.88	4.94 »

Pseudocumidin, C_6H_7 $\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \quad 1 \\ (CH_3)_3 \quad 2, 4, 5. \end{array} \right.$

Alle bis jetzt erwähnten Basen nitrierten sich ausserordentlich leicht und glatt, mit Ausnahme höchstens des 1, 3, 4-Orthoxylidins, bei welchem man etwas sorgfältiger arbeiten musste: Das Pseudocumidin dagegen verursachte ganz besondere Schwierigkeiten, und nur bei Einhaltung verschiedener Vorsichtsmaassregeln, lassen sich Verschmierung vermeiden und gute Resultate erzielen. Beim Nitriren des freien Cumidins in schwefelsaurer Lösung liess sich die Bildung von harzigen Nebenproducten, die der Reinigung der Nitrocumidine Schwierigkeiten in den Weg legten, nie ganz vermeiden. Bessere Resultate erhält man, wenn man das Cumidinnitrat in Schwefelsäure einträgt. Die Natur des Reactionsproductes ist in beiden Fällen dieselbe, es bilden sich gleichzeitig die zwei isomeren Nitrocumidine.

Je 10 g Cumidinnitrat werden fein gepulvert und in kleinen Antheilen in gut gekühlte Schwefelsäure eingetragen; die Temperatur schwankte zwischen -17° und -10° . Das Reactionsproduct wurde nun sofort auf gestossenes Eis gegossen und mit Soda oder Ammoniak versetzt. Die Temperatur darf nie 0° übersteigen, auch ein Ueberschuss von Alkali ist schädlich. Am besten ist es partiell in drei oder vier Malen zu neutralisiren, und jedesmal den Niederschlag abzufiltriren. Auf diese Weise bewirkt man auch schon eine theilweise Trennung der beiden Isomeren, denn die Orthoverbindung fällt vor der Meta aus. Die Niederschläge werden nach dem Abfiltriren schnell mit lauwarmem Alkohol aufgenommen, die Lösung filtrirt und verdunsten gelassen. Lässt man die Niederschläge längere Zeit auf dem Filter, so verschmieren sie meist, ebenso wenn man sie mit siedendem Alkohol aufnimmt. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich zuerst schön rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 46° aus, welche mit dem von Edler³⁾ durch Nitriren von Acetpseudocumidin erhaltenen Orthonitroderivate identisch sind ($1, 2, 4, 5, 6 NH_2, (CH_3)_3, NO_2$).

Ber. für $C_6H(NH_2)(CH_3)_3(NO_2)$		Gefunden
C	60.0	60.5 pCt.
H	6.6	6.9 »
N	19.99	15.5 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 141, 138.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 197, 167.

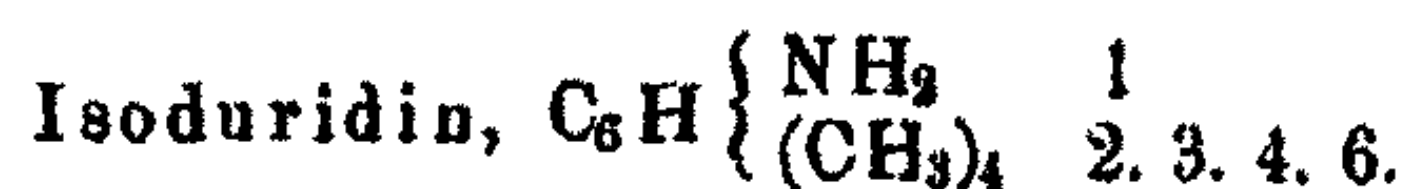
³⁾ Diese Berichte XVIII, 629.

Bei weiterem Verdunsten, oder bei Zusatz von wenig Wasser zu der lauwarmen Lösung und Abkühlen scheiden sich Krystalle aus, die successive bei 80 — 90°, 110 — 120°, 110 — 130° schmolzen, die also Gemische des Edler'schen Cumidins mit dem Fittig-Laubinger¹⁾ und Meyer'schen²⁾ Metanitroderivate waren, aus welchen sich aber letzteres durch einfaches Umkrystallisiren nicht leicht rein erhalten liess. Versetzt man jedoch die Lösung dieser Gemische in Alkohol von 96 pCt. mit Schwefelsäure, so krystallisirt das Sulfat des Metanitrocumidins in schönen, gelben Blättchen aus. Aus demselben wird die Base in gelben Blättchen erhalten, welche bei 137° schmelzen und in jeder Beziehung mit der von Fittig und Laubinger und Meyer erhaltenen übereinstimmen. Man erhält circa 80—85 pCt. der Ortho- und 18—20 pCt. der Metaverbindung. Nimmt man bei der Nitrirung 20 Theile Schwefelsäure anstatt 10, so steigt die Menge der Metaverbindung auf etwa 25 pCt.

Die Analyse des Metanitrocumidins ergab:

Ber. für $C_6H(NH_2)(CH_3)_3(NO_2)$	Gefunden
C 60.0	59.8 pCt.
H 6.6	6.8 »
N 19.99	15.6 »

Bei der Nitrirung der Acetylverbindung des Pseudocumidins in schwefelsaurer Lösung erhält man ebenfalls nach dem Verseifen ein Gemisch der beiden isomeren Nitrocumidine.



Die Base muss wie das α -Orthoxylidin und das Pseudocumidin mit grosser Vorsicht und bei sehr niedriger Temperatur nitriert werden. Es scheint, dass allgemein zwei benachbarte Methylgruppen in meta und para zur Amidogruppe die Basen sehr empfindlich gegen die Einwirkung der Salpetersäure machen. Am meisten tritt diese Eigenthümlichkeit bei dem Pseudocumidin zu Tage.

Das Nitroisoduridin krystallisirt aus Alkohol in gelbbraunen Blättchen, die bei 87 — 88° schmelzen.

Ber. für $C_6(NH_2)(CH_3)_4NO_2$	Gefunden
C 61.89	61.45 pCt.
H 7.21	7.5 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 151, 262.

²⁾ Diese Berichte XX, 966.

99. Roland Scholl: Das einfachste normale Oxim
 $\text{H}_2\text{C}:\text{NOH}$ und sein Polymeres.

(Eingegangen am 19. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

»Formoxim«, das Oxim des Formaldehydes, ist, obwohl concentrirte Lösungen von Formaldehyd durch die Arbeiten von O. Loew¹⁾ und von B. Tollens²⁾ leicht beschaffbare Materialien geworden sind und in Folge ihrer Verwendbarkeit in der chemischen Industrie seit geraumer Zeit durch die Technik geliefert werden, unbekannt geblieben.

Als Anfangsglied einer Reihe von Körpern, welche durch die Hypothesen im Gebiete stereoisomerer Stickstoffverbindungen und ihr Gefolge von hervorragenden Entdeckungen neuerdings in den Vordergrund des Interesses gerückt worden sind, verdient das Formoxim eine grössere Beachtung. Ein directer Abkömmling des in mancher Beziehung merkwürdigen Formaldehydes lässt es durch seine einfachen Beziehungen andererseits zum Hydroxylamin, von welchem es sich nur durch den Mehrgehalt eines Kohlenstoffatoms unterscheidet, eigenthümliche Anklänge nach beiden Richtungen hin erwarten. Für didaktische Zwecke gewinnt bei der Form des heutigen Unterrichtes in der organischen Chemie, welchem die Methylreihe als Ausgangspunkt der Betrachtung dienen muss, der einfachste Repräsentant einer Körperklasse eine überwiegende Bedeutung.

Ein gesondertes Interesse gewann das Formoxim für mich durch die auf die Umwandlung der Knallsäure in Acetylisocyan säure gegründete und durch andere Momente gestützte Annahme, dass die Knallsäure dem »Carbyloxim« $\text{C}=\text{NOH}$, bzw. einer daraus durch Polymerisation entstanden gedachten, der »Diisocyan säure« ähnlich gebauten Verbindung entsprechen könnte³⁾. Wie das schon lange vergeblich gesuchte Methylenimid $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ bei rein structureller Betrachtung den Uebergang bildet von den disubstituirten Methylenimiden $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix} > \text{C}=\text{NH}$ zu dem mit der Blausäure identischen Carbylamin $\text{C}=\text{NH}$, so steht das Formoxim $\text{H}_2\text{C}=\text{NOH}$ zwischen den Oximen $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix} > \text{C}=\text{NOH}$ und dem Carbyloxim $\text{C}=\text{NOH}$. Die Identität des Carbyloxims bzw. eines Polymeren desselben mit der Knallsäure wäre erbracht, wenn es gelänge, von der letzteren durch Reduction zum Formoxim oder von diesem durch Oxydation zur Knallsäure zu gelangen. Diese Betrachtung, zu deren

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 33, 321.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2133.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 3509.

experimenteller Prüfung die Kenntniss des Formoxims eine bedingende Grundlage bildete, gab den Anstoss zu der folgenden Untersuchung.

Als Ausgangsmaterial diente eine von Mercklin und Lösckann, Chemische Fabrik »Seelze«, Hannover bezogene 40-procentige wässrige Lösung von Formaldehyd. Versetzt man diese mit einer mässig concentrirten Lösung von salzsaurem oder freiem bezw. kohlensaurem Hydroxylamin, so giebt sich der Eintritt einer Reaction an der sehr bemerkbaren Temperaturerhöhung zu erkennen. Die Lösung enthält nunmehr allerdings das wohl in quantitativer Ausbeute entstandene Formoxim, dieses lässt sich indessen nicht isoliren, weil es, gleich dem Formaldehyd nur in Lösungen und im Dampfzustande beständig, nach dem Ausäthern der event. vorher neutralisirten wässrigen Lösung und Abdunsten des Aethers in Gestalt einer, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen, festen amorphen Masse hinterbleibt, in welcher eine polymere, wahrscheinlich trimoleculare Form vorliegt. Diese Substanz, welche ich

Trioximidomethylen

nenne, bildet das Material, aus welchem das Formoxim in Lösung oder im Dampfzustande regenerirt werden kann. Sie entsteht aber nach obigem Verfahren in sehr geringer Menge, weil sich der grösste Theil des Formoxims mit den Aetherdämpfen verflüchtigt. Zu ihrer Bereitung dient daher die folgende Methode, welche neben grosser Einfachheit und nahezu quantitativer Ausbeute auch den Vorzug hat, sich zu einem Vorlesungsversuche zu gestalten.

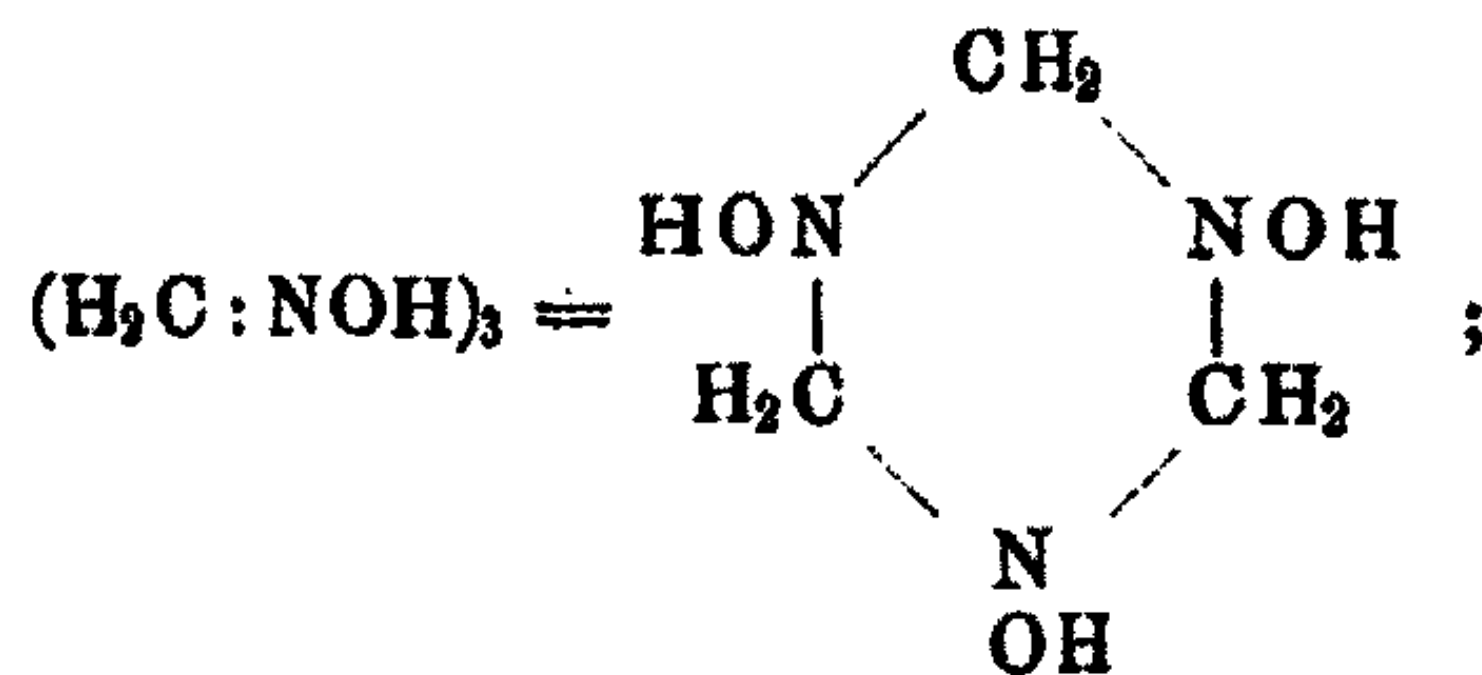
Eine 20-procentige wässrige Lösung von Formoxim ist bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig und scheidet, indem sie zu einem dicken Brei geseht, Trioximidomethylen aus. Verändert man also die bei der Bereitung von Formoxim obwaltenden Bedingungen in diesem Sinne, d. h. wählt man Maximalconcentrationen der Ingredientien, so gelangt man über das Formoxim in einfacher Weise zum Trioximidomethylen. Die hierzu nöthige concentrirte Lösung von Hydroxylamin wird bereitet, indem man zu einer kalt gesättigten Lösung von 20 g salzsaurem Hydroxylamin, welche sich in einer grösseren Reibschale befindet, 41 g fein gepulverte krystallisirte Soda giebt, was trotz des mächtigen Aufschäumens ziemlich rasch geschehen kann, da sich die Temperatur dabei erniedrigt. Nachdem kleine sich langsam lösende Klümpchen mit dem Pistill zerstoßen sind, wird von geringen Verunreinigungen abfiltrirt. Die so erhaltene Lösung, welche nicht zu lange stehen gelassen werden darf, da sie sich sonst unter Ammoniakentwicklung zu zersetzen beginnt, giesst man langsam unter Kühlung zu 20 g (Theorie 21.6 g) der 40-procentigen Lösung von Formaldehyd. Schon nach 2 bis 3 Minuten verdickt sich die Flüssigkeit, ist nach 10 Minuten zu einer weissen

gallertartigen Masse gestanden und stellt nach 1 bis 2 Stunden einen zähen weissen Brei dar. Zur Vollendung des Polymerisationsprocesses lässt man über Nacht stehen, saugt sodann an der Pumpe ab und wäscht öfters mit heissem (50°) Wasser, heissem (50°) Alkohol und mit Aether. Die in einer Ausbeute von 10.5 g, d. i. 87 pCt. der theoretisch möglichen Menge, erhaltene Substanz ist schneeweiss, erscheint auch bei starker Vergrösserung amorph, zieht an der Luft etwas Feuchtigkeit an und hat die Zusammensetzung des Formoxims CH_3NO .

	Gefunden		Berechnet für CH_3NO
	I	II	
C	26.03	—	26.66 pCt.
H	6.35	—	6.66 „
N	—	30.77	31.11 „

Sie ist unlöslich in Wasser und allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, löst sich aber nach Art der Oxime mit Leichtigkeit in verdünnten Mineralsäuren, bei schwachem Anwärmen langsam in verdünnter, rasch in concentrirter Alkalilauge, lässt sich indess durch Neutralisation nicht wieder ausfällen. Sie zeigt keinen Schmelzpunkt, geht vielmehr beim Erhitzen im Capillarröhrchen bei 132—134° direct in den Gaszustand über, verflüchtigt sich indess allmählich schon bei 100°.

Dass man einen Körper von diesen Eigenschaften nicht als das normale Formoxim $\text{H}_2\text{C}=\text{NOH}$ ansprechen kann, liegt auf der Hand. Diese Substanz ist offenbar ein Polymeres des Formoxims, in welchem letzteres sie sich mit Leichtigkeit zurückverwandeln lässt. Ueber ihre Moleculargrösse in starrem Zustande lässt sich vor der Hand mit Sicherheit nicht entscheiden. Leitet man zu der in absolutem Aether suspendirten Substanz trockenen Chlorwasserstoff, so bildet sich zwar ein in Wasser lösliches salzsaures Salz, dessen Chlorgehalt indess auf eine weitergegangene Umformung oder auf das Vorliegen eines Gemisches hindeutet. Mit einem ähnlichen Grade von Wahrscheinlichkeit aber, wie A. W. von Hofmann aus der Analogie mit der entsprechenden Schwefelverbindung, dem Formylsulfaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2$, auf eine trimoleculare Form des Trioxymethylens geschlossen hat, lässt sich vom Trioxymethylen auf die Moleculargrösse und Constitution des polymeren Formoxims schliessen. Dieses letztere ist demnach:



beides, Structur und Beziehung zum Trioxymethylen, finden in der Bezeichnung Trioximidomethylen ihren Ausdruck.

Es soll aber nicht unerwähnt bleiben, dass das polymere Formoxim möglicher Weise auch der dimolecularen Form $(\text{H}_2\text{C}:\text{NOH})_2$ entsprechen könnte. Dieser Gedanke tritt nahe, weil gerade durch Einwirkung von Stickstoffbasen auf Aldehyde vielfach Körper mit

dem Complexe $\begin{array}{c} | \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \\ | \end{array} =$ erhalten worden sind¹⁾. Andererseits

haben B. Tollens und F. Mayer²⁾ die durch Versuche gestützte Ansicht ausgesprochen, dass neben Trioxymethylen (»Metaformaldehyd«) in concentrirten wässrigen Lösungen noch ein zweites von ihnen Paraformaldehyd genanntes Polymeres von der Formel $(\text{H}_2\text{CO})_2$ existire³⁾, und es liegt die Vermuthung nahe, dass bei der grossen Analogie zwischen Formoxim und Formaldehyd auch in der Oximreihe solche Verhältnisse obwalten, also auch hier ausser dem Trioximidomethylen ein in concentrirten Lösungen existirendes dimoleculares Polymeres auf ähnliche Weise, wie dies von B. Tollens und F. Mayer in der Aldehydreihe geschehen, nachgewiesen werden könnte.

Wie bereits mehrfach erwähnt, lässt sich das Trioximidomethylen auf verschiedene Weise in das einfache Formoxim verwandeln. Die beiden Körper ergänzen sich in ihren Aggregatzuständen, indem der feste dem Trioximidomethylen, der flüssige und gasförmige dem Formoxim zukommt.

Formoxim $\text{H}_2\text{C}.\text{NOH}$ im Gaszustande -

entsteht langsam schon beim Erhitzen von Trioximidomethylen auf 100° , rasch bei $132-134^\circ$. Dementsprechend findet man die Dampfdichte des letzteren nach V. Meyer im Anilindampfe:

Gefunden	Ber. für $\text{H}_2\text{C} = \text{NOH}$
1.49	1.55

dass hierbei neben der Dissociation des polymeren in das einfache Formoxim keine Zersetzung stattgefunden, ergibt sich daraus, dass

¹⁾ Man erinnere sich an die »Dismine« von Schiff (Ann. Chem. Pharm. Spl. 3, 348), ferner an die in den letzten Jahren von B. Tollens und Ch. Wellington (diese Berichte XVII, 657; XVIII, 3298) Pratesi (ebendas. XVIII, Ref. 71), Kolutoff (ebendas. XVIII, Ref. 611) durch Einwirkung von aliphatischen und aromatischen Aminen auf Formaldehyd erhaltenen Basen, deren Moleculargrösse freilich mit Sicherheit noch nicht bestimmt worden ist.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3505.

³⁾ Vergl. hierzu Kraut, Ann. Chem. Pharm. 258, 101; auch Pratesi, diese Berichte XVII, Ref. 566.

sich das Gas nach dem Erkalten des Dampfdichtgefässes wieder zu dem weissen amorphen Trioximidomethylen condensirt.

Erhitzt man das Trioximidomethylen im Reagenrohr plötzlich auf die Temperatur des Bunsenbrenners, so vergast es zunächst ohne zu schmelzen, der Dampf aber zersetzt sich mit mehr oder minder heftigen Detonationen in Wasser und Blausäure im Sinne der Gleichung:



Ersteres condensirt sich an den kalten Theilen des Röhrchens, die Blausäure giebt sich durch ihren überwältigenden Geruch zu erkennen. Die Tendenz zu einer analogen Zersetzung ist bekanntlich an einer grossen Zahl von Oximen nachgewiesen und von A. Hantzsch zu einer Methode der Configurationsbestimmung raumisomerer Aldoxime ausgearbeitet¹⁾ worden. Steigert man die Temperatur bei obigem Versuche nur allmählich, so setzt sich an den kalten Wandungen des Reagenrohres ein flüssiges Destillat an, welches offenbar

Formoxim $\text{H}_2\text{C}:\text{NOH}$ in flüssigem Zustande

darstellt, aber rasch durch ein gelatinöses Uebergangsstadium in das feste Trioximidomethylen zurückverwandelt wird.

Erhitzt man Trioximidomethylen in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen im Anilindampfe, so schmilzt die weisse Substanz zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, welche sich indessen bald unter Zersetzung und schwacher Gasentwicklung dunkel färbt, allmählich schwärzt und beim Erkalten wieder erstarrt. Obwohl hiernach das Formoxim in flüssigem Zustande für kurze Zeit existenzfähig erscheint, ist es mir nicht gelungen, seinen Siedepunkt zu bestimmen.

Trioximidomethylen geht, mit Wasser, Alkohol und Aether kurze Zeit gekocht, nicht in Lösung. Erhitzt man es aber mit Wasser und Alkohol längere Zeit zum Sieden oder überhaupt mit irgend einer indifferenten Flüssigkeit im zugeschmolzenen Rohre auf 100° , so löst es sich allmählich bis auf Spuren eines scheinbar unlöslichen Rückstandes vollständig auf. Hierbei zeigt sich deutlich die anderen Lösungsmitteln wie Alkohol und Aether überlegene dissociirende Wirkung des Wassers. Eine wässrige fünfprocentige Formoximlösung wird schon nach etwa einstündigem Erhitzen im Rohre auf 100° erhalten, Alkohol bedarf unter den nämlichen Bedingungen 2 bis 4 Stunden, Aether noch länger. Dasselbe tritt natürlich rasch ein, sobald man Trioximidomethylen mit irgend einer indifferenten Flüssigkeit, deren Siedepunkt über 135° liegt, zum Sieden erhitzt.

Diese so auf verschiedene Weise erhaltenen Lösungen, welche völlig neutral reagiren und, besonders beim Erwärmen, einen schwachen eigenthümlichen Geruch besitzen, scheiden, wenn ihre Concentration

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 14.

nicht zu stark ist, kein Trioximidomethylen mehr aus; sie enthalten Formoxim, hinterlassen aber beim Verdunsten, je nach dem Siedepunkte des Lösungsmittels, entweder keinen Rückstand oder amorphes Trioximidomethylen. Die Grenze, bis zu welcher wässrige Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, liegt bei Concentrationen zwischen 10 und 20 pCt., also bedeutend tiefer wie beim Formaldehyd. Während eine bei 100° erhaltene, durch weitergehende Zersetzung rothbraun gefärbte 20procentige Formoximlösung beim Erkalten unter Polymerisation der gelösten Substanz wieder erstarrt, tritt dies bei 10procentigen Lösungen nicht mehr ein. Auch diese zeigen indessen noch eine bräunliche Färbung und haben, besonders beim Erhitzen wahrnehmbar, einen schwachen ammoniakalischen Geruch. Fünfprocentige Lösungen bleiben 8—14 Tage farblos, werden dann aber gelblich, und erst einprocentige Lösungen halten sich auch bei wochenlangem Stehen unverändert.

Um die gegebenen Entwicklungen durch einige Zahlen und eindeutige Reactionen zu fixiren, wurde zunächst die Existenz des Formoxims in wässriger Lösung durch Bestimmung des Moleculargewichtes nach Raoult in dem Beckmann'schen Apparate nachgewiesen. Nach einer freundlichen Privatmittheilung von Hrn. Prof. H. Goldschmidt zeigen Oxime in wässriger Lösung ganz normale Gefrierpunktserniedrigungen. Die Bestimmung wurde mit einer bei 100° im Rohre erhaltenen 0.705 procentigen Lösung ausgeführt.

Concentration	Erniedrigung	Moleculargewicht	
		gefunden ¹⁾	ber. für CH ₂ :NOH
0.705	0.315°	42.3	45

Geht hieraus hervor, dass beim Erhitzen von Trioximidomethylen mit einem indifferenten Lösungsmittel auf 100° Dissociation in eine Substanz vom Moleculargewichte des einfachen Formoxims erfolgt, so zeigt die Spaltung des in Lösung befindlichen Körpers in Ameisenaldehyd und Hydroxylamin weiter, dass neben der Dissociation etwa eine Umlagerung nicht stattgefunden. Erhitzt man nämlich diese Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht, am Geruche leicht erkennbar, Formaldehyd, dampft man dieselben mit Salzsäure auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt salzsaures Hydroxylamin, welches ausser durch sein Verhalten gegen Fehling'sche Lösung durch Ueberführung in Methylglyoxim vom Schmelzpunkte 153° nach-

¹⁾ Constants 19.

gewiesen werden konnte. Dieselbe Spaltung, welche also im Sinne der Gleichung:



verläuft, kann auch, mit dem nämlichen Erfolge, am Trioximido-methylen direct ausgeführt werden.

Eine fernere Stütze für die Annahme von Formoxim in den bei 100° erhaltenen Lösungen fand sich in der Leichtigkeit, mit welcher sich aus einer 5 procentigen alkoholischen Lösung nach dem von H. Goldschmidt für die Reduction der Oxime angegebenen Verfahren Methylamin gewinnen lässt. Wurde diese Lösung (erhalten aus 0.5 g Trioximidomethylen) bei beständigem Ueberschusse von Essigsäure unter Kühlung mit dem 1.5 fachen Gewichte der berechneten Menge an 2 $\frac{1}{2}$ procentigem Natriumamalgam versetzt, alkalisch gemacht und die erhaltene Base in Salzsäure destillirt, so fiel bei Zusatz von Platinchlorid sofort das charakteristische sechseckige Blättchen bildende Platindoppelsalz des Methylamins in einer Ausbeute von 1.69 g, d. i. 65 pCt. der theoretisch möglichen Menge. Die Platinbestimmung entsprach dem Salze $(\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$:

	Gefunden	Berechnet
Pt	41.17	41.22 pCt.

Versuche, das Formoxim in nähere, beispielsweise salzartige Derivate zu verwandeln, sind bisher nicht geglückt. Aus der absolut ätherischen Lösung fällt trockenes Salzsäuregas zwar sofort ein wasserlösliches, an der Luft rasch klebrig werdendes salzsaures Salz, dessen Chlorgehalt indessen auf eine weitergehende Umformung oder auf ein Gemisch hindeutet. Aus der absolut alkoholischen Lösung des Formoxims lassen sich durch Natrium- und Kaliumäthylat in Alkohol auch bei Zusatz von Aether keine Salze erhalten. Ebenso wenig gelingt aus gleich zu besprechenden Gründen die Darstellung von Silber- und Quecksilbersalzen.

Eine auffallende Eigenschaft des Formoxims, welche sich aber aus seiner Stellung und nahen Beziehung zum Formaldehyd einer-, zum Hydroxylamin andererseits erklärt,

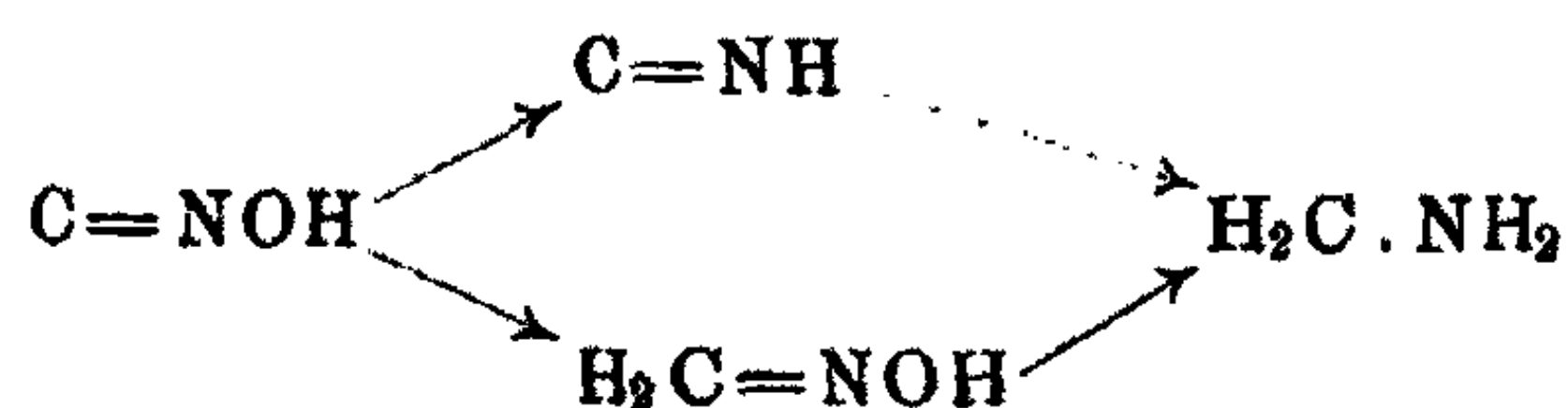


ist seine stark reducirende Kraft. Eine 5 procentige wässrige Formoximlösung reducirt momentan Silbernitrat, ebenso Quecksilberoxydsalze bei Gegenwart von Alkali. Giebt man zu der Formoximlösung wenig Quecksilberchlorid, so fällt zunächst ein gelbes Quecksilbersalz; dasselbe geht aber langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen in weisses Quecksilberchlorür über, bei weiterem Erwärmen erfolgt Reduction zu metallischem Quecksilber. Mercuronitrat erzeugt ebenfalls einen gelben Niederschlag, welcher sehr rasch in metallisches Quecksilber übergeht. Bromwasser wird sofort entfärbt. Gegen

Fehling'sche Lösung zeigt das Formoxim ein eigenthümliches Verhalten. In der Kälte färbt es dieselbe intensiv grün, bei weiterem Zusatze braungrün; bei gelindem Anwärmen aber erfolgt sofort Ausscheidung von Kupferoxydul. Kupfersulfat erzeugt in der wässrigen Formoximlösung eine braungrüne, Eisenchlorid eine intensiv rothe, allmählich in braunroth übergehende Färbung.

Zieht man die Summe aus den vorliegenden Erörterungen, so ergibt sich mit zweifelloser Sicherheit, dass das Formoxim, je nachdem man es in starrer oder flüssiger und gasförmiger Form betrachtet, ganz abgesehen von den ungleichen Aggregatzuständen, in 2 wesentlich von einander verschiedenen Molecularzuständen vorliegt. Im Formoxim und Trioximidomethylen lernen wir Substanzen kennen, deren Analogie mit dem Formaldehyd und Trioxymethylen vollendeter kaum gedacht werden kann. In einer Hinsicht dürfte das Interesse an den Oximen der Methylreihe im Vergleiche mit den Aldehyden noch zunehmen, indem erstere auf Grund der ihnen wesentlichen Gruppe NOH zu der Hoffnung berechtigen, bei Anwendung von in der Hydroxylgruppe alkylsubstituirt Hydroxylaminen zu substituirt Formoximen und Trioximidomethylenen zu gelangen, welche nicht nur die ungelösten Fragen in der Oximreihe beantworten, sondern auch über die namentlich bezüglich der Moleculargewichte noch nicht völlig aufgeklärten Beziehungen zwischen dem Formaldehyd und seinen Polymeren weiteres Licht verbreiten werden.

Wie bereits eingangs erwähnt, besteht die Absicht, durch Reduction der Knallsäure oder eines ihrer Derivate zum Formoxim zu gelangen. Die Verwirklichung dieses Gedankens gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass Sell und Biedermann¹⁾ durch Reduction eines directen Derivates der Knallsäure, des sogen. Dijodnitroacetonitrils, zu dem Reductionsproducte des Formoxims, zu Methylamin gelangen konnten²⁾. Daneben erhielten sie allerdings Blausäure, aber gerade diese tautomere mit dem Carbylamin $C=NH$ identische Substanz kann, wie durch folgende Zusammenstellung verdeutlicht,



neben dem Formoxim als primäres Reductionsproduct des Carbyloxims $C=NOH$ angesprochen werden.

¹⁾ Diese Berichte V, 89.

²⁾ Auch Carstanjen und Ehrenberg haben (Journ. f. prakt. Chem., N. F. 25, 232) durch Reduction einer Lösung von Knallnatrium mit Zinkstaub Methylamin erhalten.

Selbst für den Fall aber, dass die Auffindung des Formoxims unter den Reductionsproducten der Knallsäure nicht gelingen sollte, scheint mir der Werth der Kenntniss des Formoxims für die Beurtheilung der Constitution der Knallsäure nicht illusorisch zu werden. Möglicher Weise könnte ja der oben gekennzeichnete Reductionsprocess, besonders unter der Annahme, die Knallsäure sei dimoleculares Carbyloxim von der Formel $\text{HON} \begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{matrix} \text{NOH}$, eine Anschauung, welche mir gegenwärtig den meisten Anspruch auf Wahrscheinlichkeit zu haben scheint, nur in der oberen Richtung verlaufen; andererseits liegt aber in den Oximen der Methylreihe der erste Fall einer Polymerisationserscheinung bei Oximen vor, und es ist dadurch dem Haupteinwande gegen obige Formel der Knallsäure als eines dimolecularen Carbyloxims die Stütze genommen.

Auf die Auslassungen des Herrn Holleman (Diese Berichte XXIII, 3742) werde ich bei späterer Gelegenheit kurz eingehen. Hier sei nur nochmals hervorgehoben, dass die Spaltung des Knallquecksilbers durch Säure in Ameisensäure und Hydroxylamin



mutatis mutandis eine für die Carbylamine typische Reaction ist:



Die geringen Mengen von gleichzeitig gebildeter Kohlensäure und von Ammoniak finden, wie bereits früher¹⁾ erwähnt, durch Annahme der sogen. Beckmann'schen Umlagerung



ihre einfachste Erklärung.

Zürich, im Februar 1891.

Chem. Laborat. d. Polytechnikums. (Prof. A. Hantzsch.)

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3509.

100. C. Stoehr: Ueber das β -Picolin und die Isomerieverhältnisse in der Pyridinreihe (Entgegnung).

(Eingegangen am 19. Februar)

Im Januarheft dieser Berichte¹⁾ giebt Herr Prof. Ladenburg eine Erklärung ab, wonach er durch »wiederholte persönliche Versicherungen« meinerseits zu seinen von mir widerlegten Irrthümern will verleitet worden sein. Diese Erklärung Ladenburg's steht in so auffallendem Widerspruch zu dessen letzten Mittheilungen²⁾ und es wird durch dieselbe ein so völlig unrichtiges Bild geschaffen von der Sachlage, dass es mir leider unmöglich ist, sie mit Stillschweigen zu übergehen.

Vor allem muss ich meinem Befremden Ausdruck verleihen, dass diese Erklärung jetzt erst kommt, dass erst jetzt mein massgebender Einfluss in den Vordergrund zu stellen versucht wird, nachdem Ladenburg sich genöthigt sieht, seine Ansichten zu modificiren, und ich muss ausserdem fragen, seit wann es denn Brauch ist, dass persönliche Mittheilungen zum Gegenstand, zur Basis von Untersuchungen gewählt werden, ohne mindestens den Geber der Mittheilung darüber zu verständigen?

Uebrigens enthielten diese meine Mittheilungen — wie ich besonders betonen möchte — im wesentlichen nichts, was nicht auch in meinen Publicationen³⁾ über diesen Gegenstand zu lesen wäre. Sollten aber einmal persönlich gemachte Mittheilungen in solcher Weise nutzbar gemacht werden, warum erwähnt dann Ladenburg nicht auch meine persönlich ihm gemachten Mittheilungen über das α -Picolin? Vor Jahren schon theilte ich Prof. Ladenburg doch auch mit, dass ich seine Angabe über den Schmelzpunkt des α -Picolinplatinosalzes als unrichtig befunden habe, theilte ihm ferner mit, dass Ditscheiner's Krystallmessungen von diesem Salz ebenso irrig seien als dessen Befunde am β -Picolinplatinchlorid. Die Resultate der krystallographischen Untersuchung durch Herrn Prof. Hanshofer-München hatte ich bereits im Sommer 1888 in Händen und offerirte dieselben sogar damals Prof. Ladenburg behufs Aufnahme in seine Abhandlung: »Ueber Pyridin- und Piperidinbasen.«⁴⁾ Die Arbeit Hintze's, jenen Irrthum Ditscheiner's zum zweitenmale zu berichtigen, war demnach überflüssig.

Mit seiner Erklärung setzt sich übrigens Ladenburg in Widerspruch zu seiner eigenen kurz zuvor erschienenen Mittheilung.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3555.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1007 u. 2688.

³⁾ Diese Berichte XX, 810. u. 2727.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 1.

Sagt doch dort Ladenburg selbst, nachdem er jene von mir in-
zwischen berichtigte Siedepunktsdifferenz bestätigt hatte, sowie die
vermeintlichen Differenzen an den Salzen wörtlich: »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 mitzuthellen, die, wie mir
scheint, jeden Zweifel an der Isomerie beider Basen aus-
schliesst.« Und trotz dieser in so bestimmtem Tone gehaltenen
Sätze will Ladenburg jetzt »namentlich« durch meine persönlichen
Mittheilungen verleitet worden sein zu seinen Trugschlüssen?! Seine
eigenen Beobachtungen waren es, das beweisen doch diese Sätze
zur Evidenz. Sich selbst also mag Ladenburg es zuschreiben,
und seinen irrigen Beobachtungen, wenn er sich zu Trugschlüssen
verleiten liess — keinesfalls aber meinen persönlichen Mittheilungen.
Diese hätten ihn meiner Ansicht nach im Gegentheil bedenklicher
machen müssen, hätten ihn zum mindesten veranlassen dürfen, aus
»vorläufigen Ergebnissen« nicht gleich Schlüsse zu ziehen von solcher
Tragweite, dass die ganze Pyridinreihe ab ovo zu untersuchen wäre.

Wenn nun von Seiten Ladenburg's der Versuch gemacht wird,
diese seine Schlüsse hinzustellen als »logische Postulate«, so kann ich
dem gleichfalls nicht zustimmen. Diese Postulate, durch welche die
Existenz zweier β -Picoline, zweier α -Picoline, zweier Nicotinsäuren
etc. aufrecht erhalten werden soll, entbehren jeder thatsächlichen Be-
gründung; sie sind logische Postulate — von einem Formelbild. Der
Theorie jedoch steht kein »Ja« zu, solange das Experiment mit
»Nein« antwortet oder aber es werden beim Experimentiren jene
»subjectiven Zuthaten« geboren, welche Ladenburg so merkwürdig
betont, wo er spricht von meinen Versuchen, die Identität der frag-
lichen β -Picoline zu erweisen. Diese Identität ist erwiesen in allen
Punkten. Dagegen fehlt noch die Bestätigung resp. die Berichtigung
jener beiden Siedepunkte, welche Ladenburg und Sieber¹⁾ an ihrem
synthetischen β -Picolin aus Trimethylendiamin beobachtet haben; bis
dahin muss es mir gestattet sein, darein ebenso Zweifel zu setzen,
wie in die Existenz von fünf isomeren Monoderivaten des Pyridins
überhaupt.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2727.

101. Fr. Kehrman und J. Messinger: Ueber Beziehungen der Euryhodine zu den Indulinen und Saffraninen.

I. Abhandlung.

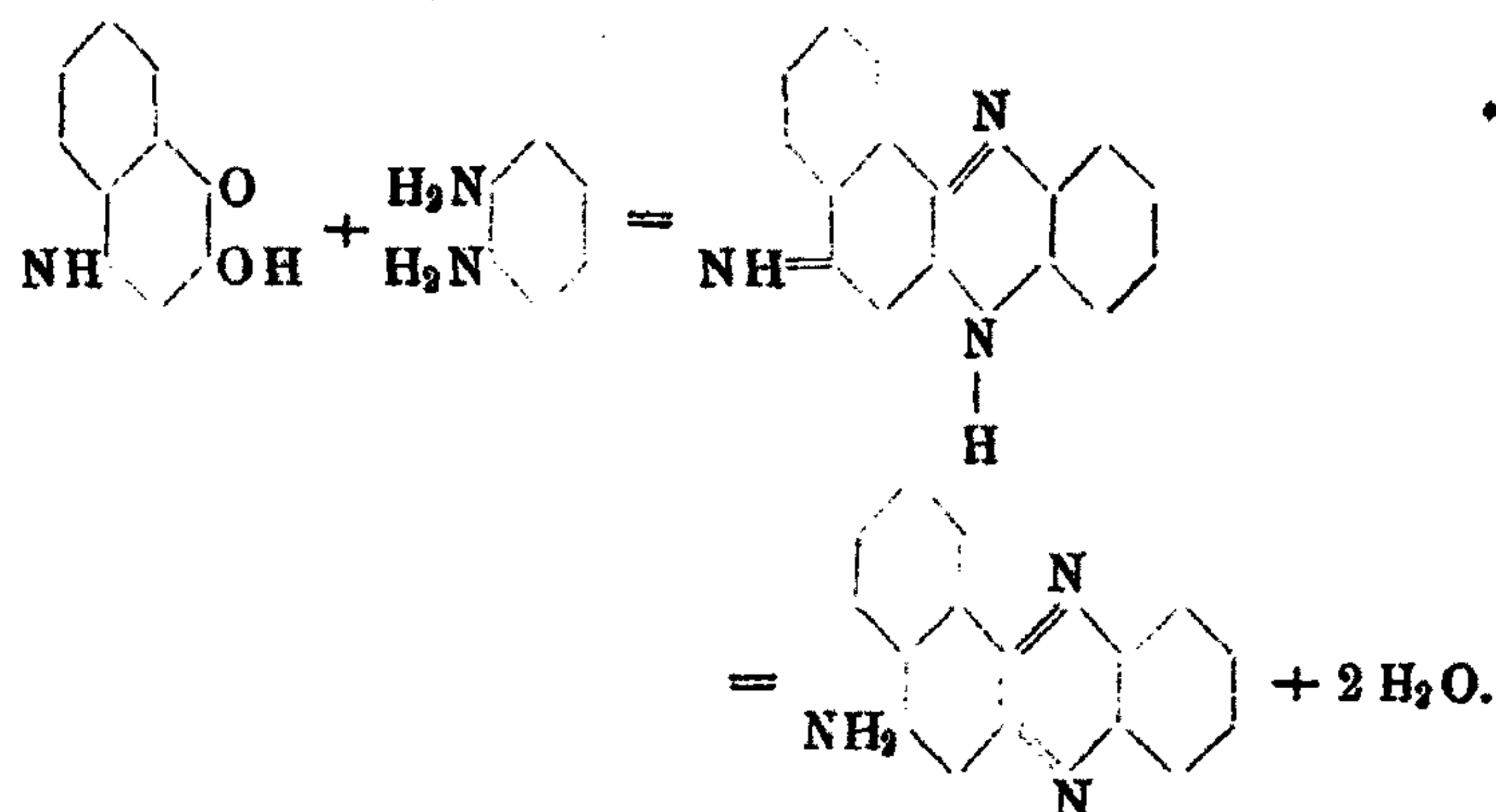
»Ueber Synthesen von Indulinderivaten aus *o*-Amidodiphenylamin und Oxychinonen.«

[Mittheilung aus dem anorganischen Laborat. der königl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Allgemeines.

Vor einiger Zeit¹⁾ hat Einer von uns über eine glatte Bildungsweise von Hydroxyl- und Amidoderivaten des Phenazins und Naphtophenazins berichtet, welche auf der Einwirkung der *o*-Diamine auf Oxyparachinone resp. Oxyparachinonimide beruht. So entsteht z. B. nach der Gleichung:



das kurz vorher von Fischer und Hepp auf einem anderen Wege erhaltene α -Amidonaphtophenazin²⁾. Der durch vorstehende Gleichung ausgedrückte, etwas unerwartete Verlauf der Reaction war damals³⁾ für den Einen von uns die Veranlassung, es vorläufig dahingestellt sein zu lassen, ob nicht möglicher Weise dem Amidazin die in der Gleichung als Zwischenproduct figurirende tautomere Chinonimidformel zu ertheilen sei, jedoch mit der ausdrücklichen Bemerkung, dass diese Formel keineswegs als bewiesen anzusehen sei. Die HH. Otto Fischer und Eduard Hepp haben bald nachher⁴⁾

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2446.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 846.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 2446.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 2788.

darauf hingewiesen, dass die Eigenschaften der Amidoazine besser mit der Amidofornel als mit der Chinonimidformel im Einklang sind, glauben aber doch, dass die nicht in der Amidogruppe dialkylierten Amidoazine und die Eurhodole desmotrope Körper seien. Wir halten dieses ebenfalls für möglich, glauben indessen, dass der Beweis für die vermuthete Tautomerie noch zu liefern ist. Wiederholt gemachte Erfahrungen haben gelehrt, dass die beiden von der Theorie geforderten desmotropen Formen existenzfähig werden, sobald man das die Erscheinung der Tautomerie verursachende bewegliche Wasserstoffatom durch Alkylreste ersetzt. Zur Erreichung dieses Zieles, d. h. die Darstellung beider voraussichtlich beständiger isomerer Reihen von Alkylderivaten bieten sich zwei Wege; erstens »Anwendung eines monalkylierten *o*-Diamins an Stelle des nicht substituirten *o*-Phenyldiamins« und zweitens »Aetherificirung der Eurhodole«. Die erste Methode konnte aller Voraussicht nach nur zu einer Art von Isomeren, nämlich den am Azinstickstoff alkylierten resp. phenylierten Chinonimiddervaten der Azine, die gerade bei Anwendung der nicht alkylierten *o*-Diamine die labile Uebergangsform zu repräsentiren scheinen, führen, während die zweite Methode möglicher Weise beide Arten von Isomeren liefern könnte. Den erstgenannten Weg haben wir zunächst beschritten, und es ist uns in der That ohne Schwierigkeit gelungen, die gesuchten Substanzen darzustellen, während der zweite Theil der gestellten Aufgabe nach der Erledigung harret.

Experimenteller Theil.

Als relativ leicht zugängliches monalkyliertes *o*-Diamin haben wir das vor einiger Zeit auch von M. Schöpff¹⁾ dargestellte und beschriebene *o*-Amidodiphenylamin gewählt. Wir waren bereits mit der Darstellung und Untersuchung dieses Körpers beschäftigt, als uns Hr. Schöpff mit seiner Arbeit zuvorkam. Da wir nun in einigen Punkten zur Darstellung des Diamins ein von den Angaben Schöpff's etwas abweichendes Verfahren eingeschlagen haben und ferner auch das Oxydationsproduct sowie einige andere Derivate des Diamins bereits eingehend untersucht haben, so werden wir die dort gemachten Erfahrungen in einer besonderen Abhandlung niederlegen und beschränken uns hier nur auf die kurzen Angaben, dass das von uns erhaltene *o*-Nitrodiphenylamin aus Alkohol in prächtigen, hochrothen, rhombisch umgrenzten Tafeln von constantem Schmelzpunkt 76—77° krystallisirt war. Zur Darstellung des Amidoderivats haben wir den absolut reinen Nitrokörper in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure reducirt, die nach eingetretener Entfärbung mit Wasser verdünnte und alkalisch gemachte Lösung ausgeäthert und den farb-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1839.

losen grosskrystallinischen Aetherrückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das *o*-Amidodiphenylamin wurde so in gut ausgebildeten, concentrisch gruppirten, schneeweissen Prismen vom Schmelzpunkt 80—81° erhalten, welche sich in trockenem Zustande bei Lichtabschluss Monate hindurch unverändert aufbewahren lassen. Ein so dargestelltes ganz reines Präparat wurde zu den folgenden Synthesen verwandt. Inzwischen sind von Th. Zincke, Otto Fischer und R. Nietzki einige andere phenylirte Orthodiamine erhalten worden, welche sich ohne Zweifel in ganz entsprechender Weise mit Oxyparachinonen condensiren lassen.

Oxynaphtochinon und Phenylorthophenylendiamin,
Synthese des Rosindulons [Rosindons] ¹⁾.

Bringt man kalte concentrirte alkoholische Lösungen gleicher Moleküle Oxynaphtochinon und Phenyl-*o*-phenylendiamin zusammen und säuert mit einigen Tropfen Essigsäure an, so färbt sich schon in der Kälte die Flüssigkeit intensiv dunkelroth und scheidet nach längerem Stehen, besonders auf Zusatz des halben Volume Aether kantharidenglänzende sechseckige Täfelchen ab, deren Menge langsam zunimmt. Dieselben wurden abgesaugt und zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. So wurden prachtvoll rubinrothe, metallisch grün glänzende, gut ausgebildete, dünne, sechseckige Tafeln erhalten, welche scharf bei 261—262° schmolzen. Die Substanz löst sich nicht in heissem Wasser, ziemlich schwierig mit eosinrother Farbe und deutlicher ziegelrother Fluorescenz in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig mit blutrother Farbe, aber ohne Fluorescenz, leicht in alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure mit orangerother Farbe unter Salzbildung, nicht dagegen in wässriger verdünnter Alkalilauge oder Ammoniak, was auf die Abwesenheit von Hydroxyl hinweist. Die Lösung in englischer Schwefelsäure ist dunkelgrün und geht beim Verdünnen in orangeroth über. Durch viel Wasser werden diese Salzlösungen unter Abscheidung des Indulons vollkommen dissociirt. Bromwasser erzeugt auch in verdünnten alkoholisch salzsauren Lösungen des Indulons sofort einen dunkel-zinnoberrothen feinpulverigen Niederschlag eines Bromderivates, welches aus siedendem Eisessig in karminrothen Nadelchen krystallisirt. Dasselbe ist noch nicht näher untersucht worden. Mit Salpetersäure entsteht in Eisessiglösung aus dem Indulon ein Nitroderivat. Die Eigenschaften des Körpers weisen darauf hin, dass er mit dem vor einiger Zeit von Otto Fischer und Eduard Hepp aus dem Rosindulin erhaltenen sogenannten Rosindon ²⁾

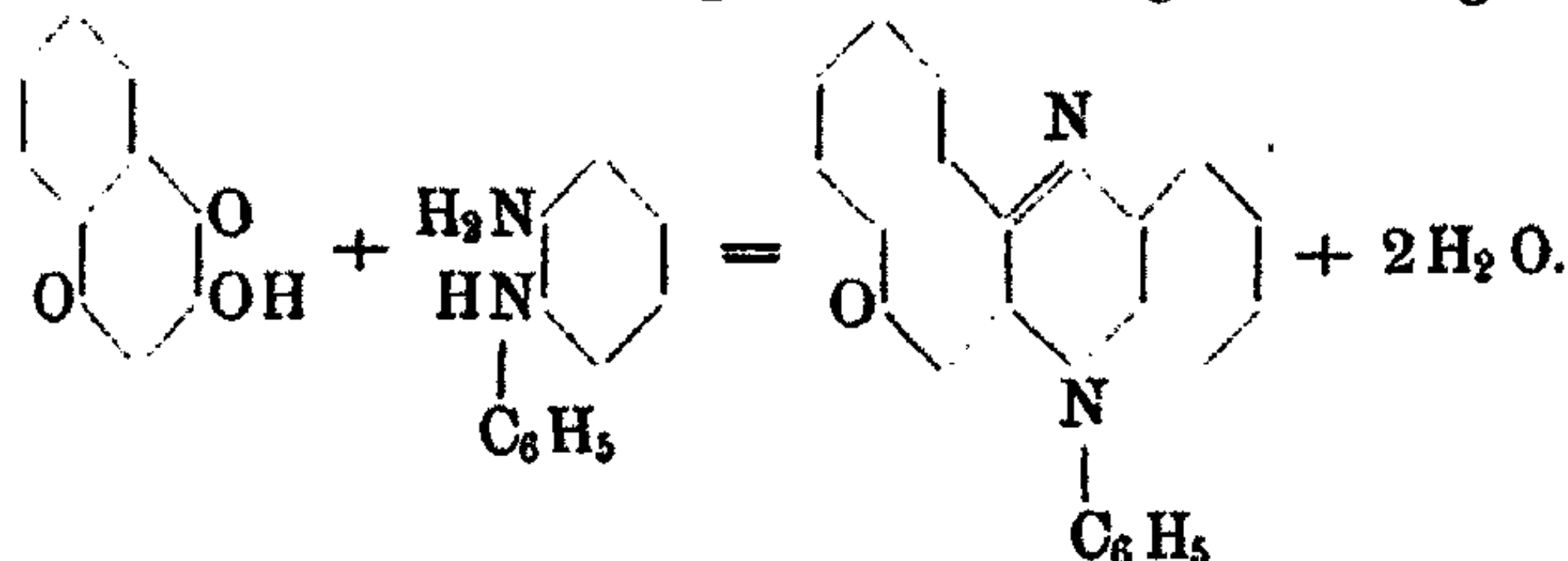
¹⁾ In Betreff der von uns angewandten Nomenclatur siehe die Schlussbemerkung.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 256, 233.

identisch sein müsse. Die Analysenresultate sowohl, wie der uns durch die Güte des Hrn. Prof. Otto Fischer erleichterte directe Vergleich lassen in der That an der Identität beider auf verschiedenem Wege erhaltenen Substanzen keinen Zweifel. Wir verfehlen nicht, Hrn. Prof. O. Fischer an dieser Stelle für die Ueberlassung einer kleinen Probe seines Rosindons unsern besten Dank zu sagen. Zur Bestätigung der Identität haben wir uns mit einer Kohlenstoffbestimmung der bei 120° getrockneten Substanz nach der Methode des Einen von uns begnügt, welche folgendes Resultat gab.

0.2843 g gaben 0.8480 g Kohlensäure (nach Messinger).	
Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O$	Gefunden
C 81.90	81.35 pCt.

Unsere Synthese des Rosindulons liefert einen unzweideutigen Beweis für die Richtigkeit der von O. Fischer und E. Hepp aufgestellten Formel dieser schönen Substanz, welcher streng noch nicht geführt war; sie beweist ferner das Zutreffende des von dem Einen von uns verfolgten Gedankenganges, als er die Formeln des Amido- und Oxynaphtophenazins in Beziehung brachte zu den von Fischer und Hepp aufgestellten Formeln des Rosindulins und des Rosindons. Die Bildung des Rosindulons aus Oxynaphtochinon und *o*-Amidodiphenylamin kann nur nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Es lag nun nahe in analoger Weise mittelst des Oxy-naphtochinonimids die directe

Synthese des Rosindulins

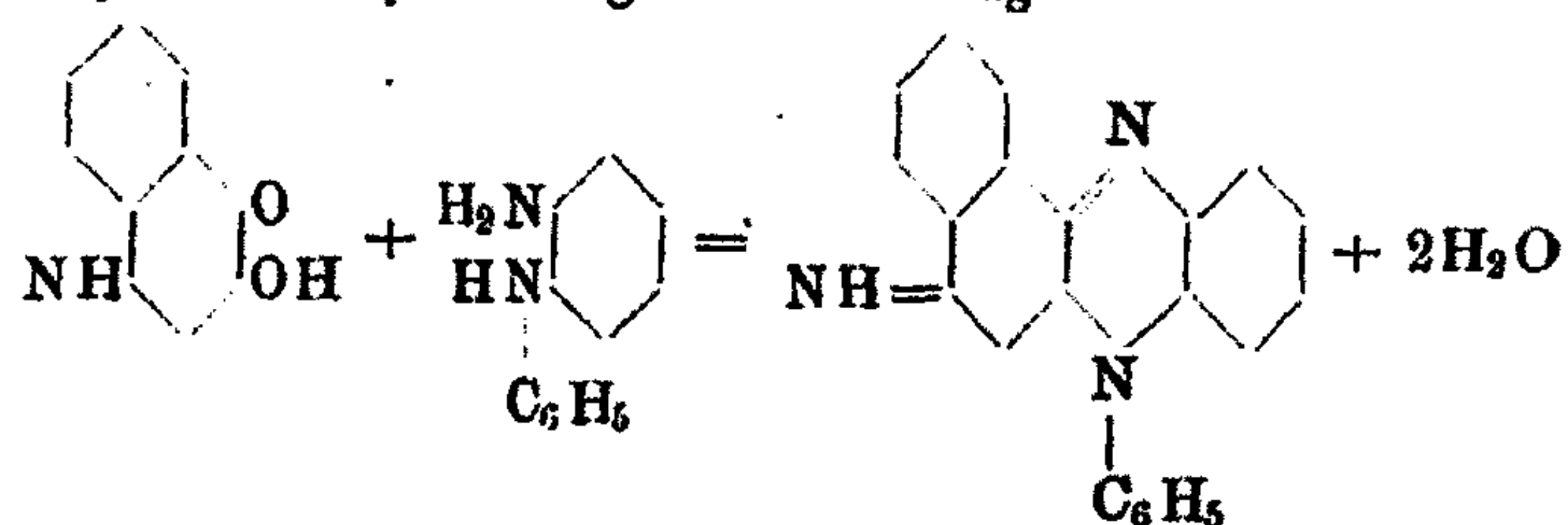
zu versuchen, und der Erfolg hat unsere Erwartung nicht getäuscht. Während sich das Oxy-naphtochinonimid mit dem Diamin unter Atmosphärendruck und bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam condensirt, geht die Bildung des Rosindulins allerdings nicht ohne Entstehung von Nebenproducten ziemlich glatt bei geringer Temperatur- und Druckerhöhung vor sich. Je 5 g Chinonimid wurden mit der äquimolecularen Menge Base, 5 ccm Eisessig und 300 ccm Alkohol in Druckflaschen 48 Stunden in siedendem Wasser erhitzt. Nach dem Verschwinden des Imids wurde die tiefrothe Flüssigkeit mit Wasser auf 3 L verdünnt, nach Zusatz von etwas Thierkohle und noch 20 ccm Eisessig eine Viertelstunde zum Sieden erhitzt, durch ein Faltenfilter gegossen, mit Ammoniak alkalisch gemacht, durch Kochsalz die vom Harz befreite, aber noch nicht einheitliche Base

vollkommen ausgesalzen, abfiltrirt und mit 5 procentiger Salzsäure angerührt. Hierbei gehen die Verunreinigungen in Lösung, welche sofort von dem schon ziemlich reinen, krystallinisch zurückbleibenden, Chlorhydrat des Rosindulins abgesaugt werden. Letzteres wird nach dem Abwaschen mit 5 procentiger Salzsäure in siedendem Wasser gelöst, und das Filtrat heiss mit einigen Cubikcentimetern Salzsäure versetzt. Die nach dem Erkalten quantitativ abgeschiedenen langen Nadeln wurden nochmals aus siedender wässriger Lösung mit Salzsäure ausgefällt. Aus 5 g Oxy-naphtochinonimid wurden so 2—3 g reines, salzsaures Rosindulin erhalten. Die ersten salzsauren Mutterlaugen sind grün gefärbt und enthalten ein nicht näher untersuchtes basisches Nebenproduct, welches als salzsaures Salz durch Kochsalz ausgeschieden wird. Der von Fischer und Hepp gegebenen ausführlichen Beschreibung der Rosindulins¹⁾ haben wir nichts hinzuzufügen, jedoch scheint es, dass das salzsaure Salz keinen ganz constanten Wassergehalt besitzt

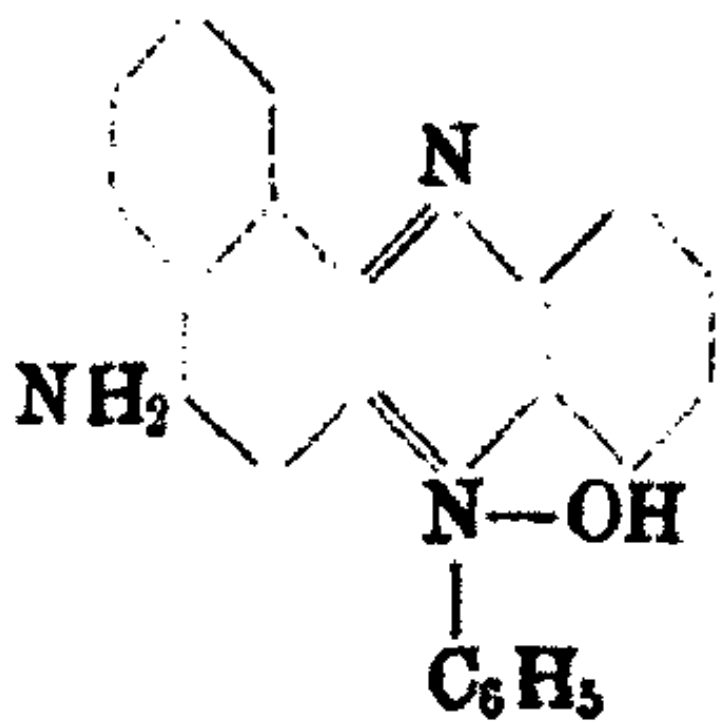
0.4047 g lufttrockenes Salz gaben 0.0482 g Wasser bei 110, was 11.91 pCt. Wasser entspricht, während Fischer und Hepp 14.5 und 14.7 fanden.

0.1642 g bei 110° getrocknetes salzsaures Salz gaben 0.0605 g Chlorsilber entsprechend 9.11 pCt. Chlor; Fischer und Hepp fanden 9.87 pCt.

Die Bildung des Rosindulins aus Oxynaphtochinonimid und Amidodiphenylamin entspricht folgender Gleichung:



und bestätigt die von Fischer und Hepp aufgestellte Formel. Wir möchten übrigens bemerken, dass auch uns die Aehnlichkeit des Rosindulins mit den bekannten Saffraninen aufgefallen ist. Unter Anderem besitzen seine Salze auch den bitteren Geschmack dieser Körper. Wir glauben deshalb, dass sich die Salze des Rosindulins von einer anscheinend nicht beständigen Ammonium-Base der Formel:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 256, 236.

ableiten, welche aus der Chinonimid-Form des Rosindulins durch Addition von einem Wassermolekül hervorgehen kann, und werden voraussichtlich bald in der Lage sein, unsere Ansicht durch Versuche stützen zu können. Bekanntlich hat Nietzki ähnliche Verhältnisse bei dem Phenosafranin beobachtet.

Um die Tragweite der von uns aufgefundenen Reaction zwischen Oxy-para-chinonen und *o*-Amidodiphenylamin zu prüfen, haben wir ferner die Indulone aus Chlor-dioxy-chinon und Dioxy-thymochinon dargestellt und analysirt

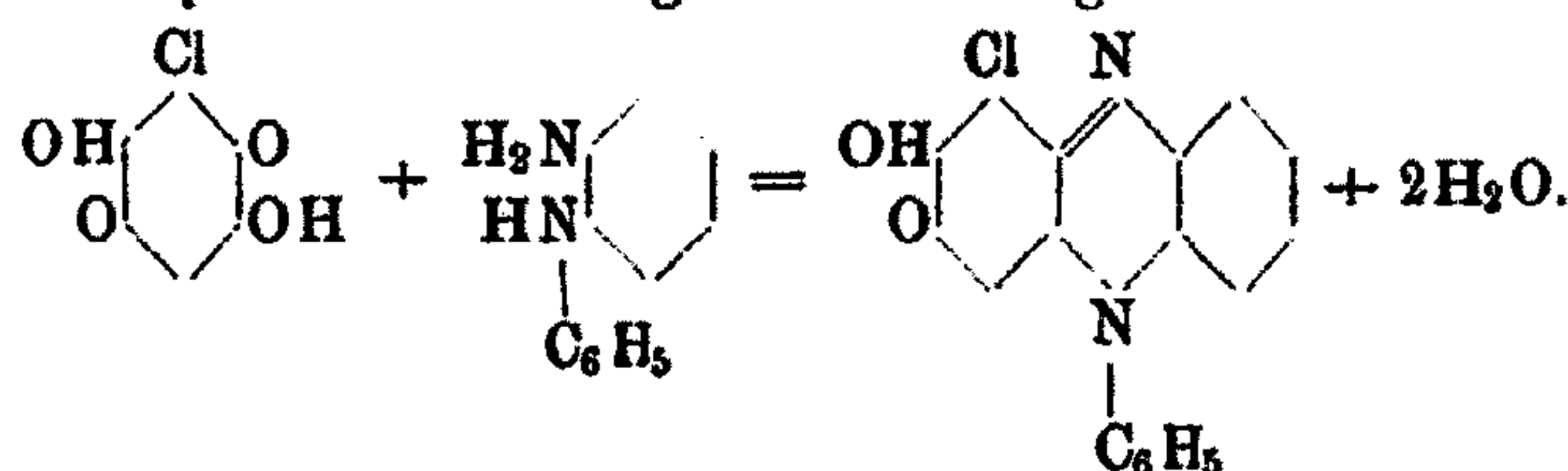
Chlor-oxy-phenindulon ¹⁾.

Zur Darstellung dieses Indulons löst man 1 Molekül Chlor-Dioxy-chinonkalium in der hinreichenden Menge kalten Wassers, macht das Chinon mit Salzsäure eben frei und vermischt mit 1 Molekül Phenylphenylendiamin in alkoholischer Lösung und der äquivalenten Menge Eisessig. Die Flüssigkeit färbt sich sogleich roth und nach einigen Minuten beginnt die Ausscheidung kleiner Blättchen des Indulons, indem sich die Lösung bald entfärbt. Nach 12stündigem Stehen in der Kälte ist die Umsetzung beendet und die Ausbeute ist vollkommen quantitativ. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus viel siedendem Eisessig, worin sich die Substanz ziemlich schwierig mit purpurrother Farbe auflöst, und während des Erhaltens fast vollständig in Gestalt chokoladebrauner lebhaft kupferglänzender Blätter auskrystallisirt, ist sie analysenrein. Bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

- I. 0.1590 g gaben 0.3885 g Kohlensäure und 0.0502 g Wasser.
- II. 0.1767 g gaben 0.4317 g Kohlensäure (nach Messinger).
- III. 0.2029 g gaben 0.0878 g Chlorsilber.
- IV. 0.1355 g gaben 10.5 ccm Stickstoff bei 18° und 764 mm.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	Gefunden	
C	66.98	66.63	66.63 pCt.
H	3.41	3.50	—
N	8.68	8.92	—
Cl	10.98	10.70	—

Die Bildung des Oxychlorindulons verläuft ohne jede Entstehung von Nebenproducten nach folgender Gleichung:



¹⁾ In Betreff der Nomenclatur siehe Schluss der Abhandlung.

Der Körper schmilzt bei 270—272 unter Aufblähen und Zersetzung, ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in siedendem Alkohol und kaltem Eisessig, fast unlöslich in Aether, dagegen ziemlich löslich in kochendem Eisessig. Diese Lösungen sind dunkelroth. Aus der olivengrünen Lösung in englischer Schwefelsäure und der grasgrünen in concentrirter Salzsäure fällt auf Zusatz von viel Wasser das freie Indulon, welches demnach kaum basische Eigenschaften besitzt. Es verhält sich wie ein Phenol und löst sich in verdünnter Lauge und auch in starkem Ammoniak mit rothgelber Farbe unter Bildung von Salzen, welche durch concentrirte Lauge als gelbe pulverige Niederschläge gefällt werden. Der

Benzoylaether

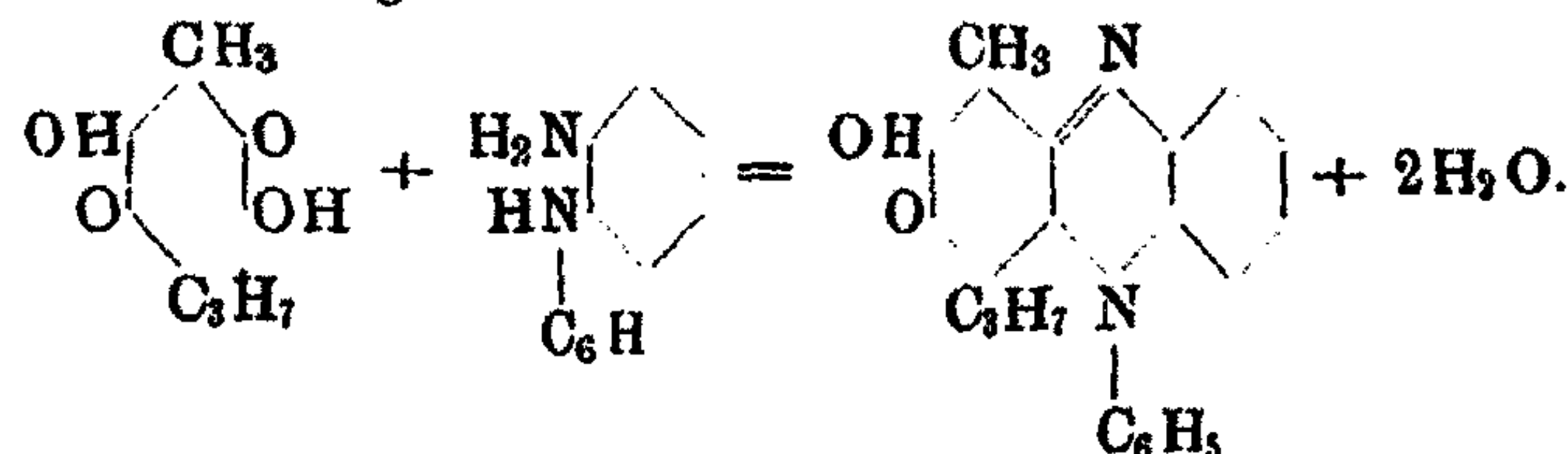
wird leicht nach der Methode von C. Schotten durch Schütteln der alkalischen Lösung des Indulons mit Benzoylchlorid erhalten. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, in welchem sich das Benzoylderivat leicht mit prächtig fuchsinrother Farbe auflöst und beim Erkalten auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser in Gestalt lebhaft messingglänzender concentrisch gruppirter Nadelchen anschießt, welche bei 234—235° schmelzen, und in Wasser und verdünnter Natronlauge unlöslich, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich sind.

0.2680 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 0.6871 g Kohlensäure (nach Messinger).

Ber. für $C_{25}H_{15}ClN_2C_3$	Gefunden
C 70.35	69.92 pCt.

Oxy-Thymo-phenindulon

entsteht aus Dioxy-thymoquinon und Phenyl-*o*-phenylendiamin nach folgender Gleichung.



Zur Darstellung wurden gleiche Moleküle der Komponenten in der gerade hinreichenden Menge Alkohol auf Zusatz von einigen Tropfen Eisessig gelöst und einige Wochen bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Aus der rothgewordenen Lösung hatten sich grosse rothe Tafeln ausgeschieden, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol analysenrein waren. Bei 120° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

- I. 0.1968 g gaben 0.5523 g Kohlensäure (nach Messinger).
- II. 0.1996 g gaben 14.6 ccm Stickstoff bei 19° und 762 mm

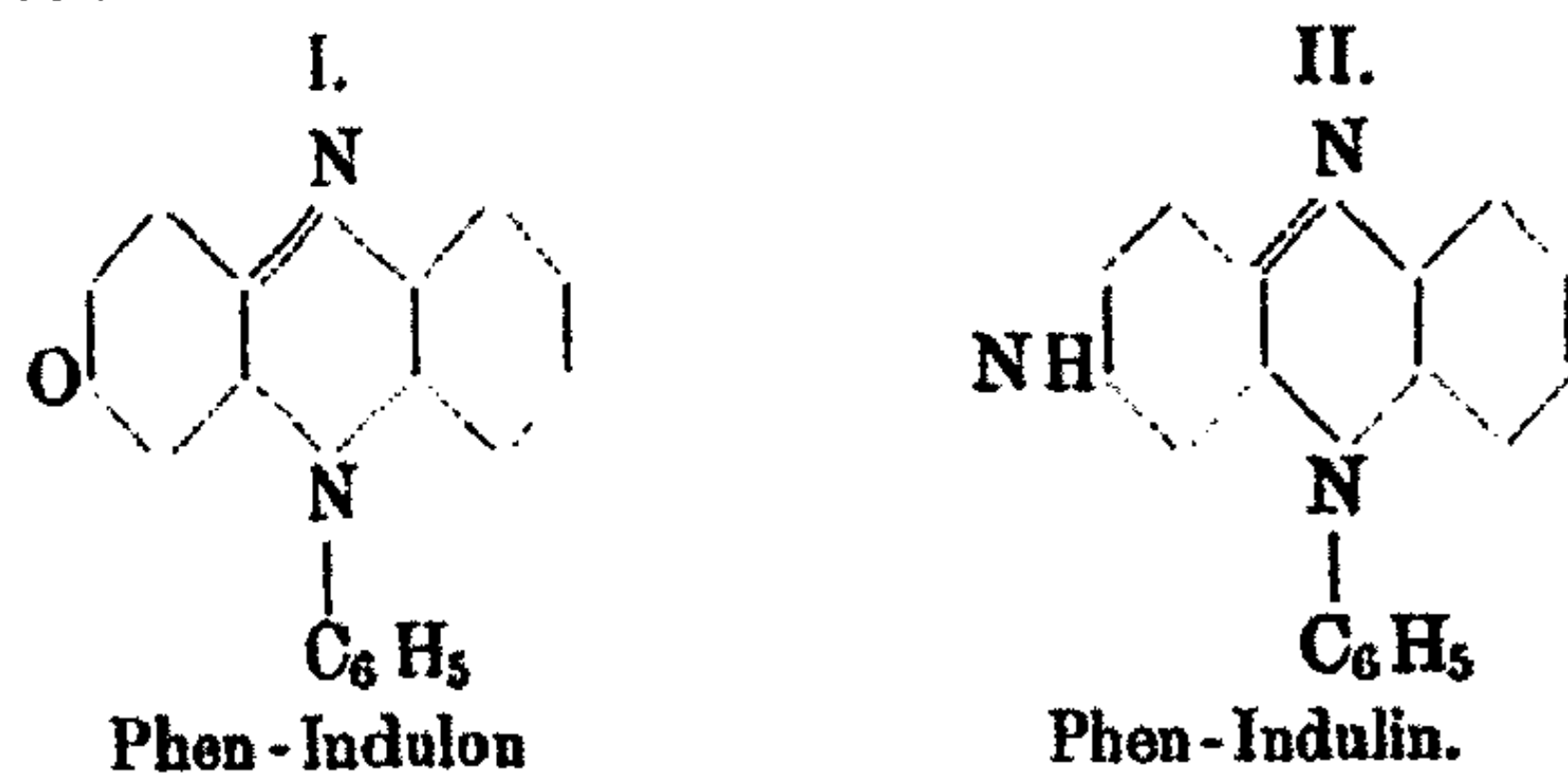
Ber. für $C_{29}H_{20}N_2O_2$	Gefunden
C 76.74	76.54 pCt.
N 8.14	8.30 »

Das Indulon schmilzt bei 174—175° und ist in Wasser unlöslich, ziemlich löslich in Aether und leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, löslich mit gelbbrauner Farbe in ganz verdünnter Natronlauge und mit olivengrüner Farbe in englischer Schwefelsäure. Aus Alkohol krystallisirt es in durchscheinenden rubinrothen Tafeln und Prismen, welche zerrieben ein leuchtend zinnoberrothes Pulver geben. Weder dieses, noch das vorher beschriebene Indulon zeigen in irgend einer Lösung Fluorescenz.

Zu Folge der unsymmetrischen Constitution des Chlordioxychinons und des Dioxythymochinons konnte man die gleichzeitige Bildung je zweier Indulone erwarten; die erhaltenen Producte zeigten indess keinerlei Eigenschaften, welche auf das Vorliegen von Gemischen schliessen liessen, so dass wahrscheinlich die begünstigte Form in weitaus vorwiegender Menge entsteht.

Otto Fischer und Eduard Hepp¹⁾ haben das von ihnen aus dem Rosindulin zuerst erhaltene Indulon mit dem Namen »Rosindon« bezeichnet. Da indessen der Name »Indon« bereits seit längerer Zeit für eine andere Körperklasse in Anspruch genommen ist, nämlich für die Ketoindenderivate, so halten wir es, um Verwechaelungen vorzubeugen, für zweckmässig, die Bezeichnung »Indone« für die Ketoinduline nicht beizubehalten, sondern durch die Benennung »Indulone« zu ersetzen, welche die Beziehung zu den Indulinen ebensogut wiedergibt und den Vorzug der Unzweideutigkeit besitzt.

Als »Indulon« par excellence d. h. als »Phenindulon«, würde das dem einfachsten Indulin der Renzol-Reihe, dem »Phenindulin« II entsprechende Ketoderivat zu bezeichnen sein, welches anscheinend von Fischer und Hepp vor einiger Zeit erhalten worden ist²⁾ und folgende Formel I besitzt:



Das Rosindulin würde dann rationell als Naphtophenindulin, das Rosindulon als Naphtophenindulon zu benennen sein u. s. w. Wir

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 256, 239.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 833.

glauben, dass der Anwendung der vorgeschlagenen Bezeichnungsweise keine erheblichen Schwierigkeiten im Wege stehen, verhehlen uns indessen keineswegs, dass die Einführung einer, sämtliche bisher bekannten Azinderivate umfassenden Nomenclatur zur Zeit noch nicht gut möglich ist.

Aachen, im Februar 1891.

Anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

102. C. Willgerodt: Nitrosirung von Nitroverbindungen durch Reduktion der in ihnen enthaltenen Nitrogruppen.

(Eingegangen am 24. Februar.)

I. Dinitrosonitrophenol, $C_6H_3(NO)_2(NO_2)OH$.

Das Dinitrosonitrophenol lässt sich auf verschiedenen Wegen darstellen:

1. Kocht man Pikrylchlorid mit Eisessig in Gegenwart von Jodkalium, so erhält man 31–32 pCt. Dinitrosonitrophenol, wenn man auf 1 Molekül (1 g) Pikrylchlorid 2 Moleküle (1.34 g) Jodkalium zur Einwirkung bringt. Die Umsetzung der auf einander reagirenden Substanzen vollzieht sich unter Abspaltung von Jod. Eisessiglösungen, die 3 g Pikrylchlorid und 4 g Jodkalium, das vor dem Zusatz in wenig Wasser gelöst wurde, enthielten, wurden für gewöhnlich 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, darauf mit viel Wasser versetzt und dadurch das entstandene Dinitrosonitrophenol als solches zum grössten Theil ausgefällt. Die Mutterlaugen desselben, vollständig zur Trockne verdampft, hinterlassen einen Rückstand von Dinitrosonitrophenol und Kaliumsalzen, die aus Wasser in langen, gelben explosiven Nadeln krystallisiren; dieselben scheinen ein Gemisch von Dinitrosonitro-, Dinitronitroso- und Trinitrophenolkalium zu repräsentiren, denn mit Schwefelsäure versetzt, liess sich aus ihnen reines Dinitrosonitrophenol überdies aber auch eine Substanz darstellen, die sich leicht mit gelber Farbe in Wasser löste und auf Zusatz von Kalilauge eine blutrothe Farbe annahm, die nach kurzer Zeit vollständig verschwand und einer hellgelben Platz machte.

2. Sehr leicht entsteht das Dinitrosonitrophenol, wenn man Pikrylchlorid mit Ameisensäure, der man die nöthige Menge Jodkalium einverleibt hat, zum Sieden erhitzt.

3. Weiter sei noch erwähnt, dass das Dinitrosonitrophenol neben anderen Verbindungen entsteht, wenn man alkoholische Pikrylchloridlösungen mit Jodkalium am Rückflusskühler kocht.

Das Dinitrosonitrophenol ist in seinen physikalischen Eigenschaften der Pikrinsäure ähnlich, es schmilzt bei 122° (uncorr.); es löst sich in kochendem Wasser, concentrirten Säuren, sowie in allen organischen Lösungsmitteln. Aus siedendem Wasser krystallisirt es zunächst in Nadeln, die sich indessen bald zu federförmigen Krystallen ausbilden, die mit denen der Pikrinsäure viel Aehnlichkeit haben. Aus Eisessig krystallisirt das Dinitrosonitrophenol, wenn das Lösungsmittel langsam verdunstet, in langen, gerieften Prismen. Die Farbe der reinen Verbindung ist blaugelb, fast weiss; man erhält sie in einem solchen Zustande, wenn man die aus Wasser durch Umkrystallisiren erhaltenen Massen sublimirt oder auch mit Salpeter-Schwefelsäure kocht.

Das Dinitrosonitrophenol unterscheidet sich wesentlich von der Pikrinsäure dadurch, dass seine alkoholischen und wässerigen Lösungen blaues Lackmuspapier nicht zu röthen vermögen und dass dieselben, mit Laugen versetzt, eine blutrothe Farbe annehmen. Das Dinitrosonitrophenol hat einen phenolartigen, nicht einen sauren Charakter, seine wässerigen Lösungen werden von Potaschelösungen nicht gefärbt in der Kälte, beim Kochen tritt indessen Rothfärbung unter Kohlensäureentwicklung ein. Leitet man in die rothe Lösung der Kaliumverbindung, Kohlensäure ein, so wird das Phenol durch dieselbe frei gemacht. Das Dinitrosonitrophenol hat nur noch einen schwach bitteren Geschmack und ebenso steht sein Färbvermögen hinter dem der Pikrinsäure weit zurück; Wolle wird von demselben gelblich gefärbt.

Das Dinitrosonitrophenol giebt die Nitrosoreaction nicht und harmonirt mit den von mir bereits bekannt gegebenen Nitrosoverbindungen auch darin, dass seine Nitrosogruppen gegen Oxydationsmittel sehr widerstandsfähig sind. Um dasselbe in Pikrinsäure überzuführen, wurde es erstens $\frac{1}{2}$ Stunde mit Eisessigchromsäure gekocht; aus der mit Wasserstoff verdünnten und mit wenig Kalilauge versetzten Lösung wurde das unveränderte Ausgangsmaterial wiedergewonnen. Zweitens wurde das Dinitrosonitrophenol, um es zu oxydiren, 4 Stunden mit verdünnter Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.15) gekocht. Aus der erkalteten, farblosen Lösung liess sich mit Aether nur die unveränderte Substanz ausziehen. Drittens wurde die Dinitrosoverbindung 3 Stunden mit Salpeterschwefelsäure gekocht; es trat dabei weder Oxydation noch Nitration ein. Viertens wurde das Dinitrosonitrophenol mit einem grossen Ueberschuss von Ferricyankalium in alkalischer Lösung gekocht, wodurch es in der That verändert wurde. Der entstandene Körper giebt mit Kalilauge eine gelbe Lösung; es scheidet sich aus derselben aber kein pikrinsaures Kali ab.

Zur Bestätigung dafür, dass die oben beschriebene Verbindung der Formel $C_6H_3N_3O_5$ entspricht, wurde dieselbe analysirt und die Moleculargrösse derselben nach Raoult's Methode mittelst Eisessig bestimmt.

Die erhaltenen Resultate sind:

	Berechnet für $C_6H_3N_3O_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	36.55	37.0	36.2 pCt.
H	1.52	1.8	1.5 »
N	21.42	20.6	— »
Mol.	197	226	—

Das Dinitrosonitrophenol verbindet sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen; die bis jetzt dargestellten additionellen Verbindungen sind:

1. Dinitrosonitrophenol-Anthracen,
 $C_6H_2(NO)_2(NO_2)OH$, $C_{14}H_{10}$.

Dasselbe entsteht, wenn man 0.853 g Anthracen in kochendem Alkohol löst, darauf mit 1 g Dinitrosonitrophenol versetzt und so lange erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Aus der erkaltenden Flüssigkeit scheiden sich sehr lange, gelbrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 160° (uncorr.) aus. Eine Verbrennung der Verbindung lieferte folgende Daten:

	Berechnet	Gefunden
C	64.00	63.6 pCt.
H	3.47	4.2 »

2. Dinitrosonitrophenol - Acenaphten,
 $C_6H_2(NO)_2(NO_2)OH$, $C_{12}H_{10}$.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man 1 g Dinitrosonitrophenol und 0.78 g Acenaphten in Alkohol löst; sie krystallisirt in reingelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 168° (uncorr.) liegt. Bei einer Stickstoffbestimmung wurden 12.09 pCt. statt 11.9 pCt. Stickstoff gefunden.

3. Dinitrosonitrophenol - Naphtalin,
 $C_6H_2(NO)_2(NO_2)OH$, $C_{10}H_8$,

krystallisirt in langen, blassgelben Nadeln vom Schmelzpunkt $150-151^\circ$ (uncorr.); dieselben zersetzen sich bei längerem Erwärmen auf 100° . Beim Kochen mit Laugen destillirt das Naphtalin quantitativ über, das Dinitrosonitrophenol dagegen bleibt gänzlich in Form des Phenolates zurück. Eine Stickstoffbestimmung dieser Verbindung lieferte 13.9 statt 12.9 pCt. Stickstoff. (Die Verbindung hatte sich beim Trocknen bei 100° bereits etwas zersetzt.)

4. Dinitrosonitrophenol-Benzol

krystallisirt in grossen, flächenreichen, wohlausgebildeten Krystallen, die fast farblos sind; schon beim Stehen an der Luft verlieren dieselben das Benzol und werden opak.

II. Dinitrosonitrophenylazobenzol, $C_6H_5(NO)_2(NO)N=N-C_6H_5$.

Diese Verbindung konnte bislang nur dadurch gewonnen werden, dass man Pikrylphenylhydrazin mit Alkohol kochte oder in Röhren einschloss und erhitze; jetzt ist es mir gelungen, dieselbe mit Leichtigkeit dadurch zu erzeugen, dass ich 1. Pikrylphenylhydrazin mit Eisessig-Jodkaliumlösung, 2. Pikrylphenylhydrazin mit Eisessig-Bromkaliumlösung, 3. Trinitrophenylazobenzol mit Eisessig-Jodkaliumlösung kochte. Bei allen diesen Versuchen wurde Dinitrosonitrophenylazobenzol vom Schmelzpunkt $215 - 218^\circ$ erhalten. 4. Kocht man E. Fischer's Trinitroazobenzol mit einer Eisessig-Jodlösung, so wirkt auch dieses Element stark reducirend; es wurde in diesem Falle eine goldgelbe, glänzende, in Blättchen krystallisirende Verbindung erhalten, die bei 225° schmolz; ich halte dieselbe für das zweite¹⁾ Dinitrosonitrophenylazobenzol, das noch etwas verunreinigt ist.

III. Dinitronitrosophenyl-*p*-bromazobenzol

Das Dinitronitrosophenyl-*p*-bromazobenzol entsteht, wie ich zuerst nachgewiesen habe, wenn man Pikrylphenylhydrazin (1 Mol.) mit Brom (1 Mol.), gelöst in Chloroform, behandelt. Die Constitution dieser Verbindung habe ich im Verein mit Hrn. Ellon dadurch eruiert, dass wir dieselben aus dem Pikryl-*p*-bromphenylhydrazin dargestellt haben. Nunmehr ist es mir auch gelungen, die obige Substanz dadurch zu erzeugen, dass ich erstens Pikrylhydrazin, zweitens Trinitrophenylazobenzol mit einer concentrirten, rauchenden Eisessig-Bromwasserstofflösung behandelte. Vorzüglich das Trinitroazobenzol liefert schon nach kurzem Digeriren ein vollständig reines, gebromtes Trinitroazoprodukt vom Schmelzpunkt 269° . Analysirt, lieferte das Dinitro-nitrosophenyl-*p*-bromazobenzol folgende Daten:

	Berechnet	Gefunden
C	37.9	37.6 pCt.
H	1.5	1.6 „

Freiburg i./B., den 21. Februar 1891.

¹⁾ Tageblatt der Naturforscher und Aerzte zu Bremen 1890.

108. William Orren Emery: Beiträge zur Kenntniss der Tricarballylsäure.

[Zweite Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Publication über diesen Gegenstand erlaubte ich mir über den Methylester, das Amid, das Chlorid und das Anilid der Tricarballylsäure kurzen Bericht zu erstatten. Die im Heft 2 der Berichte dieses Jahres (S. 311) veröffentlichten Untersuchungen von K. Auwers¹⁾ veranlassen mich zu folgenden Mittheilungen.

Tricarballylanhydridsäure, $C_8H_6O_5$.

Zur Darstellung dieser Verbindung kann man zwei Wege einschlagen, erstens Destillation der Säure unter stark vermindertem Druck und zweitens Einwirkung von Acetylchlorid auf die Säure. Das Verhalten der Tricarballylsäure ist schon von Däumichen²⁾ studirt worden. Derselbe erhielt eine Substanz, der er die Formel $C_{16}H_{14}O_{11}$ und den Namen Acetyltricarballylsäureanhydrid beilegt. Däumichen nimmt an, die Acetylgruppe habe den Methinwasserstoff ersetzt, jedoch konnte er einen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme nicht liefern. Wie ich in einer späteren Abhandlung zeigen werde, entsteht aus dem zuerst von Miehle³⁾ und dann neuerdings von mir⁴⁾ beschriebenen β -Acettricarballylsäureester durch Verseifen mit Salzsäure jedenfalls nur vorübergehend die β -Acettricarballylsäure, denn das Endproduct dieser Reaction ist die β -Acetylglutarsäure resp. deren Lacton. Da die β -Acettricarballylsäure nicht zu existiren scheint, so wäre die Existenz eines Anhydrides dieser Säure noch problematischer.

Durch die Einwirkung von Acetylchlorid auf Tricarballylsäure erhält man zunächst das Halbanhydrid oder die Tricarballylanhydridsäure vom Schmelzpunkt 132°. Die neue Verbindung wurde in folgender Art bereitet. Tricarballylsäure wurde bis zur Auflösung mit Acetylchlorid am Rückflusskühler gekocht und das überschüssige Acetylchlorid im Vacuum über Natronkalk entfernt. Nach einigen Stunden war das Reactionsproduct zu einer festen aus Warzen bestehenden Krystallmasse erstarrt. Zum Zweck der Analyse wurde das Anhydrid aus einem Gemisch von Chloroform und Eisessig umkrystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 311.

²⁾ Chemiker Zeitung 1889, 18, 217.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 322.

⁴⁾ Diese Beriche XXIII, 3755.

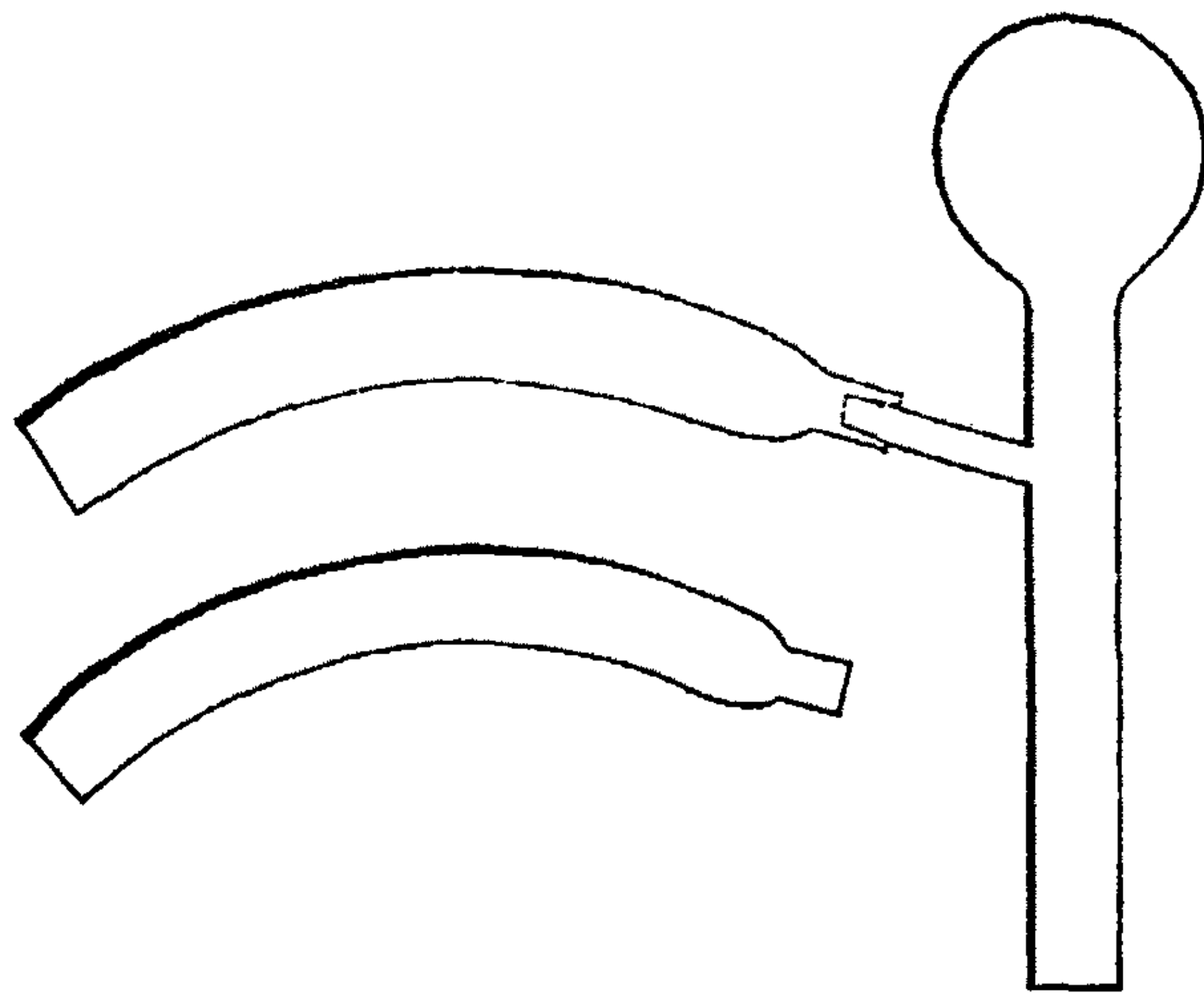
Man erhält feine Nadelchen vom Schmelzpunkt 132° . Die Analyse führte zur Formel $C_6H_8O_5$.

I. 0.1555 g Substanz ergaben 0.2586 g Kohlensäure und 0.0556 g Wasser.
II. 0.1525 g Substanz ergaben 0.2544 g Kohlensäure und 0.0550 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_8O_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	45.57	45.36	45.49 pCt.
H	3.79	3.97	4.01 „
O	50.63	—	— „

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und heissem Eisessig, schwer dagegen in Aether und Chloroform.

Versuche zur Destillation der Tricarballylsäure von Wichelhaus¹⁾ und später von Däumichen²⁾ sind ohne Erfolg geblieben. Unternimmt man die Destillation unter stark vermindertem Druck, so gelingt es leicht die Tricarballylanhydridsäure in reinem Zustande zu gewinnen. Die Destillation wurde in einem Kolben³⁾ ausgeführt, welcher eine eingeschliffene Vorlage besitzt, wie nebenstehende Figur veranschaulicht.



Die Säure wird in Portionen von 10 g langsam bis auf 240 bis 250° in einem zugedeckten Paraffinbade erhitzt. Bei 233 — 235° destil-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 132, 62.

²⁾ Dissertation, Berlin, 1888.

³⁾ Solche Fractionskolben sind nicht nur bei hoch schmelzenden Substanzen, sondern auch bei Flüssigkeiten zu empfehlen, wenn es sich um kleine Flüssigkeitsmengen handelt. Derartige Kölbchen liefert in vorzüglicher Qualität die Firma C. Gerhardt, Marquart's Lager chemischer Utensilien in Bonn.

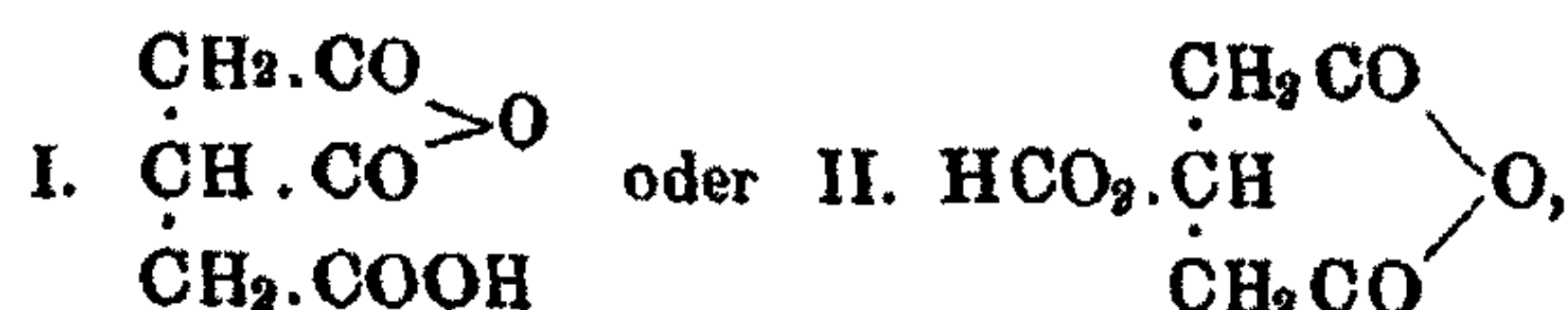
lirt ein farbloses, dickflüssiges, schon in dem kurzen Abflussrohre zu Nadeln leicht erstarrendes Oel. Das Product stellt die Tricarballylanhydridsäure in reinem Zustande dar.

I. 0.1506 g Substanz ergaben 0.2504 g Kohlensäure und 0.0531 g Wasser.

II. 0.1937 g Substanz ergaben 0.3233 g Kohlensäure und 0.0682 g Wasser.

Ber. für $C_6H_6O_5$		Gefunden	
C	45.57	45.35	45.52 pCt.
H	3.79	3.92	3.91 „
O	50.63	—	— „

Die durch Destillation gewonnene Tricarballylanhydridsäure schmilzt bei 131—132°, krystallisirt aus Eisessig in Form feiner Nadeln und ist offenbar identisch mit der aus der Tricarballylsäure und Acetylchlorid dargestellten Tricarballylanhydridsäure. Was die Constitution dieser Verbindung betrifft, so könnten zwei Formeln in Betracht kommen:



wovon mir die erstere als die wahrscheinlichere erscheint. Durch weitere Einwirkung von Acetylchlorid auf die Tricarballylanhydridsäure hoffe ich zu dem zweiten Anhydrid der Tricarballylsäure gelangen zu können.

Tricarballylanhydridsäure und Ammoniak.

Eine ätherische Lösung der Tricarballylanhydridsäure wird mit trockenem Ammoniak gesättigt. Der entstandene weisse voluminöse Niederschlag wird rasch filtrirt und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das Product bildet ein weisses, äusserst hygroskopisches Pulver, welches der Analyse nach das saure Ammoniumsalz der Tricarballylaminsäure darstellt.

Substanz ergaben folgende Daten: Barom. = 760, Temp. = 7.5°, Vol. = 20 ccm.

	Berechnet			Gefunden
	für $C_6H_{15}N_3O_5$	$C_6H_{13}N_2O_5$	$C_6H_{10}N_2O_4$	
N	20.10	14.58	16.09	14.70 pCt.

Ein Silbersalz daraus dargestellt, ergab folgendes Resultat.

0.1314 g Substanz lieferten 0.0727 g Silber.

Ber. für $C_6H_7NO_5Ag_3$		Gefunden
Ag	55.53	55.33 pCt.

Aus der Tricarballylanhydridsäure und trockenem Ammoniak entsteht also das saure Ammoniumsalz der Tricarballylaminsäure, welche ihrerseits mit Silbernitrat das neutrale Silbersalz der Tricarballylaminsäure liefert.

Tricarballylanhydridsäure und Phenylhydrazin.

Um die Tricarballylmonophenylhydrazidosäure darzustellen, wird die Tricarballylanhydridsäure in absolutem Aether gelöst, darauf mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt. Ausser einer Trübung der ätherischen Lösung konnte keine Reaction wahrgenommen werden. Beim Verdunsten des Aethers wurde ein nicht erstarrender Syrup erhalten, welcher sich in Wasser mit saurer Reaction löst. Zur Analyse wurde das Kalksalz dargestellt, indem eine wässrige Lösung der Säure mit Calciumcarbonat heiss übersättigt und das vom überschüssigen Kalk erhaltene Filtrat bis zur Trübung mit Alkohol versetzt wurde. Beim Erkalten schied sich ein weisses krystallinisches Pulver ab, das, bei 100° getrocknet, folgendes Resultat ergab:

0.1460 g Substanz lieferten 0.0270 g Calciumoxyd.

	Ber. für $C_{12}H_{11}N_2O_5Ca$	Gefunden
Ca	18.42	18.49 pCt.

Demnach liegt das Calciumsalz der Tricarballylmonophenylhydrazidosäure vor.

Tricarballylanhydridsäure und Anilin.

Eine ätherische Lösung der Säure wurde mit der berechneten Menge Anilin versetzt. Da kein Niederschlag entstand, wurde der Aether verdunsten gelassen. Der Rückstand bestand aus einem dickflüssigen, nicht erstarrenden Syrup, woraus das Silbersalz dargestellt wurde.

0.1040 g Substanz ergaben 0.0480 g Silber.

0.1140 g Substanz ergaben 0.0526 g Silber.

	Ber. für $C_{12}H_{11}NO_6Ag_2$	Gefunden
Ag	46.45	46.15 46.14 pCt.

Aus obigen Zahlen geht hervor, dass das Silbersalz der Tricarballylmonanilidosäure vorliegt.

Wird das Rohproduct der Einwirkung von Acetylchlorid auf Tricarballylsäure kurze Zeit mit Anilin erhitzt, so entsteht unter Anderem die Tricarballylanilsäure. Um letztere zu gewinnen, wird die Schmelze mehrmals mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten des Filtrates krystallisirt ein Körper in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 137° schmelzen. Die Analyse führte zur Formel $C_{12}H_{11}NO_4$.

0.1526 g Substanz ergaben 0.3451 g Kohlensäure und 0.0674 g Wasser.

0.2896 g Substanz ergaben folgende Daten: Barom. = 773, Temp. = 8°, Vol. = 12.5 cem.

	Ber. für $C_{12}H_{11}NO_4$	Gefunden
C	61.80	61.67 — pCt.
H	4.72	4.91 — >
N	6.01	— 6.40 >
O	27.47	— — >

Das Silbersalz ergab Folgendes:
0.1017 g Substanz lieferten 0.0322 g Silber.

	Ber. für $C_{12}H_{10}NO_4Ag$	Gefunden
Ag	31.76	31.66 pCt.

Die Tricarballylanilsäure ist schon von Däumichen¹⁾ dargestellt worden.

Tricarballylanhydridsäure und *o*-Toluidin.

Eine ätherische Lösung der Säure wurde mit der berechneten Menge *o*-Toluidin versetzt und darauf der Aether verdunsten lassen, wobei weisse harte Krystallwarzen vom Schmelzpunkt 143° resultirten. Die Analyse des im Vacuum getrockneten Productes führte zur Formel der Tricarballylmono-*o*-toluidosäure.

0.1548 g Substanz ergaben 0.3351 g Kohlensäure und 0.0804 g Wasser.
0.1880 g Substanz ergaben folgende Daten: Barom. = 751.5, Temp. = 5° , Vol. = 8.8 ccm.

	Ber. für $C_{13}H_{15}NO_5$	Gefunden
C	58.87	59.04 — pCt.
H	5.66	5.77 — »
N	5.28	— 5.66 »
O	30.19	— — »

Die Tricarballyl-*o*-toluidosäure ist in heissem Wasser löslich und kann daraus umkrystallisirt werden. Durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht zunächst die Tricarballyl-*o*-toluylsäure. Das Reactionproduct wurde aus Wasser umkrystallisirt. Blendend weisse Warzen vom Schmelzpunkt 152° wurden erhalten. Die Analyse führte zur Formel $C_{13}H_{13}NO_4$.

0.1504 g Substanz ergaben 0.3480 g Kohlensäure und 0.0734 g Wasser.
0.2076 g Substanz ergaben folgende Daten: Barom. = 762.5, Temp. = 1° , Vol. = 10 ccm.

	Ber. für $C_{13}H_{13}NO_4$	Gefunden
C	63.16	63.10 — pCt.
H	5.26	5.40 — »
N	5.67	— 6.01 »
O	25.91	— — »

Tricarballylamidimid, $C_6H_8N_2O_3$,

Wie ich in meiner vorigen Publication²⁾ mittheilte, schien es mir nicht unwahrscheinlich zu sein, dass das Tricarballylamid durch geeignete Behandlung in das Tricarballylamidimid übergeht. Die Erfahrung hat in der That gezeigt, dass das Tricarballylamid verhältniss-

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1889, 13, 217.

²⁾ loc. cit.

mässig leicht Ammoniak verliert. Die Reaction wurde in folgender Art ausgeführt. Das Triamid wurde so lange im Oelbade bei 220° erhitzt, bis ein Entweichen von Ammoniak nicht mehr wahrzunehmen war. Beim Erkalten erstarrte das dunkelbraune Reactionsproduct glasartig. Die Schmelze wurde in verdünntem Alkohol gelöst und kurze Zeit mit Thierkohle gekocht. Beim Erkalten des Filtrats krystallisirten weisse harte Krystallwarzen vom Schmelzpunkt 173°. Die Analyse führte zur Formel $C_6H_8N_2O_3$.

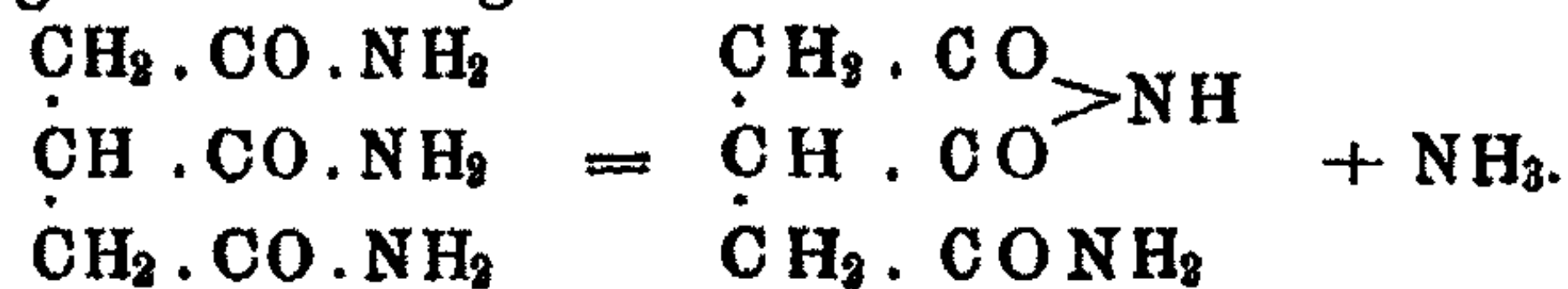
0.1500 g Substanz ergaben 0.2556 g Kohlensäure und 0.0739 g Wasser.

0.1503 g Substanz ergaben 0.2535 g Kohlensäure und 0.0722 g Wasser.

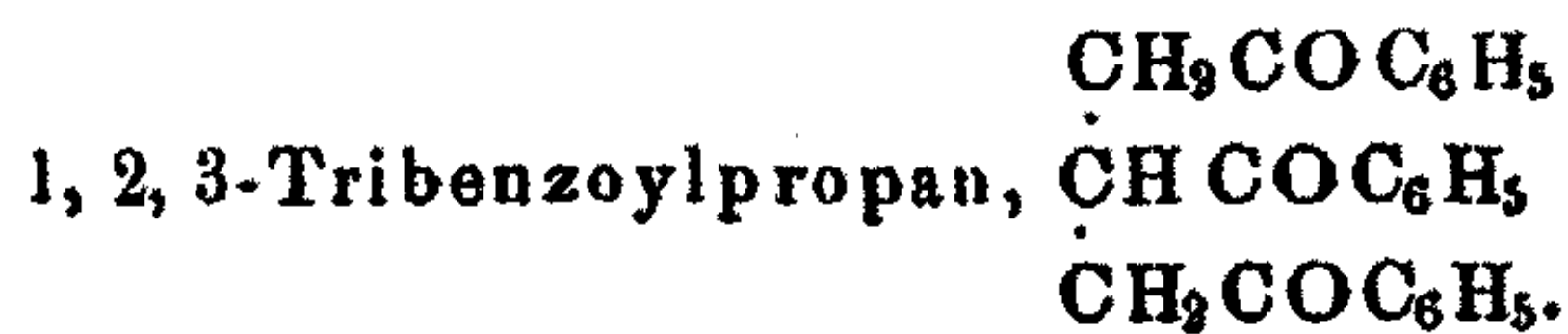
0.1520 g Substanz ergaben folgende Daten: Barom. = 766, Temp. = 5°, Vol. = 22.5 com.

	Ber. für $C_6H_8N_2O_3$		Gefunden		
C	46.15	46.47	46.01	—	pCt.
H	5.13	5.47	5.34	—	»
N	17.95	—	—	18.26	»
O	30.77	—	—	—	»

Das Tricarballylamidimid entsteht aus dem Tricarballylamid wohl nach folgender Gleichung:



Die neue Verbindung ist schwer löslich in verdünntem Alkohol, leicht dagegen in Wasser. Das Tricarballylamidimid hat Däumchen¹⁾ ebenfalls dargestellt.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Tricarballylchlorid mit einem grossen Ueberschuss von Benzol versetzt und am Rückflusskühler angebracht. In dies Gemisch wurde Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingetragen und zwar kamen auf 10 g Tricarballylchlorid etwa 25 g Aluminiumchlorid. Die Einwirkung erfolgte schon bei gewöhnlicher Temperatur, die Flüssigkeit erwärmte sich und nahm unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure allmählich eine dunkle Farbe an. Nach 24 Stunden wurde das Reactionsproduct in viel Wasser gegossen, dazu noch etwas Salzsäure gefügt, die Benzolschicht abgehoben, das Benzol abdestillirt und der Rückstand nach dem Auskochen mit verdünnter Sodalösung aus Alkohol umkrystallisirt. Strohgelbe Nadeln

¹⁾ Chemiker Zeitung 1889, 13, 217.

vom Schmelzpunkt 137° wurden erhalten. Die Analyse führte zur Formel des Tribenzoylpropans $C_{24}H_{20}O_3$.

0.1500 g Substanz ergaben 0.4428 g Kohlensäure und 0.0767 g Wasser.

0.1504 g Substanz ergaben 0.4452 g Kohlensäure und 0.0784 g Wasser.

0.1518 g Substanz ergaben 0.4482 g Kohlensäure und 0.0791 g Wasser.

	Ber. für $C_{24}H_{20}O_3$	Gefunden		
C	80.90	80.51	80.73	80.79 pCt.
H	5.62	5.68	5.79	5.81 >
O	13.48	—	—	— >

Wird das neue Triketon mit Phenylhydrazin kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so findet eine Abspaltung von Wasser statt. Zur Reinigung der entstandenen Verbindung wird das Reaktionsproduct in wenig Eisessig gelöst und diese Lösung dann vorsichtig mit Wasser versetzt. Das gebildete Hydrazone fällt als weisse bis gelbe Flocken nieder, welche beim Trocknen ein dem Colophonium ähnliches Aussehen annehmen. Der Schmelzpunkt des Hydrazons liegt bei 57—60°.

0.1100 g Substanz ergaben folgende Daten: Barom. 766.5, Temp. 8.5°, Vol. 5.5 ccm.

0.2502 g Substanz ergaben folgende Daten: Barom. 757, Temp. 22°, Vol. 13.5 ccm.

	Berechnet für			Gefunden	
	$C_{20}H_{16}N_2O_2$	$C_{26}H_{22}N_4O$	$C_{19}H_{16}N_2$		
C	80.72	80.59	80.51	—	— pCt.
H	5.83	5.97	6.07	—	— >
N	6.28	10.45	13.42	6.07	6.08 >

Aus obigen Zahlen geht hervor, dass das Monohydraton des 1, 2, 3-Tribenzoylpropans entstanden ist, und ferner wird aus der Zusammenstellung ersichtlich, dass eine Elementaranalyse keine Entscheidung zu liefern im Stande wäre.

Bonn, den 16. Februar.

104. J. Bredt: Ueber die Einwirkung von Natriumacetessigester auf Benzalmalonsäureester.

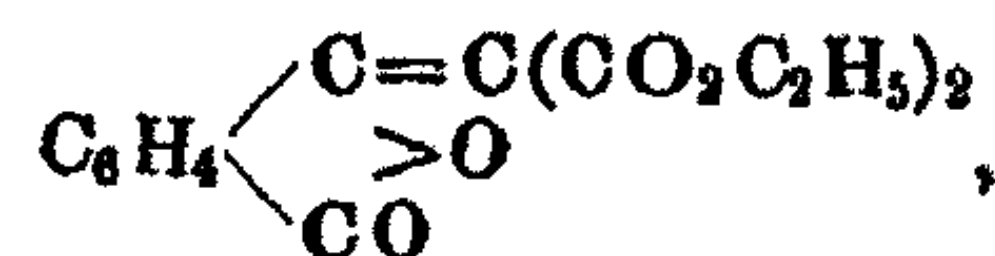
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

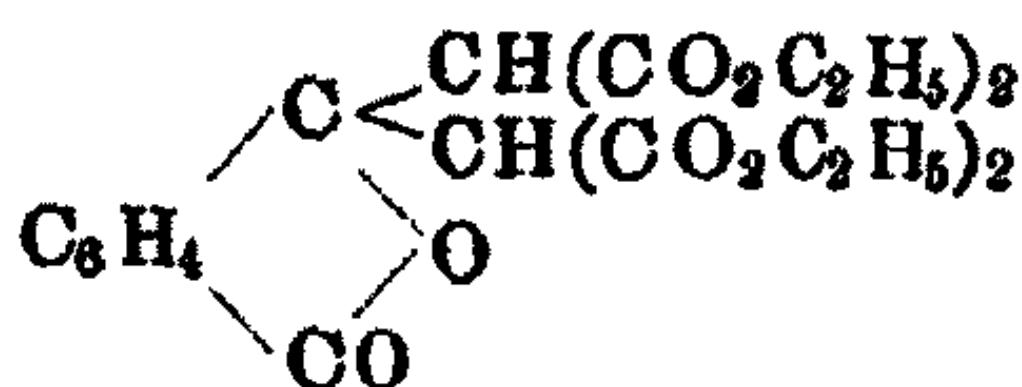
Eine kürzlich von K. Auwers¹⁾ veröffentlichte vorläufige Mittheilung über die Anlagerung von Natriummalonsäureester an ungesättigte Säuren giebt mir Veranlassung, schon jetzt über noch nicht abgeschlossene Versuche zu berichten, welche ich von demselben Gedanken ausgehend in ähnlicher Richtung angestellt hatte.

J. Wislicenus zeigte im Jahre 1887 in seiner ausführlichen Untersuchung: »Ueber die Producte der Einwirkung von Phtalylchlorür auf Natriummalonsäureester«,

dass der bei dieser Reaction gewonnene Phtalylmalonsäureester,



noch ein zweites Molekül Natriummalonsäureester aufnimmt und damit eine additionelle Verbindung eingeht. Wislicenus hat den Beweis geliefert, dass hier ein Tetraäthylester von der Constitution:



in Gestalt seiner Dinatriumverbindung neben einem isomeren Ester erhalten wird.

Es war zu erwarten, dass man an Stelle des Phtalylmalonsäureesters auch die von Claisen dargestellten, einfacher constituirten Condensationsproducte des Malonsäureesters mit Aldehyden von der allgemeinen Formel:



zu analogen Reactionen verwenden könnte.

Wenn es dann gelang, an Stelle des Natriummalonsäureesters den Natriumacetessigester in diese ungesättigten Verbindungen einzuführen, so war hiermit möglicher Weise eine allgemeine Darstellungsmethode für δ -Ketonsäuren gegeben, deren Reduction zu den entsprechenden δ -Lactonen führen musste. In dieser Absicht liess ich auf Benzalmalonsäureester Natriumacetessigester in der Kälte einwirken.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 307.

Ber. für C ₁₈ H ₂₀ O ₈		Gefunden	
		I.	II.
C	65.06	64.80	64.93 pCt.
H	6.02	6.14	6.17 "

Ich unterlasse es, meine Ansichten über die Constitution dieser Säure und den Reactionsmechanismus bei ihrer Bildung zu äussern, bis die weitere Untersuchung eine endgültige Entscheidung darüber herbeigeführt hat.

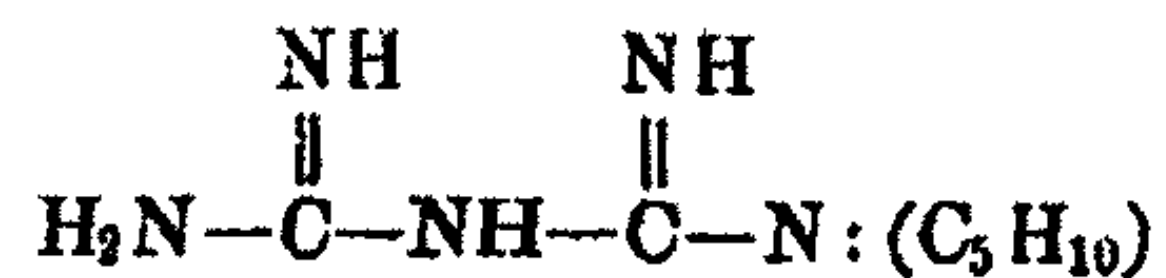
105. Eug. Bamberger: Ueber Piperylbiquanid.

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

(Eingegangen am 23. Februar.)

Wie ich soeben aus einem Referat der Chemiker-Zeitung ersehe, hat Hr. Emich durch Vereinigung von Dicyandiamid mit Diäthylamin und Diphenylamin diäthylirtes resp. diphenylirtes Biquanid dargestellt.

Ich habe vor etwa einem Jahre die Beobachtung gemacht, dass sich Dicyandiamid schon bei Zimmertemperatur unter geeigneten Bedingungen mit Piperidin zu einer schön krystallisirenden Base verbinden lässt, welcher die Constitutionsformel



zukommt. Dieselbe ist durch eine in prächtigen, rosenrothen Nadeln krystallisirende Kupferverbindung charakterisirt.

Nähere Angaben über diese Substanzen, welche für die Constitutionsfrage des Dicyandiamids von Bedeutung sind, werde ich demnächst in Gemeinschaft mit Hrn. Seeberger nachfolgen lassen.

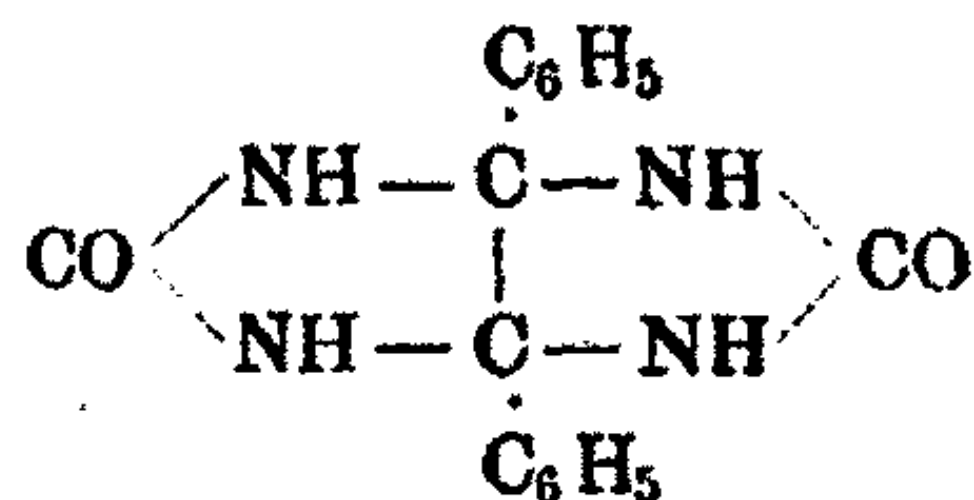
München, 21. Februar 1891.

106. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf Benzil.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Im Decemberhefte von Liebig's Annalen, das mir erst vor Kurzem zugekommen ist, finde ich eine Abhandlung der Hrn. R. Anschütz und H. Geldermann,¹⁾ in welcher sie unter Anderem ein Condensationsproduct des Benzils mit Harnstoff beschreiben, das ich vor anderthalb Jahren dargestellt und veröffentlicht habe. Meine ausführliche Abhandlung ist zwar nur in der Gazzetta chimica²⁾ erschienen, doch ist darüber auch in diesen Berichten ein Referat³⁾ enthalten.

Meine Angaben stehen mit den Versuchsergebnissen der genannten Forscher in bester Uebereinstimmung, obwohl diese letzteren unter anderen Bedingungen gearbeitet haben. Ich möchte zum Schlusse noch bemerken, dass aus dem Verhalten des Diphenylacetylendiureins oder Tolanharnstoffs gegen Essigsäureanhydrid nur die folgende Formel:



am wahrscheinlichsten erscheint.

Bologna, 22. Februar 1891. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

107. C. Liebermann: Ueber Tropinsäure und die Oxydation des Linksegonins, Rechtsegonins und Tropins.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Vor Kurzem zeigte ich⁴⁾, dass bei der Oxydation von gewöhnlichem (Links-) Ecgonin mit Chromsäure zwei Säuren entstehen, von denen die als Hauptproduct gebildete mit der von Merling⁵⁾ aus Tropin unter gleichen Bedingungen erhaltenen Tropinsäure in Zusammensetzung und Eigenschaften übereinstimmt, während die zweite, bisher noch nicht bekannte Säure, die ich jetzt ihrer Entstehung nach

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 261, 132.

²⁾ Gazz. chim. ital. 19, 563. (1889).

³⁾ Diese Berichte XXIII, 59 (Referate).

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 2518.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 348.

als Ecgoninsäure bezeichnen will, die Formel $C_7H_{11}NO_3$ besitzt. Meine (l. c.) ausgesprochene Absicht, die Tropinsäure aus Ecgonin mit der aus Tropin erhaltenen noch direct zu vergleichen, habe ich jetzt ausgeführt; zugleich habe ich auch noch die Oxydation des Rechtsecgonins, des Tropins und des Tropigenins mit in die Untersuchung gezogen. Hierüber, sowie über eine Anzahl Versuche, welche die Constitution der Tropinsäure mit grösserer Sicherheit feststellen, als dies bisher der Fall war, soll im Folgenden berichtet werden.

Darstellung, Erkennung und Reinigung der Tropin- und Ecgoninsäure.

Bei der behufs Gewinnung grösserer Mengen Ausgangsmaterials erneut vorgenommenen Oxydation von Linksecgonin konnten einige neue Erfahrungen gesammelt werden. Aus 150 g Linksecgonin, welche in den früher (l. c.) angegebenen Verhältnissen oxydirt wurden, wurden diesmal 41 g Tropinsäure neben 12 g Ecgoninsäure gewonnen. Bei energischerer Oxydation schien die Menge der Ecgoninsäure auf Kosten der Tropinsäure zu wachsen; eine directe Ueberführung der einen Säure in die andere gelang indessen trotz vieler diesbezüglicher Versuche nicht. — Bei der Reindarstellung beider Säuren erwies sich ein Kochen mit Thierkohle, für Tropinsäure ihrer wässerigen, für Ecgoninsäure ihrer alkoholischen Lösung, als ganz besonders vorthellhaft. Tropinsäure krystallisirt man zweckmässig einmal aus wenig kochendem Wasser um, da sie in kaltem Wasser nicht übermässig löslich ist; die so gereinigte Säure wird dann aus wässrig alkoholischer Lösung mit Aether gefällt.

Zur Unterscheidung der Tropinsäure von dem Ausgangsproduct, dem Ecgonin, kann ausser der sauren Reaction der Ersteren auch ihre Fähigkeit in heisser wässriger Lösung Kupferoxyd mit blauer Farbe zu lösen, sowie die Bildung des charakteristischen Silbersalzes dienen. Letzteres lässt sich auch für eine etwaige Trennung der Tropinsäure (und auch der Ecgoninsäure) von Ecgonin und Anhydroecgonin benutzen, da es aus nicht zu verdünnter wässriger Lösung durch Alkohol ausfällt, während die beiden anderen Verbindungen unter denselben Verhältnissen noch in Lösung bleiben. Um die Reinheit meiner früheren Tropinsäure noch auf einem neuen Wege zu controlliren, wurde sie daher noch in das Silbersalz umgewandelt, die wässrige Lösung des Letzteren durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die durch Abdampfen des Filtrats gewonnene Säure umkrystallisirt. Bei der Analyse wurden ganz dieselben Zahlen wie früher erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{13}NO_4$
C	51.59	51.34 pCt.
H	7.18	6.95 „

Salze ¹⁾, Ester und Basicität der Tropinsäure.

Die Analyse der Metallsalze der Tropinsäure erschien von grösserer Bedeutung, weil sie zur Erkennung der Basicität der Tropinsäure führen musste. Merling hatte aus der Zusammensetzung des Silbersalzes auf die Bibasicität der Säure geschlossen, obwohl er hierfür beträchtlich zu wenig Silber fand; dieselben zu niedrigen Zahlen für das Silbersalz hatte auch ich erhalten. Das (i. c.) von mir beschriebene Calcium- und Bariumsals hatten aber nur genau 1 Äquivalent Calcium und Barium ergeben, wonach die Säure als einbasisch erscheinen konnte. Diese für andere Säuren gültigen Verhältnisse lassen sich aber nicht ganz ohne Weiteres auf Amidosäuren anwenden. In den Carbonsäuren starker Ammoniakke kann die Säurenatur der Carboxylgruppe durch die basyle Natur des Restes soweit ausgeglichen sein, dass überhaupt Seitens der Carboxylgruppe gewisse Metallsalzbildungen gar nicht mehr zu Staude kommen. Ich habe mich hierüber, und mit im Hinblick auf die Verhältnisse bei der Tropinsäure, gelegentlich einer gemeinsam mit Hrn. O. Kühling jüngst ver-

¹⁾ Von den Salzen der Tropinsäure wurde noch das früher beschriebene Golddoppelsalz, $C_8H_{13}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, in glänzenden Kryställchen gewonnen, welche Hr. Privatdocent Dr. A. Fock gütigst einer Messung unterworfen hat. Derselbe theilt mir darüber Folgendes mit:

Krystalssystem: asymmetrisch.

$$a : b : c = 0.6214 : 1 : ?$$

$$A = 80^\circ 47' \quad \alpha = 90^\circ 0'$$

$$B = 118^\circ 13' \quad \beta = 117^\circ 15'$$

$$C = 75^\circ 7' \quad \gamma = 78^\circ 17'$$

$$\text{Beobachtete Formen: } b = \{010\} \infty P \infty, c = \{001\} 0 P,$$

$$n = \{1\bar{1}0\} \infty P, m = \{110\} \infty P', \text{ und } l = \{430\} \infty P', \frac{1}{2}.$$

Die glänzenden Krystalle sind kurz prismatisch nach der Verticalaxe und im Maximum bis $\frac{1}{2}$ mm gross. Ueber den Flächen der Prismenzone herrscht das Brachypinakoid b stets vor. Von den beiden rechten Hemiprismen m und l tritt bald das eine, bald das andere auf, nicht selten auch beide nebeneinander. Das linke Hemiprisma n ist stets vorhanden. Als Endfläche wurde einzig die Basis beobachtet. Die Krystalle erweisen sich ohne Ausnahme als Zwillinge nach dem Brachypinakoid b .

Beobachtet Berechnet

$b : n = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}0) = 47^\circ 44'$	—
$b : m = (010) : (110) = 69^\circ 20'$	—
$b : c = (0\bar{1}0) : (001) = 80^\circ 47'$	—
$n : c = (1\bar{1}0) : (001) = 56^\circ 39'$	—
$b : l = (010) : (430) = 59^\circ 0'$	$59^\circ 24'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

öfentlichten Arbeit über die Hygrinsäure¹⁾, ausführlicher ausgesprochen. Auch der Ammoniakrest der Tropinsäure gehört zu diesen stark basischen Resten und die Tropinsäure ist, wie das Folgende lehrt, trotz der Zusammensetzung $(C_8H_{12}NO_4)_2Ca$ und $(C_8H_{12}NO_4)_2Ba$ ihres Calcium- und Bariumsalzes zweibasisch²⁾.

Tropinsaures Silber. Es wurde viel Mühe darauf verwendet, für das Silbersalz der Tropinsäure zur Formel stimmendere Zahlen zu erhalten, indem man das Salz längere oder kürzere Zeit mit dem Silberoxyd stehen liess, vor Licht schützte etc. Die Zahlen schwankten aber nur um so stärker, zwischen 43 und 49 pCt. Silber, während das Salz $C_8H_{11}NO_4Ag_2$ 53.9 pCt. Silber verlangt. Das Silbersalz ist überhaupt zur Feststellung der Formel der Tropinsäure nicht recht geeignet, weil mit dem Silberoxyd nicht im Geringsten erwärmt werden darf, ohne dass heftige Reduction des Silberoxyds zu Silber eintritt, und diese Reduction findet auch bereits bei längerem Stehen im Dunklen, an einem Silberbeschlag des Glases erkennbar, statt.

Tropinsaures Kupfer. Durch Kochen der wässrigen Tropinsäurelösung mit gefällttem Kupferoxyd und Eindampfen der blauen Lösung auf ein kleines Volum erhält man nach einigen Tagen kleine, aber hübsch ausgebildete, glänzende tiefblaue Krystalle mit rothmetallischem Flächenschimmer. Indem alle folgenden Anschüsse bis zum letzten Tropfen dieselbe charakteristische Krystallform ergaben, liess sich die Einheitlichkeit der Säure sehr schön erkennen. Leider liessen die Krystalle, wie mir Hr. Dr. Fock mittheilt, wegen ihres für ihre Kleinheit zu grossen Flächenreichtums und weil sie nicht allseitig genug ausgebildet waren, bisher keine Messung zu. Die Krystalle erwiesen sich insofern als wasserfrei, als sie ohne Gewichtsverlust und ohne sich zu trüben stundenlang bis 125° und selbst bis 150° erhitzt werden konnten. Bei der Analyse ergaben sie:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{13}NO_5Cu$
C	34.78	36.06 pCt.
H	5.03	4.88 »
Cu	23.56	23.74 »

Die Rohformel dieses Salzes, $C_8H_{13}NO_5Cu$ lässt sowohl die Deutung als ein wasserhaltiges Kupfersalz der zweibasischen Tropinsäure $(C_8H_{11}NO_4)Cu + H_2O$ wie als ein basisches Kupfersalz der einbasischen Tropinsäure, $C_8H_{12}NO_4 \cdot Cu(OH)$ zu. Nun verliert allerdings dieses Kupfersalz bei höherer Temperatur, zwischen 165 bis

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 407.

²⁾ Hiermit ganz im Einklang steht es, dass das Ecgonin und Anhydroecgonin, obwohl sie Carbonsäuren sind, mit Kupferoxyd keine Kupfersalze mehr geben.

170°¹⁾ langsam Wasser, und zwar bis zur Gewichtsconstanz erhitzt, genau ein Molekül:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	6.62	6.76 pCt.

Die Temperatur der Wasserabspaltung liegt aber doch so hoch, dass man das Wasser wohl besser als Constitutions- wie als Krystallwasser und das Salz nach der Formel C₈H₁₂NO₄ · Cu(OH) auffasst.

Bei der Abspaltung des Wassers zerfiel das Kupfersalz zu einem hellblauen Pulver, welches die Zusammensetzung C₈H₁₁NO₄Cu des wasserfreien Kupfersalzes der zweibasischen Tropinsäure zeigte:

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₁₁ NO ₄ Cu
C	38.13	38.71 pCt.
H	4.68	4.68 »
Cu	24.97	25.46 »

Nach dem Auflösen in Wasser ging es in das erste Salz zurück. Die Tropinsäure bildet also unter gewöhnlichen Verhältnissen ein einbasisches, dagegen unter besonders günstigen auch ein zweibasisches Kupfersalz und dürfte sonach zweibasisch sein.

Um von den Complicationen der Salze unabhängig zu sein, wurde nun die Darstellung der Aether der Tropinsäure, und zwar mit Erfolg versucht.

Tropinsäuremethyl- und -äthylester, C₈H₁₁NO₄(CH₃)₂ und C₈H₁₁NO₄(C₂H₅)₂. Man stellt sie in der üblichen Weise durch Einleiten von Salzsäuregas in die Mischung von Tropinsäure mit dem betreffenden Alkohol dar. Beim Einleiten der Salzsäure geht die Tropinsäure unter Erwärmung in Lösung. Nach 12 stündigem Stehen und darauf folgendem Abdampfen auf dem Wasserbade bleibt das salzsaure Salz des Aethers ölig zurück. Es wird in wenig Wasser gelöst und durch Sodalösung der freie Ester gefällt, der mit Aether aufgenommen, beim Verdunsten des letzteren als farbloses, wasserunlösliches Oel hinterbleibt. Für die Analyse wurden die Aether 6 Stunden bei 75° getrocknet.

Tropinsäuremethylester ergab:

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₁₁ (CH ₃) ₂ NO ₄
C	55.34	55.81 pCt.
H	8.08	7.91 »

Tropinsäureäthylester lieferte:

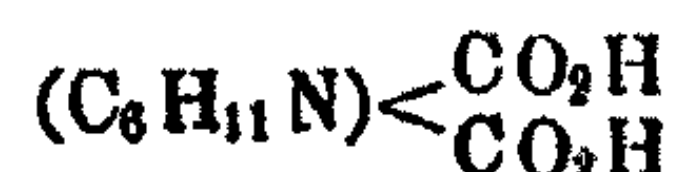
	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₁₁ (C ₂ H ₅) ₂ NO ₄
C	58.79	59.26 pCt.
H	8.64	8.64 »

¹⁾ Viel höher zu erhitzen ist nicht rathsam, da das Salz sonst leicht tiefergehende Zersetzung erfährt.

Die Zusammensetzungsdifferenz von den resp. einbasischen Aethern beträgt 2—3 pCt. im Kohlenstoff und $\frac{1}{2}$ pCt. im Wasserstoff, so dass hiernach an der Bibasicität der Tropinsäure kein Zweifel bleibt.

Von den Salzen der Tropinsäureester mit Säuren wurde keines für die Analyse besonders geeignet befunden.

Der Tropinsäure kommt daher sicher die schon von Merling aufgestellte Formel:



zu, deren Bedeutung für die Constitution des Ecgonins und des Tropins weiter unten erörtert werden soll.

Drehungsvermögen der Tropinsäure und der Ecgoninsäure aus L-Ecgonin.

Bei näherer Untersuchung meiner Tropinsäure fand ich dieselbe optisch activ.

1.8 g Substanz in 13.5 ccm Wasser gelöst polarisirten im 0.992 dm Rohr $+ 1.8^\circ$. Da das specifische Gewicht dieser Lösung 1.036 betrug, so ergibt sich $[\alpha]_D = + 14.8^\circ$.

Diese Eigenschaft erschien zur Vergleichung der Tropinsäuren verschiedenen Ursprungs sehr erwünscht und regte zugleich die weiter unten beantwortete Frage an, ob nicht bei der Oxydation von Rechts-ecgonin eine Tropinsäure von entgegengesetzter Drehungsrichtung erhältlich sei.

Nachträgliches über Ecgoninsäure. Die Säure ist in Wasser viel leichter löslich als die Tropinsäure; ihr Silbersalz ist in Wasser etwas schwerer löslich als das der Tropinsäure, so dass eine etwas concentrirte, wässrige Lösung der Säure, wenn man sie kalt mit einer unzureichenden Menge Silberoxyd schüttelt, zu einem weissen krystallinischen Brei erstarrt.

Auch diese Säure wurde nochmals durch das Silbersalz, Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff und Umkrystallisiren gereinigt.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_3$
C	53.64	53.50 pCt.
H	7.35	7.01 „

Um ihre Basicität noch sicherer festzustellen, wurde auch diese Säure in derselben Weise wie die Tropinsäure in ihren Ester übergeführt.

Ecgoninsäureäthylester, $\text{C}_7\text{H}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}_3$, bildet ein farbloses Oel, das bei 70° getrocknet ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}_3$
C	57.42	58.37 pCt.
H	8.35	8.11 „
N	7.97	7.57 „

Demnach ist die Säure einbasisch. Sie ist optisch viel stärker activ als die Tropinsäure, aber linksdrehend. 1.113 g Substanz in Wasser zu 9 ccm gelöst polarisirten im 0.992 dm Rohr = -5.3° , woraus sich $\alpha_D = -43.2^\circ$ berechnete.

Oxydation von Rechtsecgonin. Dieselbe wurde mit Chromsäure ganz unter den früher beim Linksecgonin benutzten Verhältnissen vorgenommen. Der Verlauf der Oxydation unterschied sich in Nichts von dem beim Linksecgonin, und die Oxydationsproducte konnten in derselben Weise isolirt werden. 25 g Rechtsecgonin ergaben fast 6 g alkoholunlöslicher Säure (Tropinsäure); die alkohollösliche Säure war zuerst recht schmierig, erstarrte aber allmählich auf der Thonplatte im Exsiccator, und konnte dann wie gewöhnlich weiter gereinigt werden. Erhalten wurden von letzterer etwa 1.6 g.

Beide Säuren erwiesen sich mit den aus Linksecgonin erhaltenen als völlig identisch. Die Tropinsäure schmolz bei $247-248^{01}$) und zeigte auch die übrigen charakteristischen Merkmale: Unlöslichkeit in Alkohol, saure Reaction, Reduction von Kaliumpermanganat in der Kälte; beim Schütteln der wässrigen Lösung mit Silberoxyd Bildung des wasserlöslichen Silbersalzes, dessen wässrige Lösung beim Anwärmen sofort einen Silberspiegel giebt und die mit Alkohol das Silbersalz als weisses Gerinnsel abscheidet. In letzterem wurden 49.9 pCt. Silber gefunden. Das Baryumsalz bildete einen hygroskopischen Firnis.

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{13}NO_4)_2Ba$
Ba	26.60	26.92 pCt.

Die Säure drehte nach rechts und besass dasselbe Drehungsvermögen (gefunden $\alpha_D = 15.1^\circ$) wie die Säure aus Linksecgonin.

Die alkohollösliche Säure schmolz wie die frühere Ecgoninsäure bei 117° , reducirte in der Kälte Kaliumpermanganat nicht, die wässrige Lösung ihres Silbersalzes gab auch beim Kochen keine Silberabscheidung. Das Silbersalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{10}NO_3Ag$
Ag	40.23	40.90 pCt.

0.986 g der Säure zu 8 ccm wässriger Lösung gelöst polarisirten im 0.992 dm Rohr = -5.7° , woraus $\alpha_D = -49.1^\circ$. Die geringe Abweichung von der Drehungszahl der Ecgoninsäure aus Linksecgonin ist wohl durch noch nicht absolute Reinheit veranlasst.

Oxydation des Tropins. Die wie beim Ecgonin (nach Merling) ausgeführte Oxydation verlief ganz wie bei jenem. 30 g Tropin gaben 7 g Tropinsäure, in den alkoholischen Mutterlaugen derselben

¹⁾ Meist findet man diesen Schmelzpunkt auch bei ganz reiner Tropinsäure; den früher von mir angegebenen 253° erhält man nur, wenn man sehr schnell bis auf die Schmelztemperatur erwärmt, weil diese schon innerhalb der beginnenden Zersetzungstemperatur liegt.

fand sich in kleiner Menge eine zweite Säure, die Merling übersehen hat und von der weiter unten die Rede sein soll. Die Tropinsäure glich in allen oben erwähnten Kennzeichen derjenigen aus Ecgonin; ihr Baryumsalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{13}NO_4)_2Ba$
Ba	26.84	26.92 pCt.

Das Kupfersalz gab gleichfalls die Zahlen des oben erörterten Salzes der Tropinsäure aus Ecgonin:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{13}NO_4 \cdot CuOH$
Cu	23.78	23.74 pCt.

und zeigte auch die gleiche Leichtlöslichkeit in Wasser, krystallisierte aber immer nur in äusserst winzigen Kryställchen, und schied sich meist der Hauptsache nach als ein hellblaues Mehl aus, wie es wohl auch Merling, der es als eine »undeutlich krystallinische Masse« bezeichnet, beobachtet hat. Desgleichen besass das Golddoppelsalz die frühere Zusammensetzung:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{13}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$
Au	37.46	37.33 pCt.

war aber nicht, wie es für den speciellen Vergleich so wünschenswerth gewesen wäre, in messbaren Krystallen zu erhalten. Auch schied seine Lösung leicht etwas Gold ab.

Bei der optischen Untersuchung dieser Tropinsäure ergab sich, dass sie von der aus den Ecgoninen erhältlichen darin abweicht, dass sie optisch inactiv ist. Eine 10 procentige wässrige Lösung derselben brachte nicht die geringste Drehung der Polarisationssebene hervor. Mit der optischen Indifferenz der Tropinsäure aus Tropin mögen die oben erwähnten kleinen Abweichungen von dem gleichnamigen Oxydationsproducte des Ecgonins zusammenhängen; im übrigen sind beide Verbindungen identisch. Eine Spaltung in die activen Modificationen vorzunehmen, fehlte es mir bisher an Zeit.

Aus den optisch activen Ecgoninen entsteht also optisch active Tropinsäure, aus dem optisch inactiven Tropin die inactive Tropinsäure.

Ecgoninsäure aus Tropin. Die in Alkohol lösliche Säure ist hier, weil sie in nicht sehr bedeutender Menge entsteht und von schmierigen Producten begleitet ist, schwer ganz rein zu gewinnen. Zweckmässig löst man den braunen Syrup, welchen man beim Abdampfen der alkoholischen Mutterlaugen der Tropinsäure erhält, zuerst in wenig heissem Alkohol auf und versetzt nach dem Abkühlen mit grösseren Mengen absoluten Alkohols, welcher gelbe Flocken ab-

scheidet, die auf Porzellan gestrichen, sofort verharzen und die man durch Abfiltriren beseitigt. Noch mehr dieser verunreinigenden Substanz wird durch weitere Fällung der erhaltenen alkoholischen Lösung durch absoluten Aether abgeschieden. Das Filtrat, zur Trockne gebracht, ist noch immer halbschmierig, lässt aber beim Absaugen auf Thon im Exsiccator die Säure auf der Thonoberfläche krystallinisch zurück, so dass sie nun weiter, wie früher bei Ecgoninsäure angegeben, gereinigt werden kann.

Der Ecgoninsäure gleicht die neue Säure in allen früher angeführten charakteristischen Eigenschaften bis auf den Schmelzpunkt. Sie besitzt auch die Zusammensetzung der Ecgoninsäure, wie ihre Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}NO_3$
C	53.42	53.50 pCt.
H	7.04	7.01 »

und die ihres Baryumsalzes:

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{10}NO_3)_2Ba$
Ba	30.24	30.50 pCt.

zeigt. Dagegen wurde der Schmelzpunkt der Säure fast 30° niedriger als der der Ecgoninsäure, nämlich bei 90° , beobachtet, und derselbe änderte sich auch bei nochmaligem Umkrystallisiren nur wenig. Ob hier ein wirklicher Unterschied von der Ecgoninsäure aus Ecgonin vorliegt, scheint mir aber, namentlich aus den bei der Oxydation des Tropigenins erhaltenen Resultaten fraglich; vielleicht war der Schmelzpunkt nur durch eine kleine Verunreinigung heruntergedrückt, da die Spärlichkeit des Materials keine Weiterführung der Reinigung zuließ.

Aus demselben Grunde musste leider vorläufig auch darauf verzichtet werden, diese Ecgoninsäure durch den optischen Vergleich mit der früheren zu identificiren.

Oxydation des Tropigenins. Da die 7 Kohlenstoffatome der Ecgonin- gegenüber den 8 Kohlenstoffatomen der Tropinsäure sich vielleicht ebenso, nämlich durch den Fortfall einer an Stickstoff gebundenen Methylgruppe erklären liessen, wie die 7 Kohlenstoffe des Tropigenins gegenüber den 8 Atomen des Tropins, so war es für die Constitutionsermittlung der Ecgoninsäure wünschenswerth zu versuchen, ob das Tropigenin bei der Oxydation vielleicht keine Tropinsäure mehr, sondern nur noch Ecgoninsäure liefern würde. Daher wurde Tropigenin auf dem von Merling¹⁾ angegebenen Wege durch Oxydation mit Kaliumpermanganat aus Tropin dargestellt. 30 g Tropin ergaben gegen 8 g salzsaures Tropigenin, welches die von

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 343.

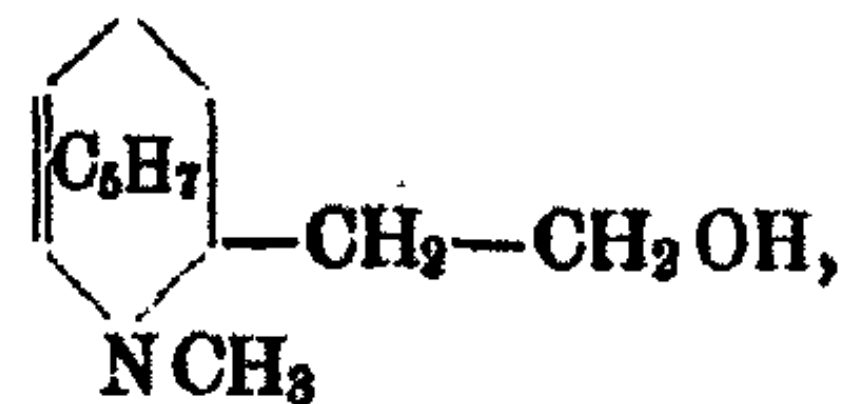
Merling angegebenen Eigenschaften zeigte. 7 g dieses Salzes wurden durch Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure zuerst in das Sulfat verwandelt, und dies mit einer wässrigen Lösung von 17 g Chromsäure, 20 g Schwefelsäure und 350 g Wasser durch 1½ stündiges Kochen der Mischung oxydirt. Zum Schluss war auch hier wie in den früheren Fällen die Chromsäure nicht vollständig verbraucht. Die weitere Verarbeitung auf Tropin- und Ecgoninsäure geschah wie früher. Hierbei wurde noch eine kleine Menge Tropinsäure (0.3 g), vielleicht von etwas dem Tropigenin noch beigemischem Tropin herührend, dagegen eine relativ viel grössere Menge Ecgoninsäure erhalten, welche zwar auch noch recht schwierig zu reinigen war, aber doch schliesslich, und zwar mit dem richtigen Schmelzpunkt 117—118° rein erhalten wurde. Ihr Baryumsalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{10}NO_3)_2Ba$
Ba	30.21	30.50 pCt.

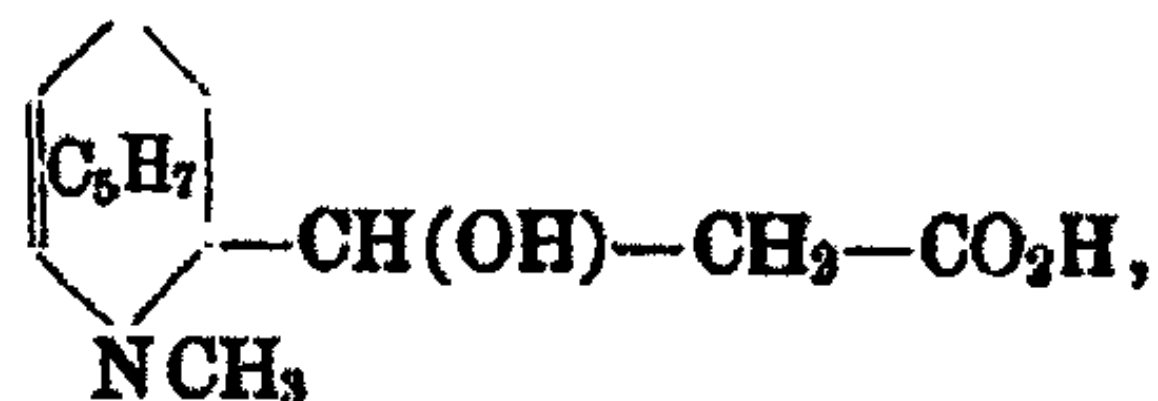
Daher fehlt wahrscheinlich in der Ecgoninsäure die am Stickstoff der Tropinsäure befindliche Methylgruppe. Der Versuch soll noch in grösserem Maassstab wiederholt werden.

Die Auffindung der Ecgoninsäure neben Tropinsäure unter den Oxydationsproducten des Tropins und Tropigenins ist insofern ein sehr willkommener Befund, als er die Beziehungen des Tropins zum Ecgonin noch mehr hervortreten lässt.

Constitution der Verbindungen der Tropin- und Ecgonin-Gruppe. Da die vorstehenden Untersuchungen der Tropinsäure die ihr bereits von Merling zuertheilte Formel $C_5H_8(NCH_3)(CO_2H)_2$ einer Methylpiperidindicarbonsäure jetzt weitaus besser begründet erscheinen lassen, so muss sowohl die Formel: $C_5H_7(C_2H_4OH)NCH_3$ und



welche Ladenburg ¹⁾ dem Tropin giebt, indem er dasselbe mit dem Neurin vergleicht, als auch die Formel des Ecgonins von Einhorn ²⁾:

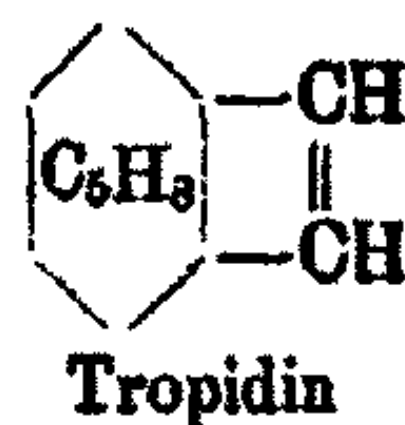
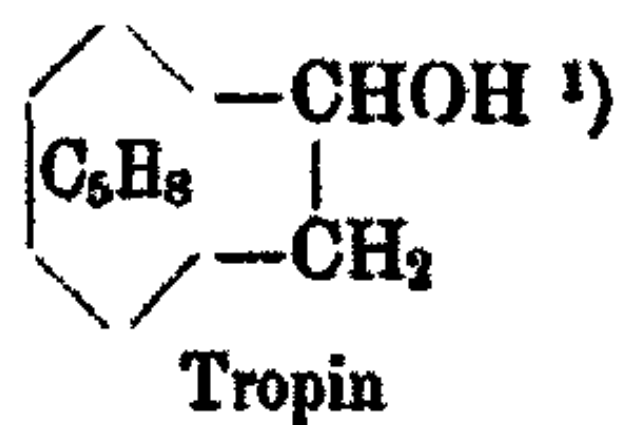


weil sie nur eine Seitenkette im Pyridinrest annehmen, verändert

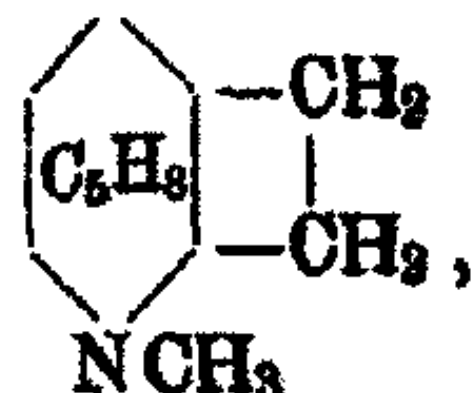
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 149 und diese Berichte XV, 1031.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1495.

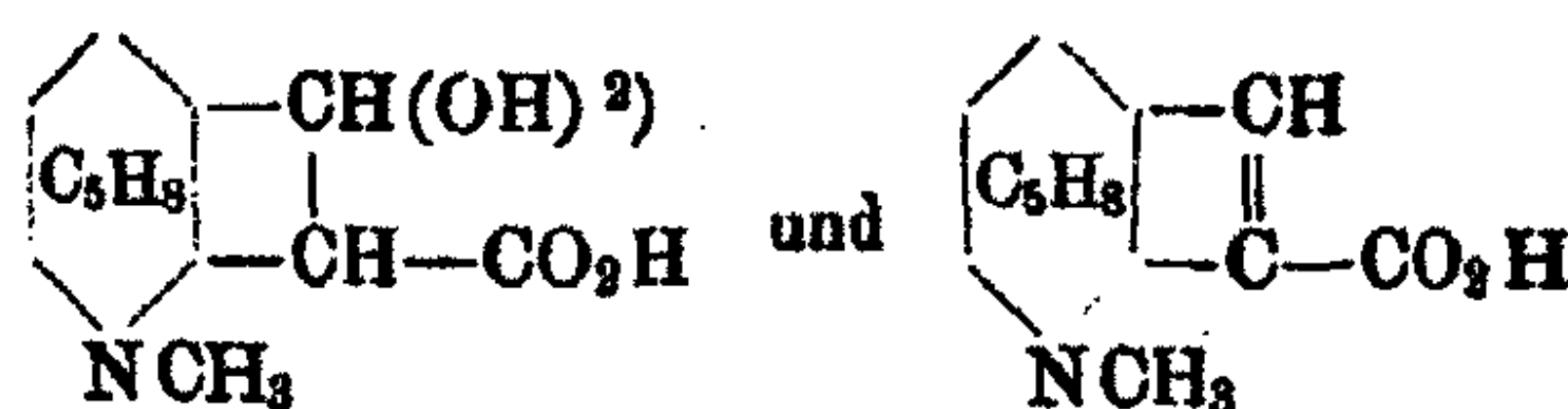
werden. Man gelangt vielmehr für das Tropin und Tropidin wieder zu Merling's Formulierung:



für das Hydrotropidin zu der Formel:



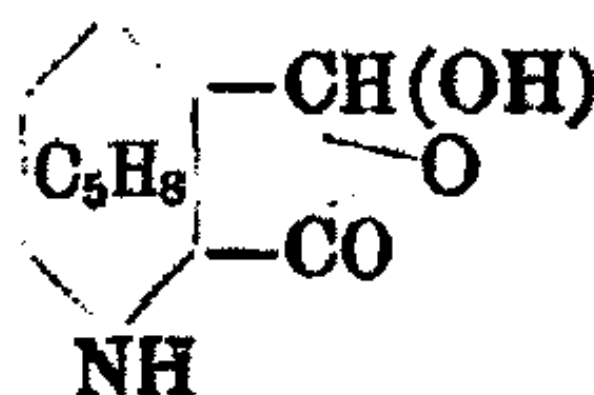
während das Ecgonin und Anhydroecgonin die Formulierung:



erhalten. Ernstlichere Bedenken gegen diese Formeln scheinen mir aus dem bis jetzt vorliegenden Untersuchungsmaterial sich nicht zu ergeben.

Danach sind die fünf vorstehenden Verbindungen wie auch die Tropinsäure Derivate des vollständig hydrierten Pyridin- d. h. Piperidinkerns.

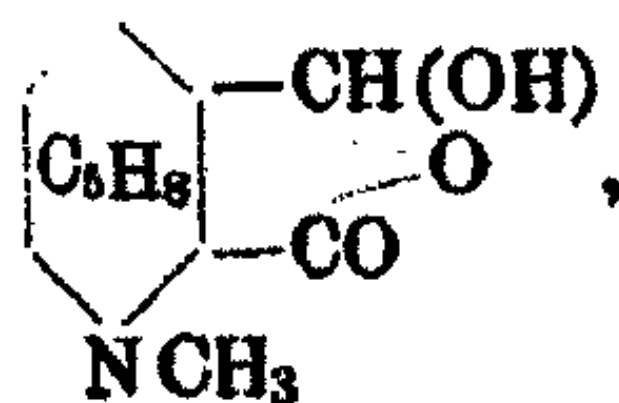
Manche Zweifel bleiben noch bezüglich der Constitution der Ecgoninsäure. Es scheint mir indessen nicht ganz unwahrscheinlich, dass sie eine der Opiansäure analoge Aldehydcarbonsäure oder besser deren tautomere Form:



¹⁾ Hierbei ist die Stellung der beiden kohlenstoffhaltigen Seitenketten im Tropin noch willkürlich; sie hängt von der noch zu ermittelnden Stellung der Carboxylgruppen in der Tropinsäure ab. Letztere scheinen zu einander in *o*-Stellung zu stehen, wenigstens erhält man beim Zusammenschmelzen von Tropinsäure mit Resorcin eine Substanz, die in ammoniakalischer Lösung grün fluorescirt. Näheres hoffe ich später zu ermitteln.

²⁾ Das Carboxyl könnte auch an dem zweiten nicht zum Piperidinkern gehörigen Kohlenstoffatom stehen.

darstellt. Vielleicht ist die Cocayloxyessigsäure von Einhorn die Methylverbindung.



dieser Säure. Auch in dieser Richtung hoffe ich bald einige weitere Aufklärungen zu erlangen.

Bei der vorstehenden Arbeit bin ich von den HHrn. Dr. Sachse und A. Hartmann aufs Beste unterstützt worden, wofür ich denselben an dieser Stelle meinen Dank sage.

Organ. Labor. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

108. F. Haber: Ueber einige Derivate des Piperonals.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Im Anschluss an die in Gemeinschaft mit Hrn. Professor Liebermann mitgetheilte Ueberführung des *o*-Nitropiperonals in Bidioxy-methylenindigo¹⁾, habe ich einige weitere Derivate des Piperonals untersucht.

Dipiperonylacrylsäureketon, $(\text{CH}_2\text{O}_2=\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}=\text{CH})_2\text{CO}$.²⁾

2.4 g Piperonal wurden mit 2 g Aceton und 25 ccm 1 $\frac{1}{2}$ procentiger Natronlauge kurze Zeit geschüttelt und dann sich selbst überlassen. Allmählich schied sich ein bald erstarrendes Oel ab, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sehr feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 185° bildete.

	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$	Gefunden
C	70.81	71.17 pCt.
H	4.35	4.94 „

Das Keton ist in Ligroin und in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer, leicht in Chloroform und Aceton löslich.

Concentrirte Schwefelsäure wird durch Spuren der Substanz intensiv blau gefärbt. Die Farbe geht allmählich in violettroth über.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1566.

²⁾ Der Kürze wegen habe ich für den Rest $\text{CH}_2\text{O}_2=\text{C}_6\text{H}_3-$ nach einem brieflichen Vorschlage von Hrn. W. Perkin jun. die Bezeichnung Piperonyl gewählt.

Mit Phenylhydrazin bildet das Keton eine rothe, ölige Substanz, die beim Umkrystallisiren wieder in Phenylhydrazin und Keton zerfällt. Auch ein Oxim konnte nicht gewonnen werden.

Dinitrodipiperonylacrylsäureketon,
 $[\text{CH}_2\text{O}_2=\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{CH}=\text{CH}]_2\text{CO}$.

Das Dipiperonylacrylsäureketon wird in Eisessiglösung mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen der theoretischen Menge an rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1.48) versetzt. Die Farbe der Lösung geht von schwarzroth in goldroth über und bei geeigneter Concentration krystallisirt das nitrirte Keton theilweise bei längerem Stehen aus. Durch Ausgiessen auf Eis und Umkrystallisiren aus Aceton gewinnt man das Nitroproduct in gelben Nadeln, die in Alkohol schwer, in Aceton und Eisessig mässig löslich sind und unter starker Zersetzung gegen 218° schmelzen.

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_9\text{N}_2$	Gefunden
N 6.63	6.50 pCt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit schön rothvioletter, sehr vergänglicher Farbe.

Piperonylacrylsäuremethylketon,
 $\text{CH}_2\text{O}_2=\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COCH}_3$.

18.5 g Piperonal wurden mit einer Mischung von 85 ccm Aceton, 30 ccm Wasser und 3 ccm 25procentiger Natronlauge kurze Zeit geschüttelt und dann bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen.

Es scheiden sich allmählich grosse Mengen gelber Krystalle ab. Durch Wasserzusatz fällt man die noch im Aceton gelösten Antheile des Condensationsproductes. Man erhält so in annähernd quantitativer Ausbeute Piperonylacrylsäuremethylketon. Daneben entstehen meist geringe Mengen des Dipiperonylacrylsäureketons, beim Operiren in der Wärme aber und unter Anwendung von Kalilauge statt Natronlauge bis 50 pCt. Das Piperonylacrylsäuremethylketon lässt sich vermöge seiner viel grösseren Löslichkeit in Alkohol vom Dipiperonylacrylsäureketon leicht trennen. Es bildet mehrere Millimeter lange, gelbe, nadelförmige Krystalle von prismatischer Ausbildung vom Schmelzpunkt 107° . Die Krystalle sind begrenzt durch ein Doma und ein Klinopinakoïd. Unter gekreuzten Nicols beträgt die Auslöschungsschiefe 33° gegen die Längsrichtung des Prismas. Die Substanz ist in kaltem Wasser und kaltem Petroläther unlöslich, in der Wärme in beiden etwas löslich. In Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton ist sie leicht löslich. Sie schmilzt in kochendem Wasser zu einem gelben Oel, das sich in sehr viel heissem Wasser löst und beim Erkalten daraus unverändert krystallisirt.

	Ber. für C ₁₁ O ₃ H ₁₀	Gefunden	
C	69.42	69.69	69.12 pCt.
H	5.26	5.49	5.70 »

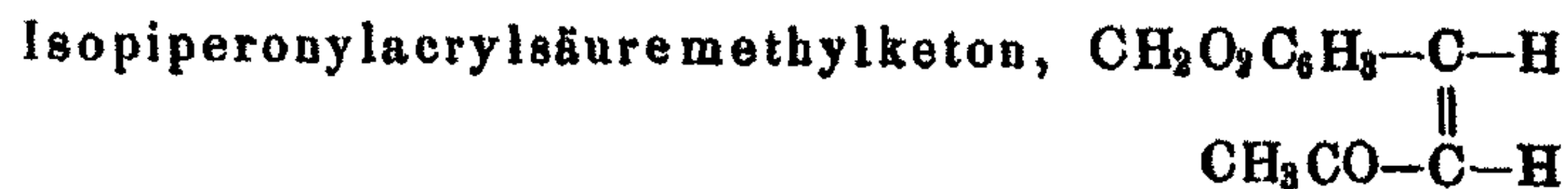
Schmilzt man indessen das Keton in einer zur Lösung unzureichenden Menge siedenden Wassers und filtrirt rasch vom aufschwimmenden Oel ab, so scheiden sich aus dem Filtrat feine, fast weisse Krystalle ab, die nach einmaliger Wiederholung der Operation silberweiss sind, bei 111° schmelzen, sich unverändert aus den üblichen Lösungsmitteln, in denen sie übrigens leicht löslich sind, umkrystallisieren lassen und unter dem Mikroskop als fiederartige Krystallgerippe erscheinen, deren beiderseitige Fiedern sich in Zwillingsstellung zu der Symmetrieebene befinden. Die Auslöschungsschiefe der einzelnen Individuen liess sich auf ca. 40° bestimmen.

Bei sehr rascher Krystallisation schiessen auch dünne, faserige Nadeln an, welche den Krystallen des Ausgangsproductes sehr ähnlich sind.

Die Verbindung ist mit dem gelben Keton gleich zusammengesetzt.

	Ber. für C ₁₁ O ₃ H ₁₀	Gefunden	
C	69.42	69.72	69.07 pCt.
H	5.26	5.72	5.16 »

und dürfte wahrscheinlich das stereochemisch isomere



vorstellen. In der Isomerie dieser Ketone wäre dann ein Analogiefall zu der von Liebermann¹⁾ aufgefundenen Isomerie der Zimmtsäure und Isozimmtsäure gegeben.

Das Isopiperonylacrylsäuremethylketon unterscheidet sich von der normalen Verbindung wesentlich ausser durch Farbe und Krystallform durch seine grössere Löslichkeit in Wasser und seine grössere Flüchtigkeit mit Wasserdampf, mit welchem das normale Keton äusserst schwer flüchtig ist. Zur Darstellung etwas grösserer Mengen verfährt man deshalb zweckmässig so, dass man das normale Keton mehrere Stunden mit Wasserdampf behandelt.

Aus dem Destillat krystallisirt beim Erkalten ein an Isoketon sehr stark angereichertes, fast weisses Gemenge, aus welchem man durch die oben angegebene Behandlung mit siedendem Wasser die reine silberweisse Verbindung gewinnt. Auch das Isopiperonylacrylsäuremethylketon schmilzt unter Wasser. Das dabei entstehende Oel

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2510. Hr. Oelker ist bei der Untersuchung der gebromten Derivate des Piperonals auf ähnliche Isomerieverhältnisse der entsprechenden Ketone gestossen, über welche er demnächst berichten wird.
Liebermann.

ist farblos, die wässrige Lösung des Isoketons aber ist stets gelblich. Beim Erhitzen auf 190° färbt sich die Verbindung gelb unter Umwandlung in das normale Keton. Die weitere Untersuchung dieser Verbindungen möchte ich mir vorbehalten.

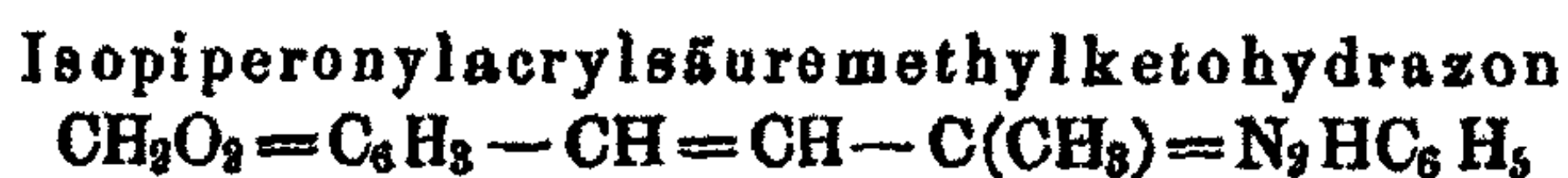
Die Derivate, Oxime und Hydrazone zeigen ähnliche Unterschiede in Farbe und Krystallform wie die zu Grunde liegenden Ketone. Die Schmelzpunkte sind unscharf und geben keinen Anhalt für die Unterscheidung, zumal die Derivate des Isopiperonylacrylsäuremethylketons in der Nähe ihres Schmelzpunktes deutlich gelb werden und in die normalen Verbindungen überzugehen scheinen.



auf die übliche Weise aus dem entsprechenden Keton gewonnen, bildet lebhaft goldgelbe, den schwalbenschwanzartigen Zwillingen des Gypses ähnliche Krystalle. Es sind jedoch keine Zwillinge, sondern ihre Auslöschung ist eine einheitliche und erfolgt parallel der Längsrichtung.

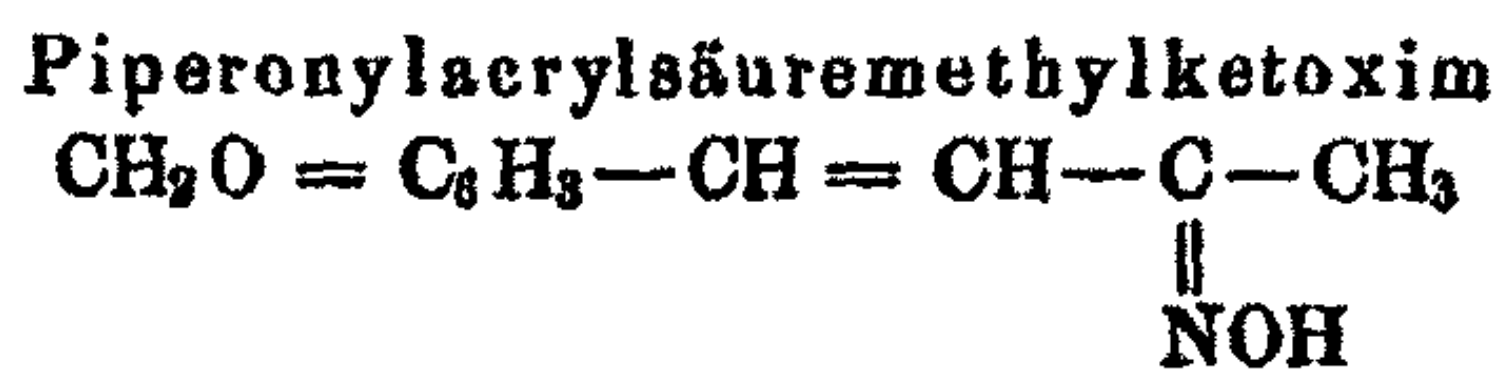
Die Verbindung schmilzt, aus Alkohol zur Analyse mehrfach umkrystallisiert, unscharf bei $158-160^{\circ}$, zersetzt sich aber schon bei längerem Erhitzen auf 105° . Ihre Bildung aus dem Keton und Phenylhydrazin ist eine unvollkommene und langsame, es entstehen daneben ölige Produkte.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{O}_2\text{H}_{16}\text{N}_2$	Gefunden
N 10	9.97 pCt.



Aus dem zugehörigen Keton viel glatter als das normale Ketohydraxon aus normalem Keton entstehend, bildet fast weisse Nadelchen, welche unter dem Mikroskop als stark polarisierende, scharf parallel der Längsrichtung auslöschende Prismen mit steilem Brachydoma und Gradendfläche erscheinen. Schmelzpunkt circa 163° .

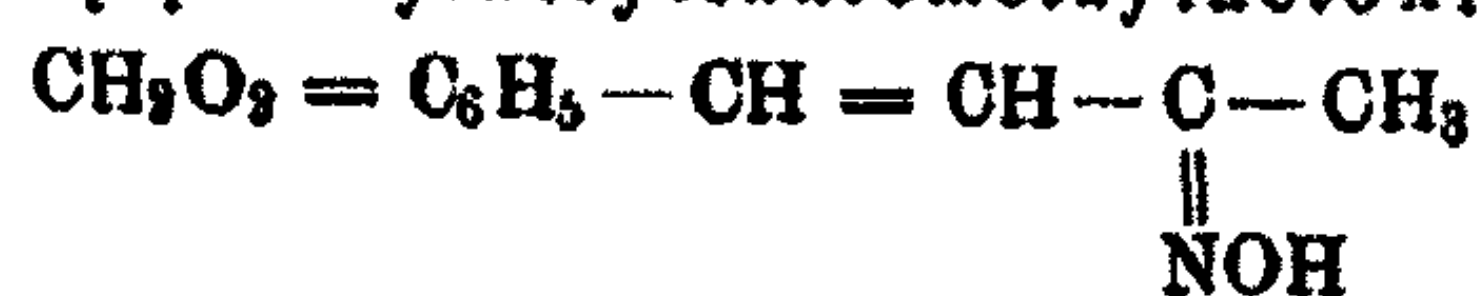
Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$	Gefunden
N 10	10.18 pCt.



Auf die übliche Weise gewonnen, bildet es nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ein lichtgelbes Krystallmehl vom Schmelzpunkt ca. 186° .

Ber. für $\text{C}_{11}\text{O}_3\text{H}_{11}\text{N}$	Gefunden
N 6.83	7.33 pCt.

Isopiperonylacrylsäuremethylketoxim



Silberweisse, undeutliche Krystalle vom Schmelzpunkt ca. 183°.

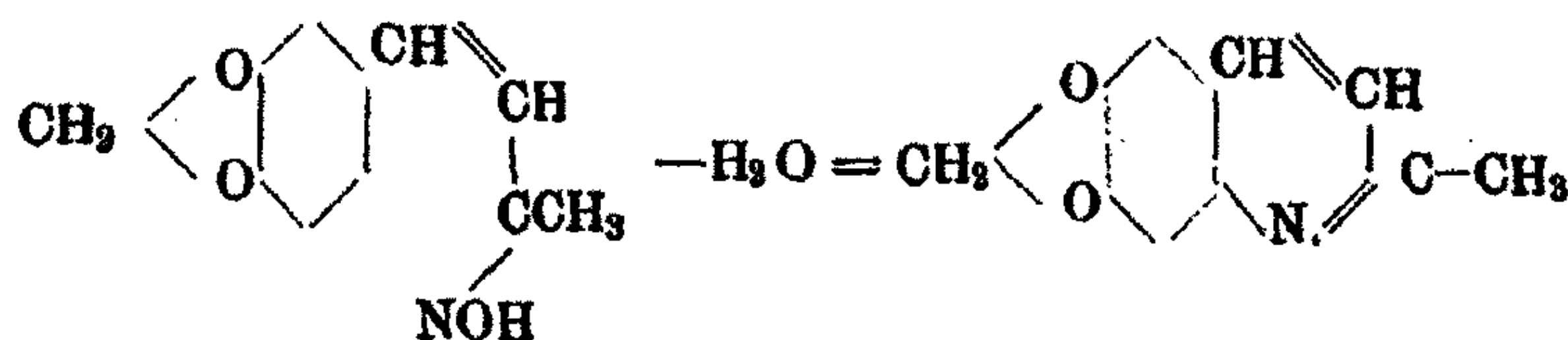
Ber. für $\text{C}_{11}\text{O}_3\text{H}_{11}\text{N}$

Gefunden

N 6.88

6.86 pCt.

Das normale Ketoxim wurde mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, um im Sinne der Gleichung

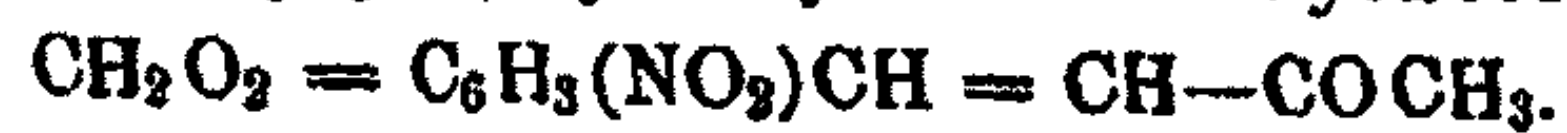


durch Wasserabspaltung das entsprechende Chinaldin zu gewinnen. Die Versuche haben indessen bis jetzt kein sicheres Ergebniss geliefert, da die Verbindung schon unter Einwirkung gelinder Mittel (Essigsäureanhydrid bei Wasserbadtemperatur) zum grössten Theil verharzt.

Das normale gelbe Oxim wurde ferner zur Ueberführung in ein β -Oxim¹⁾ in absolutem Aether gelöst, mit gasförmiger Salzsäure als gelbgraues, beim Liegen stark gelb werdendes Hydrochlorat vom Schmelzpunkt 165° gefällt, und durch Eintragen in kalte verdünnte Sodalösung wieder freigemacht.

Das so gewonnene Oxim erwies sich übereinstimmend mit Hantzsch's neuesten theoretischen Ausführungen²⁾ von dem Ausgangsproduct als nicht verschieden.

o-Nitropiperonylacrylsäuremethylketon



5 g Piperonylacrylsäuremethylketon wurden in 35 ccm Eisessig gelöst und mit 3.5 ccm rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.48) versetzt.

Die Flüssigkeit, anfangs schwarzroth, hellt sich rasch unter mässiger Selbsterwärmung auf. Beim Erkalten fällt ein Theil des nitrirten Ketons in gelben Nadeln aus, der Rest wird durch Wasserzusatz als gelbe harzige Masse ausgeschieden. Durch Auslaugen derselben mit Alkohol und Umkrystallisiren der Substanz aus Aceton gewinnt man die reine Verbindung vom Schmelzpunkt 153°.

¹⁾ Erdmann u. Schwechten. Ann. 260. 60.

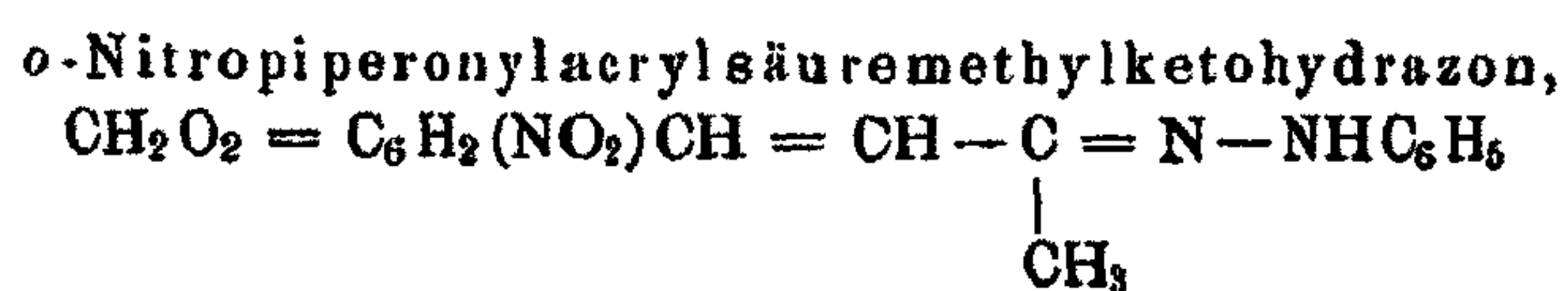
²⁾ Hantzsch. Ber. XXIV. 32.

Ber. für $C_{11}H_{10}O_2N$	Gefunden
56.17	56.70 pCt.
3.83	4.26 »
5.96	6.05 »

Die Nitrierung liefert 60 pCt. Ausbeute. Sie muss bei 40—52° verlaufen. Bei niedriger Temperatur tritt entweder sehr unvollkommene Nitrierung oder völlige Verharzung, bei höherer lebhaftere Gasentwicklung, heftige Selbsterhitzung und Zerstörung der Substanz ein. Nicht nitriertes Keton lässt sich aus dem Nitroproduct mit warmem Ligroin ausziehen.

Die Ueberführung des Nitroproducts in Indigblau nach der von Baeyer¹⁾ angegebenen Vorschrift gelang nicht; es wurden nur Spuren eines blauen flockigen Niederschlages erhalten, die sich allerdings mit der charakteristischen Lösungsfarbe des Bidioxymethylenindigos in concentrirter Schwefelsäure lösten. Fast die gesammte Menge des Ketons aber gieng entsprechend dem höheren Molekül und der geringeren Löslichkeit des *o*-Nitropiperonylacrylsäuremethylketons gegenüber dem *o*-Nitrozimmtsäuremethylketon in den nach dem Baeyer'schen Verfahren als Nebenproduct entstehenden braunrothen amorphen Niederschlag über.

Das Keton ist in Alkohol ziemlich schwer, leicht in Chloroform, Aceton, Eisessig, nicht in Ligroin löslich.



auf die übliche Weise in Chloroformlösung gewonnen, bildet aus Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, prachtvoll rothe²⁾ Nadeln vom Schmelzpunkt 197°.

Ber. für $C_{17}H_{15}N_3O_4$	Gefunden
N 12.92	12.88 pCt.
C 62.77	63.27 »
H 4.62	4.86 »

¹⁾ Baeyer u. Drewsen, diese Berichte XV, 2859.

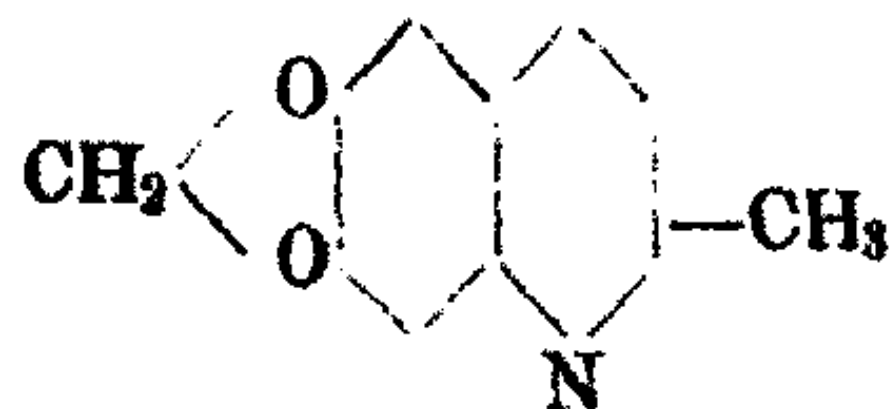
²⁾ Namentlich die Hydrazone der *o*-Nitroaldehyde oder Ketone scheinen durch ihre intensiv rothe Färbung darauf hinzudeuten, dass sie vielleicht besser als tautomere Azoverbindungen, die obenstehende z. B. nach der Formel $CH_2O_2 \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CH = CH - CH - N = NHC_6H_5$



aufzufassen sind.

Liebermann.

Dioxymethylenchinaldin,



Durch Reduction des *o*-Nitropiperonylacrylsäuremethylketons gewinnt man, indem die entstehende Amidogruppe sofort mit der Carbonylgruppe des Ketons unter Wasseraustritt sich vereinigt, wie dies Jackson ¹⁾, Drewsen ²⁾ und Fischer und Kuzel ³⁾ an ähnlichen Verbindungen gezeigt haben, ein Chinaldin. Die Reduction des nitrirten Ketons lässt sich ausser durch metallisches Natrium in absolut alkoholischer Lösung mit allen üblichen Reductionsmitteln bewerkstelligen. Die Reaction verläuft aber stets sehr unglatt und mit ungemein schlechten Ausbeuten. Begleitet ist sie von einem eigenthümlichen, sehr lebhaften, an Butylaldehyd erinnernden Geruche; häufig lässt sich Ammoniakabspaltung bei der Einwirkung der reducirenden Mittel auf das Keton nachweisen.

Die gewonnenen kleinen Mengen von Dioxymethylenchinaldin wurden theils durch Reduction mit Eisensulfat und Ammoniak, theils durch Reduction mit Zinn und Salzsäure und Zersetzen des gebildeten rothen, gegen Schwefelwasserstoff durchaus beständigen Zinnlacks mit Alkali dargestellt. In beiden Fällen wurde das gewonnene Product sodann durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf bei 200° aus dem Oelbade isolirt.

Die Verbindung krystallisirt aus dem Dampfdestillat in schönen silberweissen Nadeln vom Schmp. 152°. Sie ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht, in Aether ziemlich schwer löslich. Zur Analyse wurde sie aus concentrirter alkoholischer Lösung mit wenig Wasser gefällt.

Ber. für C ₁₁ H ₉ O ₂ N		Gefunden	
		I.	II.
C	70.59	71.03	71.11 pCt.
H	4.81	5.33	5.38 »

Die Verbindung zeigt eine ausserordentliche Neigung, übersättigte Lösungen in Wasser zu bilden, aus denen sie durch langes Reiben, besser durch Zusatz von Alkali oder Kochsalz gefällt wird.

Sie ist stark basisch, bildet ein leicht lösliches Chlorid und Sulfat, ein schwer lösliches Chromat, Pikrat und Platindoppelsalz.

Das Pikrat bildet gelbe Krystalle vom Schmp. 175°.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 889.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1953.

³⁾ Diese Berichte XVI, 165.

Das Platindoppelsalz bildet ein lichtgraues zartes Krystallmehl.

Ber. für $(C_{11}O_2NClH_{10})_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 24.82	24.79 pCt.

Das Chromat bildet lebhaft gelbe, kleine Krystallnadeln, die bei 210° heftig verpuffen. Zur Analyse wurde es mit Rohrzucker fein gemischt und im Platintiegel zu Chromoxyd geglüht.

Ber. für $C_{11}H_9O_2N + CrO_4H_2$	Gefunden
Cr_2O_3 24.92	24.61 pCt.

Eine weitere Reihe von Verbindungen wurde vom *o*-Nitropiperonal aus dargestellt.

Das von Fittig und Rømsen¹⁾ durch Versetzen von Piperonal mit Salpetersäure (1.40) und schwaches Erwärmen des Reaktionsgemisches dargestellte *o*-Nitropiperonal wurde durch Eintragen von Piperonal in anfangs möglichst kleinen Portionen in eisgekühlte rauchende Salpetersäure (1.48) gewonnen, da die Fittig'sche Vorschrift wegen der lebhaften Selbsterhitzung, die den Eintritt der Reaction begleitet, zur Nitrirung grösserer Mengen nicht geeignet ist.

Hält man die Temperatur bei der Nitrirung unter 6° , so entsteht reines *o*-Nitropiperonal vom Schmelzpunkt 95.5° , bei höherer Temperatur ($11-12^\circ$) entstehen ausserdem geringe Mengen schwer zu entfernender Nebenproducte. Dieselben sind in Chloroform und Aether etwas schwerer, in verdünntem Alkohol etwas leichter als die *o*-Nitroverbindung löslich. Durch häufige fractionirte Krystallisation aus verdünntem Alkohol wurde eine farblose, am Lichte gleich der *o*-Nitroverbindung rasch gelb werdende Verbindung vom Schmelzpunkt $68-70^\circ$ gewonnen. Sie reagirt lebhaft mit Phenylhydrazin unter Bildung eines in rothen Nadeln krystallisirenden Hydrazons, bildet leicht mit Hydroxylamin ein gelbes, in Nadeln krystallisirendes Oxim, scheidet sich aus ihren Lösungen zunächst stets ölig ab, und giebt mit Aceton und Alkali die Indigoreaction nicht. Es liegt wahrscheinlich ein Gemenge von Metanitropiperonal mit Dinitropiperonal²⁾ vor. Die Analyse aus verschiedenen Nitrirungen gewonnener Producte lieferte übereinstimmende Zahlen.

	Berechnet		Gefunden	
	für Metanitropiperonal $C_8H_5NO_5$	für Dinitropiperonal $C_8H_4N_2O_7$		
N	7.18	11.66	10.26	10.35 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 134.

²⁾ Die auffällige Erscheinung, dass Dinitropiperonal, welches jedenfalls eine Nitrogruppe in Orthostellung zur aldehydischen enthält, nicht in Indigo überführbar ist, findet sich nach Untersuchungen von Hrn. Oelker beim Dinitrobrompiperonal wieder.

Trotz zahlreicher unter wechselnden Bedingungen ausgeführter Nitrirungen konnte eine zur weiteren Untersuchung ausreichende Menge nicht gewonnen werden.

o-Nitropiperonalhydrazon, $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{CH} = \text{N}_2\text{HC}_2\text{H}_5$, bildet, in üblicher Weise dargestellt, prachtvoll rothe Nadeln, die aus Alkohol oder Aceton und Wasser umkrystallisirt bei 212° schmelzen.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$		Gefunden
C	59.05	59.07 pCt.
H	3.86	4.27 »

o-Nitropiperonaloxim, $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{CH} = \text{NOH}$, bildet, in üblicher Weise gewonnen, gelbe Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 203° schmelzen.

Ber. für $\text{C}_8\text{O}_5\text{N}_2\text{H}_6$		Gefunden
C	45.71	46.39 pCt.
H	2.85	3.24 »
N	13.33	13.27 »

o-Nitropiperonylsäurenitril, $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{CN}$, aus *o*-Nitropiperonalaldoxim durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt, bildet es in Alkohol schwer, in CHCl_3 und in Aceton mässig lösliche, feine gelbe Krystallflocken vom Schmelzpunkt $138-139^\circ$. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in Nadelchen.

Ber. für $\text{C}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_4$		Gefunden
N	14.57	14.66 pCt.

o-Amidopiperonaloxim, $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)\text{CH} = \text{NOH}$.

Während die Reduction des *o*-Nitropiperonals erhebliche Schwierigkeiten bietet, lässt sich das *o*-Nitropiperonaloxim, in wässrigem Ammoniak suspendirt, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, in der Wärme leicht durch Schwefelwasserstoff reduciren¹⁾. Das entstehende Amidopiperonaloxim bildet eine lebhaft gelbe, blättrige Krystallmasse, die bei 175.5 schmilzt. Durch Fällen der alkoholischen Lösung mit viel Wasser wird es fast weiss erhalten.

Beim Liegen an der Luft wird der Körper durch oberflächliche Oxydation schwach röthlich, concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit rother Farbe.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$		Gefunden
C	53.33	53.17 pCt.
H	4.44	4.74 »

¹⁾ In ähnlicher Weise haben Gabriel und Meyer (diese Berichte XIV, 2338b) die Reduction des *o*-Nitrobenzaloxims ausgeführt.

Die Verbindung ist durchaus stabil, sie durch Wasserabspaltung in Dioxymethylenindazol überzuführen, gelang nicht.

Wasserentziehende Mittel führen zur Bildung des dem Aldoxim entsprechenden Nitrils.

Speziell Essigsäureanhydrid und essigsaurer Natron führte unter gleichzeitiger Acetylierung leicht zum

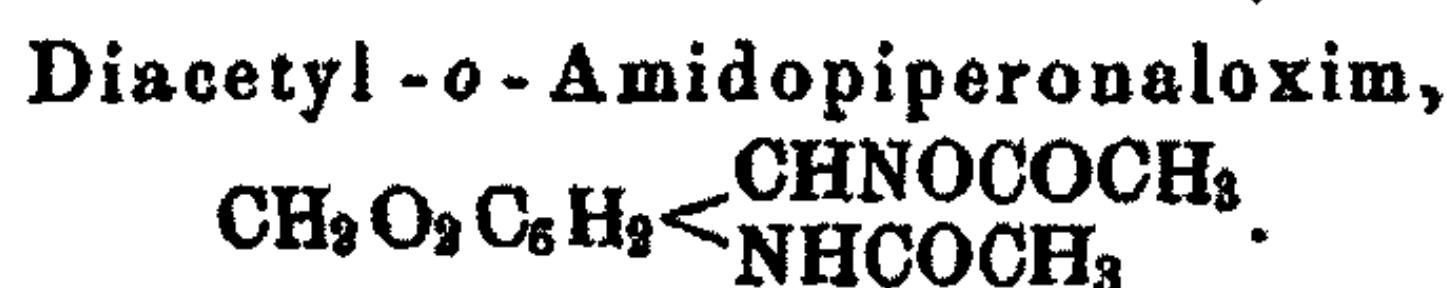


Zur Darstellung wurde o-Amidopiperonaloxim kurze Zeit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron gekocht, die Reaktionsflüssigkeit in kalte verdünnte Sodalösung eingegossen und das Product aus Alkohol, worin das Nitril ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt. Der Körper bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 216°. Aus Chloroform und Ligroin erhält man ihn in schönen gelben, zarten Krystallflocken.

Er giebt die für das Indazol charakteristische Nitrosoverbindung mit Natriumnitrit in saurer Lösung nicht, und entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak. Er ist also kein acetyliertes Indazol, sondern das o-Amidoacetylperonylsäurenitril.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$	Gefunden
C	58.82	58.96 pCt.
H	3.92	3.77 „
N	13.73	14.29 „

Unterlässt man bei der Darstellung der Verbindung den Zusatz von Natriumacetat, so entsteht



Die Verbindung ist in Alkohol schwer löslich, leichter in CHCl_3 , und bildet gelblich-graue, kugelige Krystallwarzen. Die aus CHCl_3 und Ligroin zur Analyse umkrystallisirte Substanz schmolz bei 188°.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$	Gefunden
C	54.54	54.46 pCt.
H	4.54	4.67 „

Die Verbindung, einmal dargestellt, ist sehr beständig und geht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht mehr in o-Amidoacetylperonylsäurenitril über.

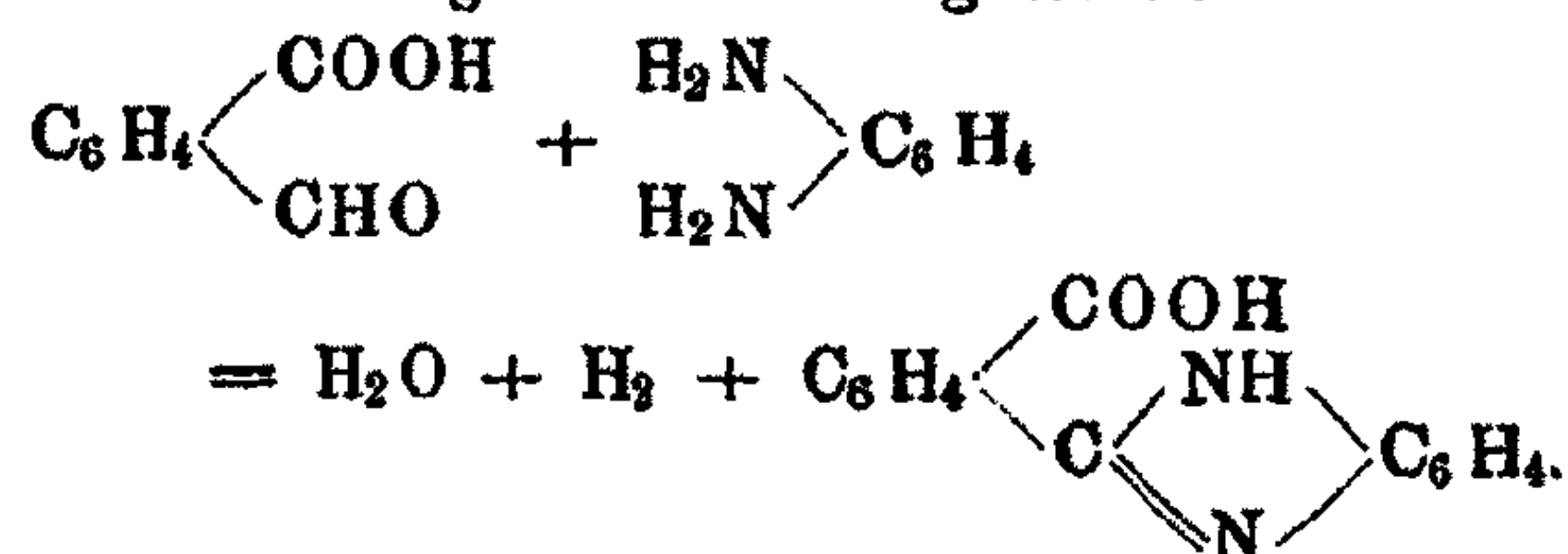
Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

109. A. Biatrzycki: Ueber die Einwirkung von *o*-Diaminen auf *o*-Aldehydbenzoësäuren.

[Zweite Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar vom Verfasser.)

Wie ich bereits vor längerer Zeit mitgetheilt¹⁾ habe, wirken Opiansäure und *o*-Diamine auf einander ein. Es gelang mir indessen damals nicht, die Natur des entstandenen Condensationsproductes, welches ich Toluylenopiamin nannte, festzustellen. Ich untersuchte daher die gleiche Reaction an dem einfachsten Analogon der Opiansäure, der *o*-Phtalaldehydsäure, und fand²⁾, dass dieselbe mit *o*-Diaminen Amidincarbonensäuren bildet, indem ein Molekül der Säure mit einem Molekül eines Diamins unter Austritt eines Moleküls Wasser und zweier Atome Wasserstoff sich condensirt, wie z. B. für das *o*-Phenylendiamin aus folgender Gleichung erhellt:



Gestützt auf diese Erfahrungen, habe ich nun die Untersuchung der Einwirkung von *o*-Diaminen auf Opiansäure wieder aufgenommen und endlich Bedingungen aufgefunden, unter welchen die Opiansäure *o*-Diaminen gegenüber sich ganz analog der Phtalaldehydsäure verhält.

Da sich herausgestellt hatte, dass bei der Reaction zwischen je einem Molekül Opiansäure und *o*-Toluyldiamin ein beträchtlicher Theil des letzteren unverändert bleibt, wurden von nun an je zwei Moleküle der Säure auf ein Molekül des Diamins angewendet. Ferner wurden die beiden Componenten nicht mehr in wässriger, sondern in alkoholischer Lösung zusammengebracht. So gelangte man zu einem Producte, welches dem früher beschriebenen Toluylenopiamin recht ähnlich, jedoch von ihm verschieden ist.

Opiansäure und *m-p*-Toluyldiamin.

Giesst man die siedenden, mässig concentrirten Lösungen von Opiansäure (2 Mol.) und Toluyldiamin (1 Mol.) in 80(gewichts-)prozentigem Alkohol zusammen, so färbt sich das Gemisch bräunlich. Lässt man nun die Lösung im Eisschranke stehen, so beginnt nach 2–3 Tagen sich ein Niederschlag abzuschneiden, dessen Menge nach weiteren 3 Tagen gewöhnlich nicht mehr wesentlich zunimmt. Derselbe

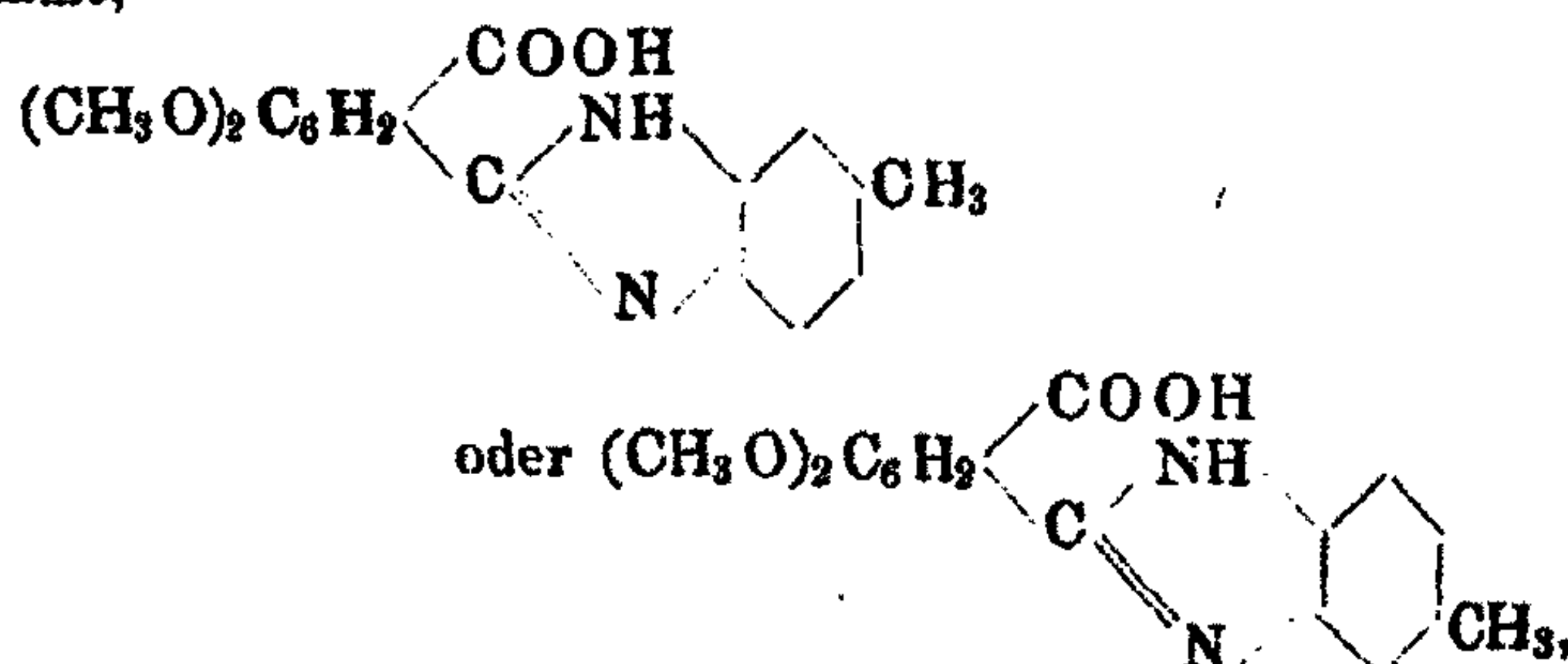
¹⁾ Diese Berichte XXI, 2523.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1042.

wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht, aus etwa 80procentiger Essigsäure umkrystallisirt, mit nicht zu viel Chloroform ausgekocht und nochmals aus Essigsäure umkrystallisirt. So erhält man kleine, weisse Nadeln, welche keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen, sondern, schnell erhitzt, sich gelb färben und bald darauf, bei etwa 234°, sich zersetzen. Bei langsamem Erhitzen tritt die Zersetzung schon einige Grade tiefer ein. Der Körper löst sich in der Hitze leicht in Eisessig, ziemlich leicht in Chloroform, sehr wenig in Alkohol, fast gar nicht in Aether oder Ligroin. Verdünnte Lösungen der Alkalien oder Alkalicarbonate lösen ihn schon in der Kälte; ebenso verhalten sich verdünnte Mineralsäuren. Die Verbindung gleicht also in dieser Beziehung der aus Phtalaldehydsäure und Toluylendiamin entstehenden Toluylenamidinbenzenyl-*o*-carbonsäure, welcher sie auch in der Zusammensetzung entspricht. Die Analyse, welche unter Verwendung von Bleichromat ausgeführt wurde, ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{17}H_{15}N_2O_4$
C	65.85	—	65.38 pCt.
H	5.39	—	5.13 „
N	—	9.44	8.97 „

Die vorliegende Verbindung ist demnach als Toluylenamidin-dimethoxybenzenyl-*o*-carbonsäure zu bezeichnen. Sie wurde in einer Ausbeute von etwa 70 pCt. der theoretischen Menge (bezogen auf das Diamin) erhalten. Welche der beiden möglichen Formeln ihr zukommt,



ist zunächst nicht zu unterscheiden. Für die Einheitlichkeit der Substanz, welche ja auch ein Gemenge der nach den beiden obigen Formeln constituirten Isomeren sein könnte, spricht der Umstand, dass dieselbe, mit verschiedenen Lösungsmitteln ausgekocht, ihre Eigenschaften nicht änderte. Wie erwähnt, besitzt die Verbindung gleichzeitig den Charakter einer Säure und einer Base. Von ihren Metallsalzen wurde das Calciumsalz durch Zusatz von Calciumchloridlösung zu der heissen, schwach ammoniakalischen Lösung der Säure dargestellt. Es fällt als weisser Niederschlag, der auch in heissem Wasser nur sehr wenig löslich ist und direct analysirt wurde.

	Gefunden	Ber. für $(C_{17}H_{15}N_2O_4)_2Ca$
Ca	5.79	6.04 pCt.

Opiansäure und *m*-Brom-*m-p*-Toluyldiamin.

Viel leichter als die eben beschriebene Amidincarbonensäure lässt sich ein Bromderivat derselben in reinem Zustande gewinnen. Man erhält dasselbe, wenn man auf Opiansäure das früher¹⁾ von mir gelegentlich dargestellte *m*-Brom-*m-p*-Toluyldiamin genau in derselben Weise wirken lässt, wie es oben für das Toluyldiamin selbst angegeben wurde. Aus der alkoholischen Lösung der Componenten krystallisirt nach einigen Tagen die Bromtoluylenamidindimethoxybenzenyl-*o*-carbonensäure in Form kleiner, flacher, weisser Nadeln, welche sich, zu eigenthümlichen, warzenförmigen Aggregaten vereint, fest an die Wandungen des Gefässes ansetzen. Die Verbindung bedarf keiner weiteren Reinigung. Sie lieferte folgende Analysenzahlen:

	Gefunden			Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_4Br$
C	51.95	—	—	52.17 pCt.
H	4.13	—	—	3.84 »
N	—	7.32	—	7.16 »
Br	—	—	20.54	20.46 »

Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 240° , nachdem sie sich schon vorher gelb gefärbt hat. Sie ist noch schwerer löslich als die nicht bromirte Säure, der sie in ihrem allgemeinen Verhalten gleicht.

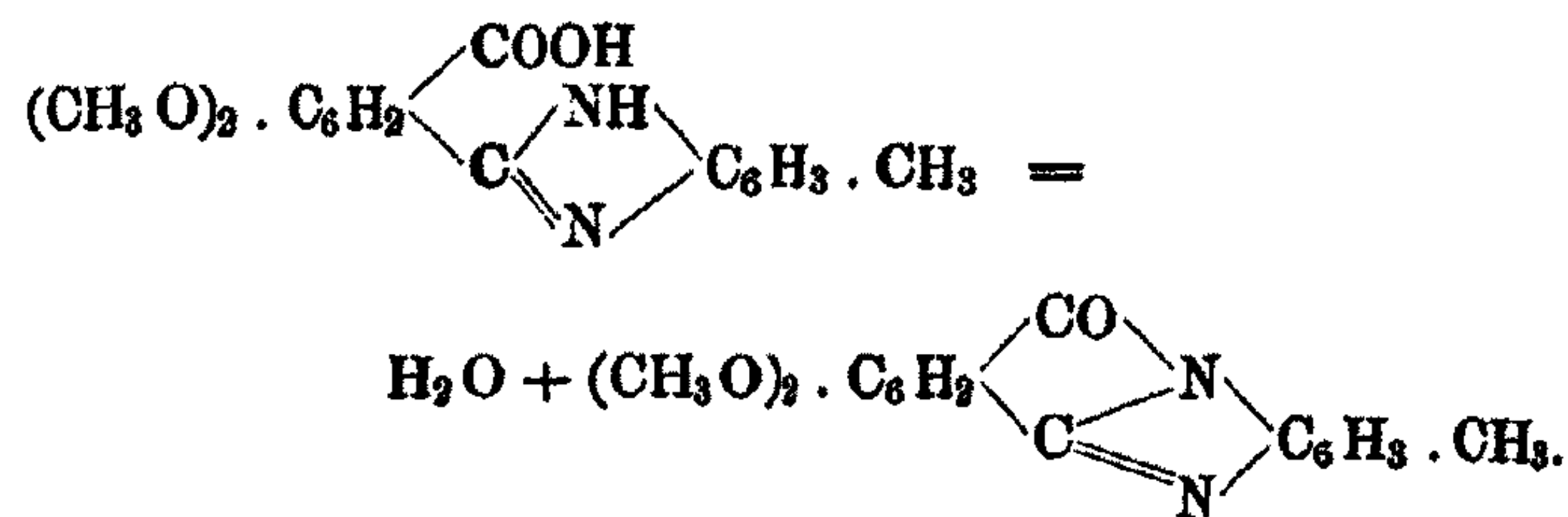
Die bisher beschriebenen Amidin-*o*-carbonensäuren, sowohl diejenigen, welche sich von der Opiansäure, wie diejenigen, welche sich von der Phtalaldehydsäure ableiten, zeigen beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine bemerkenswerthe Reaction: Sie lösen sich darin mit intensiv gelber Farbe. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich, event. nach Zusatz von etwas Wasser, ein schöner, gelber Körper ab. Genauer untersucht wurde bisher nur die aus der Toluylenamidindimethoxybenzenyl-*o*-carbonensäure erhaltene Verbindung. Sie krystallisirt aus Benzol oder aus Alkohol, in welchen beiden sie in der Hitze leicht löslich ist, in prächtigen, feinen, schwefelgelben Nadelchen, welche bei 228° , nach vorherigem Erweichen, unter Braunfärbung schmelzen, ist ausser in den genannten Lösungsmitteln auch in heissem Eisessig, Chloroform, Aceton leicht löslich, dagegen wenig löslich in Aether, unlöslich in Ligroin. Die Benzollösung fluorescirt grün. In concentrirter, kalter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit orangegelber Farbe. Dieselbe wird beim Erhitzen zunächst hellgelb, dann tritt unter Braunfärbung Zersetzung ein. Setzt man dagegen der gelben Schwefelsäurelösung etwas Wasser zu und erhitzt weiter, so findet Entfärbung statt. Die Analysen der Substanz, welche

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1045.

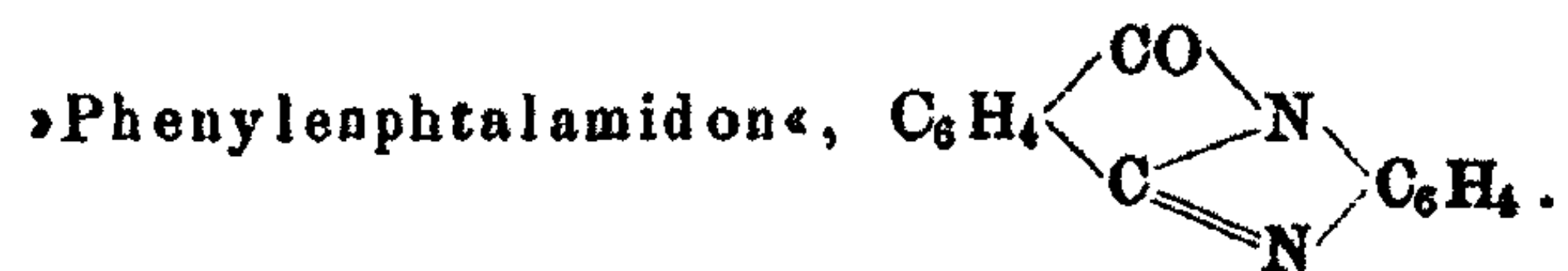
mit Hilfe von Bleichromat ausgeführt wurden, zeigten, dass dieselbe durch Austritt eines Moleküls Wasser aus der zugehörigen Amidincarbonensäure entstanden ist:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_3$
C	69.49	—	69.39 pCt.,
H	5.10	—	4.76 »
N	—	9.64	9.52 »

Da die neue Verbindung sich neutral verhält, also den Säure- und Basencharakter der Amidincarbonensäure verloren hat, so kann über die Art, in welcher der Austritt der Elemente des Wassers aus jener erfolgte, kein Zweifel sein. Die Reaction ist gemäss dem folgenden Schema vor sich gegangen:



Der Körper enthält demnach eine eigenthümliche Combination zweier fünfgliedriger geschlossener Ketten, die meines Wissens nach bisher noch nicht beobachtet worden ist. Um die Namen für diese Verbindung und ihre Analogen nicht allzu lang werden zu lassen, nenne ich die einfachste derselben, welche man, ausgehend von der Phtalaldehydsäure und dem *o*-Phenylendiamin herstellen kann,



Der vorstehend beschriebene, gelbe Körper aus Opiansäure und Toluyldiamin erhält demnach den Namen »Toluyldimethoxy-phtalamidon«. — Die nähere Untersuchung der Phtalamidone ist im Gange.

Organisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

110. A. Bistrzycki und G. Cybulski: Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf *o*-Diamine.

(Mitgetheilt in der Sitzung vom 9. Februar von Hrn. Bistrzycki.)

Lässt man Säureanhydride im Ueberschuss auf *o*-Diamine wirken, so entstehen, wie der eine von uns kürzlich in Gemeinschaft mit Ulfers gezeigt¹⁾ hat, nicht Anhydroverbindungen, sondern diacylirte *o*-Diamine, aus *o*-Toluyldiamin und Essigsäureanhydrid z. B. *o*-Diacetyltoluyldiamin, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot (NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Es lag nun nahe, auch die Einwirkung von Säurechloriden auf *o*-Diamine zu untersuchen, was auffallenderweise bisher noch fast gar nicht geschehen ist. Nur Hinsberg und Udránszky²⁾ haben Benzoylchlorid auf *o*-Diamine reagiren lassen, jedoch nicht für sich allein (resp. in einem indifferenten Lösungsmittel), sondern in wässerig-alkalischer Suspension nach dem Vorgange von Schotten³⁾.

Die erstgenannten Autoren fanden es hierbei »bemerkenwerth, dass die Orthodiamine nach dieser Methode keine Anhydrobasen, sondern Dibenzoylverbindungen liefern«. Auch wir hatten erwartet, dass sich aus Säurechloriden und *o*-Diaminen in Benzollösung Anhydroverbindungen bilden würden, fanden jedoch diese Vermuthung beim Benzoylchlorid nicht, bei anderen Säurechloriden nur theilweise bestätigt.

Benzoylchlorid und *o*-Toluyldiamin. Mischt man die Lösungen von einem Molekül Benzoylchlorid und einem Molekül Toluyldiamin in trockenem Benzol zusammen, so entsteht sofort ein Niederschlag. Nachdem das Reaktionsgemisch noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde derselbe abfiltrirt und mit schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht. Dabei ging ein Theil in Lösung. Der Rückstand erwies sich als Dibenzoyltoluyldiamin vom Schmelzpunkt 263—64° mit den von Hübner⁴⁾ angegebenen Eigenschaften. Die Analyse der aus Eisessig umkrystallisirten Substanz bestätigte ihre Reinheit:

	Gefunden		Ber. für $C_{21}H_{18}N_2O_2$
C	76.36	—	76.36 pCt.
H	5.45	—	5.45 »
N	—	8.85	8.48 »

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1876.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 254, 254; vergl. auch Hinsberg, diese Berichte XXIII, 2962.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2545.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 315.

Aus dem salzsäurehaltigen Filtrate vom Dibenzoylderivat fiel auf Zusatz von Natriumcarbonatlösung ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Benzol die Zusammensetzung eines Monobenzoyltoluyldiamins besass.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$
C	74.40	74.34 pCt.
H	6.44	6.19 »

Eines der beiden Monobenzoylderivate des Toluyldiamins, das *m*-Amido-*p*-benztoluid, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot NH(CO \cdot C_6H_5)$, ist von Hübner¹⁾ bereits dargestellt worden und besitzt den Schmelzpunkt 193—194°. Die von uns erhaltene Verbindung schmolz anfangs niedriger und erreichte den angegebenen Schmelzpunkt erst nach oft wiederholtem Umkrystallisiren. Wie es scheint, ist ihr etwas von dem isomeren Monobenzoylderivat beigemischt.

Unter den oben beschriebenen Bedingungen bestand das Reactionproduct zu etwa $\frac{3}{4}$ aus der Dibenzoyl- und $\frac{1}{4}$ aus der Monobenzoylverbindung, abgesehen von dem gleichzeitig entstandenen salzsauren Toluyldiamin. In einer Reihe von Versuchen änderten wir die relativen Mengenverhältnisse der auf einander einwirkenden Substanzen und die Reactionstemperatur sehr erheblich. Stets aber wurde vorwiegend das Dibenzoylderivat, daneben das Monobenzoylproduct erhalten. Die entsprechende Anhydrobase wurde nie aufgefunden.

Da uns eine etwas grössere Menge des Dibenzoyltoluyldiamins zur Verfügung stand, benutzten wir dasselbe zu einem Versuche, den Hübner a. a. O. als wünschenswerth bezeichnet, jedoch nicht ausgeführt hatte. »Diese Verbindung«, schreibt der Genannte, »kann Bedeutung gewinnen, wenn sie beim Erhitzen Wasser (nicht etwa

Benzoësäure?) abgibt und in $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ N=C \cdot C_6H_5 \\ NCO \cdot C_6H_5 \end{array} \right.$ übergeht; das Vor-

handensein dieser Verbindung würde dann beweisen, dass in den Anhydroverbindungen noch ein an Stickstoff gebundenes, durch eine Benzoylgruppe vertretbares Wasserstoffatom vorhanden ist.« Wir destillirten also die Dibenzoylverbindung. Dabei spaltete sie indessen nicht Wasser, sondern Benzoësäure ab und ging in Benzenyltoluylenamidin,

$C_6H_3 \cdot C_6H_5 \left\langle \begin{array}{l} N \\ NH \end{array} \right\rangle C \cdot C_6H_5$, über, welches die von Hübner²⁾ angegebenen Eigenschaften zeigte.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 314.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 316.

Phenylacetylchlorid und *o*-Toluyldiamin reagiren in ganz ähnlicher Weise auf einander wie Benzoylchlorid und das Diamin. Das so erhaltene Bi-phenylacetyltoluyldiamin, $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot (NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, krystallisirt aus Alkohol in ziemlich langen, seideglänzenden, weissen Nadeln, die bei 174—176° schmelzen. Es ist in der Hitze ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Benzol, fast unlöslich in Aether und in Ligroin.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{22}N_2O_2$
C	77.21	77.09 pCt.
H	6.48	6.15 »

Ein neben der Diacetylverbindung entstehendes Monophenylacetyltoluyldiamin, $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, feinen Nadeln, die zu dichten, kugligen Aggregaten vereinigt sind. Es schmilzt bei 194—195°, löst sich leicht in siedendem Benzol oder heissem Alkohol, dagegen nicht in Ligroin.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$
C	74.93	75.00 pCt.
H	6.99	6.67 »

Benzoylchlorid und *o*-Naphtyldiamin. Aus dem Producte der Einwirkung von (2 Mol.) Benzoylchlorid und (1 Mol.) *o*-Naphtyldiamin konnte nur das von Hinsberg und Udránszky a. a. O. beschriebene Dibenzoylderivat isolirt werden.

Benzolsulfonchlorid und *o*-Toluyldiamin liefern, wenn sie in äquimolekularen Mengen in Benzollösung mit einander gemischt werden, fast ausschliesslich (salzsaures Diamin und) Benzolsulfon-*m*-Amido-*p*-Toluid-Chlorhydrat, $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Die aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Base zeigte die Eigenschaften, welche Lellmann¹⁾ von ihr angegeben hat. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{14}N_2S_2O_2$
N	11.03	10.66 pCt.

Daneben war nur in sehr kleiner Menge ein in verdünnter Salzsäure unlöslicher Körper entstanden, in dem vermuthlich die entsprechende Diacylverbindung vorliegt.

Acetylchlorid und *o*-Toluyldiamin. Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Toluyldiamin, welche wir in derselben Weise wie beim Benzoylchlorid vor sich gehen liessen, erwies sich die Temperatur als besonders bestimmend für den Gang der Reaction. Sorgte man nicht für Kühlung des Reactionsgemisches, so entstand haupt-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 18.

sächlich das Chlorhydrat der Anhydrobase (Aethenyltoluylenamidin), daneben gar keine Diacetylverbindung¹⁾, während erhebliche Mengen der letzteren isolirt werden konnten, wenn man das Chlorid auf das Diamin unter guter Eiskühlung hatte wirken lassen.

Organ. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.

III. A. Parthell: Ueber das Cytisin.

[Zweite Mittheilung]

(Eingegangen am 26. Februar.)

In meiner ersten Mittheilung über das Cytisin²⁾ hatte ich auf Grund der Analysen des Platin- und Golddoppelsalzes die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ für diese Base aufgestellt. In einer zweiten Abhandlung³⁾ hatte ich sodann gezeigt, dass erstens diese Formel sich auch aus den Analysen der freien Base sowie der Salze des Cytisins ergibt, zweitens, dass die von Plugge und v. d. Moer⁴⁾ aufgestellte Formel $C_{11}H_{16}N_2O$ unrichtig ist und drittens, dass das Cytisin mit dem Ulexin Gerrard's tatsächlich identisch ist.

Nach dieser Veröffentlichung erschien in diesen Berichten eine den gleichen Gegenstand behandelnde vorläufige Mittheilung von Buchka und Magalhaes⁵⁾. Es erscheint mir daher nicht überflüssig, auch an dieser Stelle die in obiger Abhandlung niedergelegten Beobachtungen im Wesentlichen mitzutheilen.

Zur Darstellung des Cytisins habe ich in letzter Zeit die gepulverten Samen im Percolator mit 60procentigem, mit Essigsäure angesäuertem Alkohol extrahirt. Wasser nimmt aus den Samen grosse Mengen von Eiweisskörpern und Schleimstoffen auf; ausserdem quellen die Samen in Wasser ziemlich stark auf, ein Umstand, der beim Arbeiten mit grösseren Quantitäten sehr lästig ist. Von der Verwendung des Chloroforms zum Ausschütteln des Cytisins hatte mich anfänglich die Angabe von Husemann und Marmé⁶⁾ zurückgehalten, dass

¹⁾ Bistrzycki und Ulfers, diese Berichte XXIII, 1878.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3201.

³⁾ Apothekerzeitung 1891, 78.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 229, 48.

⁵⁾ Diese Berichte XXIV, 253.

⁶⁾ Neues Jahrbuch XXXI, 1.

Cytisin in Chloroform unlöslich sei. Bereits im November vorigen Jahres wies ich jedoch in einer kurzen Notiz¹⁾ nach, dass diese Angabe von Husemann und Marmé auf einem Irrthume beruht, und habe ich mich seit dieser Zeit auch der Ausschüttelung mit Chloroform behufs Darstellung der freien Base in ausgedehntem Masse bedient.

Während Husemann und Marmé das Cytisin nur in geringer Menge zu isoliren vermochten, v. d. Moer aber eine Angabe über die erzielte Ausbeute (wenigstens in dem oben citirten ausführlichen Auszuge von Plugge — das als Dissertation erschienene Original ist mir nicht zugänglich —) überhaupt nicht macht, konnte ich nach meinem Verfahren rund 1.5 pCt. der angewendeten Samen an Cytisin gewinnen²⁾. In den Rückständen waren nur noch Spuren von Cytisin vorhanden. Ich habe mich davon mehrfach überzeugt, indem ich dieselben mit Wasser extrahirte.

Das Cytisin krystallisirt aus absolutem Alkohol in grossen, farblosen, geruchlosen, wasserfreien, prismatischen Krystallen. Aus der mit Aether überschichteten Lösung des Alkaloids in Chloroform gewann ich dasselbe in Nadeln, welche oft wetzsteinartig gekrümmte Flächen aufwiesen und 5 cm und mehr lang waren. Auch aus der sehr concentrirten Lösung des Cytisins in heissem Chloroform lassen sich Krystalle erhalten. Demnach ist die Angabe v. d. Moer, dass diese Base in absolutem Alkohol und in Chloroform in jedem Verhältniss löslich sei, nicht völlig den Thatsachen entsprechend. Das Cytisin ist allerdings in beiden Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Den Schmelzpunkt des Cytisins fand ich bei 152—153° (uncorr.). Das Vorhandensein von Methoxyl im Cytisinmolekül konnte ich mit Hilfe der Zeisel'schen Methode³⁾ nicht nachweisen. Der Inhalt des Kölbchens wies nach dem Erkalten schöne nadelförmige Krystalle auf, welche vermuthlich zweifach jodwasserstoffsaurer Cytisin waren. Mit Natronlauge übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt, wurde eine krystallinische Base gewonnen, welche ein Platinsalz lieferte, das mit dem von mir beschriebenen Cytisinplatinchlorid in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung übereinstimmte.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_2PtCl_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	7.02	6.98 pCt.
Pt	32.02	32.44 ⁴⁾ »

¹⁾ Südd. Apotheker-Zeitung 1890, 322.

²⁾ Da Herr Buchka und sein Mitarbeiter die doppelte Ausbeute erzielten, so muss wohl der Alkaloidgehalt der Cytisussamen innerhalb weiter Grenzen schwanken.

³⁾ Monatshefte für Chemie 1885, 989.

⁴⁾ Für die getrocknete Substanz berechnet.

Bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult, im Beckmann'schen Apparat mit Wasser als Lösungsmittel ausgeführt, erhielt ich folgende Daten:

Angew. Substanz	Angew. Lösungsm.	Depression	Moleculargew.
0.2118	15.101	0.14°	189.3
0.3870	15.101	0.25°	193.7

Bei der Elementaranalyse des Cytisins fand ich:

	I.	II.	III.	Berechnet	
				für $C_{11}H_{14}N_2O$	für $C_{11}H_{16}N_2O$
C	69.23	69.62	69.68	69.47	68.75 pCt.
H	7.79	7.55	7.69	7.36	8.33 >

Durch diese Zahlen wird die Richtigkeit der von mir für das Cytisin aufgestellten Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ bewiesen, dagegen die um zwei Wasserstoffatome reichere Formel v. d. Moer's ausgeschlossen. Das Cytisin vermag als ein- und zweisäurige Base zu fungiren. Daher bildet dasselbe zwei Reihen von Salzen und von Platindoppelsalzen. Das zweite Golddoppelsalz habe ich bisher noch nicht ganz rein erhalten können.

Das bromwasserstoffsäure Cytisin wurde aus der concentrirten wässerigen Lösung der Base durch Neutralisiren mit 25 procentiger Bromwasserstoffsäure dargestellt und durch Zusatz von absolutem Alkohol und Ueberschichten mit Aether in farblosen, wasserfreien Nadelchen erhalten. Es besitzt die Formel $C_{11}H_{14}N_2OHBr$:

	Gefunden	Berechnet
Br	29.20	29.52 pCt.

Lässt man die wässerige Lösung des Salzes über Aetzkalk verdunsten, so scheidet sich das Cytisinhydrobromid in gut ausgebildeten, schwach gelblich gefärbten, harten Krystallen von Bittersalzform aus und zwar mit einem Molekül Krystallwasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2OHBr + H_2O$
H_2O	6.67	6.23 pCt.
Br	29.54	29.52 > 1)

Jodwasserstoffsäures Cytisin stellte ich durch Sättigen einer concentrirten wässerigen Cytisidlösung mit farbloser, etwa 10procentiger Jodwasserstoffsäure dar. Nach Zusatz von absolutem Alkohol hatten sich am anderen Tage grosse harte Krystalle von braunrother Farbe ausgeschieden. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt, in Wasser gelöst, die Lösung mit Hilfe von Schwefelwasserstoff entfärbt, der Schwefelwasserstoff mittelst Kohlensäure verjagt und die noch etwas gelbliche Lösung über Aetzkalk verdunstet. Das Hydrojodid schied sich nunmehr in wohlausgebildeten weingelben Prismen aus. Es besitzt ebenfalls ein Molekül Krystallwasser.

1) für trockene Substanz.

	Gefunden		Berechnet	
			für $C_{11}H_{14}N_2OHJ + H_2O$	für $C_{11}H_{14}N_2OHJ$
H ₂ O	5.30		5.35	— pCt.
J	39.65		—	39.93 »

Das Cytisinnitrat wurde in der bereits von Husemann und Marmé angegebenen Weise¹⁾ dargestellt. Aus Wasser erhielt ich das Salz zwar in grossen, harten, wohlausgebildeten Krystallen, aber dieselben besaßen eine schwach gelbliche Farbe. Zur Analyse wurden dieselben deshalb nochmals durch Ueberschichten der verdünnt-alkoholischen Lösung mit Aether umkrystallisirt und so vollkommen farblos in dünnen, oft bis fingerlangen Nadeln oder Blättchen erhalten.

Das Cytisinnitrat besitzt die Formel $C_{11}H_{14}N_2OHNO_3 + H_2O$.

	Gefunden		Berechnet	
			für $C_{11}H_{14}N_2OHNO_3 + H_2O$	für $C_{11}H_{14}N_2OHNO_3$
H ₂ O	6.84	—	6.62	— pCt.
C	52.50	52.40	—	52.17 »
H	6.42	6.42	—	5.92 »

Das schwefelsaure Cytisin ist in Wasser sehr leicht löslich. Es konnte aus diesem Lösungsmittel nicht in brauchbaren Krystallen erhalten werden. Durch Aether wurde es aus der alkoholischen Lösung in Form feiner weisser Nadelchen ausgeschieden. Während die übrigen bisher beschriebenen Salze des Cytisins luftbeständig sind, ist das Sulfat etwas hygroskopisch.

	Gefunden		Berechnet	
			für $(C_{11}H_{14}N_2O)_2H_2SO_4 + H_2O$	
H ₂ O	4.94		3.62	pCt.
SO ₃	16.83		16.73	»

Die Identität des Cytisins mit dem von Gerrard²⁾ aus den Samen von *Ulex europaeus* dargestellten, später von demselben Forscher und Symons³⁾ weiter untersuchten Ulexin hatte Kobert⁴⁾ auf Grund physiologischer Versuche gefolgert, obwohl die bisher geltende Formel sowohl, als auch die Angaben über die sonstigen Eigenschaften beider Basen zu einem derartigen Schlusse nicht einladen. Welche Beobachtungen v. d. Moer bereits vor Kobert zur Annahme der Identität beider Alkaloide veranlasst hatten, ist aus der bereits mehrfach citirten Abhandlung nicht zu ersehen. Um nun diese Identitätsfrage definitiv zu erledigen, unternahm ich die Darstellung des Ulexins. Die grob gepulverten Samen wurden mit verdünntem Alkohol, welcher mit Essigsäure sauer gemacht war, durch Percoliren ausgezogen, von den erhaltenen Tincturen der Alkohol abdestillirt, das

¹⁾ Neues Jahrbuch XXXI, 1.

²⁾ Pharm. J. Trans 1886, (3) XVIII, 101.

³⁾ Ebenda 1889, (3) XIX, 1029.

⁴⁾ Deutsche Medic. Wochenschr. 1890, 406.

zurückbleibende Extract in heissem Wasser gelöst, die Lösung von dem ausgeschiedenen Harze und fetten Oele durch ein zuvor genässtes Filter abfiltrirt und das Filtrat mit essigsaurem Blei versetzt. Nach dem Absetzenlassen wurde abermals filtrirt und das Filtrat mit Natronlauge übersättigt — ein vorheriges Ausfällen des Bleiüberschusses durch Schwefelwasserstoff ist hier sowohl, wie bei der Darstellung des Cytisins überflüssig, da Versuche ergaben, dass die durch eine derartige Behandlung bewirkte geringe Hellerfärbung der Flüssigkeit in keinem Verhältniss zur aufgewendeten Mühe steht und auf das Aussehen der gewonnenen Base ohne Einfluss ist. — Die alkalische Lösung wurde nun mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform abdestillirt und so die Base in Form einer strahligkrystallinischen, schwach braun gefärbten Masse gewonnen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol oder aus mit Aether überschichtetem Chloroform resultirte das Ulexin in farblosen Nadeln. Die Ausbeute betrug wenig über 1 pCt. der in Arbeit genommenen Samen.

In demselben Apparate, gleichzeitig mit Cytisin erhitzt, verhielt sich das Ulexin genau wie das erstere Alkaloid. Beide Basen schmolzen bei 152—153°. Ebenso, wie das Cytisin, erwies sich das Ulexin frei von Krystallwasser. Die Verbrennung lieferte folgende Werthe:

	Gefunden		Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O$
C	69.43	69.70	69.47 pCt.
H	7.50	7.51	7.36 »

Die Resultate bestätigen somit die von Gerrard und Symons aufgestellte Formel des Ulexins. Das Ulexinplatinchlorid stimmt in seinem Aeusseren mit dem Cytisinplatinchlorid überein.

	Gefunden			Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2OH_2PtCl_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	6.77	6.82	6.77	6.98 pCt.
Pt	32.33	32.27	32.57	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2OH_2PtCl_6$ 32.44 pCt.
C	22.26	—	—	22.01 »
H	2.75	—	—	2.66 »

Das Ulexinnitrat bildete, wie das analoge Cytisinsalz gewonnen, farblose Nadeln. Es enthält 6.84 pCt. Wasser. Das getrocknete Salz lieferte bei der Verbrennung:

C	52.52	52.32 pCt.
H	6.30	6.24 »
	Berechnet	
	für $C_{11}H_{14}N_2OHNO_3 + H_2O$	für $C_{11}H_{14}N_2OHNO_3$
H ₂ O	6.62 pCt.	C 52.17 pCt.
		H 5.92 »

Durch die im Vorstehenden beschriebenen Beobachtungen scheint mir die Identität des Ulexins mit dem Cytisin bewiesen zu sein. Es wäre somit die aus Ulex gewonnene Gerrard'sche Base fortan ebenfalls als Cytisin zu bezeichnen.

Dies ist im wesentlichen der Inhalt meiner oben citirten Veröffentlichung. Ich habe an dieser Stelle noch einige vorläufige Notizen anzufügen.

Erhitzt man Cytisin mit überschüssigem Jodalkyl in der Druckflasche auf 100°, so nimmt dasselbe ein Molekül des Jodalkyls auf.

Cytisinmethyljodid bildet, aus verdünntem Alkohol durch Ueberschichten mit Aether krystallisiert, feine, weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln mit 2 Molekülen Krystallwasser.

0.3628 g des Salzes verloren, bei 100° getrocknet, 0.0364 g Wasser.

0.3264 g der trocknen Substanz lieferten 0.2294 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O \cdot CH_3J + 2H_2O$	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O \cdot CH_3J$
H ₂ O	10.03	9.78	— pCt.
J	37.96	—	38.25 »

Cytisinäthyljodid erhielt ich aus Alkoholäther in fast farblosen, wasserfreien Krystallen.

0.4660 g Substanz lieferten 0.3134 g Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O \cdot C_2H_5J$
J	36.33	36.70 pCt.

Erhitzt man Cytisinmethyljodid mit 30 procentiger Kalilauge, verdünnt dann die Mischung mit soviel Wasser, dass eine klare Lösung entsteht, und schüttelt letztere mit Chloroform aus, so hinterlässt das Chloroform nach dem Abdestilliren eine Base, welche durch Wismuthjodidjodkalium rothbraun gefällt wird und ein in Wasser ziemlich schwer lösliches, in goldgelben Blättchen krystallisirendes Platinsalz liefert.

Es scheint sich das Cytisin, falls dasselbe nicht etwa eine primäre oder secundäre Base ist — das weitere Studium wird das bald zeigen — in dem Verhalten seiner Jodalkylderivate gegen kochende starke Kalilauge dem Hydrastin und anderen Alkaloiden an die Seite zu stellen.

Wird das Cytisin in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt, so wird Stickstoff in Form einer flüchtigen Base abgespalten, welche sich schon durch ihren Geruch als Ammoniak charakterisirte. Zur weiteren Kennzeichnung wurde die Base mit Hilfe eines Wasserstoffstromes in Salzsäure geleitet und in das Platindoppelsalz verwandelt.

0.6426 g desselben lieferten 0.2828 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$
Pt	44.00	43.85 pCt.

Unterwirft man die Cytisinalkyljodide der gleichen Behandlung, so werden alkylirte Ammoniake abgespalten.

Die Untersuchung der sonstigen, bei den beschriebenen Reactionen entstehenden Körper ist im Gange. Ich hoffe, demnächst über dieselben berichten zu können. Ebenso bin ich mit dem Studium der Spaltungsproducte, welche das Cytisin bei der Einwirkung von starker Salzsäure liefert, beschäftigt.

Marburg, im Februar 1891.

Pharm. chem. Institut.

112. A. Ladenburg: Ueber die Piperidincarbonensäuren.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Noch in Kiel habe ich wiederholt die Reduction der Pyridin-carbonensäuren von jüngeren Chemikern in meinem Laboratorium versuchen lassen. Da deren Bemühungen aber erfolglos blieben, so habe ich im letzten Sommer selbst die Reduction der Picolinsäure nach der früher von mir beschriebenen Methode ausgeführt und dabei ohne besondere Schwierigkeiten die Pipecolinsäure oder α -Piperidincarbonensäure isolirt ¹⁾.

Wenn man in der richtigen Weise arbeitet, so erhält man nahezu theoretische Ausbeute. Die Säure wird als Chlorhydrat isolirt. Dieses ist in absolutem Alkohol löslich und kann so von dem Kochsalz getrennt werden. Das direct erhaltene Chlorhydrat ist krystallisirt und schmilzt bei 259—261°. Bei nochmaliger Krystallisation aus ganz verdünnter Salzsäure erhält man es in hübschen warzenförmigen Krystallen, die bei 264° schmelzen und bei der Analyse sich als rein erwiesen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}NO_2HCl$
C	43.42	43.53 pCt.
H	6.96	7.25 »
N	8.66	8.46 »
Cl	21.56	21.40 »

¹⁾ Die Picolinsäure wurde durch Oxydation von α -Picolin dargestellt. Wendet man dazu reine, aus dem Quecksilberdoppelsalz isolirte Base an, so erhält man die Picolinsäure in hübschen glänzenden Blättchen krystallisirend, die bei 137—139° schmelzen. Diese reine Säure zeigt, wie Hr. Prof. Ostwald constatirt hat, die Anomalien nicht mehr, welche er früher bei offenbar unreiner Säure hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit beobachtet hatte.

Diese Verbindung ist übrigens schon von Ost (Journ. f. prakt. Chem. [2] 27, 287) durch Behandlung von Chlorpicolinsäure mit Jodwasserstoff bei 160° erhalten worden. Doch scheint er nur kleine Mengen eines nicht ganz reinen Products in Händen gehabt zu haben, da er die in dem Chlorhydrat enthaltene Säure als einen Syrup beschreibt, während sie, wie ich gefunden habe, kleine weisse Krystalle bildet, die bei 259° schmelzen.

Da die Abscheidung der Säure durch Silberoxyd Schwierigkeiten darbot, so habe ich dieselbe aus dem Sulfat durch genaues Ausfällen der Schwefelsäure mit Baryt hergestellt.

Zur Reinigung wurde sie aus Alkohol umkrystallisirt. Sie ist in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, reagirt sauer und bildet ein schön blaues, leicht lösliches Kupfersalz. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_8H_{11}NO_2$
	I.	II.	
C	55.98	56.27	55.81 pCt.
H	8.11	8.17	8.53 »

Das Platinsalz, welches auch von Ost schon analysirt worden ist, bildet grosse, wohlausgebildete Krystalle, welche bei 184° schmelzen und unter Leitung des Hrn. Prof. Hintze von Hrn. St. Jander gemessen wurden.

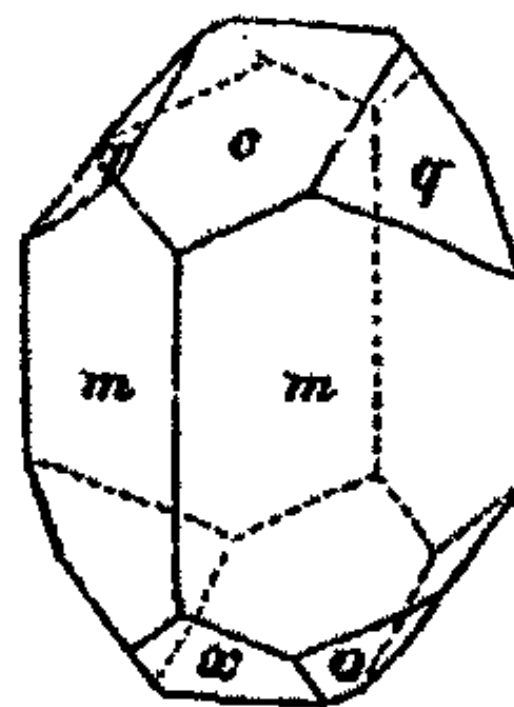
Pipecolinsäure-Platin.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.2880 : 1 : 1.0902$$

$$\beta = 66^\circ 37'$$

Beobachtete Formen: $c = (001) \infty P$; $m = (110) \infty P$;
 $o = (\bar{1}11) + P$; $x = (\bar{1}01) + P \infty$; $q = (011) P \infty$.



	Berechnet	Beobachtet
$c : m = (001) (110)$	—	75° 9'
$m : m = (110) (\bar{1}\bar{1}0)$	—	99° 33'
$c : o = (001) (\bar{1}\bar{1}1)$	—	62° 20'
$o : o = (\bar{1}\bar{1}1) (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	88° 47'	88° 52'
$m : o = (110) (1\bar{1}\bar{1})$	42° 31'	42° 32'
$m : o = (110) (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	70° 39½'	70° 37'
$c : q = (001) (011)$	45° 1'	44° 59'
$m : q = (110) (011)$	43° 50½'	43° 47'
$m : q = (110) (0\bar{1}1)$	68° 58'	68° 58'
$c : x = (011) (\bar{1}01)$	49° 28½'	—
$m : x = (110) (10\bar{1})$	73° 30'	73° 39'

Die orangerothenen Krystalle sind säulenförmig ausgebildet; bisweilen herrscht die eine Prismenfläche vor. Die Flächen $x = (\bar{1}01)$ und $q = (011)$ wurden nur an einem Individuum beobachtet.

Deutliche Spaltbarkeit war nicht vorhanden.

Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Durch die Basis gesehen tritt eine Axe nahezu in der Mitte des Gesichtsfeldes aus. Die erste Mittellinie, Axe der grössten Elasticität, ist gegen die Verticale etwas nach hinten geneigt. Eine Platte senkrecht zur ersten Mittellinie ergab für monochromatisches Licht von

	Li	Na	Tl
2Ha =	44° 4'	44° 8'	42° 56'
2E =	66° 40	66° 56	65° 8.

Das Goldsalz ist leicht löslich und wird beim Kochen unter Kohlensäureentwicklung reducirt, verhält sich also wie die Hygrinsäure von Liebermann.

Wird in die methylalkoholische Lösung von Pipecolinsäurechlorhydrat gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der nach zwölfstündigem Stehen wieder verschwunden ist. Die Lösung wurde dann zur Vertreibung der Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, zur Trockne verdampft und der Rückstand einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Derselbe stellt dann feine weisse Nadelchen dar, die bei 191° unter stürmischer Zersetzung schmelzen und ist das Chlorhydrat des Pipecolinsäuremethylesters, $C_7H_{13}NO_2HCl$, wie folgende Analyse zeigt:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{13}NO_2HCl$
C	46.85	46.82 pCt.
H	7.88	7.80 »

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol. Es bildet ein leicht lösliches Goldsalz und ein in schön ausgebildeten Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz, dessen Platinbestimmung die Reinheit erwies.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{14}NO_2Cl)_2PtCl_4$
Pt	28.09	28.00 pCt.

Dass hier wirklich ein Ester und nicht eine am Stickstoff methy- lirt Säure vorliegt, wurde durch die Darstellung der Nitrosoverbin- dung erwiesen. Diese entsteht beim Erwärmen des Pipecolinsäure- esterchlorhydrats mit salpetrigsaurem Kali auf dem Wasserbad. Es scheidet sich ein Oel aus, das durch Schütteln mit Aether entzogen wurde. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium ward der Aether ab- destillirt und so ein nicht erstarrendes Oel als Rückstand erhalten. Die Stickstoffbestimmung bestätigte die erwartete Formel



	Gefunden	Ber. für $C_7H_{13}N_2O_3$
N	16.41	16.28 pCt.

Die Darstellung und Untersuchung der Hexahyronicotinsäure oder Nipicotinsäure habe ich Hrn. stud. Wendler übertragen. Ich kann aus der noch nicht beendigten Untersuchung jetzt schon mittheilen, dass das Chlorhydrat der Nipicotinsäure in ähnlicher Weise gewonnen wird, wie das der Pipecolinsäure. Es bildet kleine, hübsche Krystalle, die bei 235° schmelzen und bei der Analyse folgende Resultate gaben:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}NO_2HCl$
C	43.63	43.53 pCt.
H	7.67	7.25 „

Auch das Platindoppelsalz dieser Säure krystallisirt gut und schmilzt zwischen 210 und 212° .

Die Untersuchung soll fortgesetzt und auf die anderen Pyridin-carbonsäuren ausgedehnt werden.

Hrn. Dr. Ruer, der mich bei dieser Arbeit unterstützt hat, sage ich besten Dank.

113. Robert Otto: Bemerkung zu dem Aufsätze
des Hrn. M. Georgescu: Ueber Schwefligsäureester
der aromatischen Reihe.

(Eingegangen am 27. Februar.)

In dem bezeichneten Aufsätze, welcher kürzlich auf S. 416–418 des laufenden Jahrganges dieser Berichte veröffentlicht worden ist, sagt Hr. Georgescu u. A., dass, während die Einführung des Phenylsulfonrestes für die Hydroxylwasserstoffe einiger fetten Alkohole in den sogar bereits seit langer Zeit bekannten Phenylsulfonsäureäthern ($C_6H_5SO_2 \cdot OC_2H_5$ u. s. w.) vorläge, von den aromatischen Phenolen diese Abkömmlinge bisher nicht beschrieben worden seien. Demgegenüber erlaube ich mir darauf hinzuweisen, dass ich den einfachsten dieser Ester und eins der nächsthomologen Glieder der Reihe bereits im Jahre 1886 (vergl. den betreffenden Aufsatz über den Benzolsulfonsäurephenyläther und den Paratoluolsulfonsäurephenyläther in diesen Berichten, XIX, 1832), sogar unter Anfügen der Ergebnisse der im mineralogischen Institute des Hrn. Prof. Dr. Groth ausgeführten eingehenden krystallographischen Untersuchung der Verbindungen, als

Producte der Einwirkung von Phenolnatrium auf die Chloride der betreffenden Sulfonsäuren beschrieben habe. Als Schmelzpunkt für den Phenoläther der Benzolsulfonsäure habe ich 34—35° angegeben. Hr. Georgescu fand 35—36°. Uebereinstimmend mit diesem constatirte ich auch eine grosse Beständigkeit der Verbindung gegen Kali.

Braunschweig, 25. Februar 1891.

114. J. W. Brühl: Die Brechungsindices des Wassers.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Obwohl die Brechungsindices des Wassers schon sehr häufig bestimmt worden sind, fehlen doch noch Messungen für einige wichtige Lichtarten, so namentlich für Kaliumlicht und für die im Indigo liegende Linie des Wasserstoffspectrums, H_{β} , mit Fraunhofer's h coincidirend. Ich habe daher diese Lücke bei Gelegenheit einer Reihe von Untersuchungen, die sich auf anderweitige Körper beziehen und demnächst zur Veröffentlichung kommen sollen, ausgefüllt und theile im folgenden die das Wasser betreffenden Resultate mit.

Die rothe Kaliumlinie, deren Wellenlänge noch etwas grösser ist als diejenige von Fraunhofer's A, nämlich $\left. \begin{matrix} 7700 \\ 7670 \end{matrix} \right\}$ in Zehnmilliontheilen des Millimeters nach Kirchhoff¹⁾, eignet sich, eben wegen dieser Grösse der Wellenlänge, sehr gut zu spectrometrischen Untersuchungen. Man kann diese Linie nach meinen Erfahrungen in zu Messungen genügender Helligkeit erhalten, wenn man eine Perle, bestehend aus einer Mischung von überchlorsaurem und Chlorkalium, über die Spitze des Reductionskegels einer nicht zu gross geschraubten Bunsenflamme bringt. Diese Mischung stellt man sich einfach durch Schmelzen von chlorsaurem Kalium in einer Platinschale, bis die erste Periode des Aufschäumens eben beendigt ist, dar. Eine solche Composition ist, ohne zu stürmisch zu verdampfen, doch leicht flüchtig und giebt also ein lichtstarkes Spectrum, und sie hat ferner vor dem gewöhnlich gebrauchten Chlorkalium den Vorzug, so wenig hygroskopisch zu sein, dass eine am Platindraht befindliche Perle beliebig lange, ohne zu zerfliessen, an der Luft erhalten werden kann. Eine derartige Mischung giebt auch die violette, in der Nachbarschaft von H gelegene Kaliumlinie $\lambda = 4044 \mu\mu$, doch immerhin nicht von genügender Intensität,

¹⁾ Kayser, Spectralanalyse S. 287.

um ohne allzu grosse Anstrengung des Auges zu Messungen verwerthet werden zu können.

Anstatt dessen kann man sich aber sehr bequem der Linie H_{δ} des durch den Inductionstrom zum Glühen erhitzten Wasserstoffs bedienen, deren Wellenlänge fast gleich ist derjenigen der violetten Kaliumlinie, nämlich $\lambda = 4101 \mu\mu$ nach Ångström. Man hat bisher zu spectrometrischen Messungen nur drei Wasserstofflinien benutzt, nämlich die rothe H_{α} , die grüne H_{β} und die blaue H_{γ} , weil bei Anwendung der früher gebräuchlichen Geissler'schen Röhren mit Querdurchsicht die übrigen, dem Violett zugekehrten Linien nicht sichtbar waren; ja man musste häufig sogar auf die Linie H_{γ} wegen der Lichtschwäche derselben, verzichten. Die neuerdings in Aufnahme gekommenen Röhren mit Längsdurchsicht liefern aber ein unvergleichlich glänzenderes Spectrum, in welchem nicht nur H_{γ} stets, selbst bei deutlicher Gelbfärbung des brechenden Mediums, messbar ist, sondern ebenso auch H_{δ} . Selbst die violette Linie H_{ϵ} , mit der Sonnenlinie h coincidirend¹⁾, ist bei genügender Stromstärke vollkommen sichtbar, es ist mir aber bisher noch nicht gelungen, auch diese in zu Messungen von Brechungsexponenten hinreichendem Glanze zu erhalten. Dagegen bediene ich mich seit einiger Zeit regelmässig der an der Grenze von Indigo und Violett liegenden Linie H_{δ} . Eine Wellenlängenbestimmung derselben ergab mir $\lambda = 4101 \mu\mu$, also genau übereinstimmend mit Ångström's Werthe, wonach die Coincidenz mit der Sonnenlinie h , nach den Messungen von Ångström, van der Willigen, Ditscheiner²⁾, erwiesen ist.

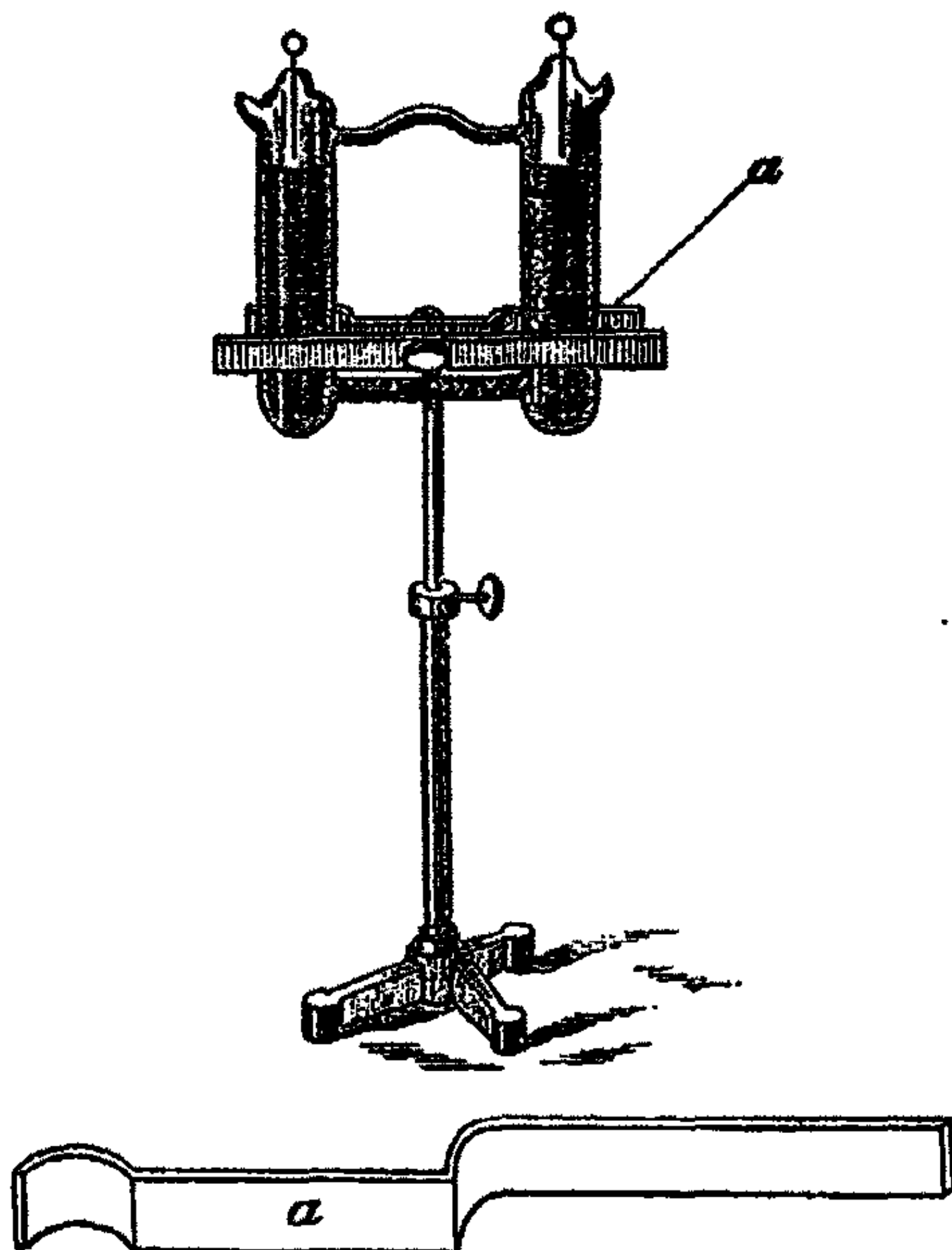
Um diese Wasserstofflinie in einem zu Messungen von Brechungsindices erforderlichen Glanze zu erhalten, ist eine beträchtliche Stromstärke nothwendig. Ich bediene mich jetzt nicht mehr der Grove'schen oder Bunsen'schen Elemente mit Salpetersäure, sondern einer Bunsen'schen Chromsäure-Tauchbatterie von 6 Elementen, in der von C. Desaga in Heidelberg angefertigten Grösse. Als erregende Flüssigkeit benutze ich aber nicht eine Lösung von Kaliumbichromat, wie bisher gebräuchlich, sondern von Natriumbichromat, welches bedeutende Vortheile gewährt. Denn nicht allein ist der Preis ein wesentlich niedriger, sondern wegen der Leichtlöslichkeit dieses Salzes bedarf es zur Herstellung der Lösung nur etwa so vieler Minuten, als Stunden zur Präparirung der erforderlichen Menge Kaliumbichromatlösung nothwendig sind. Man kann demnach, sobald die Wirksamkeit der Batterie nachlässt, ohne nennenswerthen Zeitaufwand eine Neufüllung vornehmen. Nach meinen Erfahrungen sind folgende Mengenverhält-

¹⁾ loc. cit. S. 277.

²⁾ Landolt-Börnstein, Tabellen S. 200.

nisse für eine Beschickung empfehlenswerth: 1 k käufliches Natriumbichromat, 1 l rohe Schwefelsäure, 10 l Wasser. Eine solche Füllung behält ihre Wirksamkeit für eine genügend lange Zeitdauer.

Als Inductorium benutze ich einen von Kaiser & Schmidt, Berlin N., Johannis-Strasse 20, bezogenen Apparat, No. 11 des Preis-



verzeichnisses, welcher nach Angabe desselben 8 cm Funkenlänge liefert, aber nach meinen Versuchen mit der genannten, frisch gefüllten Batterie Funken von mindestens 12 cm giebt. Die Leitungsdrähte vom Inductorium zur Spectralröhre müssen daher sorgfältig durch eine dicke Kautschukhülle und Porzellanträger isolirt sein.

Für die U-förmigen Spectralröhren habe ich das in nebenstehender Skizze veranschaulichte, von C. Desaga angefertigte Stativ herstellen lassen, welches Röhren verschiedener Grösse einzuspannen gestattet und auch sonst recht zweckmässig functionirt.

Bei diesen von Geissler bezogenen Spectralröhren habe ich die bekannte, bei den Röhren mit Querdurchsicht auftretende, sehr unliebsame Erscheinung des zeitweiligen Verblässens der Linie $H\gamma$ nie beobachtet. Ebenso bleibt $H\beta$ dauernd unverändert, so lange die Batterie nicht erheblich nachlässt.

Durch Anwendung des so vervollständigten Wasserstoffspectrums und des Kaliumlichtes verfügt man über einen, dem sichtbaren Sonnenspectrum gleichkommenden Strahlungsumfang. Ich benutze ferner noch Lithiumlicht, mit Li_2CO_3 , die Sodaperle und endlich die mit ge-

schmolzenem Thalliumsulfat gefärbte Flamme, so dass 8 über das ganze Spectrum ziemlich gleichmässig vertheilte Linien zur Beobachtung kommen. Die von mir zur nach einander folgenden Darstellung verschiedener Flammenspectra in Anwendung gebrachte und von C. Desaga gelieferte Gaslampe ist in einer vorhergehenden Mittheilung ¹⁾ bereits beschrieben worden.

Die Brechungsindices des Wassers habe ich der Controlle halber für alle 8 Lichtarten bestimmt. Zu den Messungen diente ein Spectrogoniometer No. 2 von R. Fuess in Berlin, welches 30 Secunden direct angiebt und mit Zuverlässigkeit 10 Secunden zu schätzen gestattet. Es wurden für jede Temperatur und jede Lichtart nach der Methode der Minimalablenkung eine Reihe von Beobachtungen angestellt und aus denselben das Mittel genommen. Demnach kann die vierte Decimale des Brechungsindex als sicher gelten und auch die fünfte ist noch von einiger Bedeutung. Viel weiter kann die Genauigkeit nicht gesteigert werden und wenn einige Forscher sechs Decimalen angeben, so scheint mir das ziemlich illusorisch. Denn unter den Messungen der zuverlässigsten Beobachter findet man, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, Differenzen, welche sogar die vierte Decimale erreichen — nota bene beim Wasser, dem wohl am leichtesten rein zu erhaltenden Körper.

Da das von mir benutzte Instrument zur Bestimmung der Brechungsindices von Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen wenig geeignet ist und überdies die Abhängigkeit der Indices von der Temperatur gerade beim Wasser durch die Untersuchungen von van der Willigen, Baille, Landolt, Wüllner, Rühlmann u. A. bekannt ist für alle Hauptlinien des sichtbaren Spectrums, so habe ich mich begnügt, diese physikalischen Grössen für alle von mir verwendeten 8 Lichtarten bei einer Temperatur zu bestimmen, nämlich bei 19.9° und nur der Controlle halber die Messungen hie und da noch bei einigen höheren Tagestemperaturen des letzten Sommers, bis zu 27.0° fortzusetzen. Selbstverständlich wurde die Temperatur stets genau, durch Einsenkung eines feinen Thermometers in das Flüssigkeitsprisma, bestimmt, und zwar bis auf 0.1°, und es wurden nur solche Messungen benutzt, bei welchen die Lufttemperatur im Laufe der Versuche um nicht mehr als 0.1° schwankte. Die Verschlussplatten des Hohlprismas erwiesen sich als vollkommen planparallel.

Das Wasser war mehrfach destillirt, zuletzt zwei Mal über Kaliumhyperpermanganat und wurde vor jeder Reihe von Versuchen frisch ausgekocht.

Die folgende Tabelle giebt die von mir erhaltenen Resultate. Zum Vergleich sind unterhalb der Ergebnisse meiner Messungen diejenigen

¹⁾ J. W. Brühl, diese Berichte 24, 294 (1891).

Brechungsindices des über $KMnO_4$ destillirten und frisch ausgekochten Wassers gegen Luft.

t°	K	Li	H α	Na	Tl	H β	H γ	H δ
19.9	1.32888	1.33088	1.33120	1.33305	1.33493	1.33720	1.34045	1.34239
—	—	Rühlmann ...77	v. d. Willigen ...16 Landolt ...12 Wöllner ...2	v. d. Willigen ...2 Rühlmann ...295	Rühlmann ...56	v. d. Willigen ...17 Landolt ...13 Wöllner ...15	Landolt ...39	—
23.7	1.32881	1.33077	1.33091	1.33280	1.33468	1.33692	1.34016	—
—	—	Rühlmann ...60	Landolt ...75 v. d. Willigen ...73 Wöllner ...84	Rühlmann ...61 v. d. Willigen ...56	Rühlmann ...51	Landolt ...72 v. d. Willigen ...69 Wöllner ...78	Landolt ...3997	—
25.3	1.32852	1.33041	—	1.33249	1.33447	—	—	—
—	—	Rühlmann ...30	—	Rühlmann ...7 v. d. Willigen ...36	Rühlmann ...36	—	—	—
26.0	—	—	1.33050	—	—	1.33625	—	—
—	—	—	v. d. Willigen ...47 Landolt ...8 Wöllner ...65	—	—	v. d. Willigen ...39 Landolt ...52 Wöllner ...60	—	—
27.0	1.32830	1.33033	—	—	1.33428	—	—	—
—	—	Rühlmann ...12	—	—	Rühlmann ...17	—	—	—

von van der Willigen, Landolt, Wüllner und Rühlmann angeführt, und zwar derart, dass nur die in den Decimalen von den meinigen abweichenden Ziffern mitgetheilt sind. Für die von mir angewandten Temperaturen sind die Zahlen der genannten Forscher nach der in Landolt-Börnstein's Tabellen Seite 205 enthaltenen Zusammenstellung aus den nächst liegenden Temperaturen interpolirt.

Bei 19.9° beschränken sich die Differenzen zwischen van der Willigen's, Landolt's und meinen Messungen auf die fünfte Decimale. Die grössten Abweichungen, die überhaupt, bei den höheren Temperaturen, zwischen meinen Zahlen und denjenigen der anderen Forscher vorkommen, erreichen zwei, und nur in einem Falle, für H_β bei 26.0° unter Wüllner's und meinen Ergebnissen, drei Einheiten der vierten Decimale. Aehnliche Unterschiede findet man aber auch zwischen den Angaben der übrigen genannten Beobachter.

Ich glaube daher, dass meinen Messungen, insbesondere für die rothe Kaliumlinie und die Linie H_β des Wasserstoffspectrums, dieselbe Genauigkeit zukommt wie den bisher bekannten Bestimmungen für den übrigen Theil des sichtbaren Strahlungsumfange.

Heidelberg, im Februar 1891.

116. J. W. Brühl und H. Biltz: Notiz über Alkoholate.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Wird Borneol oder Menthol, in trockenem Toluol oder besser Xylol gelöst, in der Siedehitze mit Natrium oder Kalium behandelt, so erfolgt zuerst eine stürmische Einwirkung. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung löst sich ein Theil des Metalls rasch auf, dann aber erlahmt die Reaction und es bedarf lange andauernden Erhitzens am Rückflusskühler bis die theoretische Menge des Metalls, 1 Atom auf 1 Molekel des Alkohols, aufgenommen wird. Es brauchen z. B. 50 g Borneol, in 100 ccm Xylol gelöst und im Oelbade, dessen Temperatur auf 170—180° gehalten wird, erhitzt, etwa 16 Stunden zur Aufnahme von 7.5 g Natrium. Man darf wohl annehmen, dass dieser grosse Zeitaufwand daher rührt, dass sich zuerst eine Molecularverbindung des Alkoholates mit Krystallalkohol bildet, die sich nur allmählich in die Componenten zerlegt.

Der Gedanke lag daher nahe, zu versuchen, ob sich die einfachsten Alkohole ebenso verhalten, und ob es möglich ist, auf dem

genannten Wege zu den betreffenden alkoholfreien Alkoholaten zu gelangen. Dies ist in der That der Fall. Methyl- und Aethylalkohol zeigen dieselben Erscheinungen wie Borneol oder Menthol. In Toluol oder Xylol gelöst und am Rückflusskühler, der mit einem Natronkalkrohr verschlossen ist, im Oelbade erhitzt, wird allmählich die theoretische Menge Natrium aufgenommen. Nur ist der Zeitaufwand hier noch etwas grösser, insofern die Metallverbindungen des Borneols und Menthols in den Benzolkohlenwasserstoffen, namentlich in der Hitze, löslich sind, während dies bei dem Methyl- und Aethylalkoholat nicht der Fall ist, so dass eine Umhüllung der Metallkugeln und daher eine langsamere Aufzehrung derselben stattfindet. Man erhält in diesem Falle die alkoholfreien Natriumverbindungen schliesslich als schneeweisse gelatinöse Massen, die in den Benzolkohlenwasserstoffen suspendirt bleiben. Diese Art der Darstellung krystallalkoholfreier Alkoholate dürfte sich vielleicht für manche Zwecke als vortheilhaft erweisen.

Heidelberg, im Februar 1891.

116. J. W. Brühl: Ueber die Beziehungen zwischen den Verbrennungswärmen und den Structurformeln der Alkylenoxyde, des Acetaldehyds und seiner Polymeren, des Trimethylens und des Benzols.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Es kann wohl nicht bestritten werden, dass die dem Aethylenoxyd und analogen Verbindungen auf Grund ihrer Bildungsweise zugeschriebene Structur nie in zwingender Weise bewiesen worden ist. Man formulirt diese Körper derart, dass sie als gesättigte, ätherartige Gebilde erscheinen, während sie sich doch thatsächlich durch ein so ausgesprochenes Additions- und Polymerisationsbestreben auszeichnen, dass sie hiernach zu den ungesättigten Verbindungen gezählt werden könnten. Für die letztere Auffassung lassen sich sogar scheinbar gewisse aus den thermochemischen Verhältnissen geschöpfte Argumente anführen.

Nach den Untersuchungen Stohmann's beträgt das Increment der Verbrennungswärme in den homologen Reihen im Mittel 156 Cal. für die Zusammensetzungs-differenz von CH_2 . Dies ist also der Wärmerwerth der mit anderweitigen Kohlenstoffatomen einfach verbundenen Gruppe CH_2 . Man kann hiernach die Verbrennungswärme von Kör-

pern der Formel $n\text{CH}_2$ berechnen, insofern dieselben nur einfache Kohlenstoffbindungen enthalten. Für das Hexahydrotoluol, C_7H_{14} , erhält man auf diese Weise $7 \times 156 = 1092$ Cal., während von Louguinine für constanten Druck 1095.0 Cal. beobachtet wurde¹⁾. Für Hexahydrobenzol, C_6H_{12} , sollte die Verbrennungswärme sein $6 \times 156 = 936$ Cal., während sie nach den vor Kurzem erschienenen hochinteressanten Forschungen Stohmann's²⁾ über die Hydrirung geschlossener Ringe aller Wahrscheinlichkeit nach 939.1 Cal. beträgt. Die Uebereinstimmung ist in beiden Fällen eine ganz frappante.

Nun ist schon längst bekannt und zuerst von Berthelot und seinen Mitarbeitern nachgewiesen worden, dass die ungesättigten Körper eine grössere Verbrennungswärme besitzen als isomere gesättigte. So giebt nach Louguinine Allyldipropylcarbinol, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}'$, 1549.9 Cal., dagegen Menthol, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$, 1509.2 Cal. Man kann die grössere Wärmeenergie der ungesättigten Körper auch auf anderem Wege, an den einfachsten Verbindungen dieser Art, den Olefinen, nachweisen, indem man nämlich die Verbrennungswärme dieser Körper der Formel C_nH_{2n} (=) vergleicht mit den entsprechenden Werthen gesättigter Verbindungen der Formel $n\text{CH}_2$, die sich wie vorher gezeigt berechnen lassen. Aus den Beobachtungen Thomsen's ergibt sich z. B. Folgendes:

		Verbr. Wärme pro Gr. Mol. bei const. Druck Cal.	Differenz
Aethylen	C_2H_4 (=)	333.3	
	2 CH_2	312	+ 21.3
Propylen	C_3H_6 (=)	492.7	
	3 CH_2	468	+ 24.7
Isobutylen	C_4H_8 (=)	650.6	
	4 CH_2	624	+ 26.6
Trimethyläthylen	C_5H_{10} (=)	807.6	
	5 CH_2	780	+ 27.6

Ausnahmslos ist also die beobachtete Verbrennungswärme des Olefins C_nH_{2n} (=) grösser als diejenige eines Isomeren $\text{C}_n\text{H}_{2n} = n\text{CH}_2$ ohne Aethylenbindung, im Durchschnitt um etwa 25 Cal.

Gehen wir jetzt zu den Alkylenoxyden über. Die Verbrennungswärme des dampfförmigen Aethylenoxyds wurde von Thomsen zu 312.5 Cal. bestimmt. Man kann diese Zahl vergleichen mit der Verbrennungswärme des isomeren Vinylalkohols, welcher eine Aethylen-

¹⁾ Ich citire die calorimetrischen Daten nach Stohmann's Zusammenstellung in Zeitschr. physik. Chem. 6, 334. 1890.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 43, 1, 1891.

gruppe enthält. Obwohl dieser Körper selbst noch unbekannt ist, lässt sich doch die ihm zukommende Wärmetönung annähernd berechnen, indem wir nämlich von der Verbrennungswärme des dampfförmigen Allylkohols, nach Thomsen 464.8 Cal., den Werth 156 für CH_2 abziehen. Wir erhalten so 308.8 Cal. als Verbrennungswärme des Vinylkohols $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}'$. Diese Zahl fällt nun merkwürdiger Weise mit der für Aethylenoxyd angegebenen nahe zusammen, sie ist um ca. 1 pCt. kleiner. Die Wärmeenergie des Aethylenoxyds ist demnach gleich oder sogar noch etwas grösser als diejenige des isomeren ungesättigten Alkohols. Viel geringer ist dagegen die Verbrennungswärme eines dritten Isomeren, des Acetaldehyds. Sie beträgt für den Dampfzustand nach Thomsen 281.9 Cal., nach Berthelot und Ogier 275.5 Cal. Die Thomsen'sche Zahl ist um 30.6 Cal. kleiner als der von ihm für Aethylenoxyd beobachtete Werth.

Zu analogen Resultaten gelangt man für das Propylenoxyd. Die Verbrennungswärme dieses Körpers ist noch nicht bestimmt, aber aus der beobachteten des Aethylenoxyds ergibt sie sich zu $312.5 + 156 = 468.5$ Cal. Der entsprechende Werth des isomeren Allylkohols, 464.8 Cal., kommt also demjenigen des Alkylenoxyds auch hier wieder recht nahe, wieder bis auf ein kleines Plus von circa 1 pCt. für das Alkylenoxyd. Die Verbrennungswärme des isomeren Propionaldehyds, 440.7 Cal., und diejenige des gleichfalls isomeren Acetons, 437.2 Cal., beides nach Thomsen und für den Dampfzustand, ist wieder bedeutend geringer als die Wärmetönungen des Olefinalkohols und des Alkylenoxyds. Die letztere überschreitet die Verbrennungswärme des Propionaldehyds um 27.8 Cal., diejenige des Acetons um 31.3 Cal. Das Verhältniss ist also nahezu das gleiche wie zwischen Aethylenoxyd und Acetaldehyd.

Aus dem Umstande, dass Aethylenoxyd und Propylenoxyd gleiche oder wenig, um circa 1 pCt., grössere Wärmeenergien besitzen als die isomeren Olefinalkohole, könnte man zu der Schlussfolgerung gelangen, dass die Alkylenoxyde und die Olefinalkohole Körper von ähnlichem Sättigungsgrade sind, wie es bei Propionaldehyd und Aceton der Fall ist, deren Verbrennungswärmen ebenfalls bis auf etwa 1 pCt. gleich sind. Die Alkylenoxyde könnten hiernach als ungesättigte Verbindungen erscheinen, zum Beispiel dem Structurschema $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ entsprechend¹⁾.

¹⁾ Noch viel weniger wahrscheinlich als diese ist die aus dem calorimetrischen Verhalten des Aethylenoxyds von Thomsen abgeleitete Formel $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$. Man vergleiche Journal für praktische Chemie 85, 203 (1887).

Allein mit solchen thermodynamischen Schlüssen auf die chemische Constitution kann man nicht vorsichtig genug sein, denn dieselben sind geeignet, sehr leicht irre zu führen und haben nachweislich schon zu den grössten Irrungen geführt. Wie sehr hier Vorsicht geboten ist, will ich an einigen Beispielen darlegen.

Der Acet-, Par- und Metaldehyd sind als polymere Umwandlungsproducte quasi sättigungsisomer, ihr Sättigungszustand und ihre Structur ist, wie aus dem ganzen chemischen Verhalten und auch aus den meisten physikalischen Eigenschaften hervorgeht, so verschieden wie möglich. Während in solchen Fällen von Sättigungsverschiedenheit, wie zwischen Aethylenoxyd und Acetaldehyd oder zwischen Allylalkohol und Aceton, in der Regel auch die Verbrennungswärmen verschieden sind, zeigen der Acetaldehyd und seine Polymeren nahezu identische Wärmetönungen, nämlich:

		Verbr. Wärme pro Gr. Mol. bei const. Druck Cal.	
Acetaldehyd, Dampf	C_2H_4O	275.5	Berthelot und Ogier
Paraldehyd, flüssig	$3 C_2H_4O$	3×271.1	Louguinine
Metaldehyd, fest ¹⁾	$x C_2H_4O$	$x \times 268.6$	Louguinine.

Für Acetaldehyd ist hier die von Berthelot und Ogier herrührende Beobachtung angeführt, da sie nach derselben Methode, mit der calorimetrischen Bombe, angestellt worden ist, wie die Versuche von Louguinine. Die drei Zahlen weichen, wie man sieht, wenig von einander ab, obwohl der Aggregatzustand der Körper ein verschiedener ist. Bei gleichem Aggregatzustande würde die Uebereinstimmung vielleicht noch vollkommener sein.

Der thermodynamische Effect der Polymerisation ist also, die Richtigkeit der obigen Messungen vorausgesetzt, ein ganz geringer, während der Sättigungsgrad, der Bindungszustand der Atome in den Polymerisationsproducten sicher ein vollkommen verschiedener ist.

Eine merkwürdige Erscheinung bietet auch das Trimethylen. Seine Verbrennungswärme wurde von Thomsen zu 499.4 Cal. bestimmt, diejenige des isomeren Propylens zu 492.7 Cal. Danach hätte das Trimethylen eine etwas grössere Verbrennungswärme, während im Gegentheil nach einer Messung von Berthelot dem Propylen ein etwas grösserer Werth zukäme, nämlich 507.3 Cal. Welche dieser, an sich ja recht beträchtlich, nämlich um ca. 3 pCt. von einander ab-

¹⁾ Dem Metaldehyd wird von Harriot und Oeconomides (Ann. chim. phys. 5 sér. 25, 226. 1882) dasselbe Molekulargewicht zugeschrieben, wie dem Paraldehyd. Da der versuchte Nachweis bisher nicht als entscheidend betrachtet wird, so ist oben das unbestimmte Molekulargewicht entsprechend $x C_2H_4O$ eingesetzt.

weichenden Zahlen für das Propylen die richtige ist, mag dahin gestellt bleiben, auf die völlige Genauigkeit kommt es hier weniger an, aber wenn die Verbrennungswärme des Propylens und diejenige des Trimethylens nur annähernd richtig bestimmt ist, würde diesen beiden Körpern ungefähr die gleiche Wärmeenergie zukommen. Diese Verbindungen könnten hiernach als von analogem Sättigungsgrade erscheinen, ähnlich wie Allylkohol und Propylenoxyd, so dass dem Trimethylen die Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ zukäme.

Während aber Propylen sich mit Brom sehr leicht vereinigt, thut dies das Trimethylen, entgegen dem, was nach der obigen Formel zu erwarten wäre, nur schwer (bezüglich des Jodwasserstoffs verhalten sie sich ziemlich gleichartig), so dass aus den chemischen Eigenschaften, und wohl mit Recht, auf einen analogen Sättigungszustand der Atome in den beiden Körpern nicht geschlossen worden ist. Man betrachtet vielmehr darauf hin den ersteren als einen ungesättigten, den andern als gesättigten und giebt diesem die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$.

Betreffs der Additionsfähigkeit gegen Halogen verhält sich das Trimethylen einigermaßen dem Benzol ähnlich, welchem Umstände freilich im letzteren Structurschema nicht Rechnung getragen wird. Dass in dem Trimethylen ein eigenartiger Körper vorliegt, anders als manche Verbindungen der Formel $n\text{CH}_2$, etwa als Hexahydrobenzol oder Hexahydrotoluol etc., welche sich auch nicht wie Trimethylen mit Halogen oder Halogenwasserstoff vereinigen, geht allerdings daraus hervor, dass seine Verbrennungswärme viel grösser ist, als der Formel $3\text{CH}_2 = 468\text{ Cal.}$ entsprechen würde, nämlich 499.4 Cal. , also mehr um 31.4 Cal. Aber dies kann noch nicht zur Annahme von freien Valenzen berechtigen.

Das merkwürdigste Beispiel für die Gefährlichkeit der wärmetönenden Sphinx bietet nun wohl aber das Benzol. Bekanntlich hat man mehrfach versucht, aus der Verbrennungswärme dieses Körpers auf seine chemische Structur zu schliessen. Auf Grund einer Theorie der Bildungswärme organischer Körper, welche freilich inzwischen als gänzlich unhaltbar nachgewiesen worden ist¹⁾, hat zuerst Thomsen feststellen zu können geglaubt, dass das Benzol neun gewöhnliche einfache Kohlenstoffbindungen enthalte. Vor wenigen Wochen nun hat er die Frage nach der chemischen Constitution der aromatischen Verbindungen einer erneuten Discussion unterzogen²⁾. In Bezug auf das Benzol, Naphtalin, Phenanthren und Chrysen kommt er neuerdings

¹⁾ Man vergleiche meine Kritik dieser Theorie Journ. f. pr. Chem. 35, 181. 1887.

²⁾ Zeitschr. physik. Chem. 7, 68. 1891.

zu dem folgenden, wörtlich citirten Satze: „Eine nähere Untersuchung zeigt, dass alle 4 typischen aromatischen Kohlenwasserstoffe Bindungen von ungleichem Werth enthalten; denn ausschliesslich einfache Bindungen, selbst nur in einem dieser Körper, führen zu dem unsinnigen Resultate, dass Methan als fester Körper eine beträchtlich höhere Verbrennungswärme, als wenn derselbe als gasförmig verbrannt wird, besitzen müsse“. In Betreff des Benzols gelangt Thomsen jetzt zu dem Schlusse, dass es die Kekulé'sche Constitutionsformel besitze, eine Anschauung, welche von mir, auf das refractometrische Verhalten der Benzolverbindungen fussend, stets vertreten, von Hrn. Thomsen aber auf das Heftigste bekämpft worden ist. Mit dieser erfreulichen mutatio rerum kann ich ja im Uebrigen recht zufrieden sein, eine Stütze für meine Anschauungen und für die Kekulé'sche Benzolformel vermag ich aber ungeachtet dessen in den neuesten Ausführungen Thomsen's eben so wenig zu finden, wie ich ein Hinderniss für jene Formel in den früheren entgegengesetzten Deductionen dieses Forschers erkennen konnte. Ohne mich hier auf eine erneute Kritik der Thomsen'schen Beweisführung einzulassen, will ich mich damit begnügen, zu erwähnen, dass sie ihn zu der Annahme der Formel



für das Naphtalin führt, was jedem Sachkenner hinreichen wird, um sich ein Urtheil über die Zuverlässigkeit auch dieser neuesten Beweisführung zu bilden.

Doch ich möchte nicht missverstanden werden. Es liegt mir gänzlich fern anzunehmen, dass thermodynamische Argumente zur Aufklärung der chemischen Constitution nicht herangezogen werden könnten. Nur glaube ich, dass man sich die Sache doch wohl leichter und einfacher vorgestellt hat, als sie thatsächlich ist, und dass insbesondere die bisher vorliegenden Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe zur Entscheidung über die Constitution des Benzols noch nicht ausreichend sind. Dieser Ansicht scheint mir auch ein gewiegter Kenner der Thermochemie zu sein, nämlich F. Stohmann, sonst hätte er nicht jetzt seine »Calorimetrischen Untersuchungen über die Hydrirung geschlossener Ringe« begonnen und er hätte nicht an die Spitze seiner so merkwürdige Resultate enthaltenden Abhandlung den bezeichnenden Satz gestellt: »Es iessen sich unsere Beobachtungen ohne Zweifel zur Begründung dieser oder jener Anschauung über die viel besprochene Frage nach der Constitution der ringförmig geschlossenen Kerne verwerthen, doch verzichten wir ausdrücklich darauf,

gegenwärtig in die Discussion dieses Gegenstandes einzugehen, uns darauf beschränkend, thatsächliches Material zu erbringen«. Auf dem von Stohmann befolgten Wege der schrittweisen Aufklärung werden wir wohl auch über den thermodynamischen Zustand im Benzol im Vergleich zu demjenigen in anderen ungesättigten Verbindungen zuverlässiger erfahren.

Zu dem Ausgangspunkte unserer Betrachtungen zurückkehrend, glaube ich, dass die vorhandenen chemischen und calorimetrischen Thatsachen nicht hinreichen, um den Alkylenoxyden die eine oder die andere Constitutionsformel mit Bestimmtheit zuschreiben zu können. Ich habe es daher für angezeigt gehalten, dieser Frage von anderer Seite näher zu treten. Die experimentelle Behandlung derselben bildet den Gegenstand der folgenden Mittheilung.

Heidelberg, im Februar 1891.

117. J. W. Brühl: Ueber die Beziehungen zwischen den spectrometrischen Constanten und der chemischen Constitution des Epichlorhydrins, des Acet- und Paraldehyds und des Benzols.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Die den Alkylenoxyden gemeinlich zugeschriebene Structur scheint sich, wie in der vorhergehenden Abhandlung besprochen wurde, nicht vollständig mit dem chemischen Verhalten, der Additions- und Polymerisationsfähigkeit dieser Körper zu decken. Der Auffassung derselben als gesättigter Verbindungen ist auch das Resultat der calorimetrischen Untersuchung nicht gerade günstig. Es weist vielmehr auf einen bedeutenden Energieinhalt hin, also auf einen Zustand, wie er bei unvollkommenem Ausgleich der Valenzen in ungesättigten Verbindungen besteht.

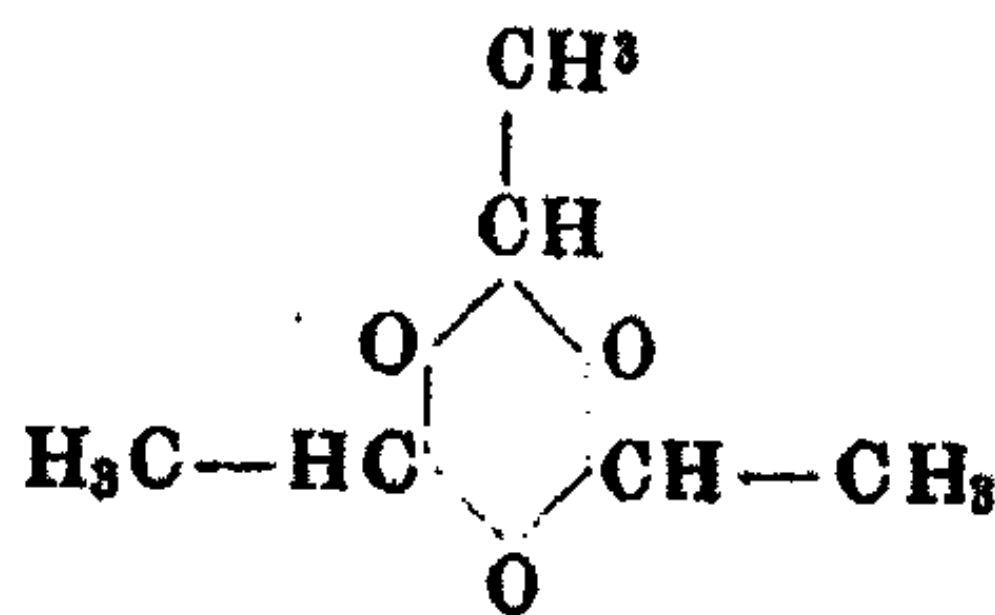
Diese Argumente können indessen doch nicht als ausreichend gelten, um die Alkylenoxyde in die Klasse der ungesättigten Verbindungen zu verweisen und dem Aethylenoxyd etwa die Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ zu ertheilen. Denn durch zahlreiche Beispiele ist es erwiesen, dass auch gesättigte Verbindungen additionsfähig sind und sogar sehr beständige Additionsproducte bilden können und ebenso

sind gesättigte Körper auch polymerisationsfähig. In letzterer Beziehung sei an die Umwandlung von Sauerstoff in Ozon erinnert und an die Thatsache, dass die Dampfdichte des Chlors erst oberhalb 200° normal ist, bei niederen Temperaturen aber Werthe ergibt, welche auf die Gegenwart complexerer Aggregate als Cl_2 hinweisen¹⁾. Analoges Verhalten der Dampfmolekeln ergeben die Versuche Horstmann's an Wasser und Aethyläther²⁾. Andererseits giebt es entschieden ungesättigte Verbindungen, die absolut nicht polymerisationsfähig sind. Das frappanteste Beispiel bietet das Kohlenoxyd.

Additions- und Polymerisationsfähigkeit der Alkylenoxyde wurden daher bisher mit Recht nicht als Argumente angesehen, welche der Auffassung dieser Körper als ringförmig geschlossener Gebilde mit ausgeglichenen Valenzen entschieden entgegen ständen.

Noch weniger können die in der vorigen Mittheilung erörterten calorimetrischen Verhältnisse die Frage nach der Structur der erwähnten Körper in ausschlaggebender Weise entscheiden. Wollte man z. B. aus den vorliegenden Beobachtungen über die Verbrennungswärme des Acetaldehyds und seiner Polymerisationsproducte einen unmittelbaren Schluss auf die chemische Constitution dieser letzteren ziehen, so würde man annehmen müssen, dass der Paraldehyd ein Aggregat dreier unveränderter Molekeln von Acetaldehyd darstelle und der Metaldehyd ein solches von x Molekeln $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ — eine Anschauung, die sicherlich dem Thatbestande nicht entspricht.

Man erklärt sich vielmehr wie bekannt den Vorgang der Polymerisation in dem vorliegenden Falle derart, dass man annimmt, die doppelte Bindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff in dem Acetaldehyd werde gelöst und hierdurch Gelegenheit zur chemischen Vereinigung mehrerer Molekeln gegeben. Dem Paraldehyd wird demgemäss die Constitution



zugeschrieben.

Diese Structurformel wird nun, wie ich bereits vor 11 Jahren nachgewiesen habe³⁾, durch die Molekularrefraction dieses Körpers

¹⁾ E. Ludwig, diese Berichte 1, 232 (1868).

²⁾ Ann. Chem. Pharm., Suppl. 6, 63 und 64 (1868).

³⁾ J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 208, 43 (1880).

auf das Vollkommenste bestätigt. Seit jener Zeit hat die spectrochemische Forachung sich beträchtlich entwickelt und zugleich haben sich in derselben grundsätzliche Umwälzungen vollzogen. Ich erinnere nur daran, dass man den aus der Cauchy'schen Theorie abgeleiteten Refraktionscoefficienten A für unendliche Wellenlänge als gänzlich illusorisch erkannt und preisgegeben hat ¹⁾, dass man ferner auch das bisher angewendete empirische Refractionsmaass $\frac{n-1}{d}$ durch den theoretisch begründeten und physikalisch wie chemisch überlegenen Ausdruck $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ ersetzte ²⁾. Endlich ist es in neuester Zeit auch gelungen, die Dispersion, welche bis dahin nur Störungen und Schwierigkeiten bereitete, in den Kreis der Untersuchung zu ziehen und zu verwerthen ³⁾. Es erscheint daher angezeigt, auf Grund des gegenwärtigen Standes der Wissenschaft, zunächst an dem Paraldehyd wieder zu prüfen, in welcher Weise die spectrometrischen Resultate zu Schlussfolgerungen in betreff der chemischen Constitution benutzt werden können.

Bezeichnet man mit p bzw. P das Atom- resp. Molekulargewicht und mit $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ das spezifische Brechungsvermögen, so wird für den gewöhnlich benutzten Strahl α des Wasserstoffspectrums die Atomrefraction durch den Ausdruck $\left(\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right)\frac{p}{d} = r_\alpha$ und die Molekularrefraction durch $\left(\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right)\frac{P}{d} = M_\alpha$ dargestellt. Bildet man dieselben Ausdrücke für eine andere Lichtart, z. B. für die Linie γ des Wasserstoffspectrums, so stellen die Differenzen der entsprechenden Refractionsgrößen für die verschiedenen Farben ein Maass des Zerstreungsvermögens dar. Es bezeichnet demnach $\frac{n_\gamma^2-1}{(n_\gamma^2+2)d} - \frac{n_\alpha^2-1}{(n_\alpha^2+2)d}$ die spezifische Dispersion, ferner dieser mit den Atom- resp. Molekulargewichten multiplicirte Werth, also $r_\gamma - r_\alpha$ bzw. $M_\gamma - M_\alpha$ die Atom- und die Molekulardispersion.

Für diese Ausdrücke habe ich neuerdings ⁴⁾ folgende Constanten abgeleitet:

¹⁾ J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 235, 1 und 236, 233 (1886), Zeitschr. physik. Chem. 1, 307 (1887).

²⁾ J. W. Brühl, loc. cit. und Zeitschr. physik. Chem. 7, 1 (1891).

³⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7, 140 (1891).

⁴⁾ J. W. Brühl, am letzt angeführten Orte, S. 191.

Tabelle 1.

	Symbol	Atomgewicht p	Atomrefraction r_a	Atomdispersion $r_\gamma - r_a$
Einfach gebundener Kohlenstoff	C'	12	2.365	0.089
Wasserstoff	H	1	1.103	0.036
Hydroxylsauerstoff	O'	16	1.506	0.019
An 2 Kohlenstoffatome gebundener (Aether-) Sauerstoff	O'		1.655	0.012
Carbonylsauerstoff	O''		2.328	0.036
Chlor	Cl	35.5	6.014	0.176
Aethylenbindung	=		1.836	0.23 ¹⁾

Im folgenden stelle ich nun die beobachtete spezifische und molekulare Refraction und Dispersion für die beiden Aldehyde zusammen, nebst denjenigen Molekularconstanten, welche sich aus obigen Atomconstanten je nach der angenommenen chemischen Constitution der Körper ableiten lassen. Es bezeichne $\mathfrak{R}_\alpha = \frac{n_\alpha^2 - 1}{(n_\alpha^2 + 2)d}$, also die spezifische Refraction, demgemäss $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$ die spezifische Dispersion.

Tabelle 2.

	spezifische Refraction \mathfrak{R}_α	spezifische Dispersion $\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	Molekularrefraction \mathfrak{M}_α	Molekulardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Aldehyd	0.2615	0.0070	11.50	0.31
Paraldehyd	0.2454	0.0054	32.40	0.71

Man bemerkt zunächst, dass durch Polymerisation des Acet- zu Paraldehyd die spezifische Refraction und Dispersion sehr stark abnimmt. Es ist dies eine Erscheinung, welche ganz allgemein bei Auflösung von doppelten Bindungen und Entstehung ringförmiger Gebilde auftritt.

Für den Acetaldehyd, C_2H_4O'' , ergibt sich nun mittelst der obigen Atomconstanten die berechnete Molekularrefraction zu 11.47 und die Molekulardispersion zu 0.308, welche Zahlen, wie ersichtlich, mit den experimentellen Daten ausgezeichnet übereinstimmen. Wäre

¹⁾ Arbiträrer Werth.

nun der Paraldehyd ein Aggregat dreier Molekeln C_3H_4O , so müsste seine Molekular-Refraction resp. -Dispersion drei Mal so gross sein als die entsprechenden Werthe bei Acetaldehyd, also $3 \times 11.47 = 34.41$ bzw. $3 \times 0.308 = 0.924$. Die Beobachtung lieferte aber ganz andere Resultate, nämlich $M_n = 32.40$ und $M_d - M_n = 0.71$. Mit diesen nahezu vollkommen identischen Werthen, nämlich 32.391 und 0.702, ergeben sich aber a priori aus der Formel $C_3H_4O_3$, welche der oben erwähnten Structur entspricht, mittelst der vorstehenden Atom-Refractionen und -Dispersionen. Diese Structur wird demnach sowohl durch das molekulare Brechungs- als auch durch das molekulare Zerstreungsvermögen auf das Vollkommenste bestätigt.

Es schien mir nun eine interessante Aufgabe, Körper aus der Gruppe der Alkylenoxyde in spectrometrischer Beziehung zu untersuchen, da die denselben zugeschriebene Constitution einigermaassen an die der polymeren Aldehyde erinnert und, wie schon erwähnt, auf chemischem Wege ebenso wenig oder noch weniger streng bewiesen worden ist, als die des Paraldehyds, und als, wie gesagt, Thatsachen, chemische wie physikalische, vorliegen, welche der üblichen Structurauffassung zum Mindesten nicht als Stütze dienen können. Ich habe zunächst das Epichlorhydrin gewählt, weil dasselbe leicht rein darzustellen ist und auch wegen seiner geringen Flüchtigkeit zur Untersuchung geeigneter erscheint als Aethylenoxyd oder die Propylenoxyde.

Eine grössere Menge dieser Substanz präparirte ich mir nach dem gewöhnlichen Verfahren aus dem Gemenge von Dichlorhydrin und Acetodichlorhydrin, wie es aus Glycerin mittelst Salzsäuregas und Eisessig gewonnen wird, durch Zerlegung mit festem kaustischem Natron, unter Abkühlung. Bei der Fractionirung des abgeschiedenen Oeles wurde das zwischen $118-119^\circ$ übergende besonders aufgefangen und diese Portion zur Untersuchung benutzt.

Bei der Elementaranalyse lieferte 0.2751 g Substanz 0.3943 g Kohlensäure und 0.1354 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für C_3H_5ClO
C	39.09	38.92 pCt.
H	5.47	5.41 »

Die spectrometrische Untersuchung erfolgte nach der in der vorhergehenden Mittheilung über die Brechungsexponenten des Wassers erwähnten Methode und mit den dort angegebenen Apparaten. Die Bestimmung des specifischen Gewichts geschah mittelst des von mir beschriebenen, nach dem Sprengel'schen Princip construirten Pyknometers¹⁾. Das specifische Gewicht wurde bei derselben Temperatur wie die Brechungsindices gemessen, nämlich bei 16.1° und ferner

¹⁾ J. W. Brühl, Lieb. Ann. 203, 4 (1880).

auch bei 20°. Sämtliche Constanten wurden zwei Mal bestimmt und aus den vorzüglich übereinstimmenden Einzelwerthen das Mittel genommen. Auf diese Weise wurden folgende Zahlen erhalten:

Tabelle 3.
Physikalische Constanten des Epichlorhydrins.

Spec. Gewicht	Brechungsindices n bei 16.1° gegen Luft für die Spectrallinien:							$\frac{n_a^2 - 1}{(n_a^2 + 2)d^{16.1}}$	$\frac{n_\gamma^2 - 1}{(n_\gamma^2 + 2)d^{16.1}}$		
	$d_{16.1}^{20}$	K	Li	H $_\alpha$	Na	Tl	H $_\beta$			H $_\gamma$	H $_\delta$
1.1801	1.43486	1.43702	1.43736	1.43969	1.44215	1.44524	1.44986	1.45266	0.2213	0.2223	0.2268
$\frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2} \frac{P}{d} = M_\alpha$ beob.	M_α berechnet	$\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \frac{P}{d} = M_{\alpha a}$ beob.	$M_{\alpha a}$ berechnet	$\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} \frac{P}{d} = M_\gamma$ beob.	M_γ beob.	$M_\gamma - M_\alpha$ beobachtet	$M_\gamma - M_\alpha$ berechnet				
20.47	20.28	20.56	20.44	20.97	20.97	0.50	0.485				

Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XXIV.

In der vorstehenden Tabelle 3 sind die specifischen Gewichte und die Brechungsindices zusammengestellt, ferner das specifische Brechungsvermögen in Bezug auf den Strahl α des Wasserstoffspectrums, das Natrium-Licht und γ des Wasserstoffs, weiter die Producte aus diesen drei letzteren Constanten und dem Molekulargewicht $P = 92.5$ des Epichlorhydrins, also die beobachteten Molekularrefractionen, und endlich die Differenz dieser letzteren Werthe für die Wasserstofflinien γ und α , das ist die beobachtete Molekulardispersion.

Ausser diesen Beobachtungsdaten enthält die zweite Abtheilung der Tabelle auch noch die berechnete Molekularrefraction in Bezug auf das rothe Wasserstofflicht, M_α , und die Natriumflamme, M_{Na} . Zur Ableitung des letzteren Werthes wurden die von Conrady ¹⁾ angegebenen Atomrefractionen für diese Lichtart benutzt, während zur Berechnung von M_α , wie auch von $M_\gamma - M_\alpha$ die oben angeführten, von mir ermittelten Atomconstanten dienten.

Der Berechnung dieser, sagen wir »theoretischen« oder besser »aprioristischen« Werthe ²⁾ wurde die Formel C_2H_5ClO zu Grunde gelegt, also nach der herrschenden Auffassung angenommen, dass der Sauerstoff in der Art wie in den Aethern gebunden ist, entsprechend dem Structurschema $CH_2Cl-CH-CH_2$.



Man sieht nun aus der Tabelle, dass die beobachteten Molekularrefractionen, sowohl in Bezug auf die Wasserstofflinie α wie auf Natriumlicht, mit den unter Zugrundelegung der üblichen Constitutionsformel berechneten Werthen geradezu vorzüglich übereinstimmen. Ebenso ist die beobachtete Molekulardispersion $M_\gamma - M_\alpha$ der erwarteten sehr nahe gleich. Bei dem Molekulargewicht des Epichlorhydrins von nahezu 100 würde die aus zulässigen Versuchsfehlern entstehende Discrepanz in Bezug auf die Molekularrefraction etwa 0.3 und hinsichtlich der Molekulardispersion ungefähr 0.03 betragen dürfen ³⁾. Die wirklich vorkommenden Abweichungen sind aber in allen drei Fällen viel kleiner.

Durch die Molekularrefraction in Bezug auf zwei verschiedene Lichtarten und in gleicher Weise durch die Molekulardispersion wird also die bisher angenommene, aber noch nicht sicher bewiesene Constitution des Epichlorhydrins auf das vollkommenste bestätigt.

Wollte man dem Epichlorhydrin die Surationsformel C_2H_5ClO zuschreiben, in welchem Falle es also mit Chloraceton oder Chlorpropionaldehyd ortsisomer wäre, so würden die hiernach berechneten Constanten sein: $M_\alpha = 20.95$, $M_{Na} = 21.05$, $M_\gamma - M_\alpha = 0.56$. Man sieht, dass alsdann beträchtliche Abweichungen von den beobachteten Werthen zu verzeichnen wären. Noch viel bedeutendere Unterschiede würden sich ergeben, wollte man das Epichlorhydrin als stellungsisomer mit Chlorallylalkohol betrachten und ihm demgemäss die Satura-

¹⁾ E. Conrady, Zeitschr. für physik. Chemie, 3, 210, 1889.

²⁾ Eine eigentliche Theorie der Refractionconstanten, wie man häufig erwähnt findet, existirt nicht. Die bekannten Gesetzmässigkeiten sind vielmehr empirische, Erfahrungssätze.

³⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. für physik. Chem. 7, 140, 1891.

tionsformel $C_3H_5ClO' =$ beilegen. Denn alsdann liefert die Rechnung die Constanten:

$$\begin{aligned} M_x &= 21.97, & M_{Na} &= 21.99, & M_y - M_x &= 0.72 \\ \text{anstatt } > &= 20.47, & > &= 20.56, & > &= 0.50, \end{aligned}$$

wie es das Experiment ergab.

Als letzte Möglichkeit würde noch die Annahme freier Valenzen im Epichlorhydrin übrig bleiben, entsprechend dem Schema $CH_2Cl-CH-CH_2-O-$. Diese, wie überhaupt die Annahme von *freien* Va-

lenzen in den ungesättigten organischen Verbindungen z. B. in den Olefinen wird wohl nach der neueren Entwicklung der stereochemischen Anschauungen durch van't Hoff und Le Bel, Wislicenus, von Baeyer u. A. kaum noch Anhänger zählen. Das Kohlenoxyd kann hier nicht als evidente Ausnahme angeführt werden; insofern in diesem Körper im Gegensatz zu allen anderen organischen Verbindungen ein Ausgleich der Affinitäten innerhalb der Molekel überhaupt nicht möglich ist. Es lässt sich natürlich nichts Bestimmtes darüber sagen, ob mit *freien* Valenzen begabte Körper, ähnlich solchen, welche sogenannte mehrfache Bindungen enthalten, Refractions- und Dispersionsincenten aufweisen würden, weil uns eben derartige Substanzen bisher nicht bekannt sind, man darf es aber für wahrscheinlich erachten, dass es wohl der Fall sein würde. Wenn nun auch das Kohlenoxyd bezüglich seines Sättigungszustandes mit keiner anderen organischen Verbindung vergleichbar ist, so wird es doch immerhin hier nicht ohne Interesse sein die spectrochemischen Verhältnisse dieses Körpers in Betracht zu ziehen.

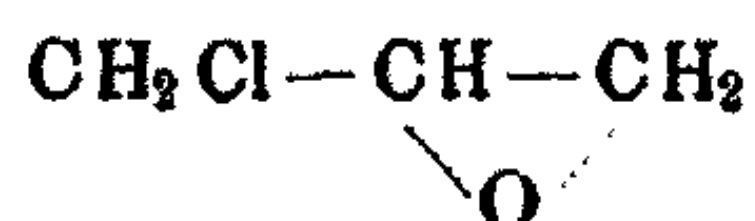
Aus einer kürzlich von mir veröffentlichten Arbeit über die Refraction der Gase und Dämpfe ist zu entnehmen, dass nach den sehr gut übereinstimmenden Messungen von Dulong für weisses und von Mascart für Natriumlicht, die Molekularrefraction $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{P}{d}$ des Kohlenoxyds sich im Mittel zu 5.04 ergibt¹⁾. Mit Conrady's Atomrefractionen für die Natriumlinie berechnet sich für diese Lichtart und die Zusammensetzung CO'' die Molekularrefraction zu 4.79. Der Unterschied zwischen beobachtetem und berechnetem Werth ist anscheinend klein, er beträgt nur + 0.25. Bedenkt man aber, wie gering das Molekulargewicht dieses Körpers ist, 28, unter welchen Umständen der Versuchsfehler für den flüssigen Zustand nur 0.076 (0.27 für das Molekulargewicht von 100) erreichen würde, so wird die gefundene Discrepanz von + 0.25 recht bedeutend. Sie überschreitet thatsächlich 5 pCt. der Molekularbrechung, während die Einzelbeobachtungen beim Kohlenoxyd ungeachtet der verschiedenen Lichtarten nur um ca.

¹⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chemie VII, 16, 1891.

1 pCt. differiren. Die Molekularrefraction des Kohlenoxyds ist demnach merklich höher als der Formel CO'' entsprechen würde und das optische Verhalten dieses Körpers schliesst sich demnach demjenigen der anderen ungesättigten Kohlenstoffverbindungen an.

Beim Epichlorhydrin sind die Verhältnisse ganz anders. Wir bemerkten schon, dass die Abweichungen zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen der Molekularrefraction dort nicht einmal die zulässigen Versuchsfehler erreichen. Benutzen wir wie beim Kohlenoxyd zur Vergleichung die für Natriumlicht geltenden Constanten, so ergibt sich zwischen dem beobachteten Werth 20.56 und dem berechneten 20.44 nur ein Unterschied von nicht ganz $+ 0.6$ pCt. Die Abweichung ist also hier fast zehnmal kleiner als beim Kohlenoxyd.

Das optische Verhalten des Kohlenoxyds und des Epichlorhydrins bietet also gar keinen Anlass zur Annahme freier Valenzen in dem letzteren Körper. Es bleibt hiernach nur noch die einzige mögliche Structurformel



für denselben übrig, mit welcher seine Refractions- und Dispersionsverhältnisse auf das Vollkommenste übereinstimmen.

Die den Alkylenoxyden zugeschriebene hypothetische Constitutionsformel hat somit durch die optische Untersuchung eine, wie mir scheint, recht wünschenswerthe Bestätigung erfahren. Die spectrometrische Methode zur Erforschung der chemischen Constitution hat sich demnach auch in diesem Falle wieder als ein werthvolles und zuverlässiges Hilfsmittel für die chemische Forschung bewährt. Nachdem nunmehr aufser der Refraction auch die Dispersion zur Diagnose herangezogen werden kann, zweifle ich um so weniger, dass die spectrometrische Methode in geeigneten Händen zur Förderung der chemischen Wissenschaft beitragen werde.

Die optischen Verhältnisse sind vorzugsweise verwendbar zur Ermittlung des Saturationszustandes der Körper, also zur Entscheidung der Fragen, ob und welche Arten von mehrfachen Bindungen oder von Ringschliessungen vorhanden sind. Die Additions-, Polymerisations- und überhaupt die chemische Umwandlungsfähigkeit ist aber offenbar nicht allein von der Anwesenheit mehrfacher Bindungen abhängig, sondern auch von gewissen Zuständen innerhalb der Körper, deren Bedeutung zuerst von Adolf von Baeyer erkannt und deren Inbetrachtung unter der Bezeichnung von Spannungszuständen von ihm in die Wissenschaft eingeführt wurde. Diese letzteren Zustände sind, wie es scheint, auf das refractometrische Verhalten von keinem

wesentlichen Einfluss, von ganz hervorragendem aber auf das thermodynamische. Die Wärmeenergien der Alkylenoxyde sind, wie aus der vorhergehenden Mittheilung ersichtlich, ungefähr ebenso gross als diejenigen der isomeren Olefinalkohole. Die in Form von Spannungen aufgespeicherte Kraft scheint also bei derartigen Isomeren ungefähr gleich zu sein, und dies erklärt die ausgesprochene Neigung der Alkylenoxyde zur Polymerisation und Addition, während die Structur dieser Körper von derjenigen der Olefinalkohole total verschieden ist. Ergiebt die Verbrennungswärme in erster Linie diese Spannungszustände, welche, wie die Erfahrung lehrt, bei sättigungsisomeren, also structurell gänzlich verschiedenartigen Verbindungen unter Umständen doch annähernd gleich sein können, so giebt die Molekularrefraction vorzugsweise gerade diese structurellen Verhältnisse an. So kann es kommen, dass die refractometrischen und die calorimetrischen Resultate, welche im Grossen und Ganzen parallel gehen, zum Beispiel im Allgemeinen annähernde Constanz der Zahlenwerthe bei ortsisomeren Körpern ergeben, in einzelnen Fällen zu anscheinend widersprechenden Ergebnissen führen. Dies wäre gerade bei den Alkylenoxyden der Fall, deren Refraction und auch Dispersion beträchtlich kleiner ist als die entsprechenden Werthe bei den isomeren Aldehyden und Ketonen und noch viel kleiner als diejenigen bei den isomeren Olefinalkoholen, während die Verbrennungswärme das umgekehrte Verhältniss zeigt.

Aehnliches wird voraussichtlich die optische Untersuchung der Trimethylendervivate, über welche ich demnächst zu berichten hoffe, ergeben. Die Wärmetönung des Trimethylens zeigt einen Spannungszustand an, ungefähr gleich demjenigen des Propylens, wodurch die Sprengbarkeit des Ringes durch Halogen und Halogenwasserstoff erklärlich wird, während die Molekularrefraction und wohl auch -dispersion die Abwesenheit einer Aethylengruppe und die Gegenwart einer Ringschliessung in dem ersteren Körper voraussichtlich bestätigen werden.

Ein geradezu klassisches Beispiel bietet aber das Benzol. Die Verbrennungswärme desselben ist bekanntlich bedeutend geringer als diejenige des isomeren Dipropargyls, die Molekularrefraction und -dispersion sind aber nach den bisherigen Erfahrungen an Propargylverbindungen aller Wahrscheinlichkeit nach die kleineren bei dem Dipropargyl. Die Spannung in der Benzolmolekel ist also sicherlich viel kleiner als im Dipropargyl, sie scheint nach Stohmann's neuesten Untersuchungen auch kleiner zu sein als der Gegenwart dreier gewöhnlicher Aethylengruppen entsprechen würde, aber viel grösser als bei Anwesenheit von neun einfachen Bindungen zu erwarten wäre.¹⁾

¹⁾ Dies scheint sich aus der Vergleichung der Verbrennungswärmen der Benzolverbindungen und ihrer Hydrirungsproducte mit denjenigen paraffi-

Hieraus gleich bestimmte Schlüsse auf die Constitution des Benzols zu ziehen, wäre indessen verfrüht und Stohmann unterlässt dies auch geflissentlich. Die calorimetrischen Verhältnisse der ringförmigen Gebilde bilden eben zur Zeit noch eine terra incognita, auch ist der thermodynamische Effect der Aethylenbindung, wie Stohmann's Arbeiten zeigen, in den verschiedenen Reihen keineswegs identisch, so dass es in der That sehr rathsam ist, weitere Erfahrungen auf diesem Gebiete abzuwarten.

Das Benzol verhält sich nun bekanntlich in Bezug auf seine Molekularrefraction derart, als wenn in diesem Körper drei Aethylenbindungen vorhanden wären, entsprechend der Kekulé'schen Annahme. Hiermit stehen die schliesslichen Resultate der denkwürdigen Untersuchungen von Baeyer's im Einklang, nach welchen das Benzol entweder drei Aethylenbindungen enthält oder etwas dem im Wesen sehr nahe Stehendes — »centrische«, nach Bamberger »potentielle« Bindungen — die von gewöhnlichen, einfachen Para- oder Diagonalbindungen wesentlich verschieden zu sein scheinen.

Nimmt man die Anschauungen von Baeyer's und Bamberger's als zutreffend an, so würde also daraus folgen, dass eine Aethylenbindung und eine centrisch-potentielle in Bezug auf die Refraction gleichwerthig oder nahezu gleichwerthig sind, ein Resultat, welches nach den vorstehenden Erwägungen keineswegs überraschend ist. Denn die Refractionsverhältnisse zeigen, wie erwähnt, in der Hauptsache den Sättigungszustand an. Der Sättigungszustand in den Benzolkörpern ist nun aber nur qualitativ, nicht quantitativ verschieden von demjenigen olefinischer Substanzen mit drei Aethylengruppen und die Molekularrefraction scheint auf derartige qualitative Unterschiede wenig oder gar nicht zu reagiren. Empfindlicher gegen constitutive Einflüsse ist im Allgemeinen die Dispersion, und aus dem molekularen Zerstreuungsvermögen der aromatischen Verbindungen geht in der That, wie ich kürzlich ausgeführt habe¹⁾, hervor, dass die Dispersionsverhältnisse der Gegenwart dreier gewöhnlicher Aethylengruppen nicht vollkommen entsprechen, aber diesem Zustande ähnlich sind, dagegen ganz abweichend von Demjenigen, was bei Anwesenheit lauter einfacher Bindungen zu erwarten wäre. Die geringere Additionsfähigkeit und auch Polymerisirbarkeit des Benzols deutet darauf hin, dass in diesem Körper eine geringere Spannung besteht als in Gegenwart dreier gewöhnlicher Aethylenbindungen zu erwarten wäre, und diesen chemischen Argumenten scheint das thermochemische Verhalten

nischer und olefinischer Körper zu ergeben. Da die Untersuchungen Stohmann's in dieser fundamentalen Frage noch nicht abgeschlossen sind, so soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

¹⁾ J. W. Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7, 184 ff. 1891.

der aromatischen Verbindungen, wie oben erwähnt, ebenfalls zu entsprechen.

Man ersieht hieraus, in welcher interessanter und für die Erkenntnis des Wesens der Atombindung in den verschiedenen Körpern werthvoller Weise die Resultate der chemischen, der calorimetrischen und der optischen Untersuchung sich combiniren lassen. Es ist zu erwarten, dass diese Forschungsmethoden sich nach verschiedenen Richtungen unterstützen und ergänzen werden.

Das spectrometrische Verhalten giebt uns über die Statik der Körper Aufschluss, es ist ein Maass der Aetherdichtigkeit und daher auch der diese beeinflussenden mittleren Entfernung der Atome — der relativen Molekulardichte. In der That ist ja durch Franz Exner¹⁾, ausgehend von der elektromagnetischen Theorie des Lichtes, nachgewiesen worden, dass der Ausdruck $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$ für die Molekularrefraction als angenähertes relatives Maass für die wahre Raumerfüllung der Molekeln zu betrachten ist. Hierdurch wird es verständlich, dass die Beziehungen des gewöhnlichen oder scheinbaren Molekularvolumens, d. h. des Volumens, welchen in der Molekel die stofflichen Bestandtheile sammt ihren Zwischenräumen erfüllen, zu der chemischen Structur der Körper, wie Horstmann²⁾ nachgewiesen hat, im grossen und ganzen derselben Ordnung sind, wie die Relationen zwischen der chemischen Constitution und der Molekularrefraction. Der letztere, relative Näherungs Ausdruck für das wahre Molekularvolumen ergiebt im allgemeinen einfachere und gleichmässige Resultate, wahrscheinlich wegen seiner sehr geringen Abhängigkeit von Temperatur und Aggregatzustand.

Bei ortsisomeren Verbindungen ist die Molekularrefraction, also auch das wahre Molekularvolumen, in der Regel annähernd gleich. Diese Gleichheit bezieht sich somit auf die relative Entfernung der Atome, also auf die Statik der Ortsisomeren, aber auch die dynamischen Verhältnisse sind in solchen Fällen nahezu dieselben, wie sich eben aus der Thatsache, dass die Verbrennungswärmen ortsisomerer Verbindungen fast identisch sind, ergiebt.

Die Dispersion ist, wie schon erwähnt, eine gegen constitutive Einflüsse im allgemeinen viel empfindlichere physikalische Eigenschaft als die Refraction. Ob die Dispersion, ähnlich der Refraction, hauptsächlich nur die statischen Verhältnisse darstellt, oder ob sie auch und in wie weit von den dynamischen abhängig ist, kann zur Zeit

¹⁾ Franz Exner, Monatsb. d. Chem. 6, 249, 1885. J. W. Brühl, diese Berichte XIX, 2755 (1886).

²⁾ A. Horstmann, diese Berichte XIX, 1579 (1886), XX, 766 (1887).

noch nicht entschieden werden. Da die Dispersion erst in der jüngsten Zeit in den Kreis chemisch-optischer Untersuchungen gezogen wurde, steht zu erwarten, dass fortgesetzte experimentelle Forschung hierüber Aufschluss bringen werde. Die Vergleichung des optischen Verhaltens mit dem calorimetrischen wird hierbei von dem grössten Werthe sein.

Aus der Verbrennungswärme kann also auf die dynamischen Verhältnisse, auf die Spannungszustände, aber im allgemeinen wohl nicht ohne weiteres auch auf die statischen, das heisst auf die durch unsere Formeln ausgedrückte Atomverkettung geschlossen werden. Denn dass zwei Körper, wie Allylkohol und Propylenoxyd, oder Vinylalkohol und Aethylenoxyd, wie es wahrscheinlich ist, nahezu gleiche Verbrennungswärme besitzen, beweist keineswegs, dass sie auch von gleichem Sättigungsgrade sind, analoge statische Verhältnisse, analoge Atomverkettung aufweisen, ebenso wenig wie dies aus der gleichen Verbrennungswärme für die polymeren Aldehyde gefolgert werden dürfte. Aus der Wärmeenergie heterogener Körper unmittelbar auf die Atomverkettung derselben zu schliessen, wie man es bisher mehrfach versucht hat, wird jedenfalls selten von Erfolg sein, wohl aber darf man erwarten, dahin gehende Einblicke zu gewinnen, durch schrittweise Verfolgung der calorimetrischen Erscheinungen bei den Umwandlungen der Körper in Derivate — ein weiterer, aber sicherer Weg, wie er durch Stohmann's bahnbrechende Arbeiten eröffnet wurde.

Dass durch Vergleichung der calorimetrischen mit den optischen und chemischen Verhältnissen das Wesen der verschiedenen Verbindungen und die Natur der innerhalb ihrer Molekeln herrschenden statischen und dynamischen Zustände näher erschlossen wird, dass die Constitutionsformeln dann eine neue und interessante Bedeutung gewinnen, hoffe ich durch die hier und in der vorhergehenden Abhandlung erörterten Verhältnisse dargelegt zu haben.

Heidelberg, im Februar 1891.

118. E. Schulze und A. Likiernik: Ueber die Constitution des Leucins.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Während für die meisten der beim Eiweisszerfall entstehenden Amidosäuren, nämlich für die Asparaginsäure, die Glutaminsäure, das Tyrosin und die Phenylamidopropionsäure¹⁾ die Frage der Constitution endgiltig entschieden ist, gilt nicht das Gleiche für das Leucin. Wir wissen nur, dass wir dasselbe als eine Amidocaprionsäure anzusehen haben²⁾, aber es ist nicht bekannt, von welcher Caprionsäure es sich ableitet. Hüfner³⁾ suchte einen Beitrag zur Lösung dieser Frage zu liefern, indem er zwei synthetisch dargestellte Amidocaprionsäuren, von denen die eine aus normaler Monobromcaprionsäure⁴⁾ und Ammoniak, die zweite aus Isovaleraldehyd-Ammoniak und Blausäure erhalten war, mit Leucin verglich. Er fand jene beiden Amidosäuren im Aussehen dem Leucin sehr ähnlich, auch der Sublimationspunkt war fast der gleiche; beträchtliche Differenzen zeigten sich jedoch in der Löslichkeit; insbesondere war die aus Valeraldehyd dargestellte Amidosäure schwerer löslich als Leucin. (1 Theil der ersteren bedurfte bei 12° 117.5 Th. Wasser zur Lösung.)

Auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnisse muss es aber für wahrscheinlich erklärt werden, dass die von Hüfner ausgeführten Versuche eine Entscheidung der obigen Frage gar nicht bringen konnten. Denn das von Hüfner verwendete Leucin war vermuthlich optisch activ, während die synthetisch dargestellten Amidocaprionsäuren optisch inactiv sind⁵⁾. Inactive Körper können aber von

¹⁾ Dass die beim Eiweisszerfall entstehende Phenylamidopropionsäure eine optisch active Modification der von E. Erlenmeyer und A. Lipp (diese Berichte XV, 1006; Ann. Chem. Pharm. 219, 194) synthetisch dargestellten Phenyl- α -Amidopropionsäure ist, kann als zweifellos angesehen werden; der Beweis dafür liegt insbesondere in der von E. Schulze und E. Nägeli (Zeitschr. f. physiol. Chemie 11, 201) gemachten Beobachtung, dass man jene Amidosäure nach dem von Erlenmeyer und Lipp angegebenen Verfahren in Tyrosin umwandeln kann.

²⁾ Denn das Leucin liefert nach den Versuchen Hüfner's (Zeitschrift f. Chemie 1868, 391) beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr Caprionsäure und Ammoniak.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 1, 6.

⁴⁾ Die von Hüfner verwendete Bromcaprionsäure war aus Gährungs-caprionsäure, also aus der normalen Säure, dargestellt.

⁵⁾ Dass dem durch Erhitzen von Eiweisstoffen mit Säuren dargestellten Leucin optische Activität zukommt, ist zuerst im Jahre 1833 von Mauthner (Zeitschr. f. physiol. Chemie 7, 223) nachgewiesen worden. Hüfner macht über die Beschaffenheit des von ihm verwendeten Leucins keine näheren An-

ihren activen Modificationen ausser im optischen Verhalten auch in anderen Punkten differiren. Will man also auf dem von Hüfner eingeschlagenen Wege zu einem Resultat gelangen, so muss man, wie man jetzt voraussagen kann, die synthetisch dargestellten Amidocaprone Säuren mit inactivem Leucin vergleichen, welches man durch Erhitzen von Eiweissstoffen mit Barytwasser auf 160° oder auch durch gleiche Behandlung von activem Leucin leicht darstellen kann, wie der Eine von uns in Verbindung mit J. Barbieri und E. Bosshard¹⁾ gezeigt hat.

Es schien daher angezeigt, die Untersuchung über die Constitution des Leucins wieder aufzunehmen.

Wenn eine jener beiden synthetisch dargestellten Amidocaprone Säuren die Structur des Leucins besitzt, so muss sie erstens die gleiche Löslichkeit zeigen, wie das inactive Leucin, zweitens muss sie bei Einwirkung von *Penicillium glaucum* eine active Isomere liefern, welche mit dem in gleicher Weise von E. Schulze und E. Bosshard²⁾ aus inactivem Leucin dargestellten Product in den Eigenschaften übereinstimmt. Drittens endlich muss sie bei Einwirkung von salpetriger Säure die gleiche Oxycaprone Säure liefern, wie das inactive Leucin.

In allen diesen Punkten stimmt nun in der That die α -Amidoisobutylelessigsäure, welche wir uns aus Isovaleraldehydammoniak und Blausäure nach bekannter Methode dargestellt haben, mit dem inactiven Leucin (dargestellt durch Erhitzen eines pflanzlichen Eiweissstoffes mit Barytwasser auf 160°) überein.

Was zunächst die Löslichkeit betrifft, so ergab sich, dass 1 Theil α -Amidoisobutylelessigsäure bei 13° 105 Theile Wasser zur Lösung bedurfte³⁾. E. Schulze und E. Bosshard⁴⁾ fanden für inactives Leucin eine Löslichkeit von 1:102.4 bei 21°; für ein anderes Präparat wurde eine Löslichkeit von 1:106.5 bei Zimmertemperatur gefunden⁵⁾.

gaben; er sagt nur, dass er für seine früheren Versuche Leucin benutzt habe, welches aus Hornspähnen mittelst Schwefelsäure oder aus Fibrin mittelst *Pancreas* dargestellt worden war.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 9, 108, sowie 10, 135.

²⁾ Ebendaselbst, 10, 138.

³⁾ Auf die nicht beträchtliche Differenz dieses Resultats, von dem durch Hüfner (m. vgl. o.) erhaltenen ist kein Gewicht zu legen. Dass z. B. verschiedene Präparate des gleichen Leucins je nach dem grösseren oder geringeren Grad ihrer Reinheit ziemlich stark in der Löslichkeit differiren können, hat E. Schulze (Zeitschr. für physiol. Chem. 9, 254) gezeigt.

⁴⁾ Zeitschr. für physiol. Chem. 10, 136.

⁵⁾ Zeitschr. für physiol. Chem. 9, 111.

Die Behandlung der α -Amidoisobutyllessigsäure mit *Penicillium glaucum* führten wir im Wesentlichen nach den von E. Schulze und E. Bosshard in der früher erwähnten Untersuchung befolgten Vorschriften aus. Die wässrige Lösung der genannten Amidosäure wurde, nachdem ihr die für die Entwicklung des Pilzes erforderlichen anorganischen Nährstoffe¹⁾ und etwas freie Phosphorsäure zugefügt worden waren, in einen zuvor sterilisirten und mit einem Baumwollpfropfen versehenen Glaskolben gebracht und in demselben wiederholt (an mehreren aufeinander folgenden Tagen) zum Sieden erhitzt, um alle vorhandenen Keime zu tödten. Sodann wurde etwas reines *Penicillium glaucum*²⁾ eingesät. Nach ungefähr 14 Tagen hatte sich eine ziemlich dichte Pilzdecke gebildet. Nach ungefähr 10 Wochen wurde der Pilz durch Filtration entfernt, das Filtrat mit Barytwasser neutralisirt und nach nochmaliger Filtration im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Den Verdampfungsrückstand extrahirten wir in der Wärme mit absolutem Alkohol, welchem etwas concentrirte Ammoniakflüssigkeit zugefügt war. Wir wendeten dieses Extractionsmittel zunächst nur in solcher Menge an, dass nicht alles Leucin in Lösung gehen konnte. Der Rest wurde sodann durch Behandlung mit einer neuen Quantität des Extractionsmittels in Lösung gebracht. Die Lösungen lieferten nach dem Erkalten bald Krystalle. So erhielten wir zwei, aus glänzenden Blättern bestehende Krystallisationen. Die Untersuchung derselben im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat lieferte folgende Resultate:

I. Fraction der Krystalle: Eine Lösung in 20procentiger Salzsäure, welche in 20 ccm 0.874 g wasserfreie Substanz enthielt, drehte im 200 mm-Rohr 4.4° nach links. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = -17.4^\circ$.

II. Fraction der Krystalle: Eine ebenso bereitete Lösung, welche in 20 ccm 0.8613 g wasserfreie Substanz enthielt, drehte unter den gleichen Bedingungen 3.6° nach links. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = -14.4^\circ$.

Die erste Fraction der Krystalle zeigte also das gleiche Drehungsvermögen, wie die von E. Schulze und E. Bosshard bei Einwirkung von *Penicillium glaucum* auf inactives Leucin erhaltene active Modification³⁾; sie dreht ferner gleich dem zuletzt erwähnten Pro-

¹⁾ Wir setzten die auch von E. Schulze und E. Bosshard (loc. cit.) verwendeten Nährsalze zu, jedoch mit Weglassung des Chlorammoniums.

²⁾ Wir verdanken dasselbe der Gefälligkeit des Hrn. Dr. von Tavel, Assistent am botanischen Institute des Polytechnikums.

³⁾ Für ein Präparat dieses Products wurde ein Drehungsvermögen von -17.3° , für ein zweites ein solches von -17.5° gefunden. Zwei andere Präparate drehten etwas schwächer, ohne Zweifel deshalb, weil denselben noch etwas inactives Leucin beigemischt war. Letzteres wurde für das eine dieser Präparate

duct in salzsaurer Lösung ebenso viel nach links, wie das gewöhnliche aktive Leucin nach rechts dreht. Die zweite Fraction der Krystalle besass ein etwas schwächeres Drehungsvermögen. Vermuthlich war derselben noch etwas vom inactiven Product beigemischt. Der gleiche Fall trat in den Versuchen von E. Schulze und E. Bosshard ein; es wurden in zwei Versuchen Präparate erhalten, deren Drehungsvermögen darauf hinwies, dass ihnen noch inactives Leucin beigemischt war¹⁾.

Die in der beschriebenen Weise enthaltene Modification der α -Amidoisobutylelessigsäure zeigte nun auch eine Löslichkeit, welche derjenigen des aus dem inactiven Leucin durch Einwirkung von Penicillium entstandenen activen Products sehr nahe lag und bedeutend grösser war, als die Löslichkeit der inactiven Modification; 1 Theil derselben (und zwar von der ersten Fraction der Krystalle) bedurfte nämlich bei 13° 41 Theile Wasser zur Lösung, während E. Schulze und E. Bosshard für jene aus dem inactiven Leucin erhaltene active Modification eine Löslichkeit von 1:43 bei 18° fanden²⁾.

Zur Ueberführung in die Oxysäure brachten wir die α -Amidoisobutylelessigsäure in wässriger Lösung mit der berechneten Menge von Schwefelsäure und Natriumnitrit zusammen. Nachdem die Reaction sich vollendet hatte, wurde die Flüssigkeit eingedunstet, der Verdampfungsrückstand mit Aether behandelt. Die ätherische Lösung wurde verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lösung mit Kupferacetat versetzt. Es entstand ein hellblauer krystallinischer Niederschlag, welcher abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und sodann durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Aus der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Lösung der freien Oxysäure gewannen wir die letztere durch Ausschütteln mit Aether, führten sie zur Reinigung noch einmal in das Kupfersalz über, schüttelten sie aus der bei Zerlegung des letzteren erhaltenen Flüssigkeit wieder mit Aether aus und brachten sie sodann zur Krystallisation. Das so gewonnene Product schmolz bei 50°.

direct bewiesen, indem man es noch einmal mit Penicillium zusammenbrachte; sein Drehungsvermögen vergrösserte sich in Folge dessen bis auf obigen Betrag.

¹⁾ vergl. die vorstehende Anmerkung. Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass die schwächer drehende zweite Fraction der Krystalle nach der Art ihrer Gewinnung einen etwa vorhandenen schwerer löslichen Theil des Products einschliessen musste.

²⁾ Die gleiche Löslichkeit zeigt das gewöhnliche, in salzsaurer Lösung nach rechts drehende Leucin. Für einige durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigte Präparate desselben (dargestellt aus den Eiweisssubstanzen der Kürbis- und Lupinen-Samen) fand E. Schulze (Zeitschrift f. physiol. Chemie, 9, 254—256) eine Löslichkeit von 1:45 bis 1:46 bei 17—19°, für weniger sorgfältig gereinigte Präparate (denen vermuthlich noch ganz geringe Mengen anderer Amidosäuren anhafteten) eine Löslichkeit von durchschnittlich 1:40 bei Zimmertemperatur.

Genau in der gleichen Weise wurde aus dem inactiven Leucin eine Oxysäure dargestellt. Eine Probe der letzteren schmolz bei 50°, eine andere noch besser gereinigte bei 52°¹⁾.

Man darf also sagen, dass die aus der α -Amidoisobutyllessigsäure und aus dem inactiven Leucin dargestellten Oxysäuren den gleichen Schmelzpunkt besaßen. Dieselben zeigten auch das gleiche Aussehen. Dies gilt auch für die schwer löslichen Kupfer- und Zinksalze der beiden Säuren. Auch zeigten die Zinksalze die gleiche Löslichkeit. Die beiden Säuren sind also für identisch zu erklären.

Die im Vorigen mitgetheilten Versuchsergebnisse führen zu der Schlussfolgerung, dass die α -Amidoisobutyllessigsäure identisch mit Leucin ist. Allerdings können wir diese Schlussfolgerung zunächst nur für das von uns verwendete Leucin, welches aus einem pflanzlichen Eiweissstoff (Conglutin) dargestellt war, und für die in den Eigenschaften mit demselben übereinstimmenden Leucinpräparate anderer Herkunft aussprechen, denn es ist denkbar, dass nicht alle aus thierischen und pflanzlichen Objecten dargestellten Leucine identisch sind.

Während wir für die α -Amidoisobutyllessigsäure Uebereinstimmung mit Leucin fanden, gilt nicht das Gleiche für die normale α -Amidocaprönsäure. Dieselbe erwies sich als leichter löslich in Wasser und gab bei der Einwirkung von salpetriger Säure eine bei 60° schmelzende Oxysäure.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die aus dem inactiven Leucin und aus der α -Amidoisobutyllessigsäure von uns erhaltene Oxysäure verschieden von der Leucinsäure ist, welche man bei Einwirkung von salpetriger Säure auf das gewöhnliche active Leucin erhält. Wir haben uns diese Säure selbst dargestellt und fanden sie optisch wirksam. Der Schmelzpunkt lag bei 73°, was mit der in den chemischen Handbüchern sich findenden Angabe übereinstimmt. Will man alle aus den Leucinen entstehenden Oxysäuren als Leucinsäuren bezeichnen, so wird man sagen müssen, dass mehrere solche Säuren existiren, welche sich ausser im optischen Verhalten auch in anderen Eigenschaften, z. B. im Schmelzpunkt, unterscheiden.

Eine ausführliche Mittheilung über die im Vorigen in aller Kürze dargelegten Versuchsergebnisse soll in der Zeitschrift für physiologische Chemie gemacht werden.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

¹⁾ Trotz einer kleinen Differenz im Schmelzpunkt ist diese Säure doch wohl für identisch mit der von Erlenmeyer und Sigel (diese Berichte VII, 1109), von Ley (ebendasselbst X, 231) und von Guthzeit (Ann. Chem. Pharm. 209, 240) untersuchten Oxycaprönsäure zu erklären. Der Schmelzpunkt der letzteren lag bei 54—56°. Das Zinksalz besass die gleiche Löslichkeit in Wasser, wie das Zinksalz unserer Säure.

119. K. Buchka und A. Magalhães: Ueber das Cytisin.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Februar.)

Gleichzeitig mit unserer ersten Mittheilung über das Cytisin in diesen Berichten, 1891, S. 253 ff., ist in dem Archiv der Pharmacie, Bd. 29, Heft 1, S. 48 ff., durch Hrn. P. C. Plugge ein Auszug einer Dissertation von J. van de Moer: »Ueber Cytisin, das Gift des Goldregens und über die Identität von Cytisin und Ulexin« veröffentlicht worden. In dieser Abhandlung kommt v. d. Moer zu dem Schlusse, dass das Cytisin die Zusammensetzung $C_{11}H_{16}N_2O$, und nicht, wie dies von Partheil zuerst angegeben, die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ besitze. Da Hr. A. Partheil in einer gleichzeitig mit unserer Arbeit erschienenen Abhandlung¹⁾ bereits darauf hingewiesen hat, dass die von v. d. Moer bei der Analyse des Cytisins gefundenen Zahlen zum Theil besser auf die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$, als auf die Formel $C_{11}H_{16}N_2O$ stimmen, und dass sich ferner doch ziemlich erhebliche Differenzen bei den für den Kohlenstoff und den Wasserstoff von v. d. Moer gefundenen Zahlen zeigen, so beschränken wir uns darauf, zu betonen, dass auch wir, in Uebereinstimmung mit A. Partheil, auf Grund unserer früher mitgetheilten Analysen, sowie neuer Versuche die Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ für das Cytisin als richtig ansehen müssen.

In der angeführten Arbeit erhebt v. d. Moer ferner Bedenken dagegen, dass nach den von Partheil mitgetheilten Analysen des Gold- und Platinchloriddoppelsalzes des Cytisins, denen die Formel $C_{11}H_{14}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$ bzw. $C_{11}H_{14}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ zukommt, diese Base das eine Mal einsäurig, das andere Mal zweisäurig auftrete. Auch in Bezug auf diesen Punkt wollen wir uns darauf beschränken, nochmals hervorzuheben, dass, wie wir a. a. O. bereits mittheilten, dass das Cytisin sich mit 1 Mol. und mit 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure zu gut charakterisirten Salzen zu vereinigen vermag, und dass die beiden jetzt bekannten Platinchloriddoppelsalze des Cytisins diesen beiden salzsauren Salzen entsprechen²⁾.

Die andern von uns dargestellten Doppelsalze des Cytisins mit Metallchloriden sind dagegen bisher nur in einer Form erhalten worden: das Goldchloriddoppelsalz entspricht dem einfach salzsauren Cytisin, das Zinkchloriddoppelsalz aber dem zweifach salzsauren Salze. Man hat dann die folgenden beiden Reihen von Salzen:

¹⁾ Apotheker-Zeitung, 1891, No. 11.

²⁾ Vergl. dazu auch die Bemerkung von E. Schmidt zu der Plugge-
oer'schen Abhandlung, Archiv der Pharm. 29, p. 68.

Einfach salzsaures Cytisin:



Platindoppelsalz: $(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}.$

Golddoppelsalz: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3.$

Zinkdoppelsalz: nicht bekannt.

Zweifach salzsaures Cytisin:



Platindoppelsalz: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}.$

Golddoppelsalz: nicht bekannt.

Zinkdoppelsalz: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{ZnCl}_2.$

Unsere in der ersten Mittheilung über die freie Base und ihre Salze gemachten Angaben haben wir nun zunächst noch durch einige weitere Beobachtungen zu ergänzen:

1. Die Eigenschaften des Cytisins

betreffend, haben wir eine Bestimmung des elektrischen Leitvermögens dieser Base nachzutragen, welche Hr. Privatdocent Dr. Nernst im hiesigen physikalischen Institut auszuführen die Güte hatte, wofür wir ihm zu besonderem Danke verpflichtet sind.

Die Messung geschah nach der Methode von Kohlrausch. Die Lösungen befanden sich in einem Widerstandsgefäß nach Arrhenius. Bezeichnet λ die moleculare Leitfähigkeit bei 18° , bezogen auf Quecksilber, und m die Aequivalente im Liter, so wurden folgende Werthe gefunden:

I. 1.635 g Cytisin wurden in 100 ccm Wasser gelöst; also $m = 0.0856.$

$$\lambda = 0.000000203$$

$$\lambda_\infty = 0.000019$$

$$\text{Dissociationsgrad} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = 0.0107.$$

II. 0.1635 g Cytisin wurden in 100ccm Wasser gelöst, also $m = 0.00856.$

$$\lambda = 0.000000497$$

$$\lambda_\infty = 0.000019$$

$$\text{Dissociationsgrad} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = 0.0262.$$

Aus dieser Bestimmung ergibt sich, wie wir dies in unserer ersten Mittheilung schon hervorhoben, dass das Cytisin, entgegen der Annahme von Husemann und Marmé¹⁾, sowie von v. d. Moer, eine nur schwache Base ist²⁾. Dass das Cytisin, wie dies von den

¹⁾ Zeitschr. für Chemie 1865, 161. Neues Jahrb. f. Pharm. 26, 172 und 31, 193.

²⁾ Vgl. dazu auch die Bestimmung der Gefrierpunktniedrigung in unserer ersten Mittheilung.

genannten Autoren besonders betont wird, aus Ammoniumsalzen Ammoniak abzuschleiden vermag, erklärt sich durch die Nichtflüchtigkeit des Cytisins in Lösungen, im Gegensatz zu der leichten Flüchtigkeit des Ammoniaks.

2. Die Salze des Cytisins.

Zu den in unserer ersten Mittheilung sich findenden Angaben über die Salze des Cytisins haben wir noch das Folgende nachzutragen.

Das Einfach salzsaure Cytisin krystallisirt, wie wir a. a. O. bereits erwähnten, aus Alkohol in prachtvollen, schwach gelbgefärbten, wasserklaren Krystallen. Die Analysen des so erhaltenen Salzes schienen darauf hinzudeuten, dass dasselbe $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallalkohol enthalte. Wiederholt ausgeführte Analysen haben uns aber gezeigt, dass dieses aus wasserhaltigem (90 procentigem) Alkohol umkrystallisirte Salz nicht $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallalkohol, sondern 1 Mol. Krystallwasser enthält. Das Einfach salzsaure Cytisin besitzt mithin die Zusammensetzung: $C_{11}H_{14}ON_2 \cdot HCl + H_2O$.

Die Analyse ergab Folgendes:

- I. 0.1798 g Substanz gaben 0.3596 g Kohlensäure und 0.1198 g Wasser.
- II. 0.2142 g Substanz gaben bei 9° C. und 757 mm Druck 20.7 ccm feuchten Stickstoff.
- III. 0.652 g Substanz gaben 0.3802 g Chlorsilber.
- IV. 0.3793 g Substanz gaben 0.2244 g Chlorsilber.
- V. 0.652 g Substanz verloren bei 100° 0.049 g Wasser.

	Gefunden					Berechnet für $C_{11}H_{14}ON_2 \cdot HCl + H_2O$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	54.54	—	—	—	—	53.96 pCt.
H	7.41	—	—	—	—	6.96 >
N	—	11.57	—	—	—	11.46 >
Cl	—	—	14.41	14.60	—	14.49 >
H ₂ O	—	—	—	—	7.51	7.36 >

Eine Analyse des

Zweifach salzsauren Cytisins, $C_{11}H_{14}ON_2 \cdot 2HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$

haben wir ebenfalls bereits früher mitgetheilt. Da die Analyse dieses Salzes nicht sehr scharfe Zahlen ergeben hatte, so haben wir noch einige fernere Bestimmungen ausgeführt:

- I. 0.1932 g Substanz gaben 0.3048 g Kohlensäure und 0.1222 g Wasser.
- II. 0.1956 g Substanz gaben bei 11° C. und 763 mm Druck 15.5 cc feuchten Stickstoff.
- III. 0.8006 g Substanz gaben 0.2731 g Chlorsilber.
- IV. 0.1974 g. Substanz gaben 0.18 g Chlorsilber.

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_{11}H_{14}ON_2 \cdot 2HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$
C	43.02	—	—	—	42.83 pCt.
H	7.04	—	—	—	6.83 „
N	—	9.48	—	—	9.11 „
Cl	—	—	22.45	22.55	23.02 „

Die krystallographischen Eigenschaften des zweifach salzsauren Cytisins, sowie des Cytisinnitrates, welche Hr. A. Tornquist im hiesigen mineralogischen Institut zu untersuchen die Güte hatte, werden demnächst an einem anderen Orte mitgeteilt werden, ebenso wie auch eine von Hrn. Tornquist ausgeführte erneute Messung des einfach salzsauren Salzes.

Ein essigsäures Salz des Cytisins haben wir bisher nicht krystallisiert erhalten können.

3. Weitere Derivate des Cytisins.

Wir haben sodann noch einige weitere Abkömmlinge des Cytisins darzustellen versucht, um eine Aufklärung über die Natur der Base zu gewinnen. Dabei haben wir gefunden, dass das Cytisin bei der Einwirkung von Jodmethyl sich mit 1 Mol. Jodmethyl zu einer Verbindung vereinigt, welche schon durch Alkalien in wässriger Lösung wieder zerlegt und in eine neue, gleichfalls gut charakterisirte Base, das Methylcytisin, $C_{11}H_{13}ON_2CH_3$, übergeführt wird.

Da es ferner gelingt, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Cytisin eine schön krystallisierende Mononitrosoverbindung darzustellen, und da endlich beim Erhitzen des Cytisins mit Essigsäureanhydrid eine schön krystallisierende Monoacetylverbindung entsteht, so ergibt sich, dass das Cytisin eine einfach secundäre Base ist.

Das zweite Stickstoffatom ist vermuthlich tertiär gebunden.

Wir lassen nunmehr eine kurze Beschreibung der so erhaltenen Verbindungen folgen.

Das Cytisin-Methyljodid, $C_{11}H_{14}N_2O \cdot CH_2J$, oder richtiger, das jodwasserstoffsäure Methylcytisin, $C_{11}H_{13}ON_2CH_3 \cdot HJ$, bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne farblose Krystalle, Schmelzpunkt 253.5° .

Die Analyse ergab Folgendes:

- I. 0.189 g Substanz gaben 0.3088 g Kohlensäure und 0.092 g Wasser.
- II. 0.2182 g Substanz gaben bei $7^\circ C$. und 758 mm Druck 15.8 ccm feuchten Stickstoff.
- III. 0.2809 g Substanz gaben 0.1996 g Jodsilber.
- IV. 0.2483 g Substanz gaben 0.1759 g Jodsilber.

	Gefunden				Ber. für $C_{11}H_{13}N_2O + CH_3J$
	I.	II.	III.	IV.	
C	43.80	—	—	—	43.37 pCt.
H	5.41	—	—	—	5.13 >
N	—	8.48	—	—	8.46 >
J	—	—	38.88	38.26	38.17 >

Durch Erhitzen mit einer wässrigen Lösung von Kaliumhydroxyd wird das Cytisin-Methyljodid zerlegt, und Chloroform entzieht der alkalischen Lösung das Methylcytisin, $C_{11}H_{13}ON_2CH_3$, das nach dem Verdunsten des Chloroforms als ein langsam krystallinisch erstarrender Syrup hinterbleibt, Schmelzpunkt 245° .

Die freie Base ist bisher noch nicht analysirt worden, dahingegen zeigten uns die Analysen, dass das salzsaure Methylcytisin die Formel: $C_{11}H_{13}ON_2CH_3 \cdot 2HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$ besitzt.

Das Salz bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle, Schmelzpunkt $249-250^{\circ}$.

Die Analyse ergab Folgendes:

- I. 0.1822 g Substanz gaben 0.3198 g Kohlensäure und 0.1176 g Wasser.
 II. 0.2005 g Substanz gaben 0.1868 g Chlorsilber.

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{13}ON_2CH_3 \cdot 2HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$
	I.	II.	
C	47.78	—	47.35 pCt.
H	7.18	—	6.92 >
Cl	—	23.00	23.32 >

Methylcytisingoldchlorid, $C_{11}H_{13}ON_2CH_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Goldgelbe Krystalle. Schmelzpunkt 196° (uncorr.).

0.1876 g Substanz gaben 0.0685 g metallisches Gold.

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{13}ON_2CH_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$
Au	36.51		36.18 pCt.

Acetylcytisin, $C_{11}H_{13}ON_2 \cdot COCH_3$.

Das Acetylcytisin entsteht beim Erhitzen des Cytisins mit Essigsäureanhydrid, und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen nahezu farblosen Krystallen gewonnen, Schmelzpunkt 208° .

Die Analyse ergab Folgendes:

- I. 0.1688 g Substanz gaben 0.4172 g Kohlensäure und 0.112 g Wasser.
 II. 0.1721 g Substanz gaben bei $11^{\circ}C$. und 763 mm Druck 17.9 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{13}ON_2 \cdot COCH_3$
	I.	II.	
C	67.35	—	67.20 pCt.
H	7.36	—	6.90 >
N	—	12.45	12.09 >

Beim Erhitzen mit Alkalien wird das Acetylcytisin verseift, und Cytisin wieder zurückgebildet.

Nitroso-Cytisin, $C_{11}H_{13}ON_2 \cdot NO$.

Das Nitroso-Cytisin wird erhalten, wenn man zu einer kalt gehaltenen Lösung von salzsaurem Cytisin (1 Mol.) eine Lösung von Natriumnitrit (1 Mol.) hinzufliessen lässt. Die entstandene Nitrosoverbindung wird am besten der alkalisch gemachten Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen, und aus der Chloroformlösung durch Zusatz von Aether abgeschieden.

Das Nitroso-Cytisin bildet farblose feine Nadeln, Schmelzpunkt 174° .

Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0.1812 g Substanz gaben 0.402 g Kohlensäure und 0.0981 g Wasser.
II. 0.1352 g Substanz gaben bei $18^{\circ}C$. und 759 mm Druck 22.4 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{13}ON_2 \cdot NO$
	I.	II.	
C	60.48	—	60.22 pCt.
H	6.02	—	5.94 >
N	—	19.55	19.22 >

Das Nitroso-Cytisin giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction in ausgezeichnet schöner Weise.

4. Die Identität des Cytisins und Ulexins.

Zum Schlusse wollen wir noch einige Worte in Bezug auf die Frage hinzufügen, ob das Cytisin, für das wir, wie erwähnt, an der Formel $C_{11}H_{14}N_2O$ festhalten müssen, mit dem Ulexin, das nach den Untersuchungen von Gerrard und Symons¹⁾ die gleiche Zusammensetzung besitzt, identisch, oder nur isomer ist.

Die Identität beider Basen wird von v. d. Moer (a. a. O.) auf Grund ihres gesammten chemischen Verhaltens, von Kobert²⁾ auf Grund physiologischer Versuche, und von Partheil³⁾ auf Grund einer eingehenden Vergleichung der freien Basen (beide schmelzen bei $152-153^{\circ}$ ⁴⁾), sowie des Nitrates und des Platinchloriddoppelsalzes angenommen. Immerhin aber war es wünschenswerth, zur endgültigen Entscheidung dieser Frage noch weitere Vergleiche zwischen beiden Basen zu ziehen.

¹⁾ Pharm. Journ. and Transact. 1889, 1029.

²⁾ Deutsch. med. Wochenschr. 1890, 406.

³⁾ Apoth.-Zeitung 1891, No. 11.

⁴⁾ Bei dieser Gelegenheit wollen wir berichtigen, dass der Schmelzpunkt des Cytisins bei $152-153^{\circ}$, und nicht, wie versehentlich angegeben, bei 156° liegt.

Da nunmehr aber eine grössere Anzahl von Salzen und einfachen Abkömmlingen des Cytisins bekannt ist, so lag es nahe, die gleichen Verbindungen aus dem Ulexin darzustellen, und mit den entsprechenden Cytisinverbindungen zu vergleichen.

Zu dem Zwecke stellten wir uns Ulexin aus dem Samen von *Ulex europaeus* dar, und führten die, in ihrer ganzen Beschaffenheit dem Cytisin völlig gleichende Base in das Golddoppelsalz über. Dasselbe schmilzt bei 205° , während der Schmelzpunkt des Cytisingoldchlorides bei 213° liegt.

Ferner stellten wir uns durch Erhitzen des Ulexins mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung dar, welche völlig in ihren Eigenschaften dem Acetylcytisin glich, und bei $202-204^{\circ}$ schmolz, während der Schmelzpunkt des Acetylcytisins bei 208° liegt.

Die Abweichungen dieser Schmelzpunkte sind so gering, dass sie durch eine noch nicht völlig beseitigte Unreinheit des Ulexins erklärt werden können. Diese Beobachtungen würden also für die Identität beider Basen sprechen. Dahingegen beobachteten wir aber eigenthümlicher Weise, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Ulexin ein bei 290° schmelzendes Jodmethylat entstand, während das Cytisinmethyljodid bei 253.5° schmilzt.

Da diese Beobachtung allein gegen die Annahme der Identität beider Basen spricht, so müssen weitere Versuche noch dieses auffallende Ergebniss aufklären. Schliesslich wird es auch noch notwendig sein, die physikalischen Eigenschaften beider Basen (optisches Drehungsvermögen, elektrische Leitfähigkeit) zu vergleichen, und so die nach den vorliegenden Beobachtungen allerdings sehr wahrscheinliche Annahme endgültig zu bestätigen, dass das Cytisin mit dem Ulexin identisch ist.

Unsere Untersuchung wird weiter fortgesetzt.

Göttingen, 26. Februar 1891.

Nächste Sitzung: Montag, 9. März 1891, Abends $7\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 9. März 1891.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Poehl, Prof. Dr. A., St. Petersburg;
Löndaht, Dr. Hjalmar, Lund;
Runschke, Dr. G., Breslau;
Boustead, William Edward, Toronto (Canada);
Rossel, Prof. Dr. Arnold, Bern;
Maros-Vasarhely, Dr. Hugo Issekutz von, }
Nyiredi, Dr. Géza von, } Klausenburg;
Rusitska, Dr. Béla, }
Schröder, Prof. Dr. von, Heidelberg;
Walden, P., }
Trapesonzjans, Ch., } Riga;
Thiel, Dr. Julius, }
Weinland, Rudolph, } Erlangen;
Cahn, Dr. E., Berlin;
Jaesschin, Dr. H., Posen;
Proost, W. F., Amsterdam;
Woy, Dr. R., Döbeln bei Dresden;
Eckart, Carl, Breslau.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Spitzer, Dr. Alfons, Pragerstr. 19/2, Görlitz (durch
O. Dressel und A. Bertram);
Mc Elroy, Karl P., United States Department of Agri-
culture, Division of Chemistry, Washington D. C. (durch
H. W. Wiley und E. A. von Schweinitz);

Chalmot, G. de, agricult.-chem. Lab. d. Univers., Göttingen
(durch B. Tollens und L. L. Jackson);

Simon, Carl,
Braunschweig, Emil, { chem. Univers.-Lab., Strassburg i. E.
Fichter, Fritz, { (durch R. Fittig und L. Wolff);

Witt, Otto,
Obst, Walter, { Georgenstr. 35, Berlin N.W. (durch
Franklin, E. C., { J. Biedermann und A. Kuhlwein);
Modeen, Hjalmar, }

Goedicke, Roman von, Wassili Ostrow 3 L., Akademie
der Künste, St. Petersburg (durch H. Landolt und
W. Marckwald).

Der Vorsitzende begrüsst die in der Sitzung anwesenden aus-
wärtigen Mitglieder Hr. Prof. Dr. A. Michaelis aus Rostock i. M.
und Hr. Dr. Eug. Bamberger aus München.

Der Vorsitzende:

H. Landolt.

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Mittheilungen.

120. F. W. Semmler: VIII. Ueber Anhydro-Geraniol;
über olefinische Terpene, eine neue Klasse von Terpenen, und
über Ringschliessung.

[Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Greifswald.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Nachdem es mir gelungen war nachzuweisen, dass in den äthe-
rischen Oelen eine grosse Anzahl von Verbindungen, welche die empi-
rische Zusammensetzung $C_{10}H_{20}O$, $C_{10}H_{18}O$ und $C_{10}H_{16}O$ besitzen,
kettenförmige Anordnung der Atome enthält, drängte sich die Frage
auf, wie diese olefinischen Campherarten sich wasserentziehenden
Mitteln gegenüber verhalten würden. Entweder konnte die ketten-
förmige Bindung erhalten bleiben, oder aber es trat Ringschliessung
ein. Eine vollständige Klärung dieser Verhältnisse versprach eine
Entscheidung in der Frage nach der Art der Entstehung ringförmig
gebundener Molekeln in der Pflanze herbeizuführen oder doch wenigstens

bedeutend zu fördern. Vorausschickend bemerke ich, dass aus den olefinischen Campherarten bei Wasserabspaltung theils die kettenförmige Anordnung der Atome erhalten bleibt, theils ringförmige Bindung eintritt. In meiner letzten Mittheilung¹⁾ nahm ich Gelegenheit, über das Anhydro-Geraniol-Cymol zu berichten; in diesem Falle war unter Wasserabspaltung aus einem Aldehyd Ringschliessung eingetreten. In dem Anhydro-Geraniol werden wir ein Beispiel kennen lernen, wo die kettenförmige Anordnung der Atome erhalten bleibt.

375 g Geraniol wurden in kleineren Theilen mit dem doppelten Gewicht Kaliumhydrosulfat am Rückflusskühler ca. 20 Minuten hindurch auf ca. 170° erhitzt; das erhaltene Reactionsproduct mit Wasserdämpfen abdestillirt. Es gingen ca. 150 g eines eigenthümlich riechenden Oels über, während der Rest mit Wasserdämpfen überhaupt nicht oder doch nur äusserst träge destillirte. Obige 150 g zeigten bei 20° ein spec. Gew. von 0.8651 auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen; eine Analyse zeigte, dass dieses Oel noch Sauerstoff enthielt.

0.1573 g Platin gaben 0.1636 g Wasser = 11.56 pCt. Wasserstoff.

0.4987 g Kohlensäure = 86.47 pCt. Kohlenstoff.

Um nun den reinen Kohlenwasserstoff zu isoliren, wurde das Oel wiederholentlich über Natrium destillirt, bis letzteres ohne Einwirkung blieb; ich erhielt ein Oel, welches folgende Eigenschaften besass. Siedepunkt 172 — 176° (uncorr.). Spec. Gewicht bei 20° = 0.8232; $n_D = 1.4835$ bei 20°. Die Dampfdichtebestimmungen ergaben Werthe, welche die Formel $C_{10}H_{16}$ erfordern. Dass ein Kohlenwasserstoff vorlag, ergab die Analyse.

0.1066 g gaben 0.1135 g Wasser = 11.83 pCt. Wasserstoff.

0.3443 g Kohlensäure = 88.09 pCt. Kohlenstoff.

$C_{10}H_{16}$ erfordert 88.23 pCt. Kohlenstoff.

11.77 pCt. Wasserstoff.

Unzweifelhaft müssen wir daher vorliegenden Körper in die Reihe der Terpene stellen. Es weichen jedoch die physikalischen Eigenschaften wesentlich von denen der bisher bekannten Terpene ab; namentlich liegt das specifische Gewicht bedeutend niedriger als bei den anderen Terpenen, deren Volumgewichte bei circa 20° zwischen 0.84 — 0.86 schwanken. Ferner ist das Molecularbrechungsvermögen, wie sich aus obiger Constante ergibt, bedeutend höher als jenes aller anderen Terpene. Die Constante $\frac{(n^2 - 1)P}{(n^2 + 2)d}$ zu Grunde gelegt, berechnet sich 47.23, während die Formel $C_{10}H_{16}$ ohne doppelte Bindungen 41.54 für n_D erfordert; enthält $C_{10}H_{16}$ 3 doppelte Bindungen, so würde sich 47.12 berechnen, eine Grösse, mit welcher die gefundene Zahl sehr gut übereinstimmt.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 201.

Wir haben den physikalischen Constanten nach mithin in vorliegendem Terpen ein Terpen mit 3 doppelten Bindungen; eine Verbindung aber, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ besitzt und drei doppelte Bindungen aufweist, muss kettenförmige Anordnung der Atome enthalten. Mit dieser Auffassung stimmt auch das bedeutend niedrigere spezifische Gewicht überein; ebenso stehen im Einklang die chemischen Reactionen. Es lieferte nämlich das Anhydro-Geraniol bei der Reduction einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{22}$; ebenso stimmte die Halogenadditionsfähigkeit auf Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}Br_8$.

In vorliegendem Terpen haben wir den Repräsentanten einer ganzen Klasse von Terpenen, welche ich »olefinische Terpene« nenne. Ich habe analoge Terpene erhalten aus Coriandrol, Linalool und anderen hierher gehörigen olefinischen Campherarten; der Charakter dieser Terpene geht aus dem angegebenen Beispiel hervor. Mit der weiteren Feststellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser interessanten Gruppe von Kohlenwasserstoffen bin ich beschäftigt; namentlich sollen dieselben aus krystallisirenden Doppelverbindungen abgespalten werden, um sie frei von jeder fremden Beimengung zu erhalten.

Ueber Ringschliessung.

Die bisherigen Resultate, welche bei der Wasserabspaltung aus den olefinischen Campherarten gewonnen wurden, berechtigen uns zu der Annahme, dass auch im pflanzlichen Organismus analoge Vorgänge stattfinden; dass die Benzolderivate, welchen wir in der Pflanze begegnen, aus kettenförmig gebundenen Atomcomplexen hervorgehen unter Wasserabspaltung. Damit jedoch Ringschliessung stattfinden kann, müssen gewisse Bedingungen erfüllt sein. Bisher ist mir die Ringschliessung nur bei Aldehyden geglückt; die Alkohole, soweit ich sie bis jetzt untersucht habe, behielten die kettenförmige Anordnung der Atome.

Jedoch nicht alle Aldehyde schliessen sich zum Benzolring; auch bei ihnen ist die Bildung des letzteren abhängig von einer ganz bestimmten Anordnung der Atome in der Molekel. Ich habe bisher nur dann Benzolderivate erhalten, wenn erstens das Aldehydsauerstoffatom von dem benachbarten Kohlenstoffatom behufs Bildung von Wasser die beiden Wasserstoffatome nicht erhalten konnte, wenn mit anderen Worten folgende Annahme vorlag $CHO - CH = C \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$; wenn zweitens das fünfte Kohlenstoffatom von der Aldehydgruppe aus gerechnet mit 2 Wasserstoffatomen verbunden war, welche dann mit dem Aldehydsauerstoff zusammen als Wasser austreten.

Sind nun die Benzolderivate in der Pflanze auf diese Weise aus einem Aldehyd entstanden, so muss 1 Wasserstoffatom des Benzol-

kerus immer noch als solches vorhanden sein. Um die vorhandenen Benzolderivate mit dieser Theorie zu vergleichen, müssten wir genau wissen, wo die Ringschliessung im Benzolkern stattgefunden hat, welche Kohlenstoffatome wir mit 1 und 6 zu bezeichnen haben. Ich möchte nun, durch bestimmte Gründe veranlasst, dasjenige Kohlenstoffatom im Benzolkern mit C_1 bezeichnen, an welches noch ein Fettradicale, gewöhnlich C_3H_5 , — welches event. oxydirt sein kann — gebunden ist. Ist diese Annahme richtig, dann darf kein Benzolderivat in der Pflanze vorkommen, welches die Stellung 1, 2 und 6 substituirt enthält; Stellung 6 muss stets nichtsubstituirt sein. Alle bisher von mir nach dieser Richtung geprüften Benzolderivate der Pflanze entsprechen dieser Regel.

Auch für die hydrirten Benzolkerne, z. B. für die Terpene, lassen sich derartige Gesichtspunkte aufstellen und wichtige Folgerungen für ihre Constitution ziehen. Jedoch wird die Ringschliessung complicirter, da hier ursprünglich nicht Fettkörper mit 2 doppelten Bindungen vorzuliegen brauchen, und da auch Ketone die Muttersubstanzen event. sein können. Die Versuche werden fortgesetzt, um weiterhin zu prüfen, ob sich Thatsachen vorfinden, welche obiger Theorie und Regel widersprechen; aus den bisher angestellten Versuchen glaubte ich letztere folgern zu müssen.

Greifswald, im Februar 1891.

121. Robert Otto und Adelbert Rössing: Ueber die Einwirkung des Natriumphenylmercaptids auf Chloracetessigäther.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ausgangs eines vor Kurzem in diesen Berichten veröffentlichten Aufsatzes: Ueber einige Derivate des Acetals und Acetons¹⁾ hat W. Antenrieth Versuche erwähnt, die von ihm mit Monochloracetessigester und Natriumphenylmercaptid ausgeführt worden sind. Uebereinstimmend mit A. Hantzsch, der bereits angegeben habe, dass in Folge der allzugrossen Neigung des Phenylmercaptans, sich zu Disulfid zu oxydiren, es nicht gelinge, einen Thiophenylacetessigäther

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 159.

aus Chloracetessigäther und Natriumphenylmercaptid zu erhalten¹⁾, und entgegen unserer Angabe, wonach beide Körper unter Bildung jenes Thioäthers auf einander einwirken sollten²⁾, erhielt Autenrieth unter den verschiedensten Versuchsbedingungen aus den Agentien neben Chlornatrium ein öliges Product, welches nach kurzer Zeit vollständig zu einem Krystallbrei erstarrte. Die aus Alkohol umkrystallisirten Krystalle erwiesen sich als reines, bei 61° schmelzendes Phenyl-disulfid.

Diese Mittheilung hat uns Anlass gegeben, auch unsererseits den Versuch zu wiederholen.

Der von uns angewandte Monochloracetessigäther war genau nach der Methode von F. Allihn, durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acetessigäther, dargestellt³⁾ und identisch mit dem von R. Schönbrodt⁴⁾ aus Cupracetessigäther erhaltenen gleich zusammengesetzten Producte. Sein Siedepunkt lag zwischen 190 und 195°.

Eine alkoholische Lösung von Natriumphenylmercaptid⁵⁾ wurde mit einer äquivalenten Menge jenes Chloracetessigesters versetzt, die Mischung, die sofort Chlornatrium abschied, ungefähr eine Stunde im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und dann nach dem Verdunsten des Alkohols, bei gelinder Wärme, mit Wasser vermischt. Das dabei sich ausscheidende gelbe Oel, welches den charakteristischen Geruch nach Chloracetessigester nicht mehr besass und nur noch Spuren von Chlor mittelst der Beilstein'schen Probe erkennen liess, wurde in Aether aufgenommen. Es hinterblieb beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder als ein Oel, welches selbst unter 0° keine Spur von Krystallen bildete, auch nicht nach dem Hineinbringen eines Krystalles von Phenyl-disulfid. Zu seiner weiteren Reinigung wurde es mit dem mehrfachen Volumen von niedrig⁶⁾ siedendem Petroleumäther behandelt, worin es sich bis auf einen geringen Bruchtheil auflöste. Die Lösung in Petroleumäther hinterliess das Product etwas heller gefärbt, aber im Uebrigen äusserlich dem Producte aus Aether gleichend und ganz schwach nach organischen Schwefelverbindungen riechend.

¹⁾ Synthese von Furfuranderivaten der Naphtalinreihe; diese Berichte XIX, 1297.

²⁾ Weitere Beiträge zur Frage nach den Bildungsweisen der Sulfonylketone; diese Berichte XXIII, 752.

³⁾ Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acetessigäther; diese Berichte XI, 567.

⁴⁾ Ueber einige Derivate des Acetessigäthers; Ann. Chem. Pharm. 253, 173.

⁵⁾ Aus der trockenen Verbindung dargestellt, die ihrerseits durch Einwirkung von in dünnste Scheibchen zerschnittenem Natrium auf eine Lösung des Mercaptans in reinem Aether erhalten war.

⁶⁾ Ungefähr bei 45°.

0.421 g desselben gaben 0.4832 g Baryumsulfat, entsprechend 0.0663 oder 15.74 pCt. Schwefel.

Phenyldisulfid verlangt 29.4 pCt. Schwefel und die Formel $C_2H_5O \cdot C \begin{smallmatrix} H \\ S \\ C_6H_5 \end{smallmatrix} COOC_2H_5$ 13.4 pCt. Schwefel.

Im Hinblick auf dies analytische Resultat und unter Berücksichtigung dessen, dass nach unseren früheren Versuchen das dabei erhaltene und dem in Rede stehenden als entsprechend anzusehende Product bei seiner Oxydation mit einer 3procentigen Lösung von Kaliumpermanganat Kohlensäure, Essigsäure und Phenyldisulfid, keine Phenylsulfonsäure lieferte, darf man dasselbe wohl als den durch etwas Phenyldisulfid verunreinigten Thiophenylacetessigäther ansprechen.

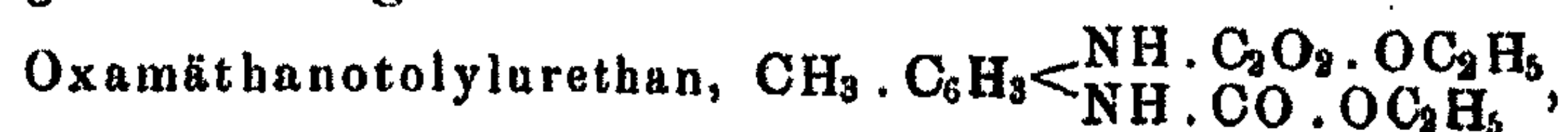
122. Hugo Schiff und A. Vanni: Ueber isomere Amidotolylurethane.

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

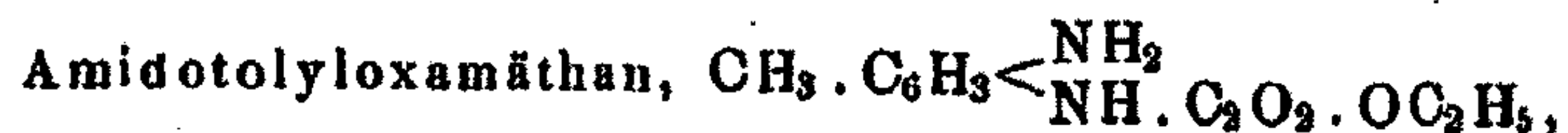
Wie wir in diesen Berichten XXIII, 1818 mitgetheilt haben, entsteht bei Einwirkung von Chlorameisenäther auf Metatolylendiamin, neben Tolylendiurethan, nur ein einziges Amidotolylurethan:



welches bei 90—91° schmilzt und in langen, platten, öfters netzförmig vereinigten Nadeln krystallisirt. Wird dieses Urethan mit Oxaläther und etwas Alkohol einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, so erfolgt Umwandlung in



welches aus verdünntem heissem Alkohol in farblosen, glänzenden, bei 128° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Eine mit dieser Letzteren isomere Verbindung entsteht, wenn man das bekannte



in weingeistiger Lösung mit Chlorameisenäther behandelt. Das hierbei entstehende Urethanotolyloxamäthan schmilzt, aus 50 procentigem Alkohol krystallisirt, bei 131°, ist aber sonst der isomeren Verbindung sehr ähnlich. Grössere Verschiedenheit zeigen zwei Monamide, welche aus den beiden isomeren Diäthylverbindungen erhalten werden, wenn

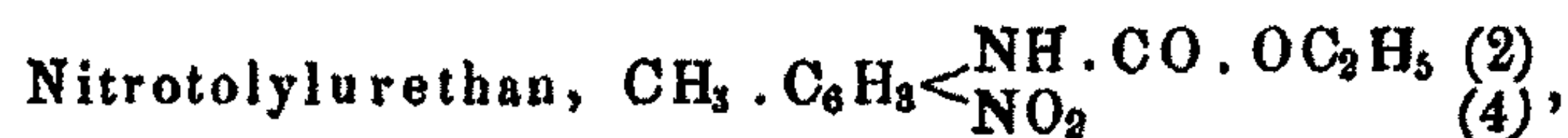
man ihre weingeistigen Lösungen mit weingeistigem Ammoniak versetzt. Das Ammoniak wirkt dann nur auf den Oxamäthantheil und es entstehen zwei Verbindungen von der Formel:



welche beide in glänzenden farblosen Prismen anschliessen. Die bei 128° schmelzende Diäthylverbindung giebt ein bei 223° schmelzendes Oxamidotolylurethan, während die bei 131° schmelzende ein bei 209° schmelzendes Urethanotolyloxamid entstehen lässt.

Zur Entscheidung der Frage, welche Stelle im Benzolkern und in beiden Reihen von isomeren Verbindungen die substituierenden Gruppen einnehmen, oder, allgemeiner gefasst, in welche der beiden Amidgruppen des Metatolylendiamins ein substituierendes Säureresiduum zuerst eintritt, wurde der folgende Weg eingeschlagen:

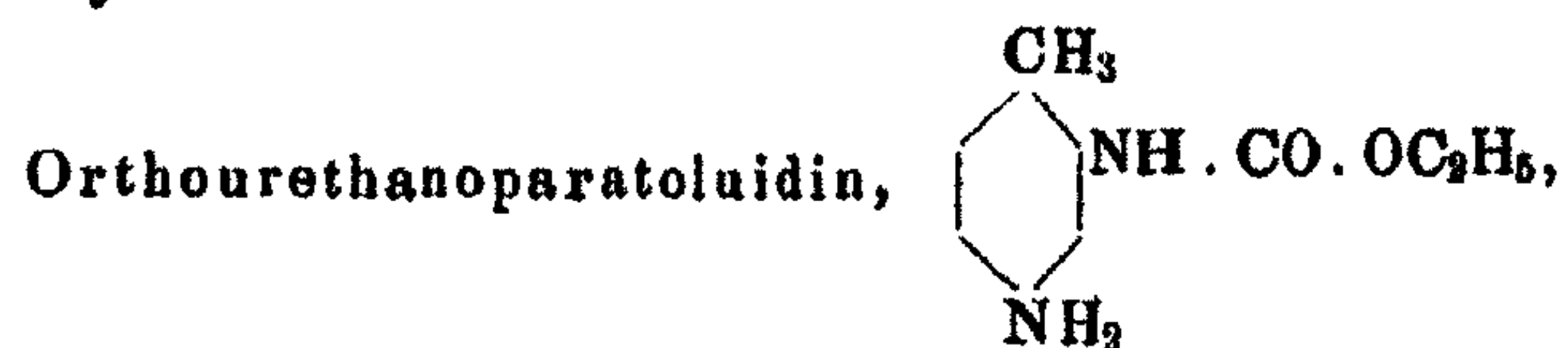
Orthotoluidin wurde nach der von Noelting und Collin (diese Berichte XVII, 265) angegebenen Methode in das bei 107° schmelzende Nitrotoluidin $\text{C}_7\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \text{ (2)} \\ \text{NO}_2 \text{ (4)} \end{array} \right.$ übergeführt, dieses durch Chlorameisenäther in das entsprechende Nitrotolylurethan verwandelt und dann zu Amidotolylurethan reducirt, in welchem letzterem die Urethangruppe sich natürlich in Orthostellung befindet.



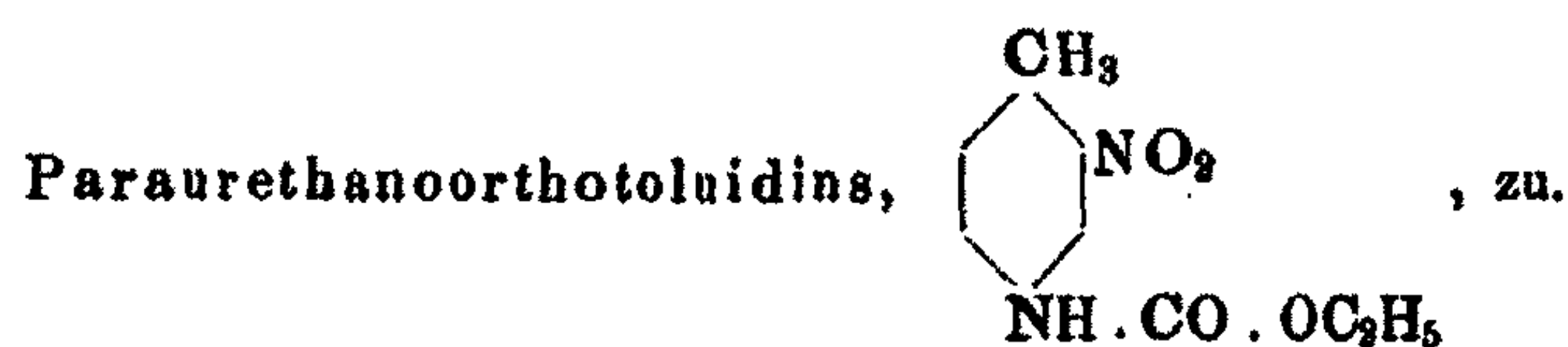
krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 137° schmelzen. Die Reduction zu Amidotolylurethan wurde in salzsaurer Lösung durch Zinnchlorür bewirkt. Die durch Schwefelwasserstoff entziante und in einem Strom des Gases eingedampfte Lösung des Chlorhydrats scheidet, bei Sättigung mit Natriumcarbonat, eine halbflüssige, harzige, sich an der Luft leicht grün färbende Masse ab. Sie wird vollständig durch Aether ausgezogen, nach dem Abdestilliren des Aethers wieder in Chlorhydrat verwandelt, filtrirt, mit Kohle gekocht und das Filtrat wieder durch Natriumcarbonat zersetzt. Die Base wird durch Aether ausgezogen und der Rückstand der ätherischen Lösung einige Zeit über Schwefelsäure im Exsiccator stehen gelassen, wo er dann zum grössten Theil krystallisirt. Die abgepresste Krystallmasse wird aus Chloroform umkrystallisirt. Die Reduction sowie die nachfolgenden Operationen sind mit grossen Verlusten an Substanz verbunden. Die so erhaltene Verbindung krystallisirt in farblosen, sich an der Luft leicht gelb färbenden, dicken Prismen, welche zwar ebenfalls bei 91° schmelzen, aber in ihrem Ansehen sich sogleich von dem obigen, aus Tolylendiamin direct dargestellten Urethan verschieden erweisen. Das daraus durch Oxaläther dargestellte Urethanotolyloxamäthan zeigt sich identisch mit dem oben erwähnten und

bei 131° schmelzenden. Mit weingeistigem Ammoniak giebt das Oxamäthan das bei 209° schmelzende Urethanotolyloxamid.

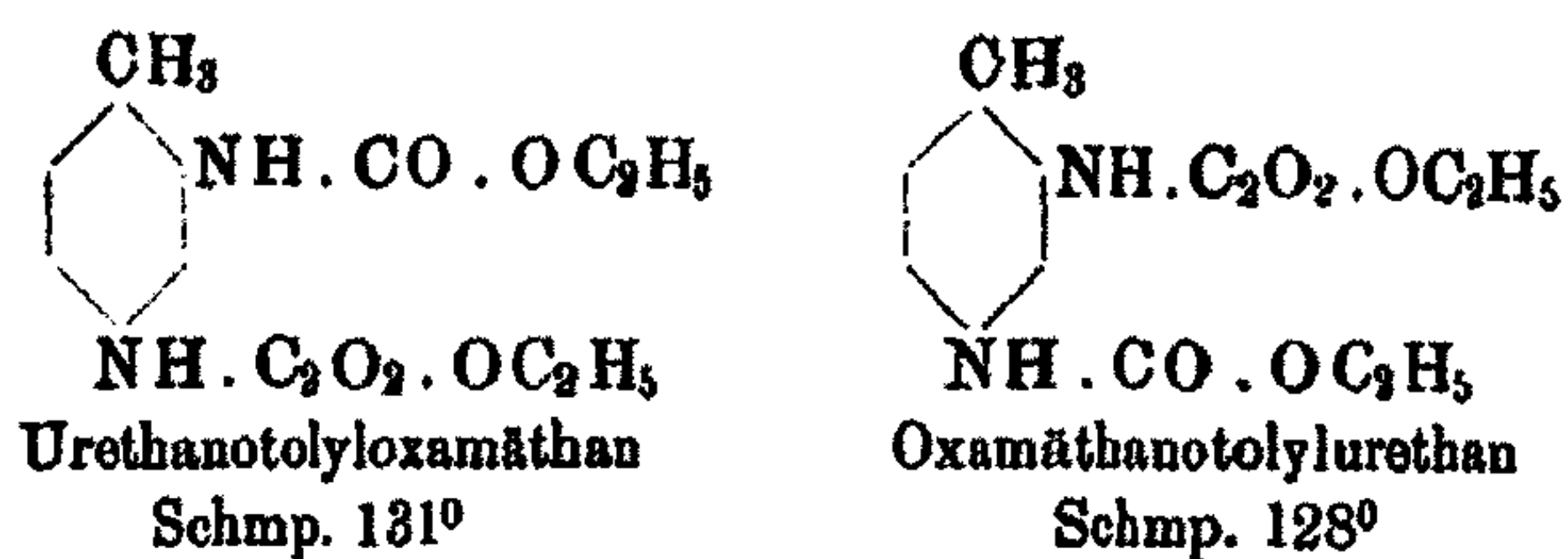
Das aus Orthotoluidin nach der angegebenen Methode dargestellte Amidotolyurethan ist



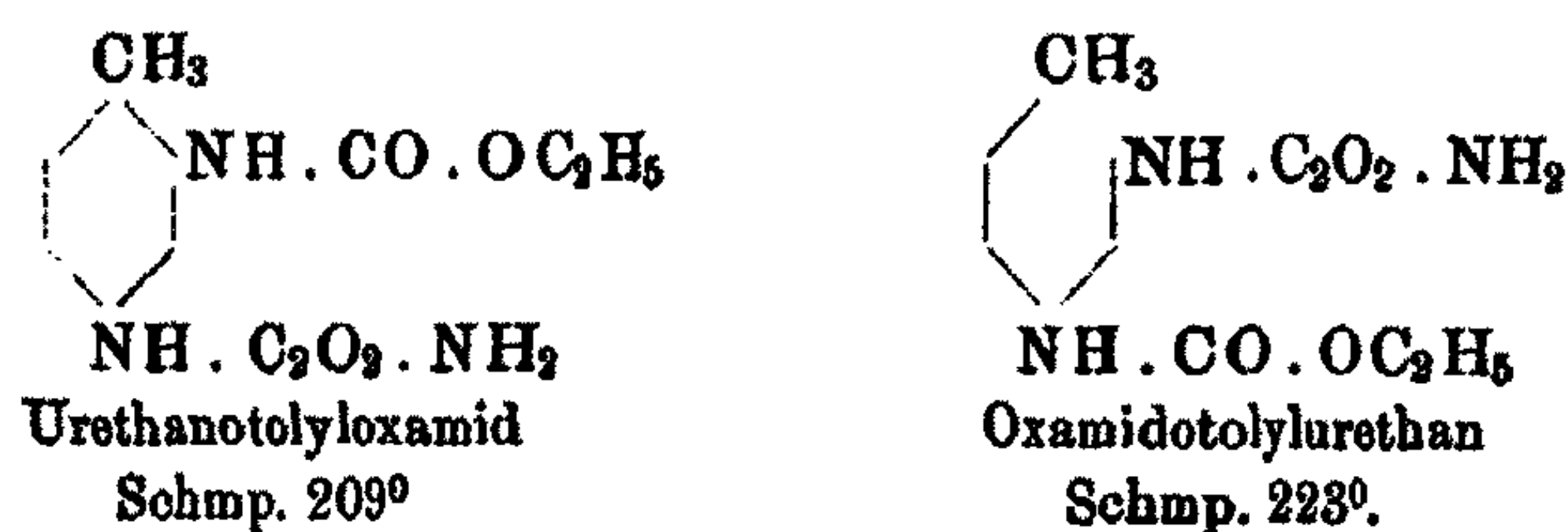
folglich kommt dem aus Tolylendiamin und Chlorameisenäther direct erhaltenen die Constitution des



Die zuerst eintretende Aethocarbonyl- oder Aethoxalgruppe wirkt also substituierend auf die zum Methyl in Parastellung befindliche Amidgruppe und wir haben demnach für die beiden Diäthylverbindungen die Formeln:



und folglich für beide daraus entstehenden Oxamide:



In den vorstehenden Verbindungen wird bei Einwirkung von Ammoniak die Urethangruppe nicht in die Uramidgruppe ($-\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}_2$) übergeführt. Die entsprechenden Uramide werden aber bei Behandlung der Amidotolyloxamäthane mit Kaliumcyanat erhalten, und wir werden später auf dieselben zurückkommen.

Florenz. Universitätslaboratorium.

123. Hermann Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen.

[I. Mittheilung.]

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

Die Frage nach der Natur der bei Einwirkung von Alkalien auf die Halogenalkylate des Chinolins und verwandter Körper entstehenden Basen ist schon zu wiederholten Malen Gegenstand der Untersuchung und der Discussion gewesen, allein die von verschiedenen Forschern gewonnenen Resultate weichen ebenso wie die Ansichten über den Bau der entstehenden Körper weit von einander ab.

Vor einiger Zeit unternahm ich eine Neubearbeitung dieses Gebietes, und bald machten die Widersprüche meiner Beobachtungen mit älteren Angaben die Wiederholung der Arbeiten anderer Forscher unvermeidlich. Hierbei sind überraschende Resultate zu Tage gefördert worden, die die Frage nach der Natur der entstehenden Basen endgültig zu lösen scheinen und alle Widersprüche auf einige Irrthümer zurückführen. Indessen ist das Material bedeutend gewachsen, und seine detaillirte Bearbeitung wird noch einige Zeit in Anspruch nehmen, so dass ich es für angezeigt halte, die Ergebnisse schon jetzt mitzutheilen.

Auf ihr Verhalten gegen Alkalien sind geprüft worden die Jodmethylate von:

- | | |
|---|---|
| 1. Chinolin, | 10. α -Nitro- <i>p</i> -toluchinolin ¹⁾ , |
| 2. <i>p</i> -Toluchinolin ¹⁾ , | 11. Nitro- α -bromchinolin von Vis, |
| 3. <i>o</i> -Toluchinolin ¹⁾ , | 12. α -Nitro- <i>p</i> -bromchinolin, |
| 4. <i>o-p</i> -Dimethylchinolin ¹⁾ , | 13. α -Nitro- γ -bromchinolin, |
| 5. α -Bromchinolin, | 14. Acridin, |
| 6. <i>p</i> -Bromchinolin, | 15. Phenylacridin, |
| 7. <i>m</i> -Bromchinolin, | 16. Isochinolin, |
| 8. γ -Bromchinolin ²⁾ , | 17. Nitroisochinolin, |
| 9. α -Nitrochinolin, | 18. Papaverin. |

Die Jodäthylate von:

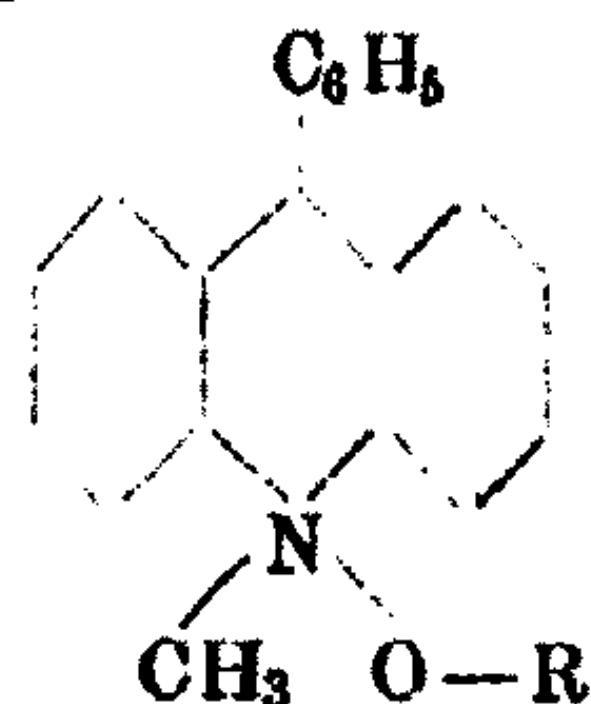
- | | |
|-----------------------------|--|
| 19. Chinolin, | 21. α -Nitrochinolin, |
| 20. γ -Bromchinolin, | 22. α -Nitro- γ -bromchinolin. |

¹⁾ Diese Präparate verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. E. Noeltling.

²⁾ Die Stellung des Broms im sogen. γ -Bromchinolin ist noch immer mit Sicherheit nicht bestimmt. Ich glaube die Thatsachen sprechen eher für eine β -Stellung. Ich werde das γ -Bromchinolin aus dem γ -Oxychinaldin von Conrad und Limpach bereiten, um diese Frage, die mit der Frage nach der Stellung der Oxygruppe im Kynurin in nächster Beziehung steht, zu entscheiden.

Bei Einwirkung von Alkalien, in einigen Fällen auch Ammoniak, entstehen aus den Derivaten des Chinolins und Acridins zuerst die Ammoniumhydroxyde, die sich jedoch bloß in einigen Fällen isoliren lassen aus unter a) und b) angeführten Gründen. Sie sind in Wasser schwer löslich, in Aether, Benzol u. s. w. löslich. In krystallinischem analysenreinen Zustande habe ich bloß das α -Nitro- γ -bromchinoliniumhydroxyd und das Phenylacridiniummethylhydroxyd isoliren können.

a) Diese Hydroxyde gehen beim gelinden Erwärmen mit Alkohol unter Wasserausscheidung in Alkoholate über, die man vom hypothetischen Ammoniumalkoholat ableiten kann. Solche Verbindungen sind aus α -Nitro- γ -bromchinoliniumhydroxyd gewonnen worden. Das Phenylacridiniummethylhydroxyd liefert ebenfalls solche, deren Structur z. B. durch folgende Formel ausgedrückt wird:



wo R ein Alkyl bedeutet.

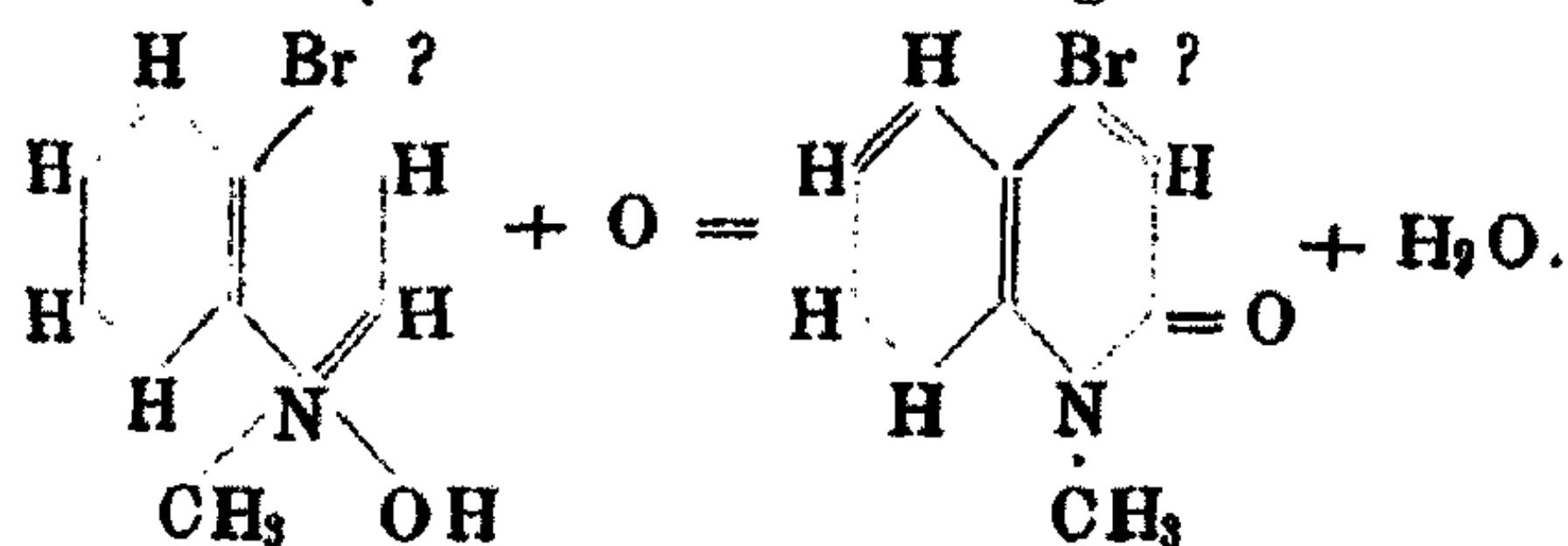
Diese Verbindungen sind also den Nitrophenolsalzen und den Pikraten aller Ammoniumbasen analog gebaut.

b) Die Ammoniumhydroxyde oxydiren sich schnell an der Luft zu Basen, die sich in ihren Eigenschaften scharf von den Ammoniumhydroxyden unterscheiden. Sie stellen gut krystallisirte Körper von starkem Oberflächenglanze vor, die unzersetzt sublimiren und sich mit Wasserdämpfen übertreiben lassen. Ihr Schmelzpunkt liegt etwa 100° höher als der ihrer Chinolinmuttersubstanzen. Ihre Basicität ist bedeutend herabgesetzt. Oxydirt man statt mit Luft mit alkalischer Lösung von Ferricyankalium, so erhält man quantitative Ausbeuten, und titrimetrisch läßt es sich nachweisen, dass ein Atom Sauerstoff auf ein Molekül der Ammoniumverbindung verbraucht worden ist. In ihrer empirischen Zusammensetzung unterscheiden sich diese Basen also bloß durch ein Minus von 2 Wasserstoffatomen von den Hydroxyden, Moleculargewichtsbestimmungen nach Raoult ergaben die einfache Formel.

Diese Umstände machten es wahrscheinlich, die Basen seien mit den Carbostyrillactamäthern der ursprünglichen Chinoline identisch. Um diese Voraussetzung zu prüfen, wurde das γ -Bromchinolin in γ -Bromcarbostyryl nach der schönen Methode von Einhorn und Lauch¹⁾ verwandelt, und dieses in den γ -Bromcarbostyrillactammethyläther über-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 243.

geführt. Derselbe erwies sich mit dem von La Coste erhaltenen sogen. α -Brommethylchinolinammoniumoxyd¹⁾ identisch. Die Reaction verläuft beim γ -Bromchinolin also folgendermaassen:



Hiernach sollte das Acridin keinen entsprechenden Körper bilden; allein man erhält leicht eine neue Base aus dem Acridinjodmethylat. Offenbar ist der Sauerstoff in die *ms*-Stellung getreten. Dagegen liefert das Phenylacridin, wie zu erwarten, keine neue Base. Das Phenylacridiniumanhydroxyd ist ein verhältnissmässig beständiger Körper, der sich mit Ferricyankalium nicht oxydiren lässt.

Auf die theoretische Erörterung der hier mitgetheilten Thatsachen werde ich zurückkommen. Ebenso behalte ich mir vor, die vorhandenen Arbeiten und Angaben in jedem einzelnen Falle zu discutiren.

Beim Isochinolin und seinen Derivaten liegen, so weit sich jetzt übersehen lässt, ganz ähnliche Verhältnisse vor. Nimmt man beim Papaverin eine ähnliche Umlagerung an, so hat die Bildung des stickstofffreien Körpers, die Goldschmiedt¹⁾ beobachtete, nichts auffallendes an sich, und die Oxydation der primär gebildeten Base lässt sich schon jetzt aus den Arbeiten von Claus, Huetlin und Goldschmiedt leicht ersehen.

Auch auf die Bildung und Structur der Cyanine wirft diese Reaction ein unerwartetes Licht. Darnach erscheinen sie als das Product der Wechselwirkung zwischen 1 Molekül unverändertem Jodmethylat und 1 Molekül Lactamäther. Ich werde diese Vermuthung am Methylacridin prüfen; als zweiter Körper würde sich γ -Bromcarbostyryläther eignen.

Was den durch Destillation der Basen aus Chinolinjodmethylat erhaltenen Körper vom Schmelzpunkt 72° anbetrifft, so ist derselbe wohl ebenfalls ein Product weiterer Reactionen.

Die unter 1, 2, 3, 4, 16, 17 angeführten Körper eignen sich überhaupt wenig zum weiteren Studium, da die aus ihnen entstehenden Basen flüssig sind und bei der Destillation sich verändern. Als am besten zur Untersuchung geeignet erwiesen sich die Acridine: bei ihnen liegen die Verhältnisse klarer, und die entstehenden Körper besitzen angenehmere Eigenschaften.

Moskau, den 25. Februar 1891.

¹⁾ Monatsh. für Chemie 10, 688.

124. Hugo Eckenroth: Synthese von Methylindigo
aus *p*-Chloracettoluid und *p*-Tolylglycocoll.

(Eingegangen am 7. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie aus einer Arbeit »Ueber *p*-Chloracettoluid und *m-p*-Nitrochloracettoluid« diese Berichte XXIII, 3287 hervorgeht, habe ich mich schon längere Zeit mit dem Studium der Einwirkung von Monochloressigsäure auf *p*-Toluidin beschäftigt, konnte jedoch eine weitere Untersuchung nicht ausführen, da ich sonst leicht mit den Arbeiten des Hrn. Prof. Dr. C. A. Bischoff collidirte.

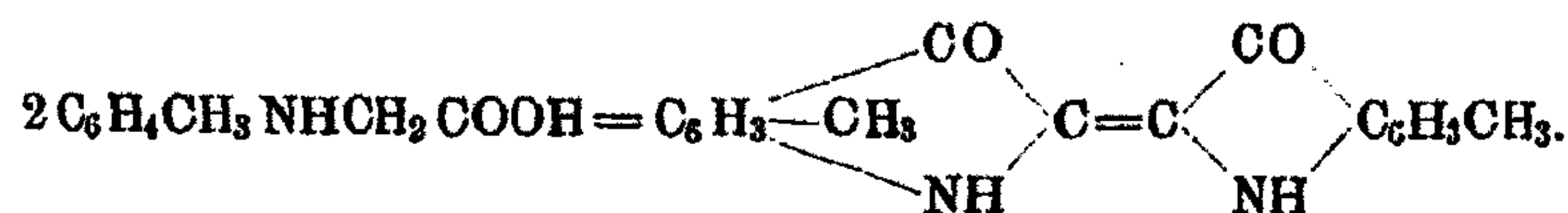
Eine Reaction, welche ein anderes Gebiet streifte, war mir von Interesse noch vorzunehmen, nämlich die Einwirkung schmelzenden Kalis auf *p*-Chloracettoluid und *p*-Tolylglycin.

W. Flimm¹⁾ zeigte in einer Indigosynthese aus Monobromacetanilid die erfolgreiche Einwirkung der Kalischmelze, ebenso Karl Heumann²⁾ durch die Ueberführung des Phenylglycocolls in Indigblau; es lag deshalb der Gedanke sehr nahe, dass sowohl aus *p*-Chloracettoluid, sowie aus *p*-Tolylglycin durch schmelzendes Kali Methylindigo gebildet werde.

Diese Voraussetzungen haben sich bei der experimentellen Untersuchung bestätigt.

Schmilzt man circa 1 Theil *p*-Chloracettoluid, oder *p*-Tolylglycocoll mit 2 Theilen Kali in der von Flimm oder Heumann angegebenen Weise, so erhält man nach starkem Schäumen eine anfangs gelbe, später orangerothe Schmelze, welche sich leicht in Wasser löst und sofort bei Luftzutritt Methylindigo abscheidet.

Die Reaction lässt sich auch hier nach folgender Gleichung erklären:



Der Methylindigo unterscheidet sich physikalisch vom gewöhnlichen Indigo nicht.

Dass sich wirklich Methylindigo gebildet hat, wurde dadurch bewiesen, dass derselbe bei der Destillation mit Kali *p*-Toluidin liefert.

Ludwigshafen a/Rh. Anfang März 1891.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 57.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3043.

125. G. de Chalmot und B. Tollens: Ueber die quantitative Bestimmung von Penta-Glycosen in Vegetabilien.

(Eingegangen am 7. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem Günther und Tollens¹⁾ einen Weg zur quantitativen Bestimmung von Penta-Glycosen oder Pentosen (Arabinose und Xylose) in pflanzlichen Stoffen angegeben haben, haben wir die Methode weiter verfolgt und etwas verändert, und so zwar im Allgemeinen dieselben Resultate wie früher, aber grössere Sicherheit erlangt.

Die Zerlegung der Vegetabilien geschieht wie früher durch Destillation mit Salzsäure, die Bestimmung des gebildeten Furfurols dagegen nicht mehr durch Titrierung, sondern durch Fällung mit Phenylhydrazinacetat, Wägen des Furfurolhydrazons und Umrechnen des letzteren auf Furfurol und schliesslich Penta-Glycosen.

Es ist dies Verfahren vielleicht noch genauer als das Titrierverfahren und kaum umständlicher und langwieriger als jenes.

Die Destillation geschieht im Bade aus Rose'schem Metall mit Salzsäure von 1.06 spec. Gew. und Nachfluss derselben Säure, die Fällung des Hydrazons mittelst essigsäuren Phenylhydrazins in stets demselben Volumen schwach essigsaurer Flüssigkeit; das Furfurolhydrazon wird in Asbestfiltrirröhren gesammelt, in einem besonderen Trockenapparat im Vacuum mit Hülfe der Saugpumpe bei 50—60° getrocknet und gewogen.

Zu dem aus dem Furfurolhydrazon berechneten Furfurol muss man eine gewisse Menge (0.0252 g) Furfurol rechnen, welche dem in Lösung gebliebenen Hydrazon entspricht; diese ist durch Versuche der Fällung gewogener Mengen reinen Furfurols mit Phenylhydrazinacetat ermittelt.

Arabinose liefert bei Anwendung geringer Mengen (0.2 g) 52.7 pCt. Furfurol, bei grösseren Mengen (0.5 g) 47.7 bis 50.2 pCt. Furfurol, Xylose 56 bis 59 pCt. Furfurol. Im Durchschnitt lieferten Arabinose 48.72 pCt., Xylose 56.25 pCt. und Penta-Glycosen im Allgemeinen 52.5 pCt. Furfurol.

Hierauf sind eine Anzahl von vegetabilischen Producten mit Salzsäure destillirt und die Hydrazinmengen nach obigen Ansätzen auf Penta-Glycosen (resp. Arabinose oder Xylose) umgerechnet worden. Stets wurden 2 resp. 5 g Material und 100 ccm Salzsäure mit Nachguss der bis zum Aufhören der Furfurolreaction im Destillat erforderlichen Menge angewandt.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1751.

So haben sich z. B. folgende Zahlen ergeben:

Kirschgummi (neue Sendung sehr guten Materiales)	45 bis 46	pCt. Arabinose,
Weizenstroh	24.9	» Xylose,
Haferstroh	22.6	» »
Buchenholz	19.7	» »
Tannenholz	7.8	» »

Die Doppelanalysen derselben Materialien haben Differenzen von höchstens 0.6 pCt. der Substanz an Furfurol gezeigt.

Es ist also hierdurch bestätigt worden, dass die Penta-Glycosen in der Natur sehr verbreitet und in beträchtlicher Menge vorhanden sind¹⁾.

Mit der Untersuchung anderer Stoffe, wie Steinnussspähnen, Eiweissstoffen, Glycuronsäure-Derivaten sind wir beschäftigt, und später werden wir die Einzelheiten in einer ausführlichen Abhandlung niederlegen.

126. H. Moschatos und B. Tollens: Ueber Additionsproducte des Hexamethylenamins.

(Eingegangen am 7. März).

Obgleich zu den wenigen Derivaten, welche früher von dem Hexamethylenamin bekannt waren, durch die Untersuchungen von Legler, Horton, Pratesi, Wohl, F. Mayer, Griess und Harrow eine Anzahl anderer Additionsproducte und Abkömmlinge getreten sind, schien doch nur ein Theil der Verbindungen, welche das Hexamethylamin zu liefern im Stande ist, bekannt zu sein, und eine Untersuchung in dieser Hinsicht musste von Interesse sein.

Es ist uns gelungen, eine Anzahl neuer Derivate des Hexamethylenamins aufzufinden, über welche wir später ausführlich zu berichten denken, indem wir uns jetzt mit einer kurzen Notiz begnügen.

Hexamethylenaminlösung giebt mit manchen Metallsalzen Niederschläge, und in mehreren der letzteren ist Hexamethylenamin enthalten, während andere nur aus basischen Metallsalzen bestehen.

Das Quecksilberoxydnitratsalz ist $4(C_6H_{12}N_4) \cdot 3(HgNO_3 \cdot OH) + 10H_2O$, es wird mittelst einer Lösung von Mercurinitrat er-

¹⁾ E. Schulze und Steiger, diese Berichte XXIII, 3110; Stone, diese Berichte XXIII, 3791.

halten. Die mit Kupfervitriol, resp. Bleinitrat und Hexamethylenaminlösung entstehenden Niederschläge sind nur basische Salze der Metalle ohne Hexamethylenamin. Goldchlorid dagegen giebt einen Hexamethylenamin haltenden Niederschlag.

Aus concentrirten Hexamethylenlösungen fällt starke Salpetersäure das schön krystallisirte Dinitrat, $C_6H_{12}N_4 \cdot 2HNO_3$ (s. Wohl, diese Berichte XIX, 1842).

Mit aromatischen Alkoholen, so Phenol, Resorcin, Brenzcatechin, Pyrogallol, Orcin geben Lösungen von Hexamethylenamin Abscheidungen, welche z. Th. schön krystallinisch sind, und mit deren näherer Untersuchung wir uns beschäftigen.

127. Hermann Jacobi: Ueber die Oxime einiger Zuckerarten.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 9. März.)

Nachdem Emil Fischer ¹⁾ gezeigt hatte, dass der Traubenzucker und die Galactose ebenso wie die einfachen Aldehyde Phenylhydrazone bilden, gelang es P. Rischbieth ²⁾, aus der Galactose das erste krystallisirte Oxim dieser Gruppe zu gewinnen. Bald nachher wurde das entsprechende Derivat der Mannose ³⁾ dargestellt.

Nach diesen Resultaten darf man erwarten, aus allen Zuckerarten Oxime zu gewinnen.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. Fischer habe ich den Versuch mit Traubenzucker und Rhamnose ausgeführt. Die betreffenden Oxime sind in Wasser so leicht löslich, dass sie nicht von den unorganischen Salzen getrennt werden können, wenn man für ihre Bereitung ein Gemisch von salzsaurem Hydroxylamin und Soda oder Aetznatron benutzt. Diese Schwierigkeit wird vermieden bei Anwendung von freiem Hydroxylamin. Das letztere wurde aus dem reinen Sulfat durch genaue Ausfällung mit Baryhydrat bereitet und dann in der verdünnten wässerigen Lösung direct mit dem Zucker zusammengebracht.

¹⁾ Diese Berichte XX, 824.

²⁾ Diese Berichte XX, 2673.

³⁾ Fischer und Hirschberger, diese Berichte XXII, 367; vergl. auch R. Reiss, diese Berichte XXII, 611.

Oxim des Traubenzuckers.

20 g Hydroxylaminsulfat werden in nicht zu verdünnter, wässriger Lösung bei 60—70° durch eine warme Lösung von Barythydrat zersetzt, so dass die Flüssigkeit weder Schwefelsäure noch Baryt enthält. In dem Filtrat löst man nach dem Erkalten 20 g reinen Traubenzucker und lässt die Mischung bei Zimmertemperatur drei Tage stehen. Die Lösung wird jetzt in gelinder Wärme mit wenig Thierkohle entfärbt und dann im Vacuum bei einer Temperatur von 40 bis 50° bis zum Syrup eingedampft. Beim Stehen über Schwefelsäure verwandelt sich derselbe im Lauf von 2—3 Tagen in eine farblose krystallinische Masse. Dieselbe wird von dem Rest der Mutterlauge durch Aufstreichen auf Thonplatten befreit. Die Ausbeute betrug 15 g. Zur völligen Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisiren aus wenig warmem 80 procentigen Methylalkohol. Für die Analyse wurde das Product über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0.2464 g gaben 15.2 ccm Stickstoff bei 19° C. und 762 mm Barometerstand.

II. 0.3149 g lieferten 0.429 g Kohlensäure und 0.1938 g Wasser.

Ber. für $C_6H_{12}O_5NOH$	Gefunden
N 7.2	7.1 pCt.
C 36.9	37.2 „
H 6.7	6.8 „

Das Oxim bildet mikroskopisch feine, schief abgeschnittene, farblose Prismen, welche sich gewöhnlich als harte Masse an der Wand des Gefässes ansetzen. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 136—137° (uncorr.), schmeckt schwach süß und reducirt die Fehling'sche Lösung in der Wärme sehr stark. In Wasser ist es sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer und in Aether gar nicht löslich.

Es dreht nach links und zeigt Birotation. Eine wässrige Lösung, welche 9.3674 pCt. enthielt und das specifische Gewicht 1.0295 besass, drehte bei 20° im 1 dm-Rohr 15 Minuten nach der Auflösung 0.52° nach links. Nach 18 Stunden war die Drehung auf 0.21° zurückgegangen und blieb jetzt constant. Aus der letzten Zahl berechnet sich die specifische Drehung

$$\alpha_{20}^{20} = -2.2^{\circ}$$

Ein zweiter Versuch ergab denselben Werth.

Oxim der Rhamnose.

Dasselbe wird gerade so dargestellt, wie die vorige Verbindung, krystallisirt aber leichter; denn der Syrup, welcher beim Verdampfen der wässrigen Lösung bleibt, erstarrt beim Anreiben mit wenig Methylalkohol schon nach einigen Minuten zu einer weissen Krystallmasse.

Zur Analyse wurde das Product aus warmem Methylalkohol umkrystallisirt.

- I. 0.3256 g gaben 22 ccm Stickstoff bei 18° und 762 mm Barometerstand.
 II. 0.302 g gaben 0.4472 g Kohlensäure und 0.2001 g Wasser.

Ber. für $C_6H_{12}O_4NOH$		Gefunden
N	7.8	7.8 pCt.
C	40.2	40.4 »
H	7.3	7.4 »

Die Ausbeute beträgt etwa 80 pCt. der Theorie.

Das Oxim bildet gut ausgebildete, farblose Tafeln, welche bei 127—128° schmelzen. Es löst sich in Wasser sehr leicht, in warmem absoluten Alkohol ziemlich schwer und in Aether gar nicht. Es dreht nach rechts und zeigt ebenfalls Birotation.

Eine wässrige Lösung, welche in 25 ccm 2.4658 g Oxim enthielt, drehte bei 20° im 2 dm Rohr 10 Minuten nach dem Lösen 1.21° nach rechts.

Nach 20 Stunden war die Drehung auf 2.7° gestiegen und blieb nun constant. Aus der letzten Zahl berechnet sich die spezifische Drehung

$$\alpha_{[D]}^{20} = + 13.7^{\circ}$$

Ein zweiter Versuch ergab die Zahl + 13.5°.

Von den Oximen der Galactose und Mannose ist das Drehungsvermögen bisher nicht untersucht worden.

Ich habe diese Lücke ausgefüllt, um einen Vergleich der verschiedenen Isomeren auch in dieser Beziehung zu ermöglichen.

Oxim der Galactose.

Dasselbe ist in kaltem Wasser so schwer löslich, dass ich nur eine 5 procentige Lösung verwenden konnte. Es dreht nach rechts und zeigt ebenfalls Birotation.

Eine Lösung, welche 5.1056 pCt. enthielt und das spezifische Gewicht 1.017 besass, drehte etwa 10 Minuten nach dem Lösen im 2 dm-Rohr bei 20° um 2.15° nach rechts. Die Drehung war nach 20 Stunden auf 1.51° zurückgegangen und blieb nun constant. Aus der letzteren Zahl berechnet sich die spezifische Drehung

$$\alpha_{[D]}^{20} = + 14.5^{\circ}$$

Eine zweite Bestimmung ergab

$$\alpha_{[D]}^{20} = + 15.0^{\circ}$$

Oxim der Mannose.

Wegen der Schwerlöslichkeit desselben in kaltem Wasser konnten ebenfalls nur 5 procentige Lösungen verwendet werden.

Eine Lösung, welche 4.798 pCt. enthielt und das specifische Gewicht 1.016 besass, drehte im 2 dcm-Rohr bei 20° etwa 10 Minuten nach dem Lösen 0.73° nach rechts. Die Drehung war nach 6 Stunden auf + 0.31° zurückgegangen, hiernach berechnet sich das specifische Drehungsvermögen

$$\alpha_{(D)}^{20} = + 3.2^{\circ}.$$

Eine zweite Bestimmung ergab den Werth + 3.1°.

Mit Hilfe des Polarisationsapparates lässt sich der Verlauf der Oximbildung bei den genannten 4 Zuckerarten durch die Aenderung der Drehung zeitlich verfolgen.

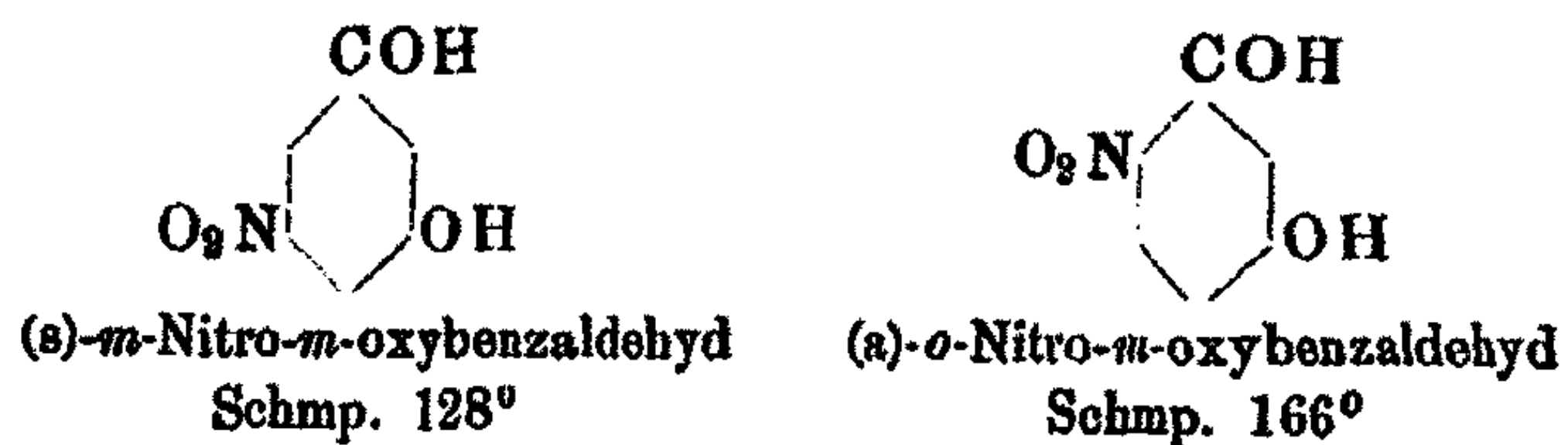
Dasselbe gilt für die entsprechenden Phenylhydrazone. Ich habe darüber eine grössere Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate demnächst in Liebig's Annalen mitgetheilt werden.

128. Ferd. Tiemann: Ueber eine Darstellung von *o*-Chloranisaldehyd aus *p*-Nitrotoluol.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXV; vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit habe ich¹⁾ über die mononitrirten Oxybenzaldehyde und ihre Methyläther berichtet.

Wenn man *m*-Oxybenzaldehyd nitrirt, so bilden sich neben einander der bei 128° schmelzende (*s*)-*m*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd und der bei 166° schmelzende (*a*)-*o*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd, deren Constitution die folgenden Schemata wiedergeben:



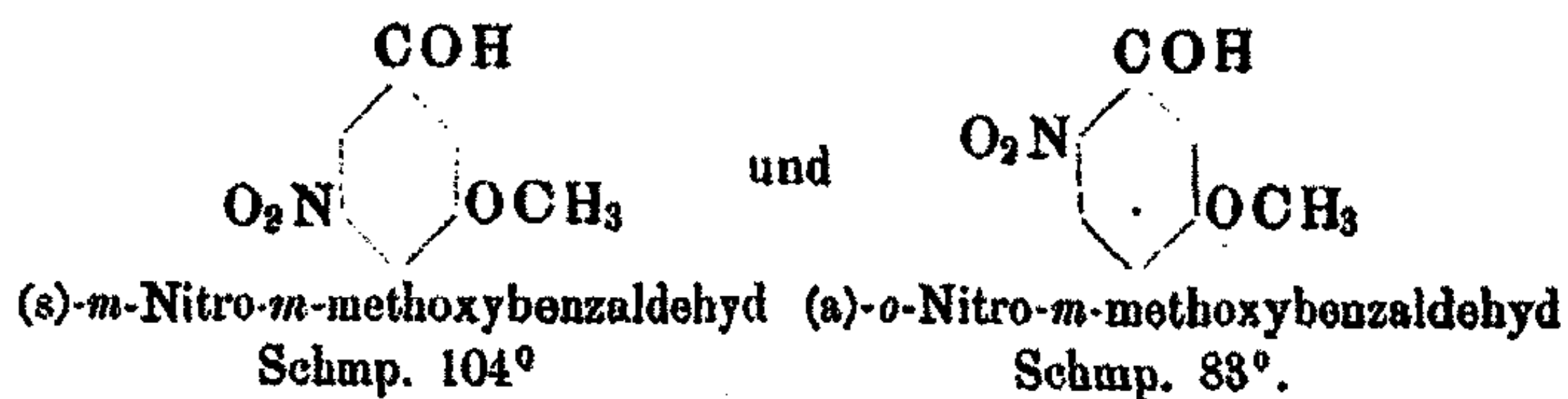
Beide Verbindungen lassen sich unschwer von einander trennen²⁾; Isomere derselben sind bislang unter den Producten der directen Nitrirung des *m*-Oxybenzaldehyds nicht aufgefunden.

Wenn man die genannten Aldehyde methylyrt, so erhält man den bei 104° schmelzenden (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd und den

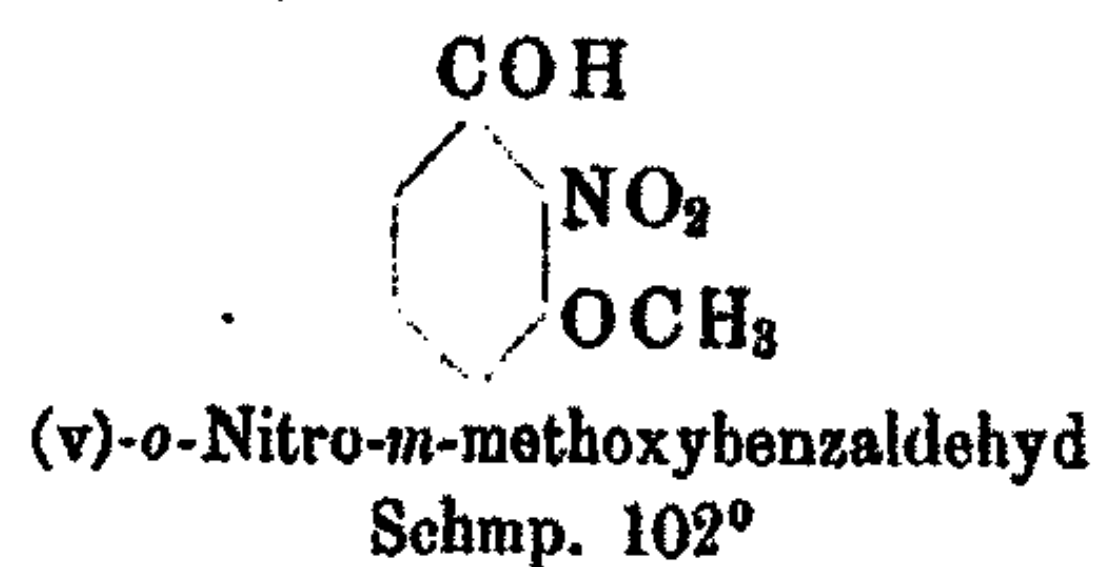
¹⁾ Diese Berichte XXII, 2339.

²⁾ Siehe diese Berichte XXII, 2340—41.

bei 83° schmelzenden (a)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd von den folgenden Formeln:



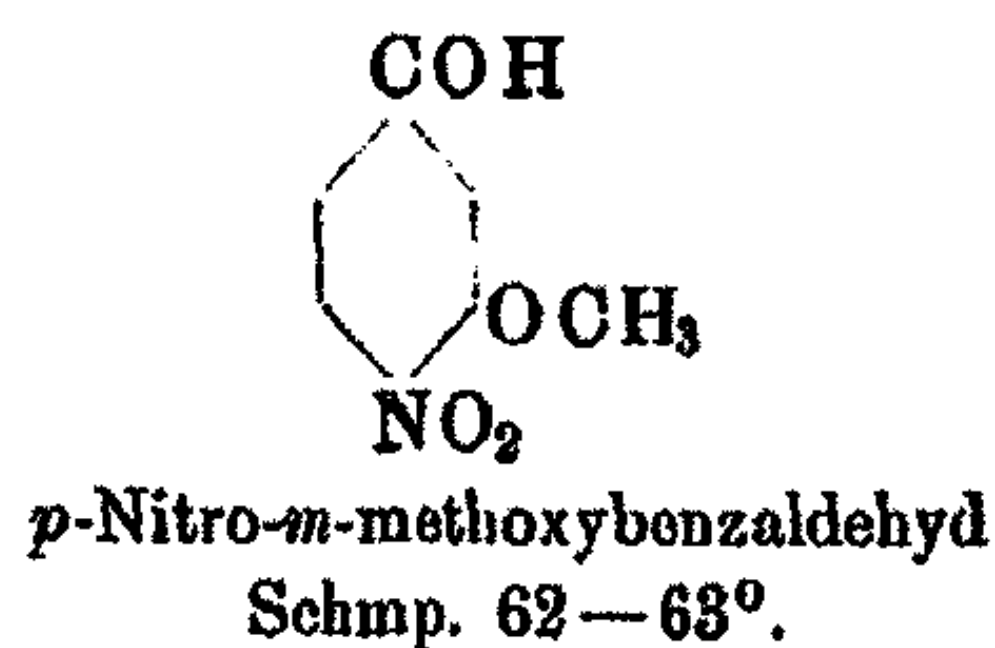
Durch vorsichtiges Nitriren von *m*-Methoxybenzaldehyd wird ausser den soeben angeführten beiden mononitrierten *m*-Methoxybenzaldehyden noch der (v)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd vom Schmelzpunkt 102° und der Formel:



gewonnen.

Fr. Rieche¹⁾ hat die obigen drei Isomeren zuletzt untersucht und ein Verfahren zur Trennung derselben von einander ausgearbeitet²⁾.

Der vierte und letzte von der Theorie angezeigte Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, der *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, bildet sich bei der Oxydation von *p*-Nitromethyl-*m*-cumarsäure; er ist daraus zuerst von Ulrich dargestellt worden. Er schmilzt bei 62—63°; seine Constitution veranschaulicht das Schema:

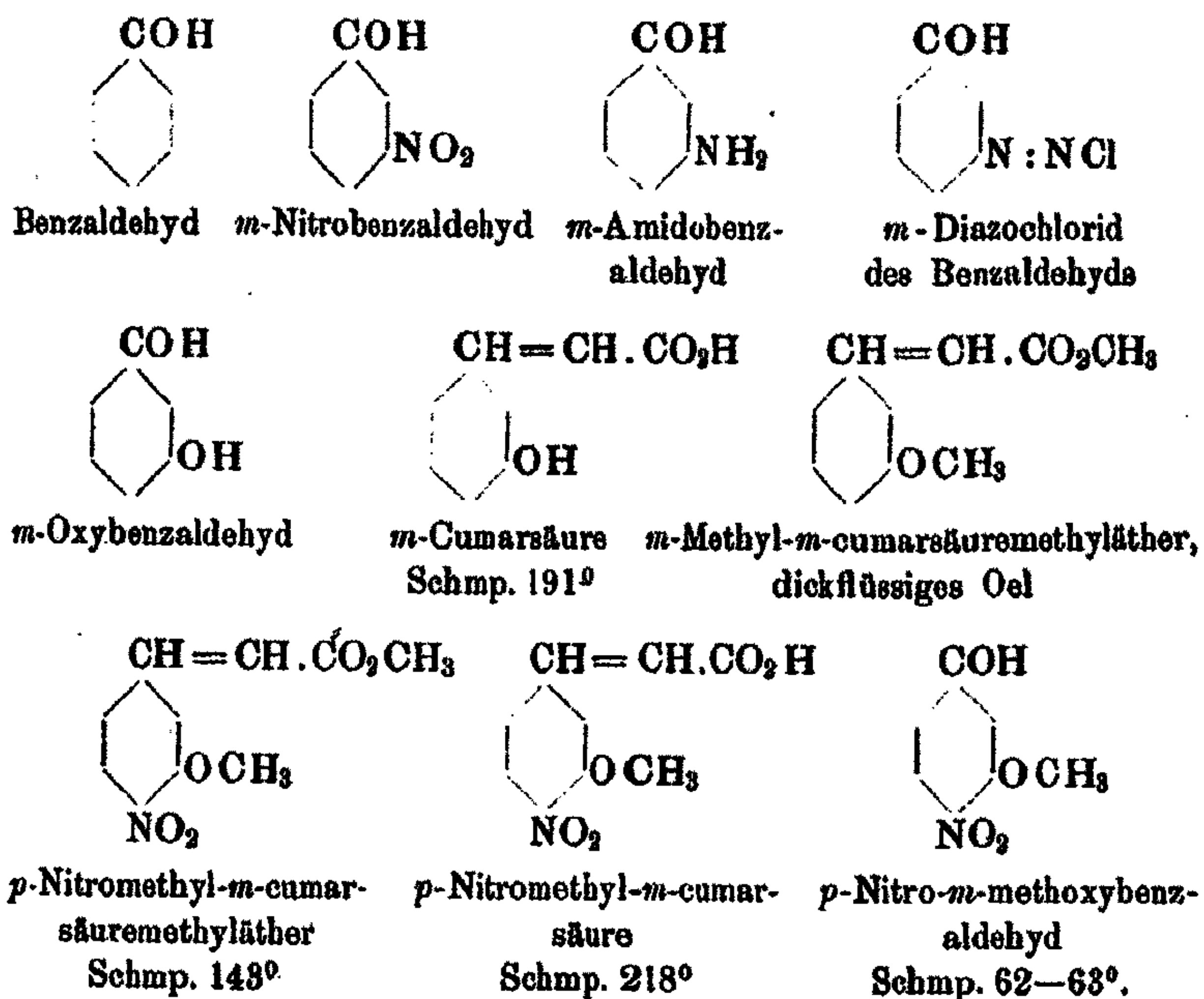


Die *p*-Nitromethyl-*m*-cumarsäure ist eine schwer zugängliche Verbindung. Bei ihrer Darstellung geht man vom Benzaldehyd aus; dieser wird durch subsequentes Nitriren, Amidiren, Diazotiren und Hydroxyliren in *m*-Oxybenzaldehyd umgewandelt, daraus stellt man mit Hülfe der Perkin'schen Reaction die *m*-Cumarsäure dar, führt die letztere in ihren Dimethyläther über, nitriert denselben, und gewinnt endlich durch Verseifen des durch Umkrystallisiren gereinigten Nitroproductes die *p*-Nitro-*m*-methylcumarsäure.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2348.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2344 und 2349.

Um den Ueberblick über die Verbindungen zu erleichtern, denen man bei der Synthese des *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds aus dem Benzaldehyd begegnet, stelle ich hierunter die Formeln dieser Verbindungen zusammen:



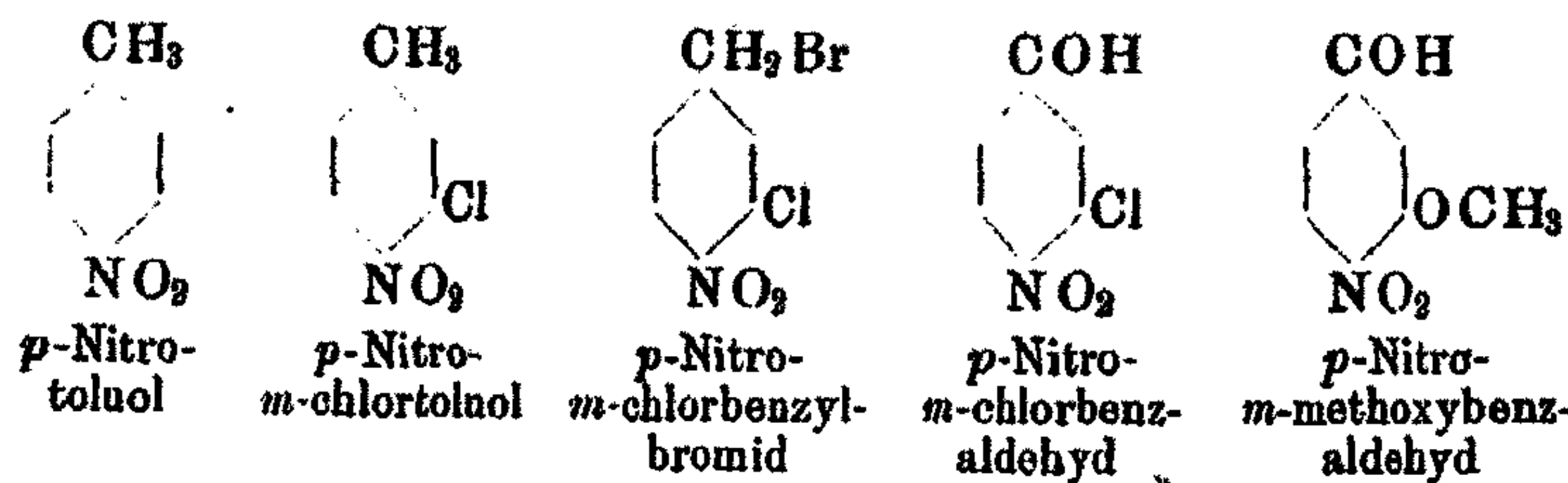
Wie man sieht, sind neun verschiedene Prozesse nöthig, um den Benzaldehyd in *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd überzuführen. Keiner dieser Prozesse verläuft quantitativ und manche geben wenig befriedigende Ausbeuten. Es erhellt daher ohne Weiteres, dass dieser Weg zur Bereitung des *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds ein äusserst mühseliger ist und dass die Gewinnung namhafter Mengen der letzteren Verbindung die grössten Schwierigkeiten bietet. Gleichwohl ist dieser Weg von verschiedenen Seiten beharrlich verfolgt worden und die Darstellung der oben angeführten Verbindungen ist mehrfach Gegenstand von Patenten gewesen, weil durch Austausch der Nitrogruppe gegen Hydroxyl aus dem *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd Vanillin entstehen sollte¹⁾. Die Schwierigkeit, von der ersteren Verbindung ausreichende Mengen für eine eingehende Experimental-Untersuchung zu beschaffen, hat bislang die endgültige Entscheidung der Frage verhindert, ob und unter welchen Bedingungen der soeben erwähnte Austausch möglich sein wird.

¹⁾ Siehe meine oben citirte Mittheilung über mononitrirte Oxybenzaldehyde etc.

Die Klarstellung dieser Verhältnisse erschien wesentlich erleichtert, nachdem ein von Landsberg ¹⁾ patentirtes einfacheres Verfahren zur Darstellung von *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd bekannt geworden war.

Nach Landsberg soll *p*-Nitrotoluol in *p*-Nitro-*m*-chlortoluol, und dieses in *p*-Nitro-*m*-chlorbenzylbromid umgewandelt werden. Aus der letzteren Verbindung soll durch Kochen mit Bleinitratlösung *p*-Nitro-*m*-chlorbenzaldehyd zu erhalten sein und dieser beim Digeriren mit Natriummethylatlösung in *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd übergehen.

Die folgenden Formeln veranschaulichen die Uebergänge, wie Landsberg sie annimmt:



F. Rieche ²⁾ hat die im Vorstehenden erläuterten beiden Methoden zur Darstellung von *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd einer experimentellen Prüfung unterworfen und ist auf den beiden verschiedenen Wegen in der That zu anscheinend genau derselben Verbindung von gleichem Schmelzpunkt sowie gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften gelangt.

Das erste langwierige Verfahren lieferte die geringste Ausbeute; die erhaltene Menge reichte indessen zur Anstellung der, diese Berichte XXII, 2362, abgedruckten Stickstoffbestimmung aus, und der Rest wurde zu vergleichenden qualitativen Versuchen mit der nach dem Landsberg'schen Process gewonnenen Substanz verwendet.

In der nach dem zweiten Verfahren erhaltenen grösseren Menge bestimmte F. Rieche den Kohlenstoff und Wasserstoff und erhielt dabei alsbald die, diese Berichte XXII, 2362, ebenfalls abgedruckten, genau stimmenden Zahlen.

Landsberg giebt an ³⁾, dass der von ihm dargestellte Aldehyd, der Perkin'schen Reaction unterworfen, die *p*-Nitromethyl-*m*-cumarsäure von dem bis dahin unbekanntem Schmelzpunkt 218° liefere; F. Rieche hatte die *p*-Nitromethyl-*m*-cumarsäure aus dem *m*-Oxybenzaldehyd dargestellt ⁴⁾ und den Schmelzpunkt derselben bei 218° beobachtet.

¹⁾ D. R. P. No. 37076 vom 31. März 1886. Siehe auch diese Berichte XIX c, 861.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2356 und 2360.

³⁾ Diese Berichte XIX, 862.

⁴⁾ Diese Berichte XXII, 2359.

Die von F. Rieche beschriebenen Derivate des *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds ¹⁾, das *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaloxim, das Phenylhydrazon des *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds und die *p*-Nitro-*m*-methoxybenzoësäure, lieferten bei der Analyse nicht sofort stimmende Werthe; durch wiederholtes Umkrystallisiren wurden indessen Producte gewonnen, welche bei der Verbrennung befriedigende Zahlen ergaben. Diese Producte wurden natürlich für die reinsten gehalten. Es lag mithin kein Anlass vor, an der Identität der einerseits aus dem *m*-Oxybenzaldehyd gewonnenen Substanz mit der, andererseits aus dem *p*-Nitrotoluol dargestellten Verbindung von anscheinend völlig gleichen Eigenschaften zu zweifeln.

Bei der Veröffentlichung der Rieche'schen Versuche habe ich indessen nicht unterlassen, wiederholt ²⁾ zu betonen, dass das von Landsberg verwandte, zuerst von Wachendorff ³⁾ beschriebene Chlor-*p*-nitrotoluol nicht, wie Landsberg annimmt, *p*-Nitro-*m*-chlor-toluol, sondern, wie Lellmann ⁴⁾ dargethan habe, *p*-Nitro-*o*-chlor-toluol sei und dass demnach bei der Umwandlung dieser Verbindung im *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd eine sehr eigenartige Verschiebung eines Chloratoms einzutreten scheine. Ich habe mir vorbehalten, diese Verhältnisse auf experimentellem Wege aufzuklären.

Die aus diesem Anlass angestellten Versuche haben zu den folgenden Ergebnissen geführt:

Nach den von Landsberg gegebenen Vorschriften sind aus *p*-Nitrotoluol unschwer *p*-Nitrochlor-toluol, *p*-Nitrochlorbenzylbromid und *p*-Nitrochlorbenzaldehyd als völlig einheitliche Verbindungen zu erhalten. Alle drei liefern bei der Oxydation ein und dieselbe, bei 138—139° schmelzende *p*-Nitrochlorbenzoësäure. Ersetzt man in der letzteren auf bekanntem Wege die Nitrogruppe durch Wasserstoff, so erhält man *o*-Chlorbenzoësäure. Es unterliegt mithin keinem Zweifel, dass sich das Chloratom in den nach Landsberg bereiteten drei Verbindungen: *p*-Nitrochlor-toluol, *p*-Nitrochlorbenzylbromid und *p*-Nitrochlorbenzaldehyd in der Orthobeziehung zur Kohlenstoffseitenkette befindet. Eine Atomverschiebung konnte demnach nur bei der Umwandlung des *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyds in *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd unter der Einwirkung von Natriummethylat erfolgen. Um diese im höchsten Grade auffallende Erscheinung weiter aufzuklären, wurde der erhaltene methoxylirte Aldehyd zu der schon von Rieche ⁵⁾ beschriebenen, sogenannten *p*-Nitro-*m*-methoxybenzoësäure oxydirt.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2362 bis 2363.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2344 und 2363.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 185, 273.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 534.

⁵⁾ Diese Berichte XXII, 2363.

Diese sollte amidirt und in der Amidosäure der Ammoniakrest durch Wasserstoff ersetzt werden. Man hätte auf diesem Wege, wenn eine Atomverschiebung thatsächlich eingetreten wäre, zu der *m*-Methoxybenzoësäure gelangen sollen. Bei der mit Eisensulfat und Ammoniak versuchten Amidirung der betreffenden Säure fiel zunächst auf, dass nur äusserst geringe Mengen einer Amidosäure erhalten wurden, welche nicht mehr scharf zu definiren waren, während der grösste Theil des Ausgangsmaterials unangegriffen blieb. Schon vorher war wiederholt beobachtet worden, dass der nach Landsberg dargestellte methoxylirte Aldehyd, auf einem Kupferstreifen in die Flamme eines Bunsen-Brenners gebracht, eine von anwesendem Chlor herrührende Färbung der Flamme veranlasst.

Da diese Chlorreaction äusserst empfindlich ist und der methoxylirte Aldehyd aus einem chlorirten Aldehyd entsteht, von welchem Spuren noch anhaften konnten, wurde zunächst auf diesen Befund kein allzu grosses Gewicht gelegt.

Die aus dem methoxylirten Aldehyd durch Oxydation erhaltene und mit Eisenvitriol und Ammoniak behandelte Säure zeigte die Chlorreaction im verstärkten Grade. Stickstoff war darin nicht mehr nachzuweisen, und bei der Elementaranalyse wurde diese Säure unschwer als *p*-Methoxy-*o*-chlorbenzoësäure erkannt, welche in Anissäure übergang, als man daraus das Chlor durch Kochen mit Wasser und Natriumamalgam entfernte und durch Wasserstoff ersetzte.

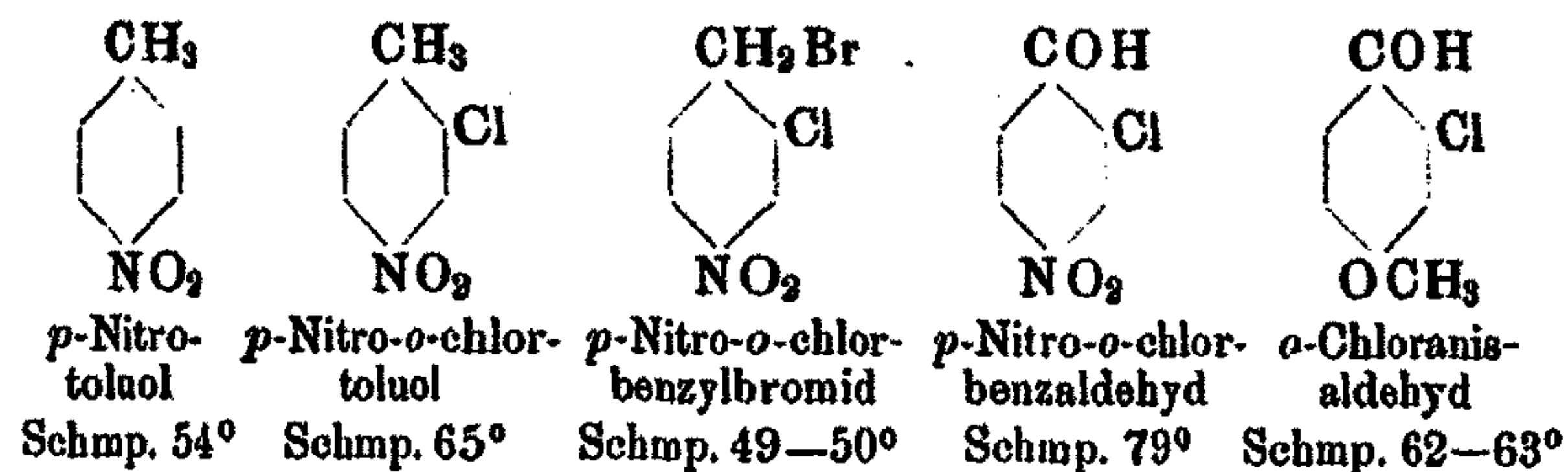
Damit war aber der Schlüssel zur Aufklärung des oben angeführten, merkwürdigen Verhaltens des *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyds beim Kochen mit einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat gefunden.

Unter diesen Bedingungen entsteht überhaupt kein *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, sondern die Nitrogruppe wird als Natriumnitrit abgespalten und durch die Methoxygruppe ersetzt, in dem sich *p*-Methoxy-*o*-chlorbenzaldehyd, d. h. *o*-Chloranisaldehyd bildet. Das Auftreten von salpetriger Säure bei dieser Zersetzung war unschwer durch die Reaction dieser Säure mit *m*-Phenylendiamin, Diphenyldiamin u. s. w. nachzuweisen.

Landsberg sowohl wie Rieche haben unter Nichtbeachtung des vorhandenen Chlors Gemische von *o*-Chloranisaldehyd und *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd untersucht, welche bei der Analyse Zahlen gegeben haben, wie sie der *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd verlangt. Soweit dies die geringe Menge, des bisher nach dem Ulrich'schen Verfahren dargestellten *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds zu beurtheilen gestattet, zeigt dieser auffallend ähnliche Eigenschaften, wie die soeben besprochenen Gemenge. So ist z. B., abgesehen von dem gleichen Schmelzpunkt beider, die von Landsberg gemachte Angabe, dass sein sogenannter *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, d. h. also wirklich das obige Ge-

menge, der Perkin'schen Reaction unterworfen, eine Säure liefere, welche wie die *p*-Nitro-*m*-methoxycimnonsäure (*p*-Nitromethyl-*m*-cumarsäure) bei 218° schmelze, nicht falsch; ich habe mich noch neuerdings durch Versuche überzeugt, dass aus dem betreffenden Gemisch unter der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ein um die oben angegebene Temperatur schmelzendes Condensationsproduct erhalten wird.

Aus den vorstehenden Erläuterungen erhellt, dass bei dem von Landsberg patentirten Verfahren nicht die angegebenen Körper entstehen, sondern dass dadurch tatsächlich die folgenden Verbindungen erhalten werden:



Besonders bemerkenswerth ist die grosse Hartnäckigkeit, mit welcher der *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd und der *o*-Chloranisaldehyd ebenso wie ihre nächsten Derivate an einander haften. Mit saurem schwefligsaurem Natrium bildet der *o*-Chloranisaldehyd eine leicht lösliche, der *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd eine schwer lösliche Doppelverbindung. Es wird daher der *o*-Chloranisaldehyd leicht, der *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd schwer von einer concentrirten Natriumbisulfitlösung bei einer Temperatur von circa 20° aufgenommen. Mit Wasserdämpfen geht der *o*-Chloranisaldehyd leicht, der *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd schwer über. Der unreine *o*-Chloranisaldehyd wurde daher, um den *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd davon zu trennen, vier- bis fünfmal in Natriumbisulfit gelöst, die Doppelverbindung mit Soda zersetzt und der *o*-Chloranisaldehyd im Dampfstrom abdestillirt. Trotzdem ist es auch heute noch nicht gelungen, den letzteren in völlig reinem Zustande zu gewinnen.

Die Ergebnisse der mit den betreffenden Präparaten unter besonderen Vorsichtsmaassregeln von verschiedenen Analytikern angestellten Elementaranalysen dürfen auf nahezu absolute Genauigkeit Anspruch machen. Sie sind später bei der Beschreibung des *o*-Chloranisaldehyds angeführt. Berechnet man nach dem Princip der Differenzbestimmungen aus den noch immer etwas zu niedrigen Kohlenstoffprocenten den Gehalt der reinsten Präparate an den beiden dieselben zusammensetzenden Verbindungen, so ergibt sich, dass darin circa 97—98 pCt. *o*-Chloranisaldehyd und 2—3 pCt. *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd vorhanden sind.

Das Resultat dieser Berechnung ist durch die quantitative Bestimmung des in diesen Präparaten vorhandenen, qualitativ allerdings nicht mehr nachweisbaren Stickstoffs controlirt und richtig befunden worden.

Leichter ist die *o*-Chloranisssäure rein zu gewinnen. Die bei der Elementaranalyse des *o*-Chloranisaloxims und des *o*-Chloranisphenylhydrazons erhaltenen Zahlen sind für die völlige Reinheit dieser Verbindungen nicht so beweisend, weil bei dem höheren Molekulargewicht derselben geringe Verunreinigungen sich durch die Zahlen der Analyse weniger scharf zu erkennen geben.

Meines Wissens ist ein directer Austausch einer Nitrogruppe gegen eine Methoxylgruppe bei nitrirten aromatischen Verbindungen bislang noch nicht beobachtet worden; ich werde mich bemühen, festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen derselbe auch bei anderen Nitroderivaten eintritt.

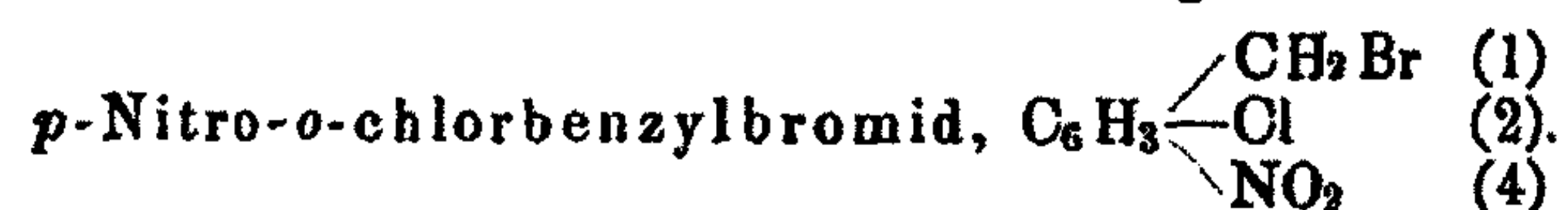
Im Folgenden beschreibe ich die zur Aufklärung des Landsberg'schen Verfahrens angestellten einzelnen Versuche:

Wird *p*-Nitrotoluol in die berechnete Menge Antimonpentachlorid unter Umschütteln langsam eingetragen und das Gemisch so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Entwicklung von Salzsäure aufgehört hat, so entsteht



Diese Verbindung ist bereits früher von Wachendorff¹⁾ dargestellt und beschrieben worden. Zur Reinigung wird das Rohproduct mit verdünnter Salzsäure gewaschen, um es von anhaftendem Antimonpentachlorid zu befreien, und dann durch die erhaltene rothbraune Masse Wasserdampf getrieben. Das *p*-Nitrochlortoluol geht schwach gelb gefärbt über und wird aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 65°.

Durch Behandeln mit Brom wurde sie übergeführt in



p-Nitro-*o*-chlortoluol wurde mit 1 Molekül Brom im Einschlüssrohr während etwa 4 Stunden genau auf 130—135° erhitzt. Das rothe, oft erst nach einigen Stunden erstarrende Reactionsproduct wurde, um die Bromwasserstoffsäure ganz zu entfernen, mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Durch wiederholtes Abpressen wird dem Krystallbrei noch ein dickes, rothes Oel entzogen. Man krystallisirt aus verdünntem Alkohol um und erhält das Bromid in schönen, weissen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 185, 273.

Krystallsäulen vom Schmelzpunkt 49 — 50°. In Wasser ist das Bromid fast unlöslich, in kaltem Alkohol nur wenig löslich. Leicht löst es sich in heissem Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Ligroin.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₇	84	33.53	33.80	—	—
H ₅	5	2.00	2.13	—	—
Cl	35.5	14.17	—	14.13	—
Br	80	31.94	—	31.84	—
N	14	5.59	—	—	5.67
O ₂	32	12.77	—	—	—
	250.5	100.00			

Digerirt man das Bromid während etwa 48 Stunden am Rückflusskühler mit einer wässrigen Bleinitratlösung, indem man auf 25 g Bromid mindestens 90 g Bleinitrat, in 1½ L Wasser gelöst, anwendet, so wird es übergeführt in



Der Aldehyd wird in Form eines gelblichen, auf der Flüssigkeit schwimmenden Oeles erhalten, welches nach dem Abheben krystallinisch erstarrt. Geringe Mengen sind in der Bleisalzlösung enthalten und werden mit Aether extrahirt. Aus Ligroin krystallisirt der Aldehyd in Form von dünnen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 79°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₇	84	45.28	45.53	—	—
H ₄	4	2.16	2.47	—	—
Cl	35.5	19.14	—	19.06	—
N	14	7.55	—	—	7.27
O ₃	48	25.87	—	—	—
	185.5	100.00			

Alle drei Verbindungen, *p*-Nitro-*o*-chlortoluol, *p*-Nitro-*o*-chlorbenzylbromid, sowie der *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd gehen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in dieselbe, durch gleichen Schmelzpunkt identificirte Nitrochlorbenzoësäure über.



Sie krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln und schmilzt unter Wasser beim Erwärmen zu einem braunen Oele. Zur Reinigung

wurde die Säure in das Calciumsalz übergeführt, daraus mit Salzsäure abgeschieden und umkrystallisirt. Sie schmilzt bei 138—139°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₇	84	41.69	41.54	—	—
H ₄	4	1.98	2.17	—	—
N	14	6.95	—	7.17	—
O ₄	64	31.76	—	—	—
Cl	35.5	17.62	—	—	17.70
	201.5	100.00			

Das Silbersalz ergab:

Ber. für C ₇ H ₃ NO ₄ Cl. Ag	Ag	Versuch	
		I.	II.
	35.01	34.69	34.88

Die *p*-Nitro-*o*-chlorbenzoësäure ist bei dem Kochen mit einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat völlig beständig; unter diesen Bedingungen ist weder das Chloratom noch die Nitrogruppe derselben gegen Methoxyl auszutauschen.

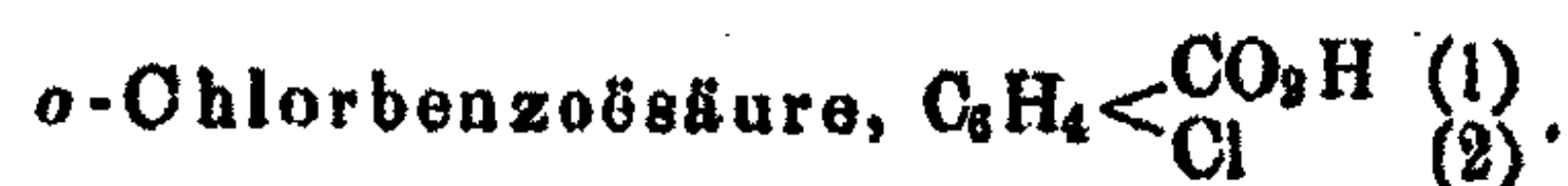


Die *p*-Nitro-*o*-chlorbenzoësäure lässt sich leicht in die entsprechende Amidosäure umwandeln. Die *p*-Nitro-*o*-chlorbenzoësäure wird zu dem Ende in verdünntem Ammoniak gelöst. Man fügt auf 1 Molekül der Säure 13 Moleküle Ammoniak hinzu, lässt 6½ Moleküle Eisensulfat in Wasser gelöst hinzuströmen und erwärmt längere Zeit auf dem Wasserbade. Die von dem Eisenoxydniederschlag abfiltrirte Lösung des Ammoniumsalzes der gebildeten Amidosäure wird vorsichtig mit Salzsäure neutralisirt, wodurch die Amidosäure ausfällt.

Zur Reinigung wurde die Säure in überschüssiger Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung durch Sodalösung abgeschieden. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schmilzt sie bei 214.5°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₇	84	48.98	48.86	—	—
H ₆	6	3.50	3.55	—	—
Cl	35.5	20.70	—	—	20.54
N	14	8.16	—	8.51	—
O ₂	32	18.66	—	—	—
	171.5	100.00			



Die *p*-Amido-*o*-chlorbenzoësäure geht in *o*-Chlorbenzoësäure über, wenn man sie in alkoholischer Lösung mit Aethylnitrit erwärmt. Sobald die Stickstoffentwicklung aufgehört hat, fügt man zweckmässig etwas Natriumbisulfatlösung hinzu, entfärbt nöthigenfalls mit Thierkohle, verdampft den Alkohol, fügt Wasser hinzu und säuert mit Schwefelsäure an. Aus der Flüssigkeit wurde die *o*-Chlorbenzoësäure durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Sie zeigt genau den für die *o*-Chlorbenzoësäure charakteristischen Schmelzpunkt bei 137° und die von dieser Verbindung angegebenen übrigen Eigenschaften.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C ₇	84	53.67	53.52	53.73	—	—
H ₅	5	3.20	3.98	3.39	—	—
Cl	35.5	22.68	—	—	21.96	22.40
O ₂	32	20.45	—	—	—	—
	156.5	100.00				

Es befindet sich demnach das Chloratom in der beschriebenen *p*-Nitrochlorbenzoësäure in der Orthostellung zur Carboxylgruppe, und mithin sind auch das *p*-Nitrochlortoluol, das *p*-Nitrochlorbenzylbromid und der *p*-Nitrochlorbenzaldehyd als *o*-Chlorverbindungen anzusprechen, da alle drei sich in die gleiche *p*-Nitrochlorbenzoësäure überführen lassen. Dieser Nachweis stimmt mit den Resultaten überein, zu welchen Lellmann¹⁾ bei seinen Arbeiten gelangt ist.

o-Chloranisaldehyd²⁾,

Während die *p*-Nitro-*o*-chlorbenzoësäure beim Erwärmen mit Natriummethylat nicht verändert wird, reagirt der *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd leicht mit Natriummethylat. Nach etwa dreistündigem Erhitzen von äquimolekularen Mengen beider Verbindungen in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ist die Reaction beendet. Die Flüssigkeit ist meist dunkel gefärbt, besonders, wenn dem *p*-Nitrochlorbenzaldehyd noch Spuren von *p*-Nitro-*o*-chlor-

¹⁾ loco cit.

²⁾ Aus dieser Verbindung besteht der grösste Theil des von F. Rieche (diese Berichte XXII, 2361) unter dem Namen *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd beschriebenen Gemenges.

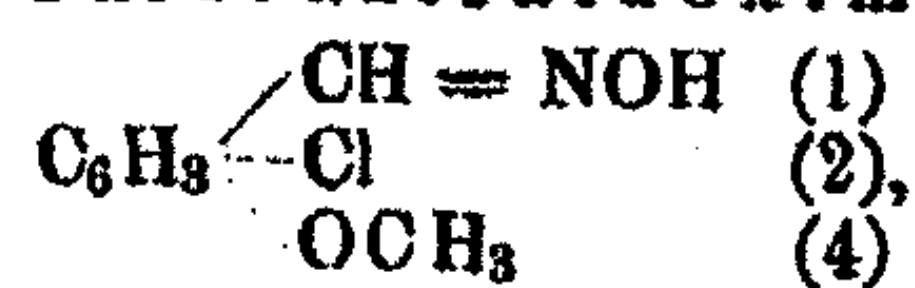
benzylbromid anhaften. Man verdunstet den Methylalkohol und treibt das Reactionsproduct mit Wasserdampf über.

Säuert man alsdann die zurückbleibende alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an und destillirt, so gelingt es leicht, in dem Destillat durch die Diphenylamin- und Phenylendiaminreaction salpetrige Säure nachzuweisen. Das Reactionsproduct besteht zum weitaus grössten Theile aus *o*-Chloranisaldehyd, dem indessen kleine Mengen von unverändertem *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd, wie schon bemerkt, mit grösster Hartnäckigkeit anhaften. Wendet man behufs Zersetzung der letzteren einen erheblichen Ueberschuss von Natriummethylat an, so bilden sich viel harzige Zersetzungsproducte. Am besten ist der *o*-Chloranisaldehyd durch wiederholtes Auflösen in concentrirter Natriumbisulfidlösung, Hinzufügen von Sodalösung und Destilliren im Dampfstrom von dem beigemengten *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd zu befreien. Indessen ist es auch heute noch nicht gelungen, diese Verbindung völlig abzutrennen. Die hierunter angeführten Elementaranalysen, welche diese Beimengung deutlich erkennen lassen, sind mit drei bis achtmal destillirten Producten ausgeführt; aber selbst die reinsten Präparate enthalten nach diesen Zahlen neben *o*-Chloranisaldehyd noch 2—3 pCt. *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd. In diesem Falle ist Stickstoff darin qualitativ nicht mehr nachgewiesen, aber die ausgeführten quantitativen Stickstoffbestimmungen bestätigen diesen, aus den gefundenen Kohlenstoffprocenten berechneten Gehalt an *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd. Ein so beschaffener *o*-Chloranisaldehyd bildet lange weisse, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Nadeln, welche sich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn leicht, schwer in Wasser lösen und bei 62—63° schmelzen. Es ist bemerkenswerth, dass selbst eine erheblichere Verunreinigung des *o*-Chloranisaldehyds mit *p*-Nitro-*o*-chlorbenzaldehyd den angegebenen Schmelzpunkt nicht beeinflusst.

Elementaranalyse:

	Versuch		Theorie					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ₈	96	56.30	54.50	54.89	55.65	55.64	55.73	—
H ₇	7	4.11	4.47	4.51	4.52	4.32	4.29	—
O ₂	32	18.77	—	—	—	—	—	—
Cl	35.5	20.82	—	—	—	—	—	20.58
	170.5	100.00						

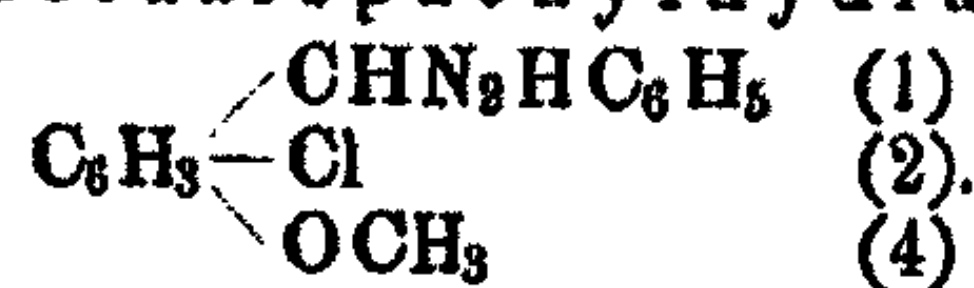
Bei der Analyse der hierunter beschriebenen Derivate des *o*-Chloranisaldehyds, nämlich des *o*-Chloranisaloxims und des *o*-Chloranisphenylhydrazons, machen sich Spuren vorhandener Verunreinigungen, weil diese Körper ein höheres Molekulargewicht haben, weniger bemerkbar.

o-Chloranisaldoxim¹⁾

wird durch Digestion von *o*-Chloranisaldehyd mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in verdünnt alkoholischer Lösung erhalten. Es krystallisirt in schönen weissen Nadeln aus heissem Wasser und schmilzt bei 93°. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich. Aus der Lösung in Alkalilauge wird es durch Säuern unverändert abgeschieden.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₈	96	51.75	51.76	—	—
H ₈	8	4.31	4.60	—	—
O ₂	32	17.25	—	—	—
Cl	35.5	19.13	—	18.98	—
N	14	7.55	—	—	7.80
	185.5	100.00			

o-Chloranisphenylhydrazon²⁾,

Das Phenylhydrazinderivat, bereitet durch Erwärmen berechneter Mengen Phenylhydrazins und des Aldehyds, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelbrothen Nadeln. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt es zu einem braunen Oel zusammen. In Alkohol, Aether und Chloroform ist es leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 103°.

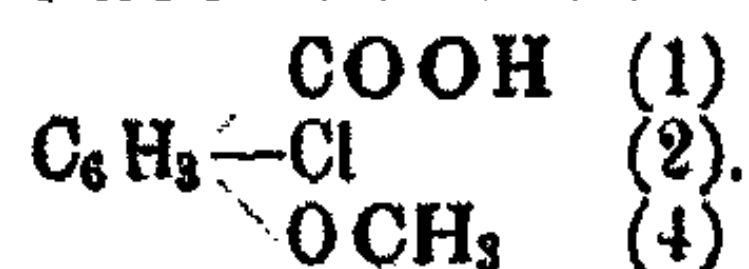
Am schnellsten erhält man die Verbindung rein, wenn man eine alkoholische Lösung des Aldehyds mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin versetzt und wenig Natriumacetat hinzufügt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₄	168	64.49	64.46	—	—
H ₁₃	13	4.99	5.22	—	—
N ₃	28	10.75	—	10.74	—
Cl	35.5	13.63	—	—	13.80
O	16	6.14	—	—	—
	260.5	100.00			

¹⁾ Aus dieser Verbindung besteht zum grösseren Theil das von F. Rieche (diese Berichte XXII, 2362) unter dem Namen *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldoxim beschriebene Gemenge.

²⁾ Aus dieser Verbindung besteht zum grösseren Theil das von F. Rieche (diese Berichte XXII, 2363) unter dem Namen Phenylhydrazon des *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds beschriebene Gemenge.

o-Chloranissäure¹⁾,

Der *o*-Chloranisaldehyd geht durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung in *o*-Chloranissäure über, welche sich durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol von Spuren anhaftender *p*-Nitro-*o*-chlorbenzoësäure trennen lässt.

Die *o*-Chloranissäure ist in heissem Wasser fast unlöslich, dagegen wird sie von Alkohol, Aether und Benzol leicht aufgenommen; sie sublimirt unzersetzt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 208°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	51.47	51.45	—
H ₇	7	3.75	4.22	—
Cl	35.5	19.03	—	18.98
O ₃	48	25.75	—	—
	186.5	100.00		

Analyse des Silbersalzes:

	Ber. für C ₈ H ₆ ClO ₃ Ag	Gefunden
Ag	36.79	36.67 pCt.



Die *o*-Chloranissäure geht bei längerem Kochen mit Wasser und Natriumamalgam in Anissäure über, welche, aus der alkalischen Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, an dem bei 181° (uncorr.) liegenden Schmelzpunkte und ihren sonstigen Eigenschaften leicht als solche zu erkennen war.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₈	96	63.13	62.96
H ₈	8	5.26	5.87
O ₃	48	31.58	—
	152	100.00	

Der wirkliche *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, welcher sich durch Oxydation der *p*-Nitromethyl-*m*-cumarsäure gewinnen lässt, bedarf nunmehr einer weiteren Charakterisirung; ich werde versuchen,

¹⁾ Eine etwas verunreinigte *o*-Chloranilsäure ist von F. Rieche (diese Berichte XXII, 2363) unter dem Namen *p*-Nitro-*m*-methoxybenzoësäure beschrieben.

mir eine etwas grössere Menge von *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd zu beschaffen, um die Umsetzungen desselben einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

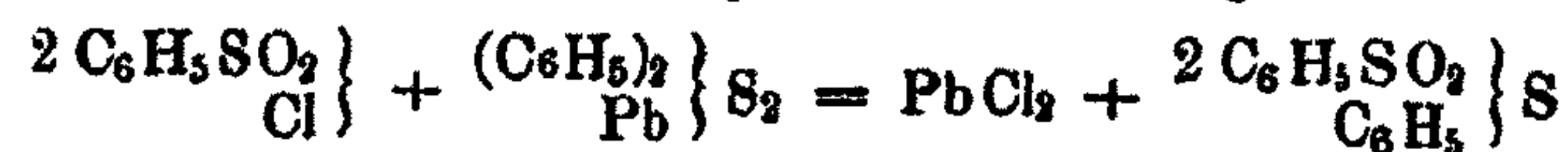
Herrn Dr. H. Zimmer, welcher mich bei Ausführung der beschriebenen Versuche unterstützt hat, sage ich dafür auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank.

129. Robert Otto: Verhalten der Chloranhydride organischer Sulfonsäuren gegen Thiophenole und Thioalkohole bei Gegenwart von Alkali.

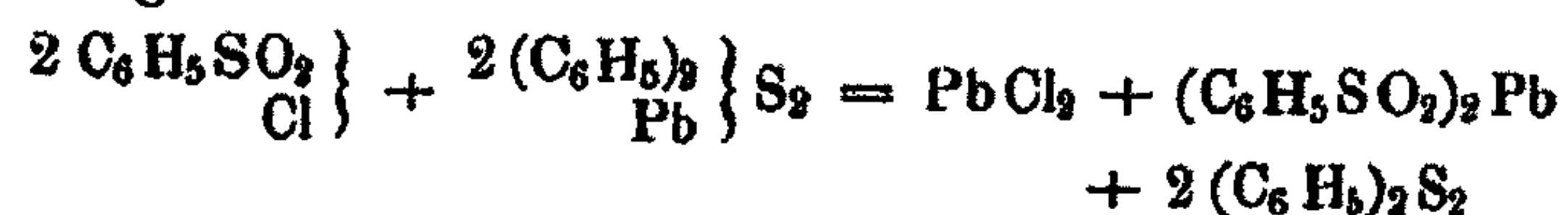
[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die ausnehmende Leichtigkeit, mit welcher sich nach M. Georgescu¹⁾ bei Anwendung der Schotten'schen Methode in Gegenwart von Alkali durch Benzolsulfonchlorid die Einführung des Phenylsulfonrestes für die Hydroxylwasserstoffe aromatischer Phenole vollzieht, liess es angezeigt erscheinen, zu versuchen, den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffrestes aromatischer Thiophenole durch den gleichen Rest zu ersetzen, wenn auch frühere Versuche, auf ähnlichem Wege zu Aethern aromatischer Thiosulfonsäuren zu gelangen, den gewünschten Erfolg nicht gehabt hatten. So setzten sich z. B. Benzolsulfonchlorid und Thiophenolblei keineswegs nach Gleichung:



zu Chlorblei und dem Phenyläther der Benzolthiosulfonsäure, dem sogenannten Benzoldisulfoxyd, sondern vielmehr entsprechend der Gleichung:



zu benzolsulfinsaurem Blei, Phenyldisulfid und Bleichlorid um²⁾.

¹⁾ Ueber Schwefligsäureester der arom. Reihe, diese Berichte XXIV, 416.

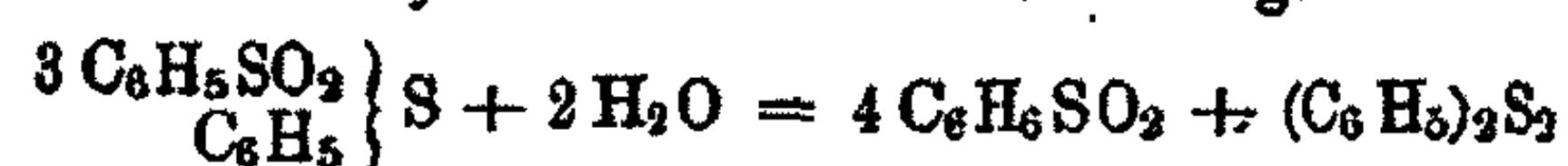
²⁾ C. Pauly und R. Otto: Zur Kenntniss der Bildung und Constitution des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds, diese Berichte X, 2181.

I. Benzolsulfonchlorid und Thiophenol.

Eine beliebige Menge von Thiophenol wurde in etwas mehr als der erforderlichen Menge concentrirter wässriger Kalilauge gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und dann mit wenig Benzolsulfonchlorid versetzt. Als nun kräftig geschüttelt wurde, verschwand das ölige Chlorid schnell und an dessen Stelle trat ein weisser, krystallinischer Körper auf. Dann wurde von Neuem etwas Alkali und Benzolsulfonchlorid zugefügt, abermals bis zum Verschwinden desselben geschüttelt u. s. w., bis die Reaction als beendet anzusehen war, d. h. eine kleine Menge des Chlorids sich im Ueberschuss befand, was leicht an dem specifischen Geruche desselben erkannt werden konnte. Das Ungelöste wurde auf einem Filter gesammelt, mit kalihaltigem Wasser gewaschen und in heissem Alkohol aufgenommen.

Die alkoholische Lösung gab beim Erkalten glänzende Nadeln einer Verbindung, die bei 60—61° schmolz und sich dadurch, wie durch ihre sonstigen Eigenschaften, unzweifelhaft als Phenyldisulfid zu erkennen gab. Das alkalische, wässrige Filtrat trat an Aether nach dem Uebersättigen mit Salzsäure eine Verbindung ab, die aus der ätherischen Lösung in ansehnlichen Krystallen zurückblieb und aus Benzolsulfinsäure bestand. Die wässrige Lösung derselben röthete Lakmuspapier und bleichte dasselbe dann schnell, gab mit Zink und Salzsäure Thiophenol und beim Erhitzen in Wasser unlösliches, bei 45° schmelzendes Benzoldisulfoxyd. Die davon abgehende, saure, wässrige Flüssigkeit war eine Lösung von Benzolsulfonsäure, wie sich durch Ueberführung derselben in bei 148° schmelzendes Amid mittelst des öligen Chlorides mit Leichtigkeit darthun liess. Hiernach hatten sich Benzolsulfonchlorid und Thiophenol bei Gegenwart von Kali zu Disulfid und sulfinsaurem Salz umgesetzt¹⁾, sich also analog verhalten wie Bleiphenylmercaptid und Chlorid. Die Neigung des Thiophenols, in Phenyldisulfid überzugehen, ist auch hier, wie in so vielen anderen Fällen, dem Zustandekommen der beabsichtigten normalen Reaction hinderlich.

¹⁾ Da Benzoldisulfoxyd durch Kali nach Gleichung:



in Disulfid und Sulfinsauresalz zerlegt wird (vergl. R. Otto und A. Rössing: Die Products der Verseifung der Thiosulfonsäureester, diese Berichte XIX, 1235), so könnte man annehmen, dass der Weg zu diesen Verbindungen über jene Verbindung führe. Dem kann aber nicht so sein, da das Benzoldisulfoxyd so leicht, wie unter den obwaltenden Umständen erforderlich sein würde, jener Zersetzung nicht unterliegt.

II. Benzolsulfonchlorid und Thioparakresol.

Die Verbindungen wirkten bei Gegenwart von Kali ebenso prompt und glatt auf einander ein, wie Benzolsulfonchlorid und Thiophenol unter gleichen Verhältnissen. Die resultierende, alkalische wässrige Flüssigkeit war eine Lösung von benzolsulfinsaurem Kalium (nachgewiesen wie bei I) und das Wasserunlösliche bestand aus Tolyldisulfid. Es krystallisirte wie dieses aus alkoholischer Lösung in bei 43° schmelzenden Blättchen, die durch Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure in das charakteristisch riechende Thioparakresol (Schmelzpunkt 43°) leicht übergeführt werden konnten.

III. Paratoluolsulfonchlorid und Thioparakresol.

Auch diese Verbindungen wirken bei Gegenwart von Alkali prompt und anscheinend auch glatt auf einander unter Bildung von bei 43° schmelzendem Tolyldisulfid und Toluolsulfinsäure auf einander ein, wenn man sie unter gelindem Erwärmen der wässrigen Flüssigkeit, um das Säurechlorid zu verflüssigen, zusammenbringt, obgleich dieses durch kaustische Alkalien bekanntlich leicht zu sulfonsaurem Salz verwandelt wird.

Die Toluolsulfinsäure, welche, wie oben angegeben worden ist, der vom Disulfid abgegangenen alkalischen Flüssigkeit entzogen wurde, konnte leicht an ihren charakteristischen äusseren Eigenschaften, sowie dadurch weiter erkannt werden, dass sie beim Kochen ihrer wässrigen Lösung in Toluolsulfonsäure und wasserunlösliches Toluoldisulfoxid (Schmelzpunkt 77°) überging. Aus der so erhaltenen Sulfonsäure wurde ein Chlorid dargestellt, welches wie das der *p*-Toluolsulfonsäure bei 69° schmolz.

IV. Aethylsulfonchlorid und Aethylmercaptan.

Der Versuch schien von Interesse, um zu entscheiden, ob auch der aliphatischen Reihe angehörende Sulfonsäurechloride und Thioalkohole sich bei Gegenwart von Alkali den entsprechenden aromatischen Verbindungen analog verhalten. Zu diesem Zwecke liess ich genau so, wie unter I angegeben worden ist, Aethylsulfonchlorid und Aethylmercaptan auf einander einwirken. Bald nach dem Eintröpfeln des Sulfonchlorids in die alkalische Lösung verschwindet der penetrante, an ätherisches Senföl erinnernde Geruch des Chlorids und an die Stelle desselben tritt der die Gegenwart des Aethyldisulfids kennzeichnende. Das aus der alkalischen Flüssigkeit durch Aether aufgenommene Disulfid siedete übereinstimmend mit Aethyldisulfid bei 150—152°. Die alkalische, wässrige Lösung enthielt Aethylsulfinsäuresalz und gab dementsprechend mit Zink und Schwefelsäure Aethylmercaptan, welches durch Quecksilberoxyd in ein Mercaptid verwandelt werden konnte,

das aus heissem Alkohol in kleinen, altsglänzenden Blättchen kristallirte, deren Schmelzpunkt bei 77° lag und die sich bei höherer Temperatur in metallisches Quecksilber und Disulfid zerlegten¹⁾.

Die Reaction zwischen Benzolsulfonchlorid und Thiophenol bei Gegenwart von Kali vollzieht sich so leicht und so quantitativ, dass es sich empfehlen dürfte, dieselbe zur Darstellung von Benzolsulfinsäure zu verwerthen.

Neutralisirt man die alkalische, vom Phenylsulfid abgetrennte Lösung mit Salzsäure und dampft ein, so erhält man einen Rückstand, dem heisser Alkohol reines, sulfinsaures Salz entzieht. Da sich aus dem Disulfid durch Zinkstaub und darauf folgende Behandlung mit Salzsäure leicht und quantitativ das Thiophenol regeneriren lässt²⁾, so kann man begreiflich mit einer gegebenen Menge von Thiophenol beliebige Mengen von Benzolsulfonchlorid nach und nach in Sulfinsäure verwandeln. Auch für die Darstellung anderer Sulfinsäuren dürfte die Methode von vornherein mindestens nicht von der Hand zu weisen sein.

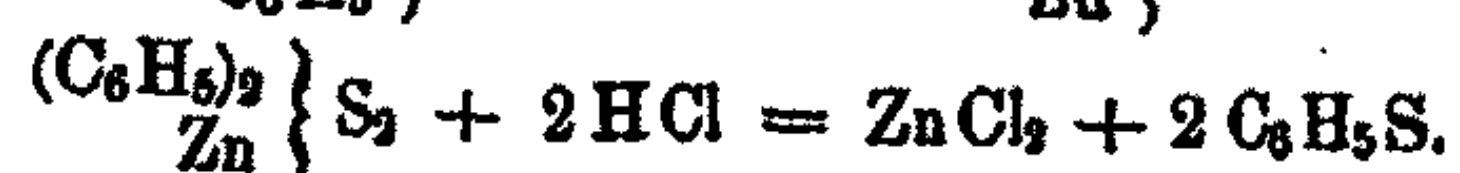
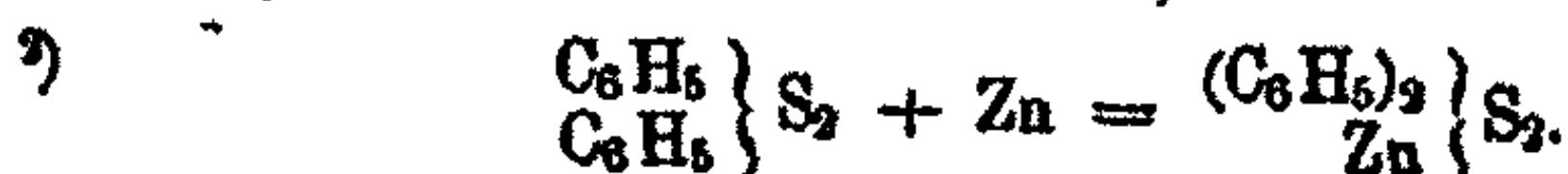
130. Aug. Bischoff: Ueber das Piperazin.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Bekanntlich wird die Amidogruppe, resp. alkylirte Amidogruppe im Benzol, in welchem noch die Nitrosogruppe oder Nitrogruppen vorhanden sind, beim Kochen mit fixen Alkalien durch das Hydroxyl ersetzt. Das Nitrosodimethylanilin giebt beim Kochen mit Kalilauge Nitrosophenol und Dimethylamin.

Es wurde bis jetzt diese Reaction meines Wissens nur an solchen Anilinderivaten ausgeführt, bei welchen sich der Stickstoff als

¹⁾ R. Otto: Verhalten des Quecksilber- und Bleiäthylmercaptides bei höherer Temperatur. Diese Berichte XIII, 1239.



Vergl. R. Otto: Zur Darstellung des Benzolsulfhydrats aus Benzolsulfinsäure. Neue Methode der Ueberführung des Benzoldisulfids in Benzolsulfhydrat. Diese Berichte X, 939.

Ammoniak, Alkylamin und Dialkylamin abspalten kann. Wir kennen aber eine ganze Reihe von stickstoffhaltigen Ringen, bei welchen an Stickstoff noch eine Phenylgruppe gebunden ist. Es war nicht unwahrscheinlich, dass, wenigstens bei einigen dieser Ringe, durch Einführung der Nitrosogruppe die Phenylgruppe durch Kalilauge als Nitrosophenol abgespalten werden kann.

Es wurde versuchsweise das *p*-Dinitrosodiphenylpiperazin mit Kalilauge destilliert; dabei sollten sich voraussichtlich 2 Moleküle Nitrosophenol und Piperazin bilden. Das war auch wirklich der Fall, wenigstens was das Piperazin betrifft; nach dem Nitrosophenol wurde nicht gesucht, da es für das vorgesteckte Ziel nicht von Bedeutung ist.

Frisch dargestelltes, noch feuchtes *p*-Dinitrosodiphenylpiperazin wurde in einer Retorte mit Kalilauge und Alkohol (dieser behufs leichter Lösung des Nitrosokörpers) erhitzt; die Nitrosoverbindung löst sich dabei nach einiger Zeit. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde noch Kalilauge zugegeben und so lange weiter destilliert, bis nur noch wenig Flüssigkeit übrigging. (Das Ueberschäumen wurde durch Sand und Kokstückchen verhindert.) Besonders gegen Ende der Destillation ging reichlich ein im Kühlrohr erstarrender Körper über. Der Retortenhals war mit sublimierten Krystallen bedeckt.

Das alkalisch reagierende Destillat wurde mit Salzsäure eingedampft; es blieb eine in Wasser leicht lösliche, aus Nadeln bestehende graue Krystallmasse zurück. Durch Thierkohle entfärbte sie sich, um, der Luft ausgesetzt, wieder dunkel zu werden. Die mehrmals mit Alkohol, in welchem sie unlöslich sind, ausgekochten Krystalle lösen sich in Wasser mit grauvioletter Farbe.

Eine gute Reinigungsmethode ist dagegen das Ausfällen des Salzes aus concentrirter wässriger Lösung mit absolutem Alkohol. Nachdem diese Operation einigemal wiederholt ist, bekommt man schneeweisse, verfilzte Nadeln.

Dieselben repräsentiren das salzsaure Piperazin.

Die lufttrockenen Krystalle gaben:

Ber. für $C_4H_{10}N_2 \cdot 2HCl + H_2O$	Gefunden
H ₂ O 10.17	10.18 pCt.
Cl 40.1	40.3 »

Das Platindoppelsalz, in vierseitigen gelben Blättchen erhalten, gab stimmende Zahlen für $C_4H_{10} \cdot N_2 \cdot H_2PtCl_6$

Berechnet	Gefunden
Pt 39.29	39.29 pCt.

Das Dibenzoylderivat krystallisirte in durchsichtigen Rhomben vom Schmelzpunkt 190°.

Voraussichtlich wird man die Homologen des Piperazins nach diesem Verfahren erhalten können. In oben angedeutetem Sinne will ich die Reaction weiter verfolgen.

Die Darstellung und Charakterisirung des Piperazins verdanke ich meinem Freunde Ed. Burkart.

Bern. Medicinisch-chemisches Laboratorium.

181. Eug. Lellmann: Ueber die Reduction des Acetyl-*o*-nitrobenzyl-*p*-toluidins und des Benzoyl-*o*-nitrobenzylanilins.

[Mittheilung aus dem chem. Institute der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 5. März.)

Vor einigen Jahren hatten C. Stickel und ich¹⁾ durch Reduction des Acetyl-*o*-nitrobenzyl-*p*-toluidins einen bei 79° und durch Amidirung des Benzoyl-*o*-nitrobenzylanilins einen bei 114.5° schmelzenden Körper gewonnen, und ich vermuthete in diesen Substanzen Amidinderivate, eine Annahme, welche durch die von Herrn Stickel mir vorgelegten Kohlenwasserstoffbestimmungen bestätigt wurde. Neuerdings haben nun Söderbaum und Widman²⁾ gefunden, dass in den bei 79° und 114.5° schmelzenden Verbindungen nicht *p*-Tolylbenzyläthylamidin resp. Phenylbenzylbenzenylamidin vorliegen, sondern *o*-Amidobenzyl-*p*-toluidin beziehungsweise Benzoyl-*o*-amidobenzylanilin. Meine neuen, in Gemeinschaft mit Herrn B. Arnold angestellten Versuche ergaben nun, dass Söderbaum und Widman Recht haben, und dass Stickel bei seinen Analysen, welche wohl auf die erwarteten, aber nicht auf die wirklich vorliegenden Substanzen stimmten, im ersten Falle 0.018 g Kohlensäure (entsprechend 2.1 pCt. Kohlenstoff), im zweiten 0.038 g Kohlensäure (entsprechend 5.0 pCt. Kohlenstoff) zu viel fand. Die Verantwortlichkeit für diese Analysen, an denen zu zweifeln damals kein Grund vorlag, trifft lediglich Herrn Stickel. Es sind somit *p*-Tolylbenzyläthylamidin und Phenylbenzylbenzenylamidin aus der Zahl der bekannten Substanzen zu streichen, doch sind Versuche im Gange, welche die Herstellung dieser Körper bezwecken.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1604.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2187.

192. Otto Fischer: Ueber eine neue Klasse von fluorescirenden Farbstoffen der Chinoxalinreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. März.)

In Folge der Aufklärung der Constitution der Safranine und Induline gewinnen insbesondere solche Azine an Interesse, deren Stickstoff noch Phenyl oder ein anderes Radical enthält.

Die einfachsten Typen solcher Moleküle müssen sich von dihydrierten Chinoxalinen oder Phenazinen ableiten lassen, deren eine Imidogruppe durch Phenyl u. s. w. substituirt ist.

Nun sind allerdings nach den Versuchen von O. Hinsberg die Dihydrochinoxaline durch Reduction der Azine schwer zugänglich. Nach einer zufälligen Beobachtung beim *o*-Amidoditolylamin lassen sich jedoch derartige Körper mit Leichtigkeit aus den α -Ketonalkoholen und Orthodiaminen gewinnen.

Als ich gelegentlich der Versuche, welche ich mit L. Sieder¹⁾ über *o*-Amidoditolylamin ausführte, letztere Base mit Benzoin zusammenschmolz, fand ich, dass sich dabei ein prächtiger gelber fluorescirender Körper bildet, dessen Salze mit concentrirten Säuren schön roth sind.

Die Zusammensetzung dieses Farbstoffs entspricht der Formel:



welche aus 1 Molekül Base und 1 Molekül Benzoin durch Austritt von 2 Molekülen Wasser gebildet ist.

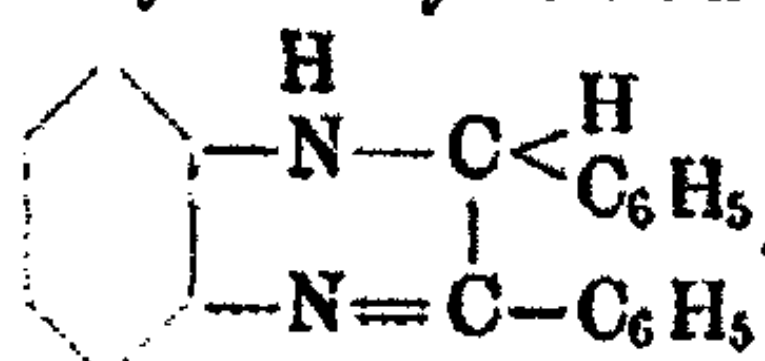
Bei Verfolgung analoger Reactionen fand es sich, dass nach diesem Princip eine allgemeine Synthese solcher Azine ausführbar ist.

So reagirt unter geeigneten Bedingungen Benzoin auch mit *o*-Phenylendiamin und *o*-Toluyldiamin, wobei die entsprechenden Dihydrochinoxaline entstehen.

Interessant ist, dass diese Dihydroproducte lebhaft gefärbt sind und in neutralen Lösungen, wie Aether oder Benzol, prächtig gelb- oder braungrün fluoresciren — Eigenschaften, welche den einfachen Chinoxalinen nicht zukommen. So ist das analoge Diphenylchinoxalin farblos und giebt keine fluorescirenden Lösungen. Bemerkenswerth ist ferner die Thatsache, dass beim Harmin und Harmalin ähnliche Verhältnisse obwalten; Harmin ist farblos, Dihydroharmin (Harmalin) giebt lebhaft gefärbte Salze, welche gelbgrün fluoresciren.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3798.

1. Diphenyldihydrochinoxalin,



Gleiche Moleküle Benzoin und *o*-Phenylendiamin wurden im offenen Gefäss während etwa 3 Stunden auf 160—170° erhitzt, wobei sich reichlich Wasserdampf entwickelt. Die gelbgefärbte Schmelze wurde mit Alkohol ausgekocht, worin sie sich leicht löst.

Beim Erkalten krystallisirten zuerst erhebliche Mengen eines farblosen Körpers, welcher sich in langen, feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ausschied und nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 126° schmolz. Derselbe löst sich in concentrirten Mineralsäuren mit gelber Farbe und zeigt keine Fluorescenz. Diese Eigenschaften liessen die Substanz unschwer als Diphenylchinoxalin erkennen.

Wir stellten uns letzteres zum Vergleich nach der Hinsberg'schen Methode aus Benzil und *o*-Phenylendiamin dar und konnten so die Identität feststellen.

Das Diphenylchinoxalin ist also unter diesen Umständen das Hauptproduct. Dies steht in Uebereinstimmung mit analogen Versuchen von Hinsberg über die Einwirkung von α -Ketonhalogenverbindungen¹⁾ auf *o*-Diamine, wobei ebenfalls die Chinoxaline entstehen. In dem alkoholischen Filtrat vom Diphenylchinoxalin findet sich jedoch auch in geringer Menge (etwa 15% der Theorie) das Dihydrodiphenylchinoxalin. Dasselbe wurde durch häufiges Umkrystallisiren aus Ligroin in schönen gelben Prismen vom Schmelzpunkt 148—149° erhalten.

Von der Erwägung ausgehend, dass das leichtoxydirbare Hydroderivat durch den Sauerstoff der Luft während der Schmelze in Diphenylchinoxalin übergeführt werden könne, wurde nun der Versuch unter Luftabschluss durchgeführt, indem moleculare Mengen von Benzoin und *o*-Phenylendiamin im zugeschmolzenen Rohre während 3 Stunden auf 170° erhitzt wurden. In der That trat der wünschenswerthe Erfolg ein. Das Hauptproduct war jetzt die Hydroverbindung (etwa 60% der Theorie), während nur wenig Diphenylchinoxalin gebildet war.

Das bei 148—149° schmelzende Dihydroproduct krystallisirt in dicken, säulenförmigen, wohlausgebildeten dunkelgelben Krystallen, von denen einige Flächen das Licht schön grün reflectiren. Es löst sich leicht in Benzol und in heissem Alkohol, schwerer in Aether und sehr schwer in Ligroin, während es in Wasser unlöslich ist.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 363.

Die ätherische und Benzollösung zeigt schöne gelbgrüne Fluorescenz. Die Lösungen der Base färben Papier intensiv gelb.

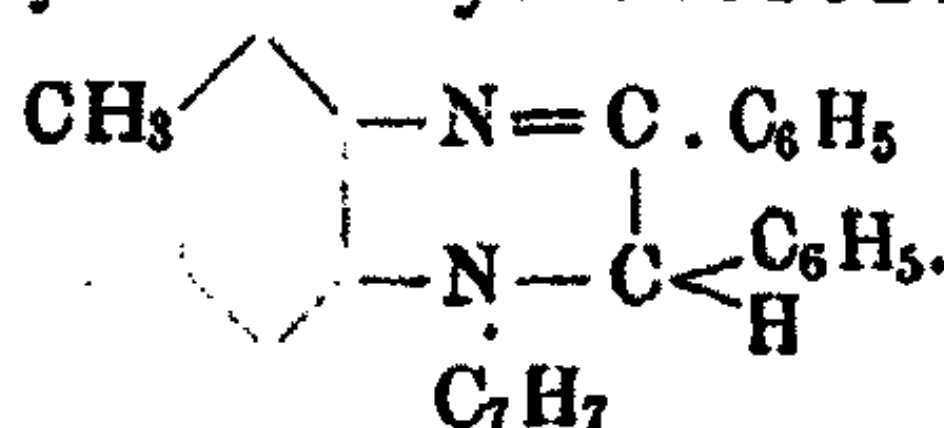
	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$
C	84.2	84.5 pCt.
H	5.9	5.6 >
N	9.9	9.9 >

Das Dihydrodiphenylchinoxalin ist eine schwache Base, die mit concentrirten Mineralsäuren sowie mit Eisessig orangerothe, durch Wasser dissociirbare Salze giebt. Die Base destillirt in kleinen Mengen unzersetzt.

Dass in der That ein Dihydrodiphenylchinoxalin vorliegt, lässt sich leicht beweisen. Löst man nämlich den gelben Körper in heissem Alkohol und fügt etwas Eisenchlorid hinzu, so wird die Lösung vorübergehend tief dunkelroth, nach ein paar Augenblicken tritt Entfärbung ein und nach Zusatz von etwas Wasser krystallisirt das Diphenylchinoxalin vom Schmelzpunkt 126° aus. Letzteres löst sich in concentrirten Mineralsäuren gelb auf und fluorescirt nicht.

2. Benzoin und *o*-Amidoditolylamin.

Diphenyl-*N*-tolyl-toluchinoxalin,



Moleculare Mengen dieser beiden Substanzen reagiren schon bei 140° unter Wasserbildung. Die Reaction ist jedoch erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 180° eine vollständige. Die Schmelze wurde in Aether gelöst und die Basen mit concentrirter Salzsäure ausgeschüttelt, wobei etwa unverändertes Benzoin im Aether zurückbleibt. Verdünnt man nun die salzsaure tiefrothe Lösung mit Wasser, so wird ein hellgelber Niederschlag abgeschieden, welcher getrocknet und wiederholt aus Ligroin umkrystallisirt wurde. Aus diesem Lösungsmittel werden hellgelbe, wohlgebildete, kurze, dicke Säulen erhalten, welche an einigen Kanten grünes Licht reflectiren. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol und Aether, sowie in heissem Alkohol, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser.

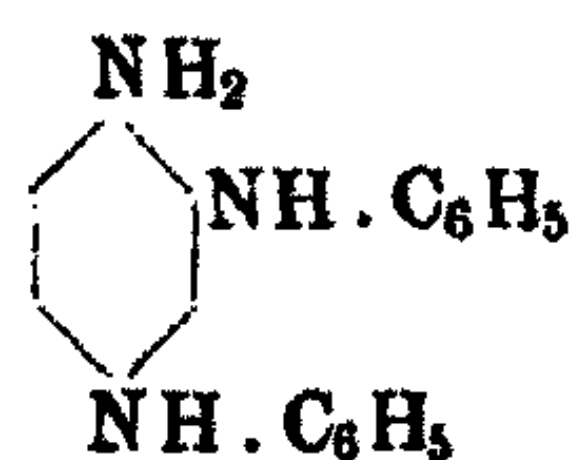
Die hellgelben Lösungen in Aether und Benzol fluoresciren schön gelbgrün. Die Lösungen der Base färben Papier intensiv gelb an. Die Substanz ist eine schwache Base und löst sich in concentrirten Mineralsäuren mit fuchsinothrer Farbe; die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von einigen Tropfen Mineralsäuren ebenfalls fuchsinoth.

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2$
C	86.81	86.6 pCt.
H	6.05	6.2 „
N	7.4	7.2 „

Die Formel $C_{28}H_{24}N_2$ wurde auch noch durch die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult controllirt, wobei in einer Lösung von 0.135 g Substanz in 20 g Benzol nahezu entsprechende Werthe gefunden wurden.

3. Diphenyl-1, 3, 4-triamidobenzol und Benzoïn.

Das von O. Fischer und E. Hepp aus Paranitrosodiphenyl-*m*-phenylen-diamin (Ann. Chem. Pharm. 255, 144) durch Reduction erhaltene Amidproduct

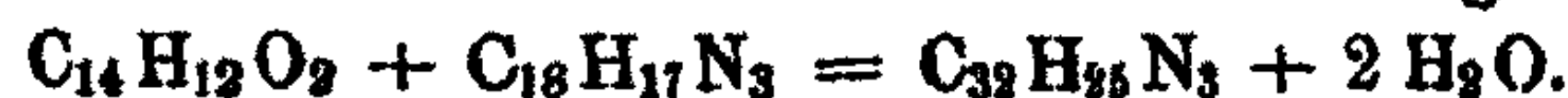


reagirt mit Benzoïn nach ca. dreistündigem Erhitzen auf 160° ebenfalls unter Bildung eines gelben, fluorescirenden Körpers. Die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Schmelze wurde mit wenig heissem Alkohol behandelt, wobei das neu gebildete Product in fast reinem Zustande zurückblieb; dasselbe wurde aus einer grossen Menge absoluten Alkohols umkrystallisirt und so in grünlich gelben, schön glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 223° erhalten. Die Substanz ist löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Aether, Alkohol und Ligroïn. Die gelben Lösungen — namentlich in Alkohol und Benzol — zeigen eine prachtvolle, tiefgrüne Fluorescenz.

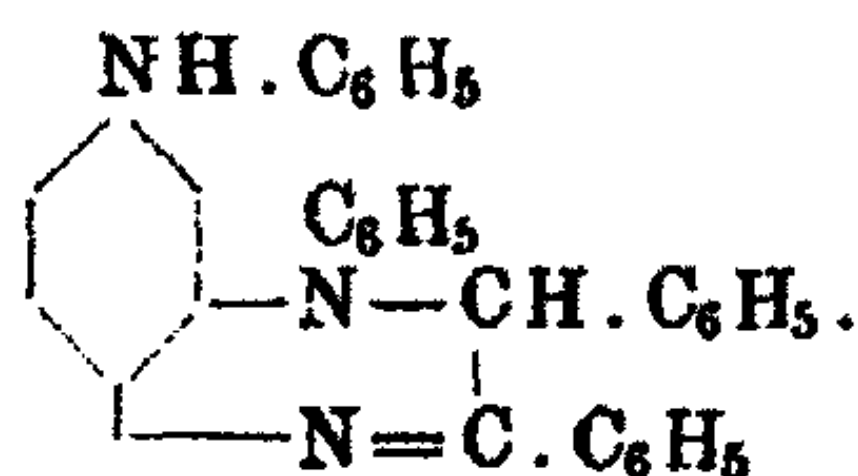
Die Salze sind schön rosaroth gefärbt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{25}N_3$
C	85.1	85.1 pCt.
H	5.4	5.5 „

Der Process vollzieht sich also nach der Gleichung:



Die Constitution des Körpers wird ausgedrückt durch folgendes Schema:

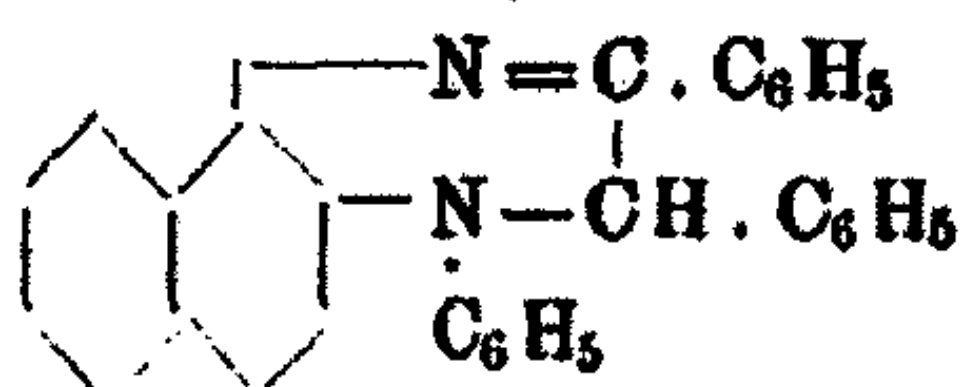


4. β -Phenyl-*o*-naphtylendiamin und Benzoïn.

Moleculare Mengen der genannten Körper wirken beim Erhitzen auf 200° unter Wasserentwicklung auf einander ein; die Reaction ist

nach ca. 2stündigem Erhitzen beendet. Die Schmelze wurde in etwa der 30fachen Gewichtsmenge Alkohol gelöst; aus dieser Lösung krystallisirte dann nach längerer Zeit ein gelbes Product aus, das nach nochmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel in schönen, intensiv gelben, glänzenden Blättchen oder Nadeln erhalten wurde. Dieselben schmelzen bei 163–164° und lösen sich leicht in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroin. Mit concentrirten Mineralsäuren bildet die Substanz tiefroth gefärbte Salze, die bei Zusatz von Wasser dissociiren. Die Lösungen in Benzol, Alkohol und Aether zeigen eine grüngelbe Fluorescenz.

Dem Körper kommt der Analyse gemäss folgende Constitution zu:



	Gefunden	Berechnet für C ₃₀ H ₂₂ N ₂
C	87.6	87.8 pCt.
H	5.2	5.36 „

Obige Constitutionsformel wurde noch bestätigt durch eine nach der Raoult'schen Methode in Benzollösung ausgeführte Moleculargewichtbestimmung, welche annähernd entsprechende Werthe ergab.

Diese Versuche werden fortgesetzt und auf einige andere Ketonalkohole, z. B. Benzoylcarbinol etc., ausgedehnt werden.

Hrn. Dr. Max Busch bin ich für eifrige Unterstützung bei vorliegenden Versuchen zu Dank verpflichtet.

133. Otto Fischer und Gustav Fischer: Zur Geschichte der *p*-Amidocarbinole.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen; mitgetheilt von Otto Fischer.]

(Eingegangen am 11. März.)

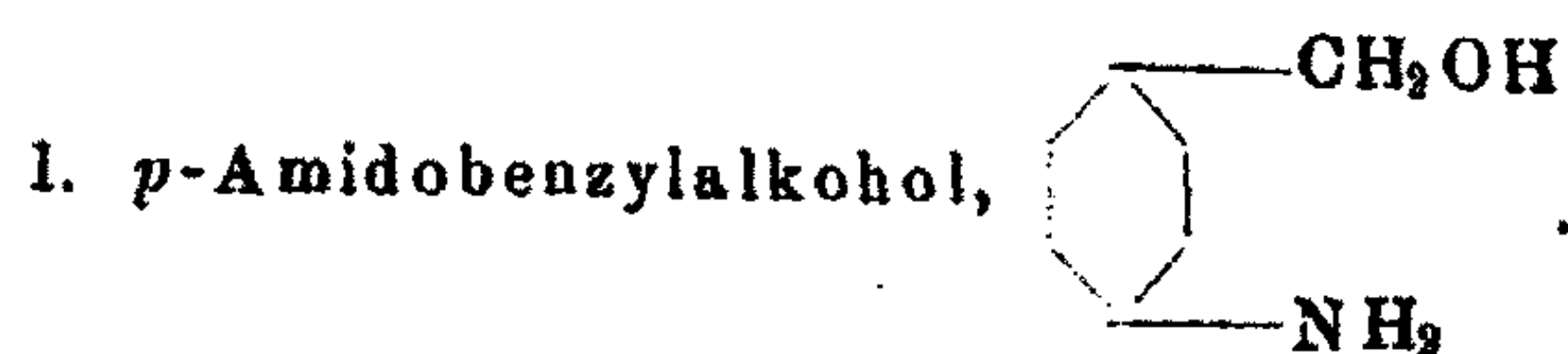
Nach den vor mehr als 10 Jahren entwickelten Ansichten über die Constitution der färbenden Salze der Triphenylmethanfarbstoffe beruht die Farbwirkung dieser Körper auf der unter dem Einfluss von Säuren stattfindenden Wasserabspaltung zwischen dem Carbinolhydroxyl und einer *p*-Amidogruppe des Benzolkernes.

Es schien nun von Wichtigkeit zu untersuchen, ob eine derartige Wasserabspaltung auch bei anderen Amidocarbinolen, wie z. B. bei

den Diphenylmethanfarbstoffen oder beim *p*-Amidophenylcarbinol (*p*-Amidobenzylalkohol) ebenfalls eintritt.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, habe ich schon vor 6 Jahren mit Dr. van Scherpenberg Versuche, besonders beim Tetramethyldiamidodiphenylcarbinol, sowie beim *p*-Amidobenzylalkohol angestellt. Leider wurde damals die Arbeit durch langwierige Erkrankung meines Mitarbeiters unterbrochen.

Erst in neuerer Zeit habe ich diese Versuche, gemeinschaftlich mit Hrn. Gustav Fischer wieder aufgenommen. Die Salzbildung beim Tetramethyldiamidodiphenylcarbinol ist eine zu complicirte, als dass mit Sicherheit Schlüsse zu ziehen sind, ob hierbei ähnliche Verhältnisse obwalten, wie beim Rosanilin.



Dieser bisher unbekannte Körper ist das einfachste *p*-Amidocarbinol, und es musste daher die Salzbildung gerade dieser Substanz ein gewisses Interesse beanspruchen.

Die Darstellung desselben ist eine höchst einfache. Das aus *p*-Nitrobenzylchlorid und Natriumacetat von Beilstein und Kuhlberg (Ann. Chem. Pharm. 147, 343) erhaltene *p*-Nitrobenzylacetat vom Schmelzpunkte 79° wird in geeigneter Weise mit Zinnchlorür reducirt.

10 g *p*-Nitrobenzylacetat wurden in Portionen von etwa 1 g in die berechnete Menge von Zinnchlorür und Salzsäure eingetragen. Bei kräftigem Umschütteln verläuft die Reduction sehr schnell und ist beendet, sobald das Nitroproduct in Lösung gegangen ist. Die rothgelb gefärbte Lösung wird nun sofort stark mit Wasser verdünnt und durch Schwefelwasserstoff entzint. Nachdem vom abgeschiedenen Schwefelzinn abfiltrirt ist, wird die nunmehr farblose Lösung auf dem Wasserbade bis zur Ausscheidung einer Krystallhaut eingeeengt. Beim Erkalten werden feine, farblose Nadeln erhalten, welche das salzsaure Salz des Alkohols darstellen. Es wird also bei der Reduction gleichzeitig die Acetylgruppe abgespalten.

Will man gute Ausbeute an salzsaurem Amidobenzylalkohol erhalten, so muss die Reduction möglichst rasch von Statten gehen, da durch längere Berührung des Körpers mit der salzsauren Zinnlösung leicht Condensationsproducte gebildet werden. Man erhält dann ölige, gefärbte, harzige Nebenproducte.

Bei gut geleiteter Reduction wurden bis 70 pCt. der Theorie an *p*-Amidobenzylalkohol erhalten. Letzterer fällt aus der wässerigen

Lösung des salzsauren Salzes mit Sodalösung als feinkristallinisches Pulver aus. Aus verdünntem, heissem Alkohol wird das AmidocarbinoI in prächtigen, silberglänzenden, farb- und geruchlosen Blättchen vom Schmelzpunkt 95° erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4\begin{matrix} CH_2OH \\ \backslash \\ NH_2 \end{matrix}$
C	68.1	68.3 pCt.
H	7.2	7.1 »
N	11.1	11.3 »

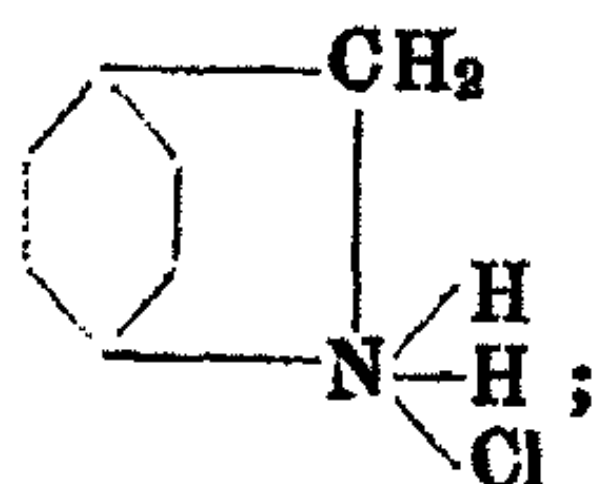
Der *p*-Amidobenzylalkohol ist leicht oxydirbar, so scheidet er aus salpetersaurem Silber durch Reduction Silber ab.

Salzsaures Salz. Wie schon erwähnt, ist das salzsaure Salz farblos. Es scheidet sich aus der wässrigen Lösung in langen, feinen Nadeln ab und ist in Wasser sowie in verdünntem Alkohol leicht löslich.

Im Vacuum getrocknet, gab das Salz normale Werthe für $C_6H_4\begin{matrix} CH_2OH \\ \backslash \\ NH_2HCl \end{matrix}$

	Gefunden (Chlor nach Carius bestimmt)	Berechnet
Cl	22.1	22.26 pCt.

Das salzsaure Salz lässt sich auch im Wasserstoffstrome selbst bei 130° unzersetzt erhitzen. An der Luft, sowie beim Trocknen auf 100—120° färbt es sich schön gelb und färbt dann in alkoholischer Lösung Seide gelb. Löst man das gelbe Salz in Wasser, so wird die Lösung rasch farblos und scheidet wieder das normale, farblose Salz ab. Es ist wohl zweifellos, dass diese Färbung des farblosen Salzes auf Wasserabspaltung beruht, also auf theilweiser Bildung von



aber diese Wasserabspaltung ist nur unvollständig durchzuführen. Das Salz nimmt im Luftbade nach längerem Trocknen bei 110° an Gewicht ab, während der Chlorgehalt steigt, niemals jedoch war die Wasserabspaltung eine vollständige. Erhitzt man längere Zeit auf 130—140°, so werden Condensationsproducte gebildet.

Bromwasserstoffsäures Salz. Dieses in farblosen Nadeln krystallisierende Salz wird durch Concentration der Auflösung des Amidobenzylalkohols in verdünnter Bromwasserstoffsäure erhalten. Es gleicht dem salzsauren Salz durchaus, färbt sich auch beim Liegen an der Luft, sowie bei 100° gelb. Das gelbe Product wird durch Auflösen in Wasser wieder farblos.

Gefunden (im Vacuum getrocknet)	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{NH}_2\text{BrH} \end{matrix}$
Br 39.1	39.2 pCt.

Oxalat. Zur siedend heissen Lösung der Base in Alkohol wurde eine heisse alkoholische Lösung von Oxalsäure zugegeben. Sofort schieden sich feine Kryställchen des in Alkohol und in Wasser schwerlöslichen sauren Oxalats ab, welches durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadelchen erhalten wurde. Die Nadeln schmelzen und zersetzen sich beim Erhitzen auf 173°.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix} + 2 C_2H_2O_4$
$C_2H_2O_4$	59.9	59.8	59.4 pCt.

Acetylverbindung. Eine Auflösung von *p*-Amidobenzylalkohol in wenig Alkohol wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde gekocht. Beim Eingiessen in Wasser schieden sich feine, farblose Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 188° schmolzen. Die Acetylverbindung ist wenig löslich in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig und in Alkohol.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{NHCOCH}_3 \end{matrix}$
C	63.6	63.7 pCt.
H	6.4	6.3 »
N	6.9	6.8 »

Benzoylverbindung. Dieselbe wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode gewonnen. Sie löst sich fast garnicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform und Wasser und wird aus siedendem Eisessig in schönen silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 223° erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{NHCO}C_6H_5 \end{matrix}$
C	73.8	74.0 pCt.
H	5.9	5.8 »
N	6.3	6.2 »

Die Verbindung ist also ein Monobenzoylderivat.

Benzylidenamidobenzylalkohol. Molekulare Mengen des *p*-Amidobenzylalkohols und Benzaldehyds wurden etwa 1 Stunde am Wasserbade digerirt. Unter Wasserabspaltung trübt sich die Masse. Dieselbe wurde in Alkohol gelöst und schied daraus nach einigem Stehen sternförmig angeordnete Complexe von feinen, grauweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 95° ab.

Verdünnte Mineralsäuren spalten die Substanz in ihre Componenten:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ N \\ = \end{matrix} \begin{matrix} CH_2OH \\ CH \\ C_6H_5 \end{matrix}$
C	79.4	79.6 pCt.
H	5.9	6.16 >
N	6.8	6.6 >

Condensation mit Salicylaldehyd. Dieser Körper wurde wie der vorherige dargestellt. Das erhaltene röthliche Pulver ist in Wasser, Aether und Alkohol fast unlöslich, löste sich jedoch in Chloroform und wurde aus dieser Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol in gelbrothen, seideglänzenden Nadeln abgeschieden. Der Schmelzpunkt wurde bei 163° beobachtet.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ N \\ = \end{matrix} \begin{matrix} CH_2OH \\ CH \\ C_6H_4OH \end{matrix}$
C	74.0	74.0 pCt.
H	5.9	5.7 >
N	6.0	6.17 >

Condensation mit Zimmtaldehyd. Der beim Digeriren molecularer Mengen von *p*-Amidobenzylalkohol und Zimmtaldehyd auf dem Wasserbade gewonnene rothbraune Körper war schwerlöslich in Alkohol, Aether, Wasser und Benzol, löslich in siedendem Chloroform. Durch mehrmaliges Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol wurden farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 155° erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{matrix} < \\ N \\ = \end{matrix} \begin{matrix} CH_2OH \\ CH \\ -CH=CH \\ C_6H_5 \end{matrix}$
C	80.8	81.0 pCt.
H	6.6	6.3 >
N	6.1	5.9 >

2. *p*-Amidotriphenylmethan.

Wie im Vorstehenden berichtet, besitzt das salzsaure Salz des *p*-Amidobenzylalkohols die normale Zusammensetzung. Bekanntlich haben Adolf Baeyer und Richard Löhr¹⁾ vor Kurzem die interessante Thatsache mitgetheilt, das auch das salzsaure Salz des *p*-Amidotriphenylcarbinols normal zusammengesetzt ist. Dasselbe ist roth, färbt aber die Faser nicht an. Die Wasserabspaltung tritt also hierbei nicht in analoger Weise ein, wie beim Bittermandelölgrün und Fuchsin. Baeyer und Löhr halten es für wahrscheinlich, dass die Monamidoverbindung des Triphenylcarbinols eine zu schwache Base sei, um mit der als schwache Säure fungirenden thierischen Faser ein Salz zu bilden.

Ich möchte an dieser Stelle nochmals auf das Amidotriphenylmethan zurückkommen, welches O. Fischer und L. Roser (Ann.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1621.

Chem. Pharm. 206, 113 u. 155) aus Benzhydrol und Anilin erhalten haben. Bekanntlich wurde für dieses Amidotriphenylmethan die Para-Stellung der Amidogruppe zum Methankohlenstoff angenommen, da bei allen Aldehydcondensationen der Anilinbasen die Amidogruppe stets in die Para-Stellung tritt, falls letztere unbesetzt ist. Später habe ich mit A. Fränkel (Ann. Chem. Pharm. 241, 362) das Studium dieses Amidoderivates wieder aufgenommen. Wir führten dasselbe mittelst der Sandmeyer'schen Reaction zunächst in das Cyanid und letzteres in die Triphenylmethancarbonsäure über. Da letztere im Schmelzpunkte (161—162°) und in vielen Eigenschaften mit der Triphenylmetan-*o*-carbonsäure übereinstimmte, glaubten wir demgemäss, das Amidotriphenylmethanderivat als Ortho-Verbindung anzusprechen zu müssen. Wäre dasselbe ein Para-Derivat, so hätte man die Triphenylmethan-*p*-carbonsäure erhalten müssen, welche nach Oppenheimer (diese Berichte XIX, 2028) über dem Siedepunkte des Quecksilbers schmelzen soll.

Nachdem nun Baeyer und Löhr das *p*-Amidotriphenylmethan aus Paranitrobenzaldehyd und Benzol dargestellt und ausführlich beschrieben haben, musste Jedem die ausserordentliche Aehnlichkeit dieses Körpers mit dem Amidoproduct aus Benzhydrol und Anilin auffallen. Dies war die Veranlassung, dass ich mit Gustav Fischer beide Substanzen nochmals dargestellt und verglichen habe. Dabei hat sich die sichere Identität derselben ergeben, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

<i>p</i> -Amidotriphenylmethan nach Baeyer und Löhr		Amidotriphenyl- methan aus Benzhydrol
Base	grosse, glasglänzende Prismen vom Schmp. 83—84°	ebenso Schmp. 83.5°
Acetylverbindung	grosse, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 167°	ebenso Schmp. 168°
Jodmethylat in Holz- geistlösung mit Jod- methyl bei 110°	weisse Blättchen vom Schmp. 184—185°	ebenso
Thioharnstoff	schöne weisse Nadeln vom Schmp. 123°	ebenso
Acetyl- <i>p</i> -amidotri- phenylcarbinol	feine glänzende Nadeln aus Benzol vom Schmp. 176°	ebenso Schmp. 176°

Nachdem nun auch noch nach Sandmeyer'scher Reaction und Verseifen des Cyanids aus dem *p*-Amidotriphenylmethan von Baeyer und Löhr dieselbe von Fränkel und mir erhaltene, bei 161—162° schmelzende Triphenylmethancarbonsäure erhalten wurde, kann die Ansicht, dass das Amidotriphenylmethan aus Benzhydrol und Anilin eine Ortho-Verbindung sei, nicht länger aufrecht erhalten werden. Dasselbe ist vielmehr eine *p*-Amidoverbindung. Auf die Oppenheimer'sche sogenannte Paratriphenylmethancarbonsäure werden wir demnächst zurückkommen.

184. G. Lunge und O. Neuberg: Zur Bestimmung von Dampfdichten.

(Eingegangen am 11. März.)

Der Eine von uns hat vor etwa einem Jahre (diese Berichte XXIII, 440) unter dem Namen »Gasvolumeter« eine Vorrichtung beschrieben, mittelst der man Gasmessungen aller Art unter solchen Umständen vornehmen kann, dass das Volum des Gases gleich so abgelesen wird, wie es auf 0° und 760 mm Druck reducirt erscheinen würde, wodurch also die Beobachtung des Thermometers und Barometers und die damit verbundenen Rechnungen vollkommen in Wegfall kommen. Es war damals auch gleich ausgesprochen worden, dass man dieses Verfahren für eigentliche Gasanalyse und für gasvolumetrische Methoden aller Art verwenden könne. Wir verdanken es der besonderen Anregung des Hrn. Dr. O. Knöfler in Charlottenburg, dass wir das Gasvolumeter für einen speciellen Fall von gasvolumetrischen Bestimmungen ausgebildet haben, welcher von allgemeinsten Verbreitung in den chemischen Laboratorien ist, nämlich für die Bestimmung von Dampfdichten nach dem allbekannten Verfahren von Victor Meyer.

Dass das Princip des Gasvolumeters hierbei in Anwendung kommen könne, war ja selbstverständlich. Auch zeigte es sich schon bei den ersten Versuchen, dass man jenes Instrument sowohl in der a. a. O. gezeigten Form Fig. 1 und 2, wie sie zu den »nitrometrischen« Operationen dient, als auch in der Fig. 3 gezeigten, für Stickstoffbestimmungen bei Elementaranalysen construirten Form ohne Weiteres an den V. Meyer'schen Dampfdichte-Apparat anhängen und damit vollkommen genaue Ergebnisse erzielen kann. Wir sind jedoch schliesslich zu der im Nachstehenden beschriebenen Form des Apparates gekommen, welche für den vorliegenden Fall bequemer ist und die gleich

zu erwähnenden Vortheile des Apparates leichter auszunutzen gestattet. Wer nur ausnahmweise eine Dampfdichtebestimmung machen will und ohnehin schon ein Gasvolumeter der früher beschriebenen Form vorrätbig hat, wird sich vermuthlich desselben bedienen; wo dagegen häufig solche Bestimmungen vorgenommen werden, möchten wir doch das für diesen Zweck speciell bestimmte Instrument als erheblich zweckmässiger empfehlen.

Wir hatten beim Beginn der Arbeit zunächst nur die Absicht, durch die Anbringung des Gasvolumeters an dem V. Meyer'schen Apparate dadurch an Zeit zu sparen, dass die Reduction auf 0° und 760 mm fortfällt. Es stellte sich aber sofort heraus, dass ein anderer, viel grösserer Vortheil dabei erreicht wird, nämlich die Möglichkeit, mit aller Leichtigkeit bei sehr stark vermindertem Drucke zu arbeiten. Hierdurch wird die in Folge ihrer Einfachheit in Princip und Ausführung ohnehin schon so weit verbreitete V. Meyer'sche Methode auch für eine Menge von Fällen anwendbar, in denen man sonst nur die erheblich schwierigere Methode von Hofmann anwenden konnte, ja sogar über den Kreis der letzteren hinaus, da man nicht mehr durch den Siedepunkt des Quecksilbers und dessen Angreifbarkeit gebunden ist. Dampfdichtebestimmungen unter vermindertem Druck ergeben schon unter gewöhnlichen Umständen sicherere und genauere Resultate, und für Moleculargewichtsbestimmungen von solchen Körpern, welche sich bei ihrer Verdampfung unter Atmosphärendruck zersetzen, kommen sie allein in Betracht.

Es giebt nun allerdings eine ganze Reihe von Methoden, welche mit oder ohne Verbindung mit der V. Meyer'schen Dampfdichtebestimmung die Arbeit unter vermindertem Druck gestatten; nämlich diejenige von La Coste, diese Berichte XVIII, 2122, Schall, XX, 1435, 1827, 2127, XXI, 100, XXII, 140, Bott u. Macnair, XX, 916, Eykmann, XXII, 2754 und Andere mehr. Alle derselben bedürfen einer besonderen Luftpumpe und eines Manometers, und sind auch grösstentheils anderweitig weit complicirter in Bezug auf Apparat und Ausführung, als unsere Methode. Die Berechnung ist dabei ebenfalls stets mindestens ebenso umständlich wie früher, meist aber weit umständlicher. Wir bezweifeln nicht, dass man mit jenen Apparaten das gewünschte Ziel erreichen kann; aber die erwähnte grössere Complicirtheit scheint deren Verbreitung zu einer sehr beschränkten gemacht zu haben.

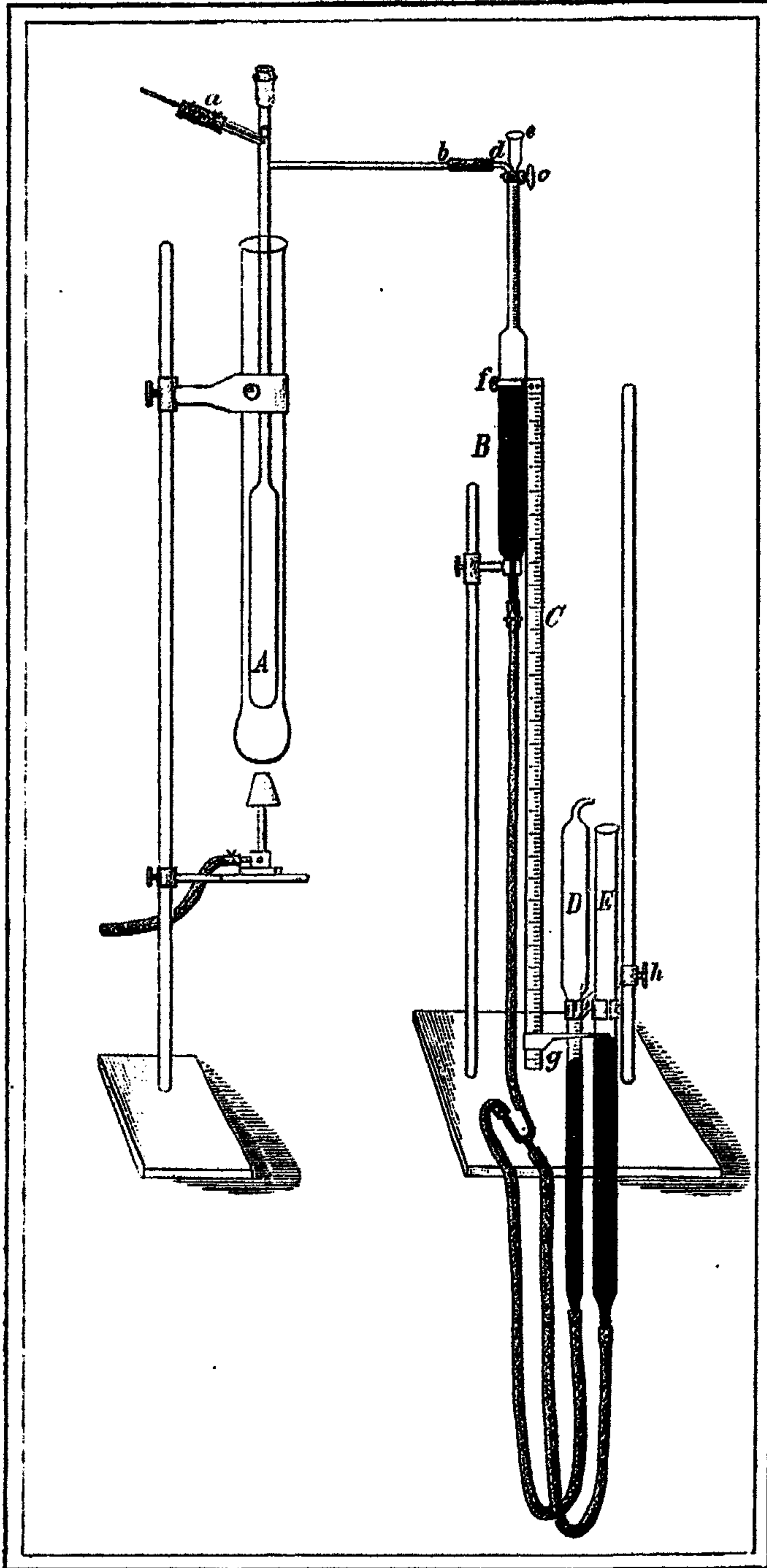
V. Meyer selbst hat mit Demuth neuerdings, diese Berichte XXIII, 311, eine Abänderung seiner Methode, nämlich Arbeiten in Wasserstoffgas, beschrieben, welche an Einfachheit nichts zu wünschen übrig lässt und es dabei ermöglicht, Körper unterhalb ihres Siedepunktes zu untersuchen. Die Belegversuche zeigen Bestimmungen bis 40° unter dem Siedepunkt der betreffenden Substanzen. Dies

scheint aber dabei unter gewöhnlichem Luftdruck die unterste Grenze zu sein, während unsere Abänderung eine erheblich grössere Verminderung der Temperatur (um 100°) gestattet und dabei die Arbeit durch Fortfall oder vielmehr augenblickliche mechanische Ausführung der Reduction auf 0° und 760 mm beschleunigt.

Unser hier abgebildeter Apparat sieht zwar auf den ersten Blick ebenfalls weit complicirter als der einfache V. Meyer'sche Apparat aus. Wenn man aber bedenkt, dass unser Apparat ohne alle Nebenapparate arbeitet, indem er als Luftpumpe, Manometer, Barometer, Quecksilberwanne functionirt und dass man ihn im Laboratorium für alle übrigen Gasmessungen verwenden kann, so wird jener Vorwurf der Complicirtheit verschwinden. Wir zeigen hier nur diejenige Form, welche für Dampfdichtbestimmungen am bequemsten ist; die kleinen Abänderungen, welche sich bei Verwendung der in diesen Berichten XXIII, 443 u. 447, gezeichneten Formen des Gasvolumeters ergeben, sind wohl ganz selbstverständlich. Die Zeichnung ist im Maassstab von $\frac{1}{10}$ gemacht, so dass man die zweckmässige Länge der Stativstangen, Abstand derselben von einander, Schlauchlänge u. s. w. daraus entnehmen kann.

A ist die V. Meyer'sche Birne, welche für Bestimmungen unter stark vermindertem Druck zweckmässig (wie bekannt) möglichst gross genommen wird, damit auch unter diesen Umständen die ausgetriebene Luft nicht über ein Drittel vom Volum der Birne beträgt. (Die von uns verwendeten Birnen hielten 300 bis 400 ccm.) Sie ist mit der von V. Meyer und Biltz beschriebenen Fallvorrichtung *a* (diese Berichte XXI, 2767) versehen, welche wir, besonders bei vermindertem Druck, für die zweckmässige halten; nur bringen wir dieselbe, wie ersichtlich, über dem Gasableitungsröhrchen *b* an, was die Substanz möglichst weit von der Wärmequelle entfernt. Ein Hineingleiten des Fläschchens nach *b* ist unbedingt nicht zu besorgen. Die Capillare *b* ist hier nicht, wie bei den gewöhnlichen Apparaten, nach unten und wieder aufwärts gebogen, sondern ist gerade gerichtet, um mit dem entsprechenden Ansatz *d* des Messrohres *B* durch ein dickwandiges Kautschukröhrchen so verbunden zu werden, dass Glas auf Glas stösst. Man nimmt *b* etwas lang, um die Ausstrahlung von Wärme nach *B* hin zu vermindern, welche man durch ein Schild von Asbestpappe noch mehr verringern kann, welche aber keinen Fehler, sondern nur etwas längeres Warten nach dem Versuche verursacht.

Das Messrohr *B* besitzt einen oberen, engeren und einen unteren, weiteren Theil. Der engere Theil enthält 15 oder 16 ccm und ist entweder in $\frac{1}{10}$ ccm oder noch zweckmässiger, wie wir sehen werden, in Grade getheilt, welche je 0.774 ccm = 1 mg trockene Luft von 0° und 760 mm entsprechen und jeder in 10 Unterabtheilungen getheilt



ist. Den oberen Abschluss bildet ein Friedrichs'scher oder Geissler'scher Schiefbohrungshahn *c*, dessen eine Bohrung mit dem seitlichen Capillarröhrchen *d*, die andere mit dem Becher *e* communicirt. Unten verengt sich *B*, um mittelst dickwandiger Kautschukschläuche und eines Dreischenkelröhrchens mit dem bekannten »Reductionsrohr« *D*, das bei dem Theilstrich 100 eine bei 0° und 760 mm gerade 100 ccm messende Luftmenge abgeschlossen enthält, und dem 3½ cm weiten starkwandigen »Niveauröhr« *E* zu communiciren.

Ein hölzerner, 80 cm langer und in Millimeter oder 0.5 cm getheilter Maassstab *C* ist mittelst einer stählernen, etwa 1 cm breiten Federklammer *f*, deren oberer Rand zugleich den Nullpunkt der Theilung bezeichnet, an dem erweiterten cylindrischen Theile von *B* festgehalten. Auf dem Maassstabe *C* ist eine in den Zeiger *g* auslaufende Metallhülse verschiebbar und wird durch eine kleine Feder am Gleiten verhindert. Der Oberrand des Zeigers *g* (welcher mit etwas Reibung an dem Niveauröhr *E* anliegt und daher zur Geradföhrung des Maassstabes *C* beiträgt) läuft in einer Linie mit der Oberkante der Hülse, so dass der Zeiger den entsprechenden Punkt des Maassstabes bezeichnet.

Das Niveauröhr *E* und das Reductionsrohr *D* werden durch eine Gabelklammer *h* gehalten, in deren beiden Armen sich die Röhren *D* und *E* beliebig verschieben, aber nach Anziehung der Stellschrauben auch gemeinschaftlich ohne gegenseitige Verschiebung heben und senken lassen. Diese Gabelklammer wird in der Zeitschrift für angewandte Chemie besonders beschrieben werden, da sie für alle Anwendungen des Gasvolumeters sehr zu empfehlen ist, indem die Einstellung desselben dadurch bedeutend erleichtert wird.

Wie leicht ersichtlich, stellt die Vorrichtung ein Barometer vor. Man braucht nur durch Oeffnung des Hahnes *c* und Heben von *E* die Luft aus *B* zu verdrängen, *c* zu schliessen und *E* wieder zu senken, bis das Quecksilber unter den Hahn *c* tritt. Stellt man dann *f* und *g* auf die Quecksilberkuppen in *B* und *E* ein und liest den Stand auf *C* ab, so hat man den Barometerstand des Tages. Man zieht von diesem den Druck ab, bei welchem man arbeiten will, und stellt nun den Zeiger *g* auf die so gefundene Stelle des Maassstabes *E* ein, an der er während des ganzen Versuches stehen bleibt. Es sei z. B. der Tagesdruck 750 mm und man will bei 50 mm Druck arbeiten; dann stellt man den Zeiger *g* auf den Theilstrich 700 des Maassstabes *C*.

Zur Ausführung eines Versuches stellt man die Röhren so, wie es die Figur zeigt und verbindet die Capillaren *b* und *d* mittelst eines dickwandigen Kautschukschlauches so, dass Glas auf Glas stösst. Die Birne *A* kann man natürlich vorher oder während des Erhitzens mit trockener Luft, Stickstoff, Kohlensäure oder einem anderen Gase (zweckmässigerweise aber in diesem Falle nicht Wasserstoff) füllen. Man

bringt die Substanz in die Fallvorrichtung a und schliesst A oben mit einem guten, weichen Kautschukstopfen. Um zu evacuiren, was man während des Erhitzens ausführen kann, verbindet man B durch den Hahn c und den Becher e mit der äusseren Luft, nimmt E aus der Klammer, hebt E , bis das Quecksilber in B bis in den Becher e gedrungen ist, schliesst den Hahn c , senkt E möglichst tief und dreht nun c so, dass B mit A communicirt. Durch entsprechende Drehung des Hahnes c treibt man das nach B übergetretene Gas wieder aus e aus und wiederholt dieses Spiel zwei bis fünfmal, nämlich bis der gewünschte Verdünnungsgrad erreicht ist, wovon man sich durch Vergleichung der Quecksilberabstände mittelst des Maassstabes C leicht überzeugen kann. Das Niveauröhr E hat also jetzt den Dienst einer Quecksilber-Luftpumpe gethan. Man giebt ihm nun wieder den tiefen Stand, stellt den Nullpunkt des Maassstabes, also die Oberkante der Federklammer f auf die Quecksilberkuppe im Messrohr B ein und verschiebt das Niveauröhr E , bis der, inzwischen nicht zu bewegende, Zeiger auf der Quecksilberkuppe in E einsteht. Man wartet noch eine Minute; wenn sich nichts ändert, so ist der Apparat dicht, die Temperatur in A constant und die Verdünnung die richtige. Jetzt stellt man den Hahn c wieder so, dass B mit der äusseren Luft (durch e) communicirt, treibt die Luft durch e aus B aus, bis das Quecksilber in c eintritt, klemmt B vorläufig in der unteren Stellung ein, stellt c so, dass B mit A communicirt, und lässt nun die Substanz durch die Fallvorrichtung a nach A hineinfallen. Sofort wird das Quecksilber in B sinken und in E steigen; man senkt aber gleich E und sorgt dafür, dass die Marken f und g auf die Quecksilberkuppen in B , bezw. E , wie vorher scharf einstehen.

Wenn alle Substanz verdampft ist, bleibt dieser Zustand bestehen, was zugleich das sicherste Kennzeichen dafür ist, dass der Versuch gelungen ist. Nun schliesst man den Hahn c ab, so dass er weder mit A , noch nach aussen hin communicirt, öffnet die Kautschukverbindung zwischen den Röhrchen b und d , also zwischen A und B , und senkt B , welches vorher ziemlich hoch gestanden hat, in seiner Klammer bis zu einer für die Ablesung bequemen Höhe. Dann bringt man die Gabelklammer h so hoch, dass der obere Theilstrich des (bis dahin gar nicht beachteten) Reductionsrohres D ($= 100$) sich ungefähr in der Höhe des Quecksilbers in B befindet und wartet noch einige Minuten, bis die Temperaturen in D und B sich vollkommen ausgeglichen haben, was bei der grossen Metallmasse sehr bald eintritt und mit Sicherheit an dem Stehenbleiben der Quecksilberniveaus erkannt wird. Dann hebt man das Niveauröhr E , bis das Quecksilber in D auf dem Striche 100 steht, wobei also die in D befindliche Luft auf das bei 0° und 760 mm Druck angenommene Volum comprimirt ist, und verschiebt nun die Gabelklammer mit beiden Röhren D und E

gleichzeitig, bis der Theilstrich 100 in D und die Quecksilberkuppe in B in genau gleiche Höhe fallen, bis also auch die Luft in B ebenso wie diejenige in D auf das bei 0° und 760 mm eingenommene Volum gebracht ist. Sollte sich hierbei das Quecksilber in D ein wenig von dem Theilstriche 100 entfernt haben, so bringt man dies durch eine kleine Verschiebung von E in Ordnung und liest nun das reducirte Volum in B ab.

Wenn B in Cubikcentimeter eingetheilt ist, so ist die gesuchte Dampfdichte $D = \frac{g}{v \cdot 0.001293}$, in welcher Formel g das Gewicht der Substanz in Gramm, und v das Volum des Gases in B bedeutet. Hat man aber, was zu empfehlen ist, das Rohr B gleich so eintheilen lassen, dass jeder Grad $= \frac{1}{1.293} = 0.774$ ccm ist, also immer einem Milligramm Luft entspricht, so vereinfacht sich die Formel auf den Ausdruck: $D = \frac{g}{v^1}$, wobei g das Gewicht in Milligramm, v^1 die in B abgelesenen Grade bedeutet.

Die obige Beschreibung ist absichtlich eingehend genug gehalten, um Jedem, der noch keine derartige Operation ausgeführt hat, volle Anleitung dazu zu geben, und erscheint deshalb vielleicht Manchem die Manipulation complicirt. In Wirklichkeit ist sie aber äusserst einfach, fast ebenso einfach, wie die Ausführung der V. Meyer'schen Methode bei gewöhnlichem Luftdruck und gewiss von jedem Chemiker, der sie nach obiger Beschreibung ein oder zweimal probirt hat, mit aller Sicherheit durchzuführen.

Der beschriebene Apparat stellt nur die günstigste Form für unsere Modification des V. Meyer'schen Verfahrens dar. Wie schon erwähnt, kann man statt des Messrohres B die schon in vielen Laboratorien vorhandenen Gasvolumeter für Stickstoffbestimmungen u. dgl. benutzen. Der Stickstoffapparat bietet sogar den kleinen Vortheil dar, dass bei diesem der Nullpunkt unveränderlich an der Einmündung des gekrümmten Seitenstückes liegt; er ist aber durch seine Länge für vorliegenden Zweck etwas unbequem und hat auch den Nachtheil, dass man zwischen der zu der Birne gehörigen Capillare und dem erwähnten Seitenrohre ein etwas längeres Kautschukröhrchen mit Quetschhahn einschalten muss.

Will man auf die Bequemlichkeit der mechanischen Reduction des Gasvolums auf 0° und 760 mm verzichten, so kann man den Apparat durch Weglassung des Reductionsrohres vereinfachen, und jedes der bekannten »Nitrometer« dafür verwenden, mit denen auch in der That eine grössere Anzahl von durchaus gelungenen Versuchen gemacht wurden. Wie aus der obigen Beschreibung ersichtlich, wird die Beobachtung des jeweiligen Barometerstandes bei dem Versuche

an dem Apparate selbst gemacht und bedarf es also nur noch einer besonderen Temperaturbeobachtung.

Folgende Angaben, betreffend die bei Erhitzung der Birne A am besten einzuhaltenden Temperaturen, werden für die Praxis willkommen sein. Die ungefähre Siedepunktserniedrigung beim Arbeiten unter vermindertem Druck beträgt:

	Gewönl. Siedepunkt unter 100°	Gewönl. Siedepunkt 100—300°	Gewönl. Siedepunkt 200—300°	Gewönl. Siedepunkt über 300°
Beim Arbeiten unter einem Quecksilberdruck von .	mm 20 50 75	mm 20 50 75	mm 20 50 75	mm 20 50 75
Siedepunkts-Erniedrigung um	Grad 65 55 50	Grad 80 65 60	Grad 105 90 80	Grad 130 100 90

Man erhitzt am besten die Birne A etwa 20° über den Siedepunkt, welchen die betreffende Substanz bei dem anzuwendenden Drucke besitzt.

Folgende (von Neuberg ausgeführte) Versuche mögen die Brauchbarkeit des Verfahrens belegen:

Benzol (Siedepunkt 80°).

Bestimmung im Wasserdampf:

Substanz g	Gasvolum ccm	Dichte gefunden	Berechnet
0.0689	19.6	2.71	2.70
0.0689	19.5	2.73	—
0.0585	17.0	2.66	—
0.0783	21.9	2.76	—
0.0771	22.4	2.66	—

Anilin (Siedepunkt 183°).

Im Anilindampf (183°):

Substanz g	Gasvolum ccm	Dichte gefunden	Berechnet
0.0611	15.2	3.11	3.22

Naphtalin (Siedepunkt 218°).

Im Anilindampf (183°):

Substanz g	Gasvolum ccm	Dichte gefunden	Berechnet
0.0360	6.7	4.2	4.43
0.0358	5.7	4.2	—

Im Xyloldampf (140°):

Substanz g	Gasvolum ccm	Dichte gefunden	Berechnet
0.0385	6.7	4.44	4.43

Triphenylmethan (Siedepunkt 360°).

Im Diphenylamindampf (310°):

Substanz g	Gasvolum ccm	Dichte gefunden	Berechnet
0.0577	5.5	8.12	8.45
0.0595	5.5	8.36	—

Quecksilber (Siedepunkt 359°).

Im Diphenyldampf (254°):

Substanz g	Gasvolum ccm	Dichte gefunden	Berechnet
0.0374	4.25	6.8	6.9

Weitere Belege sind in einer später folgenden Abhandlung enthalten, in welcher Neuberg spezielle Anwendungen des oben beschriebenen Verfahrens zur Entscheidung bisher zweifelhafter Fälle (Dampfdichte des Chlorammoniums und Schwefels) beschreiben wird¹⁾.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

185. J. Traube: Zur Dissociationshypothese.

Erwiderung an Hrn. Svante Arrhenius.

(Eingegangen am 3. März; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf die neben in diesen Berichten (S. 224) erschienene Mitteilung des Hrn. Arrhenius: Bemerkungen zu Hrn. J. Traube's Kritik der Hypothese der elektrolytischen Dissociation, habe ich zu erwidern, dass mich diese Widerlegungen des Hrn. Arrhenius ebensowenig wie die wahrhaft vernichtende Kritik²⁾ des Hrn. Ostwald veranlassen können, auch nur einen einzigen der von mir gegen die Dissociationshypothese erhobenen 15 Einwände³⁾ zu modificiren, geschweige denn zurückzunehmen.

¹⁾ Der oben beschriebene Apparat ist bei J. G. Cramer, Steingasse, Zürich, bei C. Desaga, Heidelberg, und gewiss auch bei jeder anderen Apparatenhandlung zu haben.

²⁾ vgl. Zeitschr. f. physik. Chem. (Referate S. 91 u. S. 233 [1891]).

³⁾ J. Traube, diese Berichte XXIII, 3519 (1890).

Soweit mich die Mittheilung des Hrn. Arrhenius hierzu veranlasst, will ich in Folgendem nochmals auf die 15 Einwände in möglichster Kürze zurückkommen ¹⁾.

ad 1. Ich habe in den Ausführungen des Hrn. Arrhenius (S. 224 u. 225) vergeblich ein Eingehen auf diesen ersten Einwand gesucht.

ad 2. Hr. Arrhenius bleibt die Gründe schuldig, weshalb »die Statusnascendihypothese äusserst wenig befriedigend ist« (S. 225).

ad 3. (S. 224, Arrh.) Ich erwidere Hrn. Arrhenius nochmals: Die »elektrolytische Dissociation«, bei welcher »die beiden Ionen« sich auf Grund ihrer entgegengesetzt elektrischen Ladungen, »wie von einander untrennbar« verhalten, ist gar keine Dissociation. Auch ohne uns auf den Standpunkt Berzelius' zu stellen, können wir die elektrische Spannung zwischen 2 Ionen doch nur als ein Glied in dem Ausdruck für die Affinitätsgrösse betrachten, keineswegs aber eine Wirkung der Ionen auf einander auf Grund entgegengesetzter elektrischer Spannungen der Wirkung durch Affinität gegenüberstellen ²⁾.

ad 4. Nach Herrn Arrhenius (S. 225) ist für die Auffassung des Kaliumnickelcyanürs als Doppelsalz von der Formel $(2\text{KCN} + \text{Ni}(\text{CN})_2)$ kein Grund vorhanden, dagegen die Auffassung $\text{K}_2 - \text{Ni}(\text{CN})_4$ von Hrn. Ostwald und Kistiakowsky hinreichend begründet.

Hrn. Ostwald's ³⁾ Begründung besteht nun darin, »dass etwas verdünntere Lösungen des Salzes nach Zusatz von Salzsäure sehr lange klar bleiben und kein Nickelcyanür ausscheiden« und dass zweitens wegen der »gelben« Farbe der Lösung »nicht Nickel als Ion vorhanden sein könne«, »denn alle Salze, welche unzweifelhaft Nickelionen enthalten, sind grün gefärbt«. Nach Kistiakowsky ⁴⁾ würde allerdings gleichfalls Leitvermögen und Gefrierpunkt für Hrn. Ostwald's Formel sprechen, doch ist hierbei eine Voraussetzung nicht zu übersehen, nämlich die Voraussetzungen der Gültigkeit der Hypothese von Arrhenius.

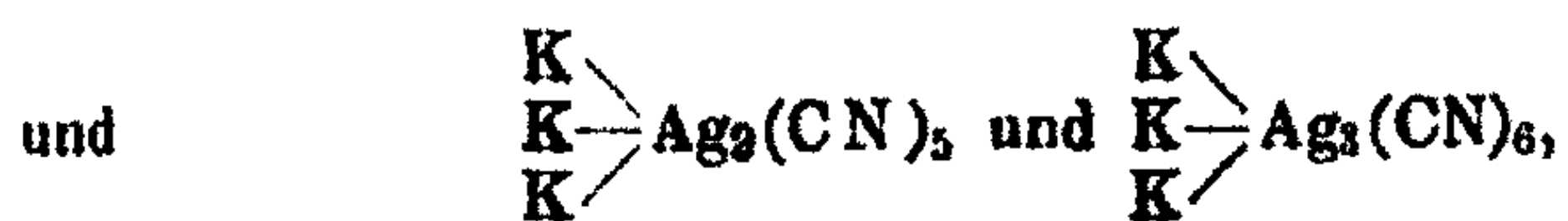
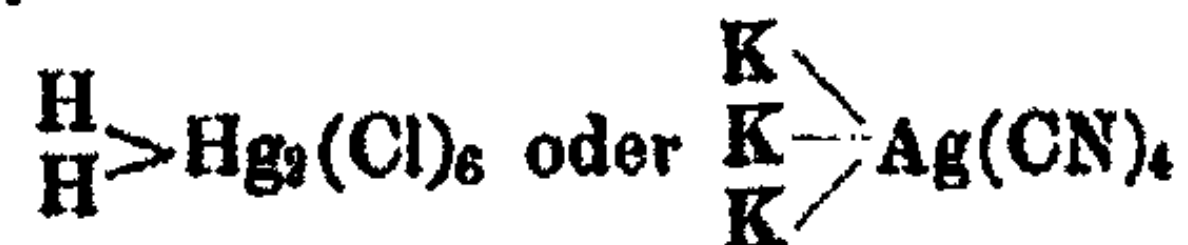
¹⁾ Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Seitenzahl, welche sich in der Mittheilung des Hrn. Arrhenius auf den betreffenden Einwand bezieht.

²⁾ Indem Hr. Arrhenius (S. 226) zur Erklärung der verschiedenen Färbungen verdünnter Lösungen von $\text{Fe} - \text{SO}_4$ und $\text{Fe} - \text{Cl}_3$ annimmt, dass bei Eisenvitriol das Eisenion mit der positiven Elektrizitätsmenge 2, bei Eisenchlorid mit der positiven Menge 3 geladen sei, erscheinen die Beziehungen der elektrischen Wirkungen von denen der Affinität nicht so entfernt, wie dies nach den Ausführungen S. 224 der Fall sein würde.

³⁾ Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 602 (1839).

⁴⁾ Kistiakowsky, Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 100 u. ff. (1890).

Die neuerdings auftauchenden Formeln, wie:



desgl. Namen wie »Chlorquecksilberwasserstoffsäure«¹⁾ dürften doch noch manchem Widerspruch begegnen, obwohl freilich nicht zu läugnen ist, dass — nach der Dissociationshypothese — mit der älteren Auffassung vieler Doppelsalze aufgeräumt werden müsste.

ad 5. (S. 225, Arrh.) Auf Grund der vorhergehenden Bemerkungen wird Hr. Arrhenius jetzt wohl diesen Einwand verstehen²⁾.

ad 6. (S. 226, Arrh.) Ich erwähne nur Hrn. Arrhenius' Ansicht, nach welcher die verschiedene Färbung sehr verdünnter Lösungen von Fe—SO₄ und Fe—Cl₃, oder von K₂—MnO₄ und K—MnO₄ in der verschieden grossen elektropositiven bzw. elektronegativen Elektrizitätsmenge der freien Ionen Fe bzw. MnO₄ begründet wäre. Hr. Ostwald würde demgemäss seine Ansicht, dass freie Nickelionen stets grün gefärbt seien, wohl einschränken müssen.

ad 7. (S. 226, Arrh.) Diese Eintheilung des Hrn. Arrhenius in additive und nichtadditive Eigenschaften ist mir unverständlich. Ich vermag nicht einzusehen, weshalb für sehr verdünnte Lösungen das spezifische Leitvermögen des Wassers durch Auflösung von Salzen eine additive, dagegen der spezifische Widerstand eine nichtadditive Aenderung erfahren soll. Hr. Nernst³⁾ scheint anderer Ansicht zu sein als Hr. Arrhenius.

ad 8. (S. 226, Arrh.) Hr. Arrhenius geht recht unvollständig auf meine Einwände ein.

Wenn einige Anhänger der Hydrattheorie in der Aufstellung von Hydraten zu weit gegangen sind, so folgt hieraus doch noch nicht, dass nun mit der ganzen Hydrattheorie aufgeräumt werden müsse. Vermuthlich ist Hr. Pickering mit Hrn. Arrhenius keineswegs ein-

¹⁾ M. le Blanc und A. A. Noyes, Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 392 und 399 (1890).

²⁾ vgl. die Ansicht Rüdorff's (diese Berichte XXIII, 1848 (1890)). Sowohl bei diesem Punkte, wie auch verschiedenen anderen Punkten, welche Hrn. Arrhenius nicht recht verständlich geworden sind (vgl. Arrh. S. 228, 230 und 231), würde ich gern länger verweilen, wenn mich nicht die Rücksichtnahme auf den Zweck dieser Berichte zu der nöthigen Kürze veranlassen müsste. Ich zweifle jedoch nicht, dass bei nochmaliger Durchsicht meine Andeutungen ähnlich genügen werden, Hrn. Arrhenius das, was ich meinte, erkennen zu lassen.

³⁾ W. Nernst, Chem. Centralbl. 62, Ref. 308 (1891).

verstanden, dass dieser eine seiner Arbeiten zu Ungunsten der Hydrattheorie geltend macht.

ad 9. (S. 227, Arrh.) Auch hier vermisse ich ein Eingehen auf meine Ausführungen.

Ich meinte durchaus nicht, »dass die Dissociationshypothese gegen die Annahme von Molecularcomplexen« in gewissen Fällen auftrate. Auch war mir die weiter citirte Aeusserung des Hrn. Arrhenius sehr wohl bekannt. Hr. Arrhenius hätte aber besser seine folgende frühere Aeusserung ¹⁾ wiederholt:

»Bei der im Vorigen ausgeführten Berechnung von i habe ich stillschweigend angenommen, dass die inactiven Moleküle als einfache Moleküle in der Lösung und nicht vereint in grösseren Molecularcomplexen vorkommen. Das Ergebniss dieser Berechnung verglichen mit den Resultaten der directen Beobachtung zeigt, dass im allgemeinen diese Voraussetzung vollkommen gerechtfertigt ist.« Dies heisst doch nichts Anderes, als dass die nach Hrn. Arrhenius meist gute Uebereinstimmung von i beob. und ber. für die meisten oft sehr concentrirten Lösungen zu der Annahme eines so gut als völligen Zerfalls der Complexe zwingt.

ad 10. (S. 227, Arrh.) Ich würde mich hier ja mit dem Zugeständniss des Hrn. Arrhenius begnügen können, »dass die von der Gastheorie geliehene Formel $\mu_{\infty} - \mu_{\nu} = \text{konst. } \mu_{\nu}^2$ die Leitfähigkeit der Salzlösungen zu berechnen nicht ausreicht.«

Ich kann aber diesen Punkt nicht verlassen, ohne gerade in Bezug auf diese »offene Frage« Hrn. Arrhenius nochmals daran zu erinnern, welche Rolle diese Formel in der Geschichte der Dissociationshypothese gespielt hat. »Diese Gleichung muss«, so hebt Hr. Ostwald hervor, »wenn die Dissociationstheorie der Elektrolyte richtig ist, das gesammte Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit binärer Elektrolyte ausdrücken.«

Ich glaube, man hätte doch etwas eher mit der Erkenntniss hervortreten können, dass auf Grund der Ungiltigkeit obiger Formel für Elektrolyte »die genaue Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Dissociation« nicht aufrecht zu erhalten ist. Auch in diesem Zugeständniss dürfte wohl besser das Wort »genaue« gestrichen werden, in Anbetracht der grossen — ganz unzweideutigen — Abweichungen von obiger Formel.

ad 11. (S. 228, Arrh.) Es genügt hier zu wiederholen, dass die früher von Hrn. Arrhenius ausgesprochene Ansicht, nach welcher die Spaltung der Moleküle in Ionen »mit einem grossen Aufwand von

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 638 (1887).

Energie vereint sein müsse, sich bei der späteren Berechnung aus experimentellen Daten als irrig erweist, indem keine Wärmeabsorption, sondern (nach Kraunhals sogar stets) Wärmeerzeugung berechnet wird. Hr. Arrhenius¹⁾ bemerkt hierzu:

»Wie man aus den Tabellen ersieht, giebt es sowohl Körper, welche bei ihrem Zerfall in Ionen Wärme absorbiren, als solche, die Wärme abgeben. Die letztere Klasse ist ein wenig schwächer. Es kann wohl als eigenthümlich auffallen, dass die Dissociationswärme oft negativ ist, da das Umgekehrte normal bei der gewöhnlichen Dissociation zutrifft. Wir kennen jedoch auch einen Fall von gewöhnlicher Dissociation, wo der Zerfall mit einer Wärmeentwicklung verbunden ist. Wenn zwei Grammmoleküle Ozon (O_3) in drei Grammmoleküle Sauerstoff (O_2) zerfallen, so geschieht dies mit einer Wärmeentwicklung von nicht weniger als etwa 30 000 cal.«

Hr. Arrhenius kann doch unmöglich diesen einen Fall, bei welchem der Uebergang zweier labileren dreiatomigen Moleküle in 3 stabile 2atomige Moleküle mit Wärmeerzeugung verbunden ist, mit dem Zerfall eines binären Moleküls in einzelne Atome in Parallele setzen wollen!

ad 12, 13²⁾ und 15. (S. 228 und 229.) Hr. Arrhenius hat gewiss Recht, »den Schwerpunkt meiner Einwände und den Ausgangspunkt meiner Kritik« in den letzten 4 Punkten zu suchen.

Ich bemerke zunächst, dass es nicht zulässig ist, in Bezug auf das Leitvermögen die Körper nur in Säuren, Basen³⁾ und Salze zu classificiren, sondern dass auch für recht indifferente Stoffe der Satz gelten würde: Jeder Stoff ist durch ein bestimmtes mit zunehmender Concentration abnehmendes moleculares Leitvermögen charakterisirt, dessen Grösse von Stoff zu Stoff ausserordentlich variirt und oft dem der Salze nahe kommt.

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 107 (1889).

²⁾ In Bezug auf die Veröffentlichung meiner Arbeit über Capillaritätsconstanten bitte ich Hrn. Arrhenius noch um einige Geduld. Hr. Arrhenius wird jedoch sicher erkennen, dass die Capillaritätsconstanten nur die Wahl lassen, für die wässrigen Lösungen organischer Stoffe entweder eine mit wachsender Verdünnung fortschreitende Spaltung complexerer Moleküle oder eine Dissociation in CH_3 , C_2H_5 , NH_2 , OH u. s. w. radicale und H , O , S , Cl u. s. w. Atome anzunehmen.

³⁾ Hr. Arrhenius sieht, ich mache ihm gern, da er Gewicht darauf legt, das Zugeständniss, den Säuren und Salzen auch noch die Basen einzuverleiben. Ich bemerke aber, dass ich »die Richtigkeit des Gesetzes von Kohlrausch« nicht angezweifelt habe, auch mich zu seiner Auffassung, Zucker, Alkohol, Acetamid, nicht aber Ameisensäure und Essigsäure unter die Nichtleiter zu rechnen, nicht bekennen kann. In beiden Fällen erscheint mir jene Bezeichnung gleich gut und gleich schlecht.

Nach Hrn. Arrhenius' Tabellen ¹⁾ gehört beispielsweise Acetamid zu den Nichtleitern, auch Paraldehyd wird von Hrn. Arrhenius gewiss zu den indifferenten Stoffen gerechnet werden. Beide Stoffe ergaben aber in wässriger Lösung sehr scharf bestimmbare Werthe für das Leitvermögen, Werthe, welche mit der Verdünnung zunehmen, sodass für Acetamid das Verhältniss $\frac{\mu_1}{\mu_{33}} = 0.34$, für Paraldehyd $\frac{\mu_4}{\mu_{64}} = 0.29$ gefunden wurde.

Die Anhänger der Dissociationstheorie kommen hier allerdings in nicht geringe Schwierigkeit; denn 1) Wie soll bei derartigen Stoffen die Zunahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung gedeutet werden? 2) Wenn ein Zerfall in Ionen angenommen wird, welches sind bei diesem Stoffe die Ionen? 3) Wie ist es möglich, da die Dissociationsformel $\frac{\mu_\infty - \mu_v}{\mu_v^2} = \text{konst.}$ gerade eine so »äusserst glänzende Bestätigung« bei den Säuren und Basen mit geringem Leitvermögen gefunden hat, dieselbe Formel auch hier mit Erfolg anzuwenden? Wie lässt sich hier, da die Leitfähigkeit nach Hrn. Ostwald eine so »eminent« constitutive Eigenschaft ist, das Gesetz von Kohlrausch auch auf diese Stoffe ausdehnen bezw. der Werth μ_∞ berechnen?

Uebrigens hat Hr. Arrhenius (S. 229 Arrh.) keineswegs nöthig, meine »zu so überraschenden Consequenzen führenden Versuche abzuwarten, um meinen Ausspruch zu verstehen, dass »Ostwald's hypothetische Berechnung von μ_∞ für alle organischen Stoffe mit all ihren wichtigen Folgerungen höchst bedenklich sei.« Doch nur, wenn das Leitvermögen auch für organische Stoffe eine additive Eigenschaft wäre, würde der kühne und folgenschwere Schritt des Hrn. Ostwald verständlich gewesen sein, die Werthe μ_∞ der freien Säuren aus denen der Salze durch Addition einer Constanten zu berechnen²⁾. Die bedenkliche Tragweite dieses Vorgehens des Hrn. Ostwald ergibt sich aus den Tabellen des Hrn. Arrhenius³⁾. Hr. Arrhenius vergleicht mit dem osmotischen Coefficienten i den aus dem Leitvermögen berechneten Werth $i = 1 + (k - 1) \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, in welchem Ausdruck $k = 1, 2, 3 \dots$ die Anzahl der Ionen bezeichnet. Der Quotient $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ nähert sich nun für die eigentlichen Elektrolyte meist sehr der Grösse 1, dagegen für die schwachen Leiter ebenso sehr dem Werthe 0, da der hypothetische Werth μ_∞ gegenüber dem Werthe μ_v meist aus-

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 634 (1887) und 2, 495 (1888).

²⁾ Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. I, 75 u. 97 (1887) III, 170 u. f. (1889).

³⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. I, 632—635 (1887).

serordentlich gross angenommen wird. Setze ich daher $k = 2$, so erhalte ich für i 2 Reihen von Werthen, welche sich mehr oder weniger den Zahlen 1 und 2 nähern, ganz in derselben Weise, wie die aus kryoskopischen Beobachtungen gewonnenen Werthe i .

Die schöne Uebereinstimmung der Werthe i erscheint daher nach dieser Richtung bis auf Weiteres ebenso problematisch, wie mir dieselbe für die eigentlichen Elektrolyte auch heute noch erscheint.¹⁾

ad 14. (S. 229, Arrh.) Ein wesentlicher Grund für die Ausdehnung des Avogadro'schen Satzes auf verdünnte Lösungen basirt auf dem Verhalten einer 1procentigen Rohrzuckerlösung²⁾. Nach Raoult's Beobachtungen würde aber eine 1procentige Rohrzuckerlösung das kryoskopische Verhalten vieler Salze zeigen, wie überhaupt sehr verdünnte wässrige Lösungen organischer Stoffe ein Verhalten andeuten würden, welches nur auf eine Dissociation von Complexen oder von Molekülen in Ionen zurückgeführt werden könnte³⁾.

Ein solcher »Zerfall in Ionen« scheint Hr. Arrhenius auch jetzt noch (S. 230, Arrh.) bei »Rohrzucker und Alkohol« im Streit mit der Dissociationshypothese zu stehen. Hr. Arrhenius Beobachtungen haben zu anderen Ergebnissen geführt, als die Untersuchungen Raoult's.

Hr. Raoult war so liebenswürdig, mir auf eine bezügliche Anfrage, ob er seine Ergebnisse gegenüber Hr. Arrhenius aufrecht erhalte, u. A. das Folgende zu erwidern:

»Je maintiens, sans aucune hésitation, au moins dans leur signification générale les résultats publiés dans la Zeitschr. f. physik. Chem. (2, S. 500 1888) relativement au sucre, à l'acide oxalique, l'acide tartrique, l'alcool³⁾.

¹⁾ Ich halte alles das aufrecht, was ich S. 3527—3528 (diese Berichte XXIII) gesagt habe. Der Druckfehler, auf welchen Hr. Arrhenius sich beruft, (S. 230 Arrh.) ändert auch nicht allzuviel an der Sache, denn die Zahlen Raoult's (Zeitschr. f. physik. Chem. II, 489 (1888) zeigen hinlänglich, wie weit »10 g in 1 L« noch von der Wirklichkeit entfernt ist.

²⁾ Raoult, Ann. chim. Phys. [6] 8, 289 u. f. (1886).

³⁾ Hr. Raoult schreibt mir: »Les nombres publiés par Arrhenius, comme résultant de mes expériences sur les dissolutions alcooliques ne sont pas tout à fait exacts.« Während nach den mir von Hr. Raoult gütigst mitgetheilten Zahlen $M \frac{C}{P}$ für C (Gefrierpunkt) = 1.1 bis 4.9° constant = 18.6 bis 18.7 bleibt, wächst $M \frac{C}{P}$ für C = 1.1 bis 0.2° von 18.6 bis 19.8. Dies geringere Anwachsen als bei Rohrzucker steht in vollstem Einklang mit Leitvermögen und Capillarität. Interessant sind die mir von Hr. Raoult mitgetheilten Zahlen über wässrige Lösungen von Ammonium- und Natriumnitrat. Bei

J'ai constamment remarqué, même pour ces substances, un accroissement anormal de l'abaissement moléculaire, lorsque la dilution devient très-grande. Craignant que cela ne provient d'une graduation défectueuse du thermomètre au voisinage de zéro, j'ai refait les expériences avec un thermomètre différent. Les résultats ont été les mêmes.

Hr. Arrhenius sieht, dass es der »offenen Fragen« doch noch mehr giebt; wer Recht behält, Hr. Raoult oder Hr. Arrhenius, wird die Zukunft lehren.

In den Schlussätzen seiner Abhandlung macht mich Hr. Arrhenius auf die »meine ganze Darstellung durchziehende unrichtige Auffassung« aufmerksam, wonach so oft auf dem Gebiete der Dissociationshypothese »Theorie und Erfahrung«, als auch verschiedene Forscher »einander widersprochen hätten«. »Nichts« könne »mehr unrichtig sein«.

Ich erinnere hier nur an die 3 Gründe für die Ausdehnung des Avogadro'schen Satzes auf verdünnte Lösungen.

Zu Punkt 1 der thermodynamischen Ableitung bemerkt Hr. Nernst¹⁾, es liege »in der Natur der Sache, dass man durch thermodynamische Betrachtungen nicht zu einer Vorstellung über Moleculargewichte gelangen kann.« In Bezug auf die aus Pfeffer's osmotischen Versuchen an 1procentigen Rohrzuckerlösungen gezogenen Schlüsse stehen sich die Ansichten der HH. Raoult und Arrhenius schroff gegenüber, und was die Beziehungen von Gefrierpunkt und Dampftension zur elektrolytischen Leitung betrifft, so wird, um Hrn. Ostwald's Dissociationsformel zu retten, in einer Arbeit aus Hrn. Ostwald's²⁾ Laboratorium »die genaue (!) Proportionalität von Leitfähigkeit und Dissociation« bei den Elektrolyten in Zweifel gezogen.

Hr. Arrhenius meint ferner, dass »die kühnsten (!) theoretischen Schlüsse« »von der Erfahrung bestätigt worden sind« und dass »die seltene Eintracht zwischen den verschiedenen Bearbeitern« »vor Allem dazu beigetragen habe«, »den neuen Ansichten eine so ungewöhnlich schnelle und allgemeine Verbreitung zu verschaffen.«

Hr. Arrhenius darf sich nicht täuschen.

Soviel auf der einen Seite für die Dissociationshypothese gesprochen wird, soviel wird auf der anderen Seite gegen dieselbe geschwiegen. Dieselbe ist noch keineswegs Allgemeingut der chemischen

ersterem Salze nimmt $M \frac{C}{P}$ für $C = 0.5$ bis 130° ab von 33.3 bis 22.1! Bei Natriumnitrat wird $M \frac{C}{P}$ von $C = 0.5$ bis 12° gleich 35.9 bzw. 26.4. Siehe meine Ausführungen über concentrirte Salzlösungen diese Berichte XXIII, 3523, 3526 und 3582 (1890).

¹⁾ Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 17 (1890).

²⁾ Noyes, Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 249 und 261 (1890).

Wissenschaft geworden. Mancher glaubt in dem Bewusstsein, schweigen zu dürfen, dass auch ohne seinen Widerspruch die Hypothese der elektrolytischen Dissociation kein neues Zeitalter des Phlogistons über die moderne Chemie heraufbeschwören wird.

Hannover, den 15. Februar 1891.

136. A. Michaelis: Ueber die Thionylamine.

(Zweite Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.

Nachdem früher¹⁾ gezeigt war, dass in einigen Aminen der aromatischen Reihe die Wasserstoffatome der Amidogruppe leicht durch Thionyl ersetzt werden können, schien es mir zunächst am wichtigsten zu sein, die Allgemeinheit dieser Reaction resp. ihre Grenzen festzustellen. Ich habe deswegen nach der Prüfung des Verhaltens des Thionylanilins gegen die zunächst in Betracht kommenden Reagentien in Gemeinschaft mit Hrn. Hümmel die Einwirkung des Thionylchlorides auf substituirte Aniline, in Gemeinschaft mit Hrn. Storbeck die Einwirkung auf Aethylamin untersucht. In allen Fällen gelang die Einführung des Thionylrestes auf die leichteste Weise. Man kann daher mit grosser Wahrscheinlichkeit in voller Allgemeinheit den Satz aufstellen:

»Die primären Amine (der aliphatischen und aromatischen Reihe) sind dadurch charakterisirt, dass sich in ihnen die beiden an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome leicht durch Thionyl ersetzen lassen.«

1. Ueber aromatische Thionylamine von A. Michaelis und R. Herz.

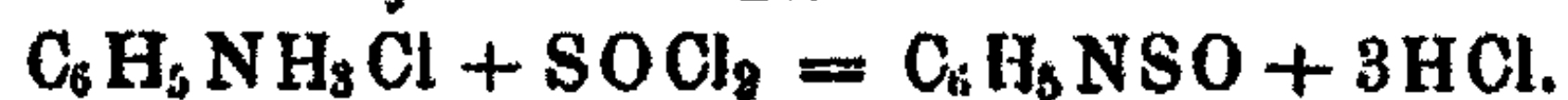
Thionylanilin C_6H_5NSO .

Bringt man 1 Mol. Thionylchlorid mit einer ätherischen oder Benzollösung von 1 Mol. Anilin zusammen, so erfolgt je nach dem Verdünnungsgrade eine mehr oder weniger heftige Reaction, durch welche sich, indess $\frac{2}{3}$ des Thionylchlorides unverändert bleiben, Thionylanilin und salzsaures Anilin bilden:



¹⁾ Michaelis und Herz, diese Berichte XXIII, 3430.

Beim Erhitzen wirkt das unveränderte Thionylchlorid weiter auf das salzsaure Anilin ein, indem unter lebhafter Salzsäureentwicklung sich auf's neue Thionylanilin bildet:



Man kann daher auch zur Darstellung des Thionylanilins direct salzsaures Anilin anwenden, und zwar ist dies bei weitem bequemer, da so erst beim Erhitzen eine Reaction erfolgt. Man verfährt am zweckmässigsten in folgender Weise:

100 g trockenes, fein gepulvertes, salzsaures Anilin werden mit 200 cem trockenem Benzol übergossen und 100 g Thionylchlorid hinzugefügt, wobei weder Erwärmung noch Einwirkung erfolgt. Man erhitzt nun einige Zeit am Rückflusskühler, bis die beim Sieden des Benzols sogleich eintretende Salzsäureentwicklung aufgehört hat und das salzsaure Anilin ganz oder doch beinahe ganz verschwunden ist. Bei der Destillation der eventuell filtrirten Flüssigkeit geht zuerst Benzol, das von etwas übergerissenem Thionylanilin gelb gefärbt ist, über, dann, unter ziemlich raschem Steigen des Thermometers, bei 198 bis 200° das Thionylanilin, welches man durch nochmalige Destillation reinigt. In dem Kühler setzt sich anfangs leicht eine feste, von anhängendem Thionylanilin gelbe Masse ab, die aus (durch Anziehen von Feuchtigkeit gebildetem) schwefligsaurem Anilin besteht.

Das so erhaltene Thionylanilin bildet, wie schon in unserer ersten Mittheilung gesagt, eine gelbe, in dicken Schichten gelbrothe Flüssigkeit von stechendem und zugleich aromatischem Geruch, die bei 200° fast unzersetzt siedet. Es ist jedoch rathsam, keine zu grosse Menge (nicht über 50 g) auf einmal zu destilliren, da sonst gegen Ende der Destillation unter Abscheidung kohligter Massen leicht eine nicht unbedeutende Zersetzung erfolgt.

Die Analyse des Thionylanilins führte zu folgenden Zahlen:

- 0.3150 g Substanz gaben 0.5216 g Baryumsulfat.
- 0.2479 g Substanz gaben 0.4174 g Baryumsulfat.
- 0.2690 g Substanz gaben 0.4144 g Stickstoff bei 752 mm Druck und 13°.
- 0.1815 g Substanz gaben 0.3454 g Kohlensäure und 0.0656 g Wasser.
- 0.2750 g Substanz gaben 0.5246 g Kohlensäure und 0.0993 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	51.80	51.90	51.82 pCt.
H	3.60	4.02	4.01 >
N	10.07	10.35	— >
S	23.02	22.74	22.94 >
O	11.51	—	— >
	100.00		

Das Thionylanilin sinkt im Wasser unter und wird von demselben oder von verdünnten Säuren nur langsam zersetzt, rascher beim

lebhaften Schütteln, indem es in Anilin und schweflige Säure resp. die Verbindung beider zerfällt. Mit wässerigen Alkalien findet sofort unter lebhafter Erwärmung und unter Abscheidung von (farblosem) Anilin Zersetzung statt, indem dies und schwefligsaures Alkali entsteht. Diese Reaction, welche quantitativ verläuft, beweist zugleich, dass der Thionylrest mit dem Stickstoff verbunden war. In absolutem Alkohol löst sich das Thionylanilin unverändert auf; destillirt man die Lösung, so geht erst Alkohol, dann bei 200° reines Thionylanilin über. Erhitzt man dieses mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 150° , so wird es unter Bildung von Schwefelwasserstoff weitgehend verändert; hierüber, sowie über die Einwirkung reducirender Substanzen auf Thionylanilin werden wir später berichten.

Thionylanilin und Salzsäure.

Von wässriger conc. Salzsäure wird das Thionylanilin sofort unter lebhafter Reaction in schweflige Säure und salzsaures Anilin übergeführt. Trockenes Salzsäuregas wird vom Thionylanilin bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, beim Abkühlen mit Eis und Kochsalz rascher aufgenommen, indem, der Gewichtszunahme entsprechend, etwa 2 Mol. Salzsäure aufgenommen werden. Es entsteht so eine farblose, leicht zersetzbare Verbindung, $C_6H_5NSO, 2HCl$, welche bei längerer Einwirkung von Salzsäure, unter entsprechender Gewichtsabnahme, fast allen Schwefel in Form von Thionylchlorid wieder verliert. Die Bildung des Thionylanilins aus salzsaurem Anilin und Thionylchlorid in der Wärme ist also in der Kälte und bei Ueberschuss von trockner Salzsäure umkehrbar.

Thionylanilin und Brom.

Versetzt man eine Lösung von Thionylanilin in absolutem Aether oder Ligroin mit Brom, so wirkt letzteres anfangs rasch, später nur langsam unter Ausscheidung eines festen, weissen Körpers ein. Quantitative Versuche ergaben, dass 1 Mol. Thionylanilin 3 Mol. Brom verbrauchen und dass der ausgeschiedene feste Körper bromwasserstoffsäures Tribromanilin war, das mit Wasser sogleich in Bromwasserstoffsäure und das gewöhnlich bei $118-120^{\circ}$ schmelzende Tribromanilin zerfiel. Der gesammte Schwefel des Thionylanilins befand sich in einer Verbindung, die in dem angewandten Petroleumäther gelöst war. Um die Natur desselben zu ermitteln, zersetzten wir 50 g Thionylanilin, die in dem mehrfachen Volum nicht über 40° siedendem Petroleumäther gelöst waren, durch 173 g allmählich zugesetzten Broms, wozu einige Tage nöthig waren. Es wurde dann filtrirt, das bromwasserstoffsäure Tribromanilin abfiltrirt, anhaltend mit Petroleumäther ausgewaschen und die gesammte Flüssigkeit destillirt. Wir erhielten so, nachdem der Petroleumäther abdestillirt war, eine braune,

zwischen 130 und 140° siedende Flüssigkeit, die sich mit Wasser lebhaft in schweflige Säure und Bromwasserstoffsäure zersetzte. Bei nochmaliger Destillation ging dieselbe dem grössten Theil nach bei 136°, aber immer noch nicht farblos über, da ein Theil derselben unter Bildung von Bromschwefel, Brom und schwefliger Säure zerfiel. Da auch eine Entfärbung durch Schütteln mit Quecksilber an der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung scheiterte, so führten wir von derselben eine Analyse aus, so wie sie sich nach zweimaliger Destillation ergab:

0.3395 g Substanz gaben 0.3505 g Baryumsulfat.

0.5310 g Substanz gaben 0.9790 g Bromsilber.

	Berechnet für SOBr_2	Gefunden
S	15.38	14.20 pCt.
B	76.92	78.43 „

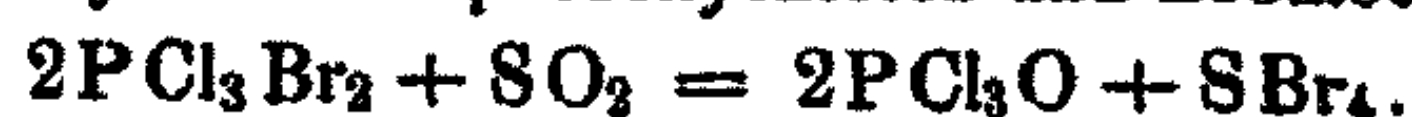
Aus diesen Zahlen ergibt sich, obgleich dieselben nur annähernd stimmen, in Verbindung mit der Thatsache, dass die Substanz mit Wasser in schweflige Säure und Bromwasserstoffsäure zerfällt, mit Sicherheit, dass nichts anderes als ein etwas freies Brom enthaltendes Thionylbromid SOBr_2 vorlag.

Die Einwirkung des Broms erfolgt mithin nach der Gleichung:



Es findet also eine Wanderung von 3 Wasserstoffatomen des Phenyls an den Stickstoff statt.

Das so dargestellte Thionylbromid war bisher unbekannt und lässt sich nicht in entsprechender Weise wie Thionylchlorid erhalten. Wie der Eine von uns früher zeigte¹⁾, wirkt Phosphorpentabromid gar nicht auf Schwefeldioxyd ein, während Phosphorchlorbromid sich mit Schwefeldioxyd zu Phosphoroxychlorid und Bromschwefel umsetzt:



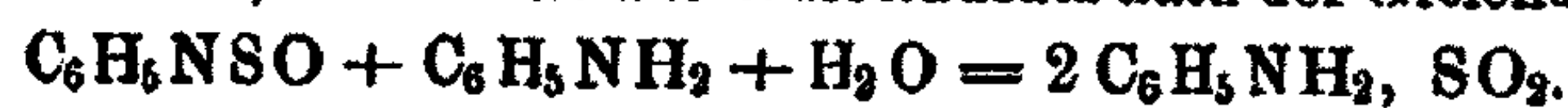
Die bei der Destillation des Thionylbromids constatirte leichte Zersetzlichkeit dieser Verbindung in Schwefeldioxyd und Bromschwefel bestätigt die früher ausgesprochene Vermuthung, dass bei der genannten Reaction zuerst SOBr_2 entstehe, welches unter den gegebenen Umständen nach der Gleichung: $2\text{SOBr}_2 = \text{SO}_2 + \text{SBr}_4$ zerfalle.

Thionylanilin und Anilin.

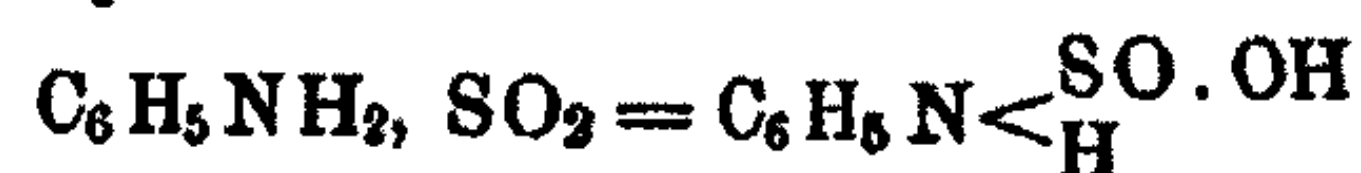
Das Thionylanilin ist das Analogon des Phenylisocyanats oder Carbonylanilins, das sich, wie bekannt, mit Anilin sehr leicht zu Diphenylharnstoff verbindet. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Thionylanilin nicht. Es lässt sich im offenen Reagenzglas längere Zeit mit Anilin zum Sieden erhitzen, ohne dass eine Einwirkung stattfindet. Erhitzt man gleiche Moleküle beider Substanzen im zugeschmolzenen

¹⁾ Michaelis, Anorg. Chemie I, 641.

Rohr auf 200°, so tritt wohl Einwirkung ein, es entsteht aber ein blauer, schwer löslicher, schwefelhaltiger Farbstoff, dessen Natur noch der Aufklärung bedarf. Ebenso entstehen blaue und rothe schwefelhaltige Farbstoffe, wenn man Thionylanilin mit Diphenylamin oder Dimethylanilin unter Zusatz von Condensationsmitteln erhitzt. Setzt man dagegen zu einem Gemisch gleicher Moleküle Thionylanilin und Anilin etwas Wasser oder feuchten Aether, so bildet sich sofort unter lebhafter Wärmeentwicklung eine feste weisse Substanz, welche mit dem schon früher von Schiff¹⁾ dargestellten schwefligsauren Anilin $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{SO}_2$ identisch ist. Diese Verbindung, die man leicht durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf eine wässrige oder ätherische Lösung von Anilin erhält, ist relativ beständig, schmilzt bei etwa 60° und zerfällt nur langsam in ihre Componenten. Aus dem Thionylanilin und Anilin, entsteht sie auf Wasserzusatz nach der Gleichung:



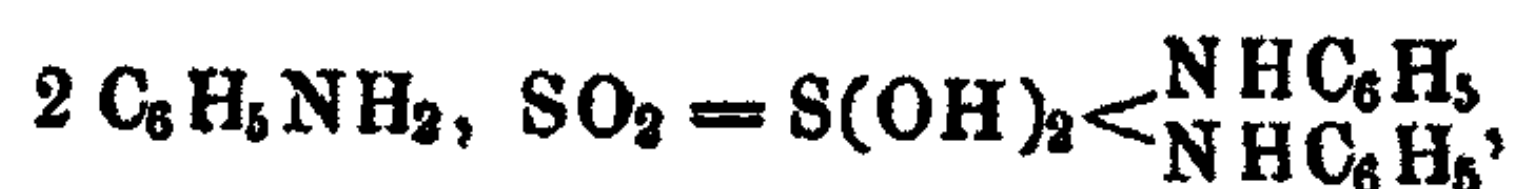
Ausser diesem Anilinsulfit ist noch ein zweites von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{SO}_2$ ²⁾ bekannt, das in schön ausgebildeten Krystalltafeln erhalten wird, aber sehr leicht unter Abgabe von Schwefeldioxyd zerfällt, indem wahrscheinlich die oben angegebene Verbindung entsteht. Es liegt am Nächsten, dieses Anilinsulfit als die dem Thionylanilin entsprechende Säure aufzufassen:



und das zweite Sulfit als das Anilinsalz dieser Säure zu betrachten³⁾:



Das erste Sulfit würde danach als Phenylthionaminsäure zu bezeichnen sein und der im freien Zustande nicht existirenden Phenylcarbaminsäure entsprechen. Für die zweite Verbindung ist aber noch eine andere Formel möglich, nämlich die eines hydroxylierten Harnstoffs:



die meiner Ansicht nach auch in Betracht zu ziehen ist.

Thionylanilin, Anilin und Benzaldehyd.

Löst man gleiche Moleküle Thionylanilin und Anilin in Alkohol und fügt Benzaldehyd hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit unter lebhafter Erwärmung ein fester weisser Körper aus, der abfiltrirt, mit kaltem Alkohol ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystalli-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 125.

²⁾ P. Boessneck, diese Berichte XXI, 1910.

³⁾ Vergl. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 140, 126.

sirt völlig weiss und rein in feinen verfilzten Nadeln erhalten wird. Derselbe ergab sich mit dem von H. Schiff¹⁾ durch Einwirkung von Benzaldehyd auf schwefligsaures Anilin erhaltenen Körper identisch, doch zeigte die Analyse, dass die von Schiff angegebene Formel $2 C_6H_5NH_2, 2 C_6H_5CHO, SO_2$ unrichtig ist. Schiff führte zur Aufstellung dieser Formel nur eine Schwefelbestimmung aus, deren Richtigkeit wir nicht bestätigen können. Die vollständige Analyse führte uns zu der Formel $2 C_6H_5NH_2, C_6H_5CHO, SO_2$.

0.2516 g Substanz lieferten 0.1465 g Baryumsulfat.

0.2110 g Substanz lieferten 0.1400 g Baryumsulfat.

0.3197 g Substanz lieferten 0.2141 g Baryumsulfat.

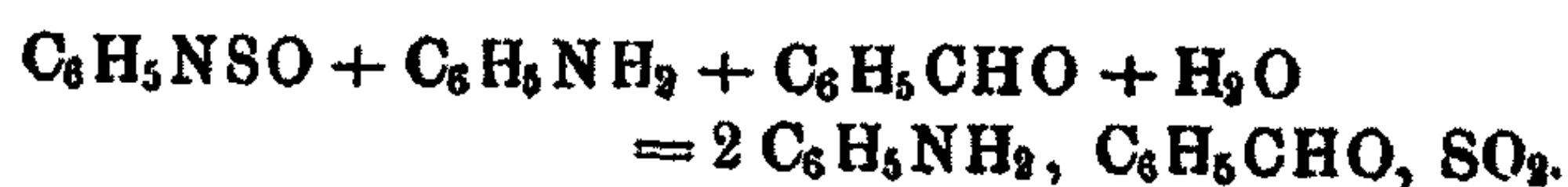
0.2734 g Substanz lieferten 18.8 ccm Stickstoff bei 15° C. und ²⁾ 762 mm Druck.

0.2175 g Substanz lieferten 0.5080 g Kohlensäure und 0.1065 g Wasserstoff.

0.2160 g Substanz lieferten 0.5083 g Kohlensäure und 0.1064 g Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden	
C	64.05	63.72	64.18	—
H	5.52	5.44	5.47	—
N	7.87	8.08	—	—
S	8.99	9.08	9.11	9.30

Das schweflige Benzimidazol, wie wir die Verbindung vorläufig nennen wollen, entsteht aus Thionylanilin, Anilin und Benzaldehyd unter Aufnahme von Wasser, dass dem angewandten (gewöhnlichen) Alkohol entnommen wird:



Bringt man oben genannten Körper für sich oder unter Verdünnung mit einem wasserfreien Lösungsmittel zusammen, so bleibt die Hälfte des Thionylanilins unverändert und es entsteht neben schwefligsaurem Benzimidazol Benzylidenanilin³⁾ $C_6H_5CH=NC_6H_5$, welches bei seiner Entstehung aus Bittermandelöl und Anilin das zur Bildung der Schwefelverbindung nöthige Wasser liefert:

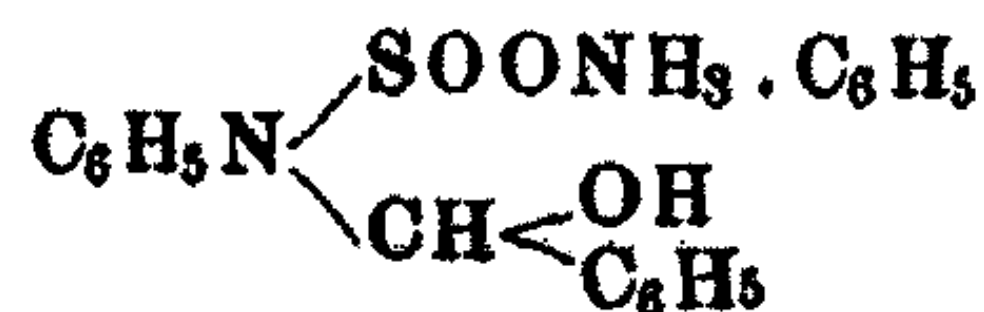


¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 130; 210, 128.

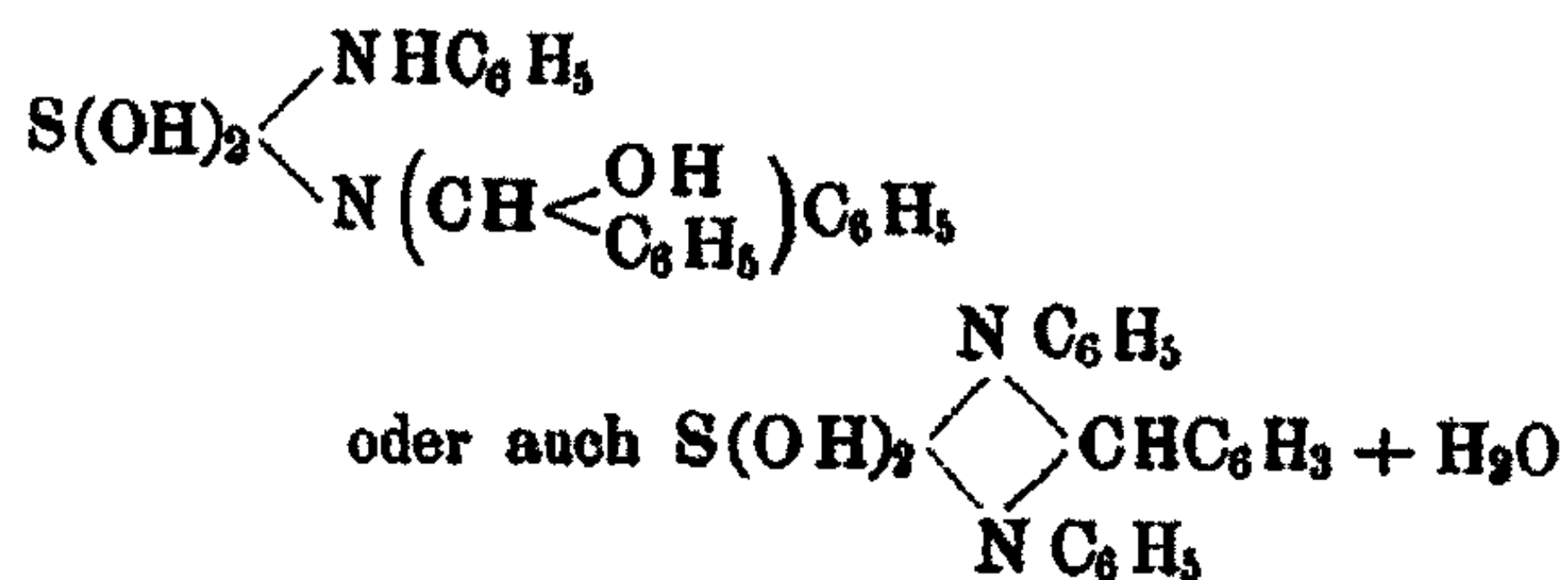
²⁾ Die Stickstoffbestimmung muss sehr langsam ausgeführt werden, da man sonst, wie auch früher von V. Meyer (diese Berichte XVII, 1576) bei Stickstoff und schwefelhaltigen Verbindungen beobachtet wurde, stets zu viel Stickstoff erhalten wird.

³⁾ Wir möchten hierbei anführen, dass das Benzylidenanilin (aus Anilin und Benzaldehyd direct zum Vergleich dargestellt) sich am besten aus Petroleumäther umkrystallisiren lässt und dann ganz farblose bei 54° schmelzende Krystalle bildet.

Das schweflige saure Benzanilin bildet, wie schon angegeben, feine weisse, zu einer filzartigen Masse vereinigte Nadeln, die bei 124° glatt schmelzen und sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzen. Sie lösen sich in heissem Alkohol und in Wasser und lassen sich aus beiden Lösungsmitteln umkrystallisiren. In Aether ist die Verbindung schwerer löslich. Sie lässt sich, ohne Zersetzung zu erleiden, beliebig lange aufbewahren. Die Constitution dieser und ähnlicher Verbindungen ist noch nicht mit Sicherheit anzugeben. Betrachtet man das Anilinsulfit $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{SO}_2$ als Anilinsalz der Phenylthionaminsäure, so würde die Formel:



am wahrscheinlichsten sein, während die Harnstoffformel des Anilinsulfits zu der Constitution:



führen würde.

Schiff und seine Schüler¹⁾ haben noch eine ganze Reihe von Verbindungen der Aldehyde mit aromatischen Aminen beschrieben und meistens Aldehydverbindungen des Sulfits $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2$ oder eines entsprechenden Sulfits mit einer andern Base, also Condensationsproducte der Phenylthionaminsäure erhalten. Dieselben sind wohl ohne Zweifel Abkömmlinge der Thionylamine und bedürfen, bevor man Schlüsse auf eine rationelle Formel ziehen will, zuvor nach der genauen Untersuchung. Wahrscheinlich sind auch die von Boessneck²⁾ beschriebenen Verbindungen des Acetons mit Sulfiten aromatischer Amine Derivate der Thionylamine.

Thionylanilin und Hydrazine.

Vermischt man Thionylanilin und Phenylhydrazin, so erfolgt nach kurzer Zeit eine heftige Reaction unter lebhafter Gasentwicklung und unter Bildung harziger, schwer rein zu erhaltender Substanzen. Viel glatter verläuft die Reaction in alkoholischer Lösung oder wenn man Thionylanilin mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von essigsauerm Phenylhydrazin schüttelt. Nach kurzer Zeit scheidet sich

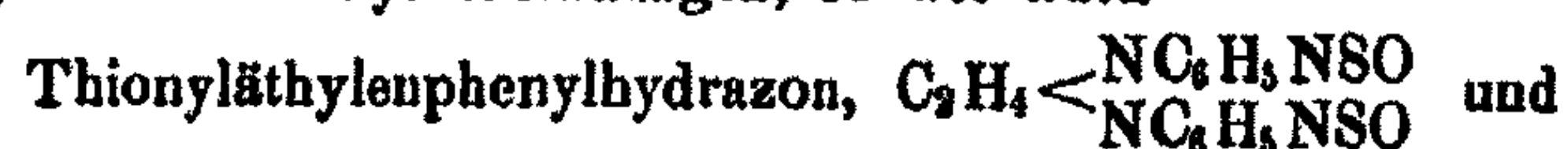
¹⁾ Schiff a. a. O. und z. B. Papasogli, Ann. Chem. Pharm. 171, 137.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1906.

dann ein fester, gelber Körper aus, der, abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, sich als das früher von dem Einen von uns dargestellte Thionylphenylhydrazon $C_6H_5NH.NSO$ erwies. Bei der Einwirkung von Thionylanilin auf Phenylhydrazin wandert also einfach das Thionyl vom Anilinrest zum Hydrazinrest:



Eine gleiche Reaction zeigen nach unseren Erfahrungen alle aromatischen Hydrazine. Die Darstellung der Thionylverbindungen derselben ist danach eine sehr einfache: Man löst das salzsaure Salz des Hydrazins in Wasser, fügt essigsaurer Natrium hinzu und schüttelt mit Thionylanilin. Nach einigen Minuten scheidet sich das Thionylhydrazon, meist fest und krystallisirt, ganz wie das Hydrazon eines Aldehydes aus. Hr. Ruhl, der sich mit der Untersuchung dieser Körper eingehend beschäftigt, erhielt so mit Leichtigkeit das Thionylphenylmethylhydrazon $C_6H_5NCH_3.NSO$ (gelbe Krystalle), die entsprechende Aethyl- und Isobutylverbindungen, so wie auch



Da diese Hydrazone sich meistens durch grosses Krystallisationsvermögen auszeichnen, unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig sind und mit Alkali leicht in Hydrazin und schwefligsaures Salz zerfallen, so wird man dieselben häufig zur Abscheidung und Reinigung von Hydrazinen anwenden können.

Von grossem Interesse musste es sein, die Einwirkung des Thionylanilins auf das Diamid zu studiren, da so möglicher Weise die

Verbindung $\begin{array}{c} NSO \\ || \\ NSO \end{array}$ zu erhalten war. Hr. Prof. Curtius war so

freundlich, uns zu diesem Zweck etwas salzsaures Hydrazin zu übersenden, wofür wir demselben unsern besten Dank ausdrücken; leider aber wirkt Thionylanilin auf eine wässrige Lösung desselben, auch wenn sie mit essigsauerm Natrium versetzt ist, nicht ein. Nach den Erfahrungen, die der Eine von uns bei der Untersuchung des Thionyl-diäthylhydrazons $(C_2H_5)_2N.N=SO$ machte, ist es wahrscheinlich,

dass ein Thionylhydrazon $\begin{array}{c} NSO \\ || \\ NSO \end{array}$ vom Wasser zersetzt wird, so dass

zur Darstellung desselben die Anwendung von freiem Hydrazin nöthig sein wird.



Das *p*-Thionyltoluidin haben wir schon in unserer ersten Mittheilung beschrieben.

Die Analyse desselben ergab:

0.5820 g Substanz lieferten 0.8692 g Baryumsulfat.

0.3365 g Substanz lieferten 27.6 ccm Stickstoff bei 752 mm Druck und 21°

	Gefunden	Berechnet
S	20.51	20.51 pCt.
N	9.15	9.24 »

Die Verbindung ist in ihren Eigenschaften dem Thionylanilin völlig analog. Versetzt man die Lösung von 1 Mol. desselben und 1 Mol. Paratoluidin in Alkohol mit Benzaldehyd, so scheidet sich sofort das schweflige Benztoluidin als weisse, feste Masse aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol feine, fast glanzlose, weisse Nadeln bildet. Die Analyse führte zu der Formel



0.2627 g Substanz lieferten 0.1623 g Baryumsulfat.

0.2236 g Substanz lieferten 15.1 ccm Stickstoff bei 16° und 756 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
S	8.33	8.51 p Ct.
N	7.30	7.38 »

Die Verbindung schmilzt bei 119 bis 120°.

Das *o*-Thionyltoluidin wird wie die Paraverbindung dargestellt, ist aber bei gewöhnlichem Druck nicht mehr unzersetzt destillirbar. Es siedet bei 100 mm Druck bei 184° und bildet eine hellgelbe, schwächer als die Paraverbindung und als das Thionylanilin riechende Flüssigkeit, die beim Abkühlen nicht erstarrt und mit Alkalien unter Bildung von *o*-Toluidin und schwefligeurem Alkali leicht zersetzt wird.

Eine Schwefelbestimmung ergab:

0.4463 g Substanz lieferten 0.6859 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	20.91	21.11 pCt.

Auch das *p*- und *o*-Xylidin setzen sich, wie der Eine von uns in Verbindung mit Hrn. Junghaus fand, mit Thionylchlorid leicht unter Bildung der Thionylxylidine um, die nur unter vermindertem Druck unzersetzt destillirbar sind. Ebenso lässt sich, wie wir in unserer ersten Mittheilung schon angaben, leicht ein Thionylcumidin erhalten.



Thionylchlorid wirkt auf das salzsaure Benzidin nur wenig, leicht auf die freie, in Benzol gelöste Base ein. Nachdem das Ganze einige Zeit lang am Rückflusskühler erhitzt ist, erhält man beim Abkühlen

des heissen Filtrats das Thionylbenzidin in rothen, durchsichtigen Nadeln:

0.2108 g Substanz lieferten 0.3480 Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	23.00	22.70 pCt.

Es war also in die beiden Amidogruppen Thionyl eingetreten. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Benzol, noch leichter löslich in Chloroform. Sie zersetzt sich durch die Feuchtigkeit der Luft und darf daher nicht zu häufig umkrystallisirt werden.

2. Ueber substituirte Thionylaniline von A. Michaelis und C. Hüme.



Thionylchlorid wirkt auf in Benzol gelöstes Parachloranilin fast ebenso heftig wie auf Anilin ein. Man löst 20 g Chloranilin in 40 cem Benzol, fügt 20 g Thionylchlorid allmählich hinzu und erhitzt, so lange noch Salzsäure entweicht. Statt der freien Base kann auch hier das salzsaure Salz angewandt werden. Nach beendeter Reaction wird destillirt, wobei das Thionyl-*p*-chloranilin bei 237° constant übergeht und beim Abkühlen leicht erstarrt.

Die zuletzt übergehenden Theile sind meist dunkler gefärbt.

Die Analyse ergab:

0.4343 g Substanz lieferten 0.5810 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	18.44	18.49 pCt.

Das Thionyl-*p*-chloranilin bildet schwach gelb gefärbte Krystalle, die bei 36°, also schon bei Handwärme, schmelzen und dann in eine gelbe, aromatisch riechende Flüssigkeit übergehen. Es wird von kaltem Wasser nur langsam, rasch von heissem oder von Alkalien zersetzt, indem *p*-Chloranilin zurückgebildet wird und schweflige Säure oder deren Salz entstehen.



Die Verbindung wird genau so wie die vorhergehende erhalten und bildet eine bei 233° siedende, beim Abkühlen erstarrende, gelbe Flüssigkeit.

0.410 g Substanz lieferten 0.547 g BaSO₄.

	Gefunden	Berechnet.
S	18.44	18.27 pCt.



Um festzustellen, ob Thionylchlorid auch noch auf schwache Basen einwirkte, brachten wir es mit dem, wie oben angegeben, durch Einwirkung von Brom auf Thionylanilin erhaltenen, und durch Umkrystallisiren gereinigten Tribromanilin in Benzollösung zusammen. Beim Erhitzen wurde mit Leichtigkeit das Thionyltribromanilin erhalten, das beim Abkühlen der Benzollösung auskrystallisirte und durch Abpressen und Umkrystallisiren aus wenig Benzol gereinigt wurde.

Es bildet feine gelbe Nadeln die bei 74—75° schmelzen, und sich mit Wasser leicht in Tribromanilin und schwefelige Säure zersetzen. 0.2012 g Substanz gaben 0.1238 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
S	8.44	8.51 pCt.



Auf Metanitrilanin, das in Benzol gelöst ist, wirkt Thionylchlorid in der Kälte nicht mehr ein. Beim Erhitzen entweicht jedoch Salzsäure in Strömen, indem sich anfangs eine feste Masse ausscheidet, die beim weiteren Erhitzen wieder verschwindet. Beim Abkühlen der Benzollösung scheiden sich gelbe Krystalle aus, die durch Abpressen, Auflösen in wenig warmem Benzol, Filtriren und Ausfällen mit Petroleumäther gereinigt werden. Ueberschichtet man die Benzollösung vorsichtig mit dem Aether, so dass nur allmähliche Vermischung stattfindet, so erhält man die Verbindung in sehr grossen, schön ausgebildeten Krystallen.

0.316 g Substanz lieferten 0.3949 g BaSO₄.

0.3558 g Substanz lieferten 0.4430 BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
S	17.39	17.17	17.09 pCt.

Das Thionylmetanitrilanin bildet gelbe flache Prismen, die bei 63.5° schmelzen, als solche geruchlos sind, an der Luft oder beim Aufbewahren aber leicht nach schwefeliger Säure riechen. Durch Alkali oder heisses Wasser werden sie unter Regenerirung von *m*-Nitrilanin zersetzt.



Das Paranitrilanin verhält sich ähnlich gegen Thionylchlorid wie die Metaverbindung. Das Thionylnitrilanin ist jedoch in Benzol

leichter löslich und muss daher aus der theilweise abdestillirten Lösung durch Petroleumäther gefällt werden. Durch nochmaliges Lösen in Benzol, Filtriren und Fällen mit Petroleumäther wird es gereinigt.

0.4260 g Substanz lieferten 0.5293 g BaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
S	17.39	17.04 pCt.

Das Thionylparanitranilin ist in seinem Aeusseren von der Meta-Verbindung ganz verschieden; es bildet feine gelbe oder gelbrothe Nadeln, die bei 70° schmelzen und höher erhitzt sich zersetzen. Es riecht beim Aufbewahren stark nach schwefeliger Säure und wird von heissem Wasser und von Alkali leicht zersetzt.

3. Ueber Thionyläthylamin C₂H₅N:SO von A. Michaelis und O. Storbeck.

Auf salzsaures Aethylamin wirkt Thionylchlorid nicht oder doch nur sehr wenig ein. Wir mussten daher, um obige Verbindung darzustellen, von reinem, wasserfreien Aethylamin ausgehen. 30 g des letzteren wurden in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz stark abgekühlt und dann zu dem mehrfachen Volum ebenfalls stark abgekühlten wasserfreien Aether hinzugefügt, was ohne Verlust geschehen kann. In diese Lösung liessen wir nun die berechnete Menge ebenfalls mit Aether verdünntes Thionylchlorid langsam und unter fortwährender Kühlung hineintropfen. Auf diese Weise geht die Reaction unter reichlicher Ausscheidung von salzsaurem Aethylamin ganz ruhig und glatt von statten. Nachdem alles Thionylchlorid hinzugefügt, liessen wir den verschlossenen Kolben noch eine Zeit lang unter häufigem Umschütteln stehen, um den Niederschlag dichter zu machen, und filtrirten nun, was rasch und leicht von statten geht. Man erhält so ein schwach gelbes Filtrat, das sich an der Luft sehr leicht unter Ausscheidung von schwefligsaurem Aethylamin trübt. Nachdem das salzsaure Aethylamin wiederholt mit Aether gewaschen war, destillirten wir aus dem Wasserbade sehr langsam und erhielten so eine zwischen 60 und 75° siedende Flüssigkeit, deren Hauptmenge bei nochmaliger Destillation zwischen 70 und 73° überging. Diese Fraction ergab sich als das gesuchte Thionyläthylamin:

	Gefunden	Berechnet
S	35.1	34.74 pCt.

Die Verbindung bildet eine farblose, bei 73° siedende, stechend an Chlorkalk erinnernde, ganz anders wie Thionylanilin riechende Flüssigkeit, die schon durch Wasser unter Erwärmung zersetzt wird. Alkalien scheiden daraus leicht das an seinem Geruch kenntliche Aethylamin ab. Säuren entwickeln schwefelige Säure. Die Bildung des Thionyläthylamins verläuft nach der Gleichung:



Durch die Darstellung des Thionyläthylamins ist die Möglichkeit der Einführung des Thionyls auch in die aliphatischen Amine nachgewiesen. Wir sind damit beschäftigt, auch diese Art der Thionylamine eingehend zu studiren.

Ich möchte zuletzt noch hervorheben, dass nach Darstellung der Thionylamine nunmehr das Verhalten des Thionylchlorids gegen alle drei Klassen der aromatischen Amine festgestellt ist: Die tertiären aromatischen Amine bilden mit Thionylchlorid Thioverbindungen und Sulfosäurechloride, die secundären Thionyl-derivate, bei denen das Thionyl in den aromatischen Rest eintritt, die primären Thionylamine.

Rostock, März 1891.

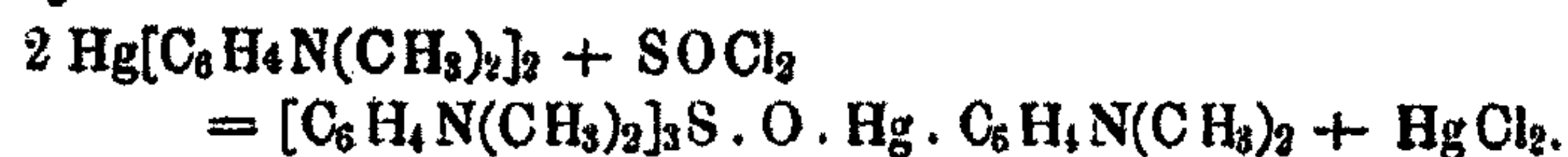
137. A. Michaelis und E. Godchaux: Ueber aromatische Sulfine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Michaelis.)

In früheren Mittheilungen haben wir gezeigt, dass durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Dimethylanilin nicht Thionyldimethylanilin, sondern Thiodimethylanilin und Dimethylanilinsulfonchlorid erhalten werden, während durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Monomethylanilin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid glatt Thionylmonomethylanilin $\text{SO} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \end{matrix}$ entstand. Nachdem wir nun weiter durch Versuche constatirt hatten, dass auch bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich aus Dimethylanilin und Thionylchlorid kein Thionyldimethylanilin erhalten lässt, versuchten wir zuletzt ein solches durch Einwirkung des von Schenk und dem Einen von uns dargestellten Quecksilberdimethylanilins auf Thionylchlorid zu erhalten. Auch diese Reaction führte jedoch nicht zu dem erwarteten Resultate, sondern wir erhielten zu unserer Ueberraschung ein Product, aus dem sich nach dem Entfernen des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff ein methylamidirtes Triphenylsulfinchlorid, nämlich Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{S Cl}$ mit Leichtigkeit erhalten liess. Entsprechend den Mengenverhältnissen der angewandten Substanzen geht die Reaction ganz ähnlich wie bei der Darstellung tertiärer Alkohole nach der Butlerow'schen Methode

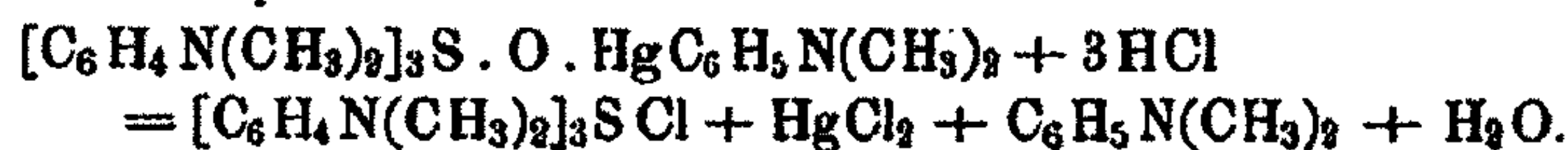
so vor sich, dass 2 Moleküle Quecksilberdimethylanilin auf 1 Molekül Thionylchlorid einwirken:



Die als dichter Niederschlag ausgeschiedene Verbindung



wird beim Erhitzen mit Salzsäure zersetzt, indem sich Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid, Dimethylanilin und Quecksilberchlorid bilden, und nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff lässt sich durch Anfüllen mit Natronlauge das Sulfinchlorid leicht isolieren. Die Zersetzung des angeführten Zwischenproductes durch Salzsäure erfolgt in ganz ähnlicher Weise wie die Zersetzung des Zwischenproductes bei der Buttlerowschen Reaction durch Wasser:



Aus dem Sulfinchlorid lassen sich leicht das Hydroxyd, Bromid und Jodid darstellen, alles schön krystallisirte Verbindungen.

Der Grund für die Auffindung der aromatischen Sulfine liegt wahrscheinlich darin, dass sich das Quecksilberdimethylanilin schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Thionylchlorid umsetzt, während andere Quecksilberverbindungen, wie das Quecksilberdiphenyl, erst bei hoher Temperatur einwirken, wobei eine Bildung von Sulfinen, die sich bei diesen Temperaturen zersetzen, nicht wohl möglich ist. Aus diesem Grunde hat der Eine von uns die Darstellung einer ganzen Reihe von aromatischen Quecksilberverbindungen in Angriff nehmen lassen, um dieselben hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Thionylchlorid zu untersuchen.

Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{S} \text{Cl} + 6 \text{H}_2\text{O}.$

Zur Darstellung des Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorides verfährt man am besten in folgender Weise.

10 g Quecksilberdimethylanilin wurden in 200 bis 250 ccm Benzol gelöst und zu der lauwarmen Lösung allmählich und unter stetem Umschütteln 1.5 bis 2 g Thionylchlorid in 30 ccm Benzol gelöst hinzugesetzt. Es schied sich sofort ein hellgelber, voluminöser Niederschlag aus, der gegen Schluss der Reaction sich zusammenballte, eine rothe oder braune Färbung annahm und bei etwas überschüssigem Thionylchlorid grün wurde. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, an der Luft getrocknet, mit Wasser ausgewaschen und alsdann mit mässig concentrirter Salzsäure so lange gekocht, bis er unter Zurücklassung einer kleinen Menge gelben Pulvers vollkommen in Lösung gegangen war. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in diese

kalte Lösung wurde dann das Quecksilber entfernt und das Filtrat ohne vorhergehende Vertreibung des Schwefelwasserstoffs in der Kälte mit Natronlauge gefällt. Es schied sich alsdann das Sulfinchlorid in gelben Flocken aus, die durch gleichfalls ausgefalltes Dimethylanilin verunreinigt waren. Der mit wenig kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wurde in warmem Alkohol gelöst, durch Einleiten von Kohlensäure etwa noch anhaftendes Natron als Carbonat gefällt und nach dem Zusatz von Wasser zur Vertreibung des Dimethylanilins einige Zeit gekocht. Nach Zusatz von Thierkohle wurde nun die eingeeengte Lösung filtrirt, worauf sich beim Erkalten sofort reichliche Mengen des Sulfinchlorides in farblosen flimmernden Nadeln ausschieden. Aus einer verdünnten Lösung schoss es beim Verdunsten derselben in gelben, centimeterlangen, dicken Krystallen an. Sind die Krystalle dunkelbraun gefärbt, so empfiehlt es sich, dieselben nochmals zu lösen und mit Thierkohle aufzukochen. Auch kann man, um das Sulfinchlorid von jeder Spur anorganischer Verbindungen zu befreien, dasselbe aus seiner wässrigen Lösung durch Chloroform ausschütteln.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes ergab auf die Formel



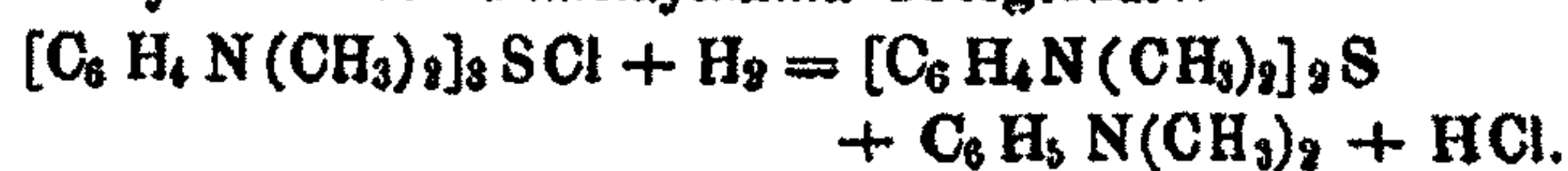
stimmende Werthe:

- 0.1808 g gaben 0.3544 g Kohlensäure und 0.1272 Wasser.
 0.1930 g gaben 0.3779 g Kohlensäure und 0.1370 Wasser.
 0.2167 g gaben 0.0974 g Baryumsulfat.
 0.1682 g gaben 12.2 ccm Stickstoff bei 22° mit 743 mm Druck.
 0.3297 g gaben 0.0876 g Chlorsilber.
 0.2831 g gaben auf 120–125° erhitzt einen Gewichtsverlust von 0.0580 g.
 1.0643 g gaben auf 125° erhitzt einen Gewichtsverlust von 0.2154.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	33.78	53.46	53.43 pCt.
H	7.84	78.2	7.88 »
S	5.98	6.18	— »
N	7.84	8.03	— »
Cl	6.63	9.57	— »
H ₂ O	20.17	20.48	20.24 »

Das Hexamethyltriamidotriphenylsulfinchlorid schmilzt bei 98° im Krystallwasser, wird bei 120° wieder fest und schmilzt im wasserfreien Zustande bei 150°. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Alkohol und in Chloroform, schwer löslich in Aether und Ligroin, leicht löslich in heissem, ziemlich schwer löslich, aber nicht unlöslich in kaltem Wasser. Sie ist durch ihre drei methylirten Amidogruppen eine Base, löst sich daher leicht in Säuren und fällt auf Zusatz von Alkali wieder aus.

Durch Einwirkung reducirender Substanzen wird das Sulfinchlorid in Thiodimethylanilin und Dimethylanilin übergeführt:



Es geschieht dies z. B. durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine Lösung des Chlorids in Alkohol oder durch Erhitzen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten salzsauren Lösung desselben im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Aus diesem Grunde bildet sich auch bei der Darstellung des Chlorids nach der angegebenen Methode durch die Wirkung des Schwefelwasserstoffs bei der Ausfällung des Quecksilbers leicht etwas Thiodimethylanilin und muss jede Erwärmung bei dieser Ausfällung vermieden werden. Mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Pikrinsäure, bildet das Sulfinchlorid leicht wohlcharakterisirte Doppelsalze.

Platinchlorid-Doppelsalz, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{S Cl} \cdot \text{Pt Cl}_4$,

fällt aus der wässrigen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Platinchlorid als flockiger, gelbbrauner Niederschlag, der abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wurde.

0.2522 g gaben beim Glühen 0.0415 pCt.

0.4370 g gaben beim Glühen 0.0546 pCt.

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
16.28	16.45	16.54 pCt.

Die Verbindung schmilzt unter Aufblähen und Verkohlen bei etwa 190°

Quecksilberchlorid-Doppelsalz, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{S Cl} \cdot \text{Hg Cl}_2$, bildet sich als weisser, dichter Niederschlag beim Vermischen der wässrigen Lösungen der Chloride und ist leicht löslich in Salzsäure.

0.4115 g gaben 0.1382 g Schwefelquecksilber.

Berechnet	Gefunden	
Hg 28.63	28.95 pCt.	

Schmelzpunkt 220°. Auch auf Zusatz von Ferrocyankalium zu der salzsauren Lösung des Sulfinchlorids fällt ein weisser Niederschlag, der jedoch keine constante Zusammensetzung besass.

Pikrat, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{S Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, fällt aus der salzsauren Lösung des Chlorids auf Zusatz von wässriger Pikrinsäure als röthlich-gelber Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt, in prächtigen quadratischen Blättchen anschießt.

0.2451 g lieferten 27.1 ccm Stickstoff bei 16° und 760 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
N 12.78	12.79 pCt.

Das Pikrat schmilzt bei 135.0° zu einer gelben, durchsichtigen Flüssigkeit, ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol.

Hexamethyltriamidotriphenylsulfhydroxyd,
 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{S}.\text{OH} + 7\text{H}_2\text{O}.$

Das Chlorid lässt sich mit Leichtigkeit in das entsprechende Hydroxyd überführen, wenn man seine wässrige, lauwarme Lösung stark mit feuchtem Silberoxyd schüttelt. Verdunstet man die filtrirte Lösung zur Trockne, nimmt nochmals in Wasser auf und dampft abermals bis zu einem kleinen Rest ab, so erstarrt das Ganze zu einer weichen Krystallmasse. Das lufttrockene Krystallpulver enthielt erhebliche Mengen Krystallwasser; dasselbe liess sich durch Trocknen bei 90—100° nicht genau bestimmen, weil sich das Hydroxyd bei dieser Temperatur etwas veränderte. Eine Verbrennung und eine Schwefelbestimmung ergaben einen Gehalt von 7 Mol. Wasser:

0.1887 g lieferten 0.3698 g Kohlensäure und 0.1403 g Wasser.

0.2331 g lieferten 0.0990 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
C	53.83	53.73 pCt.
H	8.22	8.30 »
S	5.84	5.98 »

Auch im trockenen Vacuum wird das Krystallwasser abgegeben.

Das Hydroxyd schmilzt bei 80—90° im Krystallwasser, bei 200° im wasserfreien Zustande. Es krystallisirt aus Wasser in feinen gelblichen Nadeln, ist leicht löslich in diesem und reagirt stark alkalisch, zieht aber keine Kohlensäure an der Luft an. Durch Zusatz von Brom- und Jodwasserstoff erhält man leicht das Sulfbromid und -jodid.

Hexamethyltriamidotriphenylsulfbromid,
 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{S}.\text{Br}.$

Die Verbindung wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung des Hydroxydes mit nur so viel Bromwasserstoffsäure versetzt, als zur Neutralisation der Gruppe S.OH nöthig ist. Es scheidet sich daher beim vorsichtigen Zusatz von wenig Bromwasserstoffsäure in feinen weissen Nüdelchen aus; der durch mehr Bromwasserstoffsäure in Lösung übergegangene Theil wird durch Natronlauge gefällt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Zuletzt wird das gesammte Bromid durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Man erhält es so in weissen, gut ausgebildeten Kryställchen, die kein Krystallwasser enthalten, aber geringe Mengen von Wasser hartnäckig zurückhalten. Es wurde deshalb bei 100—120° zur Analyse getrocknet.

0.2906 g lieferten 0.1170 g Bromsilber.

	Berechnet	Gefunden
Br	16.94	17.14 pCt.

Das Bromid schmilzt bei 240°, ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, sowie in Alkohol und in Chloroform, dagegen unlöslich in Aether.

Hexamethyltriamidotriphenylsulfinjodid,
 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{SJ}$.

Das Jodid wird fast quantitativ als gelbliches Pulver beim Versetzen der Lösung des Hydroxydes mit Jodwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction ausgefällt. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es kleine glänzende Kryställchen, die ebenso wie das bromidwasserfrei waren.

0.3218 g lieferten 0.1450 g Jodsilber.

	Berechnet	Gefunden
J	24.39	24.34 pCt.

Das Jodid schmilzt bei 242° , ist in Wasser, auch in heissem, nicht sehr leicht löslich, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Alkohol und in Chloroform, dagegen unlöslich in Aether.

Zum Schluss möchten wir noch hinzufügen, dass wir aus dem Thiodimethylanilin durch Addition keine der beschriebenen Verbindungen zu erhalten vermochten. Erhitzt man z. B. Thiodimethylanilin mit Bromdimethylanilin, in dem ja das Bromatom relativ leicht beweglich ist, so erfolgt nicht die Bildung des Sulfinbromides.

In den vorstehend beschriebenen Verbindungen muss man wohl unzweifelhaft den Schwefel vierwerthig annehmen. Da sich dieselben aber in glatter Reaction aus dem Thionylchlorid erhalten lassen, so enthält auch dieses vierwerthigen Schwefel und ist somit ganz analog dem Carbonylchlorid constituirt. Das Thionyl = SO hat also am Schwefel zwei freie Valenzen und ist in den Thionylaminen, die den Isocyansäureestern entsprechen, durch den Schwefel am Stickstoff doppelt gebunden. Wollte man in den Thionylaminen den Schwefel zweiwerthig annehmen, so würde man bei dreiwerthigem Stickstoff in den Nitroverbindungen in den Thionylaminen eine der Nitrogruppe

entsprechende Sulfonylgruppe annehmen müssen,

womit das Verhalten der Thionylamine wenig übereinstimmt.

Dem vierwerthigen Kohlenstoff steht also ein vierwerthiger Schwefel gegenüber und den Derivaten des vierwerthigen Kohlenstoffs, d. h. den organischen Verbindungen, eine nicht kleine Zahl von Derivaten des vierwerthigen Schwefels. Beim Vergleich derselben ergibt sich aber, dass trotz der formalen Uebereinstimmung die Unterschiede in physikalischer und chemischer Beziehung stets viel grösser sind als die Analogien, was in der Verschiedenheit der Atome Kohlenstoff und Schwefel seinen natürlichen Grund hat. Dem oben beschriebenen Hexamethyltriamidotriphenylhydroxyd, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{S} \cdot \text{OH}$, steht z. B. die Base des Methylvioletts, $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{C} \cdot \text{OH}$, gegenüber, erstere giebt mit Salzsäure das farblose Sulfinchlorid, letztere das

ntensiv färbende Methylviolett. Die Isocyan säureester geben mit den Aminen Harnstoffe, die Thionylamine nicht u. s. w.

Die Zahl der einander correspondirenden Derivate des vierwertigen Schwefels und Kohlenstoffs lässt sich noch erheblich vergrössern. Dem Kohlensäureäthylester, $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, steht der Schwefligsäureäthylester, $\text{SO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, der Oxalsäure, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, die unterschweflige Säure nach der Formel von Bernthsen, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, dem Benzophenon, $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, das Thionylbenzol, $\text{SO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, (Diphenylsulfonyd) von C. Colby und M. Loughlin, einem noch nicht bekannten, aber sicher existirenden Methylamidobenzophenon, $\text{CO} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \end{matrix}$, das von uns beschriebene Thionylmonomethylanilin, $\text{SO} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \end{matrix}$ gegenüber. Bezüglich des Thionylbenzols möchten wir noch bemerken, dass diese, aus einem Gemisch von 1 Theil Aether und 3 Theilen Ligroin in prachtvollen, schwach gelbgefärbten dicken Krystallen anschliessende, Substanz indifferent gegen Phenylhydrazin, also in ihrem Verhalten von dem Benzophenon völlig verschieden ist. Mit Phosphorpentachlorid zu gleichen Molekülen zusammengebracht, zerfliesst sie unter lebhafter Erwärmung und Salzsäureentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei der Destillation Phosphoroxychlorid und ein bei $305-315^\circ$ siedendes dickes Oel liefert. Letzteres erwies sich, nachdem es durch wiederholte Destillation und Stehen über Kalk zur Entfernung von gelöster Salzsäure gereinigt war, als Monochlorthiobenzol, $\text{S} < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$.

0.1911 g gaben 0.4589 g Kohlensäure und 0.0671 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	65.34	65.48 pCt.
H	4.09	3.90 »

Neben dieser Verbindung waren noch geringe Mengen eines festen, bei 88° schmelzenden Körpers entstanden, der hiernach wahrscheinlich das von Krafft¹⁾ durch Chlorirung von Phenylsulfid erhaltene Dichlorthiobenzol war.

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorides auf Thionylbenzol verläuft also im Wesentlichen nach der Gleichung:



Man kann wohl annehmen, dass zuerst $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SCl}_2$ entsteht, dass aber das am Schwefel nur lose gebundene Chlor sofort chlorirend auf ein Phenyl einwirkt.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1165.

Das Monochlorthiobenzol ist ein farbloses schweres Oel, das bei 305—310° nicht ganz ohne Zersetzung siedet und durch Stehen über Kalk von (bei der Destillation immer in geringer Menge entstehender) Salzsäure befreit, einen angenehmen aromatischen Geruch besitzt.

Dem Cyan, $\text{CN} \cdot \text{CN}$, kann man den Schwefelstickstoff, dem Cyanchlorid, CNCl , das von Demarçay¹⁾ dargestellte Chlorid, SNCl , gegenüberstellen. Auch die Cyanurverbindungen finden in den von Demarçay¹⁾ erhaltenen Thiotriazolverbindungen, welche die Gruppe $(\text{NS})_3$ enthalten, in gewisser Weise ihr Gegenbild. Es eröffnen solche Vergleiche eine weite Perspective auf die Chemie des vierwerthigen Schwefels, die zu weiteren eingehenden Forschungen in dieser Richtung einladet.

Zum Schluss sei es uns gestattet, die oben besprochenen Derivate des vierwerthigen Kohlenstoffs und vierwerthigen Schwefels einander übersichtlich gegenüberzustellen:

CO_2 , Kohlendioxyd.	SO_2 , Schwefeldioxyd.
COCl_2 , Carbonylchlorid.	SOCl_2 , Thionylchlorid.
$\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Kohlensäureester.	$\text{SO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, Schwefligsäureester.
$\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Benzophenon.	$\text{SO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Thionylbenzol.
$\text{CO} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \end{matrix}$, Methylamidobenzophenon.	$\text{SO} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \end{matrix}$, Thionylmonomethylanilin.
CONC_6H_5 , Isocyan säurephenylester.	SONC_6H_5 , Thionylanilin.
$\text{C}(\text{OH})[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, Methylviolett.	$\text{S}(\text{OH})[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, Sulfinchlorid.
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Oxalsäure.	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, unterschweflige Säure.
$\text{CN} \cdot \text{CN}$, Cyan.	$\text{SN} \cdot \text{SN}$, Schwefelstickstoff.
CNCl , Cyanchlorid.	SNCl , Schwefelstickstoffchlorid.

Rostock, im März 1891.

¹⁾ Compt. rend. 91, 854, 1066; mein Lehrb. der anorg. Chemie 2, 1315.

188. E. Godchaux: Ueber die Einwirkung von Selenylchlorid auf tertiäre aromatische Amine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 10. März.)

Wegen der eigenthümlichen in den vorhergehenden Abhandlungen wiederholt erwähnten Einwirkung des Thionylchlorides auf tertiäre aromatische Amine schien es mir nicht uninteressant auch die Einwirkung des Selenylchlorides¹⁾ auf die genannten Amine zu studiren. Die Wirkungsweise war genau dieselbe wie die des Thionylchlorides: es bilden sich nicht Selenyl sondern anschiesslich Selenverbindungen.

Selenylchlorid und Dimethylanilin.



Die beiden Substanzen, Selenylchlorid und Dimethylanilin, liess ich in derselben Weise aufeinander einwirken wie früher Thionylchlorid und Dimethylanilin mit dem Unterschied, dass ich der Heftigkeit der Reaction wegen, noch grössere Verdünnung anwendete. Ich verfuhr in der Weise, dass ich 50 g (1 Mol.) in 30 ccm Aether gelöstes Selenylchlorid zu 10 g (2 Mol.) Dimethylanilin, welches mit 100 ccm Aether verdünnt war, allmählich und unter Kühlung zugab. Es schied sich eine anfangs rothe, dann dunkelbraun werdende Masse ab, von der sich der Aether gut abgiessen liess. Die ausgeschiedene Substanz wurde in Salzsäure und Wasser gelöst und das Filtrat mit Natronlauge übersättigt. Das hierdurch gefällte Dimethylanilin wurde von dem zugleich gebildeten Selenodimethylanilin durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen getrennt und das zurückbleibende Oel erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen. Dabei ging der Rest des überschüssigen Dimethylanilins, freilich nicht ohne erheblichen Verlust an Selenobase, in Lösung, während der zurückbleibende Theil krystallinisch erstarrte; die Substanz wurde abgepresst, zwischen Filtrirpapier getrocknet und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung ward so in nur kleiner Menge und stets braun gefärbt erhalten. In fast farblosem Zustande wurde sie dagegen aus dem abgegossenen Aether gewonnen. Zu diesem Zwecke dampfte ich die ätherische Lösung auf dem Wasserbade ab und erhitzte längere Zeit auf Zusatz von Wasser, um das anhängende Dimethylanilin zu entfernen. Die Verbindung krystallisirte alsdann an den Wänden der Schale in gelblichen Nadelchen, die aus Alkohol in ganz reinem Zustande erhalten wurden.

¹⁾ Ich möchte hierbei anführen, dass ich mit der Untersuchung der Einwirkung von SeOCl_2 auf Anilin resp. primäre Basen überhaupt beschäftigt bin und mir diese Untersuchung vorbehalten möchte. Michaelis.

Da mir die Base stets in nur geringer Menge zur Verfügung stand, beschränkte ich mich auf eine Stickstoffbestimmung und verweise für die vollständige Analyse auf die entsprechende Aethylverbindung.

0.2101 g gaben 15.7 ccm Stickstoff bei 11° und 755 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	8.781	8.86 pCt.

Das Selenodimethylanilin bildet in reinem Zustande gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkte 124°. Die Verbindung ist nicht leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether, löst sich dagegen leicht in den heissen Flüssigkeiten.

Schwefelsaures Selenodimethylanilin.



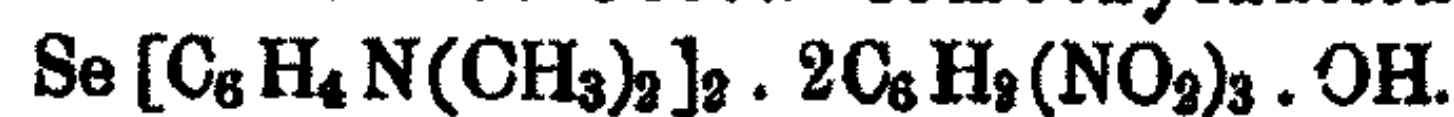
Das schwefelsaure Selenodimethylanilin wurde aus der sehr verdünnten schwefelsauren Lösung der Base bei längerem Stehen an der Luft in langen farblosen weichen Nadeln erhalten.

0.3410 g gaben 0.1836 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	7.64	7.40 pCt.

Das Salz schmilzt bei 55° und ist sehr leicht löslich in Wasser.

Pikrinsaures Selenodimethylanilin,



Das Pikrat fällt als gelber Niederschlag aus, wenn man zu der alkoholischen Lösung des Selenodimethylanilins alkoholische Pikrinsäurelösung giebt. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 135°.

0.1522 g gaben 15.6 ccm Stickstoff bei 120° und 744 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	14.41	14.20 pCt.

Auch aus der salzsauren Lösung der Base fiel durch wässrige Pikrinsäurelösung ein Niederschlag, der aber stets schmierig war und nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Selenylchlorid und Diäthylanilin.



Zur Untersuchung der Einwirkung gab ich allmählich 2 g (1 Mol.) Selenylchlorid zu 10 g (2 Mol.) in Aether gelösten Diäthylanilins.

Die Reaction verlief hier genau so wie beim Dimethylanilin. Jedoch liess sich die Verbindung in grösserer Menge und leichter rein darstellen als die entsprechende Methylverbindung; besonders schön erhielt ich sie aus dem abgegossenen Aether, wobei ich aber sorg-

fältig nachwusch, um die auch hier wahrscheinlich sich bildende Diäthylanilinselenensäure sowie die selenige Säure zu entfernen.

0.2068 g gaben 0.4827 g Kohlensäure und 0.1466 g Wasser.

0.1956 g gaben 12 ccm Stickstoff bei 12° und 756 mm Druck.

Zur Selenbestimmung wurde die Verbindung mit Brom und Wasser im Rohr oxydirt, dass Brom auf Zusatz von Kochsalz vertrieben und zu der filtrirten Lösung behufs Fällung des Selen wässrige schweflige Säure in Ueberschuss gegeben.

0.4520 g gaben 0.0947 g Selen.

	Berechnet	Gefunden
C	64.00	63.66 pCt.
H	7.47	7.87 »
N	7.46	7.19 »
Se	21.07	20.95 »
	100.00	99.67 pCt.

Das Selenodiäthylanilin bildet asbestähnliche, farblose und glänzende Nadelchen vom Schmelzproducte 83°; es schmilzt also bei genau derselben Temperatur wie das Thiodiäthylanilin, während das Selenodimethylanilin um 2 Grad niedriger als die entsprechende Thioverbindung schmilzt. Die Base ist ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht löslich in diesen Flüssigkeiten beim Erwärmen.

Salzsaures Selenodiäthylanilin,



Das salzsaure Salz war mit Sicherheit bei mehrtägigem Stehen der salzsauren Lösung an der Luft in etwas gefärbten Krystallen zu erhalten, die zur Analyse mit wasserfreiem Aether gewaschen wurden.

0.1784 g gaben 0.1154 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	15.84	15.99 pCt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 73°.

Pikrinsaures Selenodiäthylanilin,



Dieses Pikrat wurde genau so dargestellt wie das pikrinsaure Salz des Selenodimethylanilins. Es krystallisirt aus Alkohol sehr hübsch in gelben Blättchen und Nadelchen.

0.1276 g gaben 14.6ccm Stickstoff bei 11° und 742 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	13.44	13.31 pCt.

Die Verbindung schmilzt bei 135° und ist leicht löslich in heissem Alkohol.

139. R. Heise: Synthesen einiger Kohlenwasserstoffe.

[Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

Eingegangen am 10. März.

Gelegentlich einer auf Veranlassung des Herrn Professor Töhl unternommenen und in ihren Einzelheiten noch zu veröffentlichenden Arbeit betreffend die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzolhomologe, hat es sich gezeigt, dass auch die normale Propylgruppe durch die Friedel-Crafts'sche Reaction in den Benzolkern eingeführt werden kann. Es wurden auf diesem Wege erhalten: Normalpropylbenzol, *p*-Dinormalpropylbenzol und *m*-Dinormalpropylbenzol. Im Anschlusse hieran wurden noch die entsprechenden *n*-Propylisopropylbenzole dargestellt.

I. Normalpropylbenzol
mittelst Friedel-Crafts'scher Reaction.

Gustavson¹⁾ hat gezeigt, dass man durch Einwirkung von *n*-Propylbromid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid stets zum Isopropylbenzol gelangt. Kekulé und Schrötter fanden den Grund hierfür in der Eigenschaft des *n*-Propylbromides, sich durch Einwirkung von Aluminiumchlorid in Isopropylbromid umzulagern.

Zunächst überzeugte ich mich noch einmal von der Richtigkeit der Gustavson'schen Resultate und führte dann eine Synthese bei erniedrigter Temperatur aus.

Je 50 g *n*-Propylbromid und Benzol wurden auf -2° abgekühlt und 10 g Aluminiumchlorid hinzugefügt. Die Temperatur wurde während der ganzen Versuchsdauer gleichmässig erhalten und die Kolben zeitweilig umgeschwenkt. Nach wenigen Minuten machte sich eine schwache Salzsäureentwicklung bemerkbar, die sich unter Bräunung der Flüssigkeit im Verlaufe einer halben Stunde bedeutend verstärkte. Als nach 5 stündiger Einwirkung die Gasentwicklung bedeutend abnahm, wurde der Versuch unterbrochen und das Reaktionsprodukt in üblicher Weise zersetzt und fractionirt. Es wurden neben Benzol 16.0 g einer Fraction zwischen $154-160^{\circ}$ und gegen 4.0 g höher siedender Producte erhalten.

Das entstandene Propylbenzol konnte durch sein in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirendes Baryumsulfonat, ferner durch das entsprechende Strontiumsalz, welches nicht die abnormen Löslichkeitsverhältnisse des Cumolsulfonates zeigte, und endlich durch das bei 110° schmelzende Sulfamid als normales Propylbenzol mit Sicherheit erkannt werden.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1251.

II. *m*- und *p*-Dinormalpropylbenzol mittelst Friedel-Crafts'scher Reaction.

Die Einführung weiterer Seitenketten in das *n*-Propylbenzol scheint, wie dies gewöhnlich bei Aluminiumchlorid-Synthesen der Fall zu sein pflegt, besonders leicht von Statten zu gehen, denn schon bei der auf Monoderivat berechneten Synthese wurde eine nicht unerhebliche Menge an Disubstitutionsproducten erhalten.

Auch durch Einwirkung von Aluminiumchlorid (und trockenem Chlorwasserstoff) auf *n*-Propylbenzol allein, entstanden durch Uebertragung der Seitenkette unter Bildung von Benzol, Dinormalpropylbenzole. Hohe Temperatur (100°) beschleunigte die Reaction, ohne jedoch die Art der Endproducte zu beeinflussen. 50 g *n*-Propylbenzol lieferten bei 100° innerhalb 6 Stunden ca. 18.0 g Dinormalpropylbenzol neben einer entsprechenden Menge Benzol und etwa 6.0 g unveränderter bezw. regenerirter Ausgangssubstanz¹⁾.

In allen Fällen wurde durch die Oxydationsproducte festgestellt, dass gleichzeitig Meta- und Paraverbindung entstanden war, deren Trennung, wie folgt, ausgeführt wurde.

Das Gemisch der Kohlenwasserstoffe wurde mit dem doppelten Volumen starker, rauchender Schwefelsäure ohne Kühlung sulfurirt und noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die wässrige Lösung der Sulfosäuren wurde mit Bleicarbonat gesättigt und das Filtrat eingedampft. Es schieden sich gleichzeitig Nadelgruppen und Täfelchen aus. Erstere waren in geringerer Menge vorhanden und in kaltem Wasser verhältnissmässig schwer löslich, während die die Hauptmenge des Salzgemisches bildenden Täfelchen leicht darin löslich waren.

Bei den vorliegenden Mengenverhältnissen beider Salze war es zweckmässig, die Lösung derselben sehr stark einzudampfen und nach mehrstündigem Stehen in der Kälte das in Tafeln krystallisirende Salz durch eine eben ausreichende Menge kalten Wassers auszuziehen.

Aus den, obigen Bleisalzen zugehörigen Sulfamiden wurden die Kohlenwasserstoffe abgespalten und durch Oxydation derselben ermittelt, dass das in Nadeln krystallisirende Salz den Parakohlenwasserstoff enthält. Von letzterem wurde die freie Sulfosäure, deren Baryum-, Blei- und Calciumsalz, sowie das Sulfamid dargestellt und mit den bekannten Derivaten des *p*-Dinormalpropylbenzols übereinstimmend gefunden.

Das die Tafeln bildende Bleisalz derivirt hingegen vom *m*-Dinormalpropylbenzol. Es sind davon bis jetzt folgende Verbindungen hergestellt worden:

¹⁾ Nähere Angaben über die angedeuteten Versuche werden später in dieser Zeitschrift erfolgen.

m-Dinormalpropylbenzoldisulfosäure
 $C_6H_2(C_3H_7)_2(SO_3H)_2$

Die beschriebene Art der Sulfurirung hatte beim *m*-Dinormalpropylbenzol zu einer Disulfosäure geführt. Dieselbe krystallisirt in langgestreckten, leicht zerfliesslichen Tafeln.

m-Dinormalpropylbenzoldisulfosaures Blei,
 $C_6H_2(C_3H_7)_2(SO_3)_2Pb + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Das Bleidisulfonat krystallisirt in sehr dünnen, glänzenden, rechteckigen Tafeln, bei denen zum Theil zwei gegenüberliegende Ecken gerade abgestumpft sind. Die Auslöschung im Stauroskop erfolgt parallel den rechtwinklig zu einander stehenden Kanten.

Das Salz ist leicht in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Wasser.

Wasserbestimmung.

0.4817 g Substanz verloren bei 130° 0.0246 g Wasser.

Ber. für 1½ Mol.		Gefunden
H ₂ O	4.87	5.10 pCt.

Bleibestimmung.

0.2190 g wasserfreies Salz gaben 0.1255 g PbSO₄.

Ber. auf C ₁₂ H ₁₈ S ₂ O ₆ Pb		Gefunden
Pb	39.28	39.13 pCt.

m-Dinormalpropylbenzoldisulfosaures Baryum,
 $C_6H_2(C_3H_7)_2(SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Das Baryumdisulfonat krystallisirt in kleinen, langgestreckten Täfelchen, die in Wasser leicht löslich sind.

Wasserbestimmung.

0.4796 g Salz verloren bei 130° 0.0275 g Wasser.

Ber. für 1½ Mol.		Gefunden
H ₂ O	5.67	5.70 pCt.

m-Dinormalpropylbenzoldisulfosaures Kalium.

Dieses Salz krystallisirt in schön ausgebildeten, rhombischen (?) Tafeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

m-Dinormalpropylbenzoldisulfamid,
 $C_6H_2(C_3H_7)_2(SO_2NH_2)_2$.

Das Disulfamid krystallisirte aus heisser, wässriger Lösung beim Abkühlen in sehr langen, feinen, verfilzten Nadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 195° schmolzen.

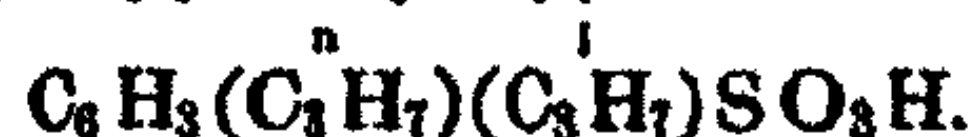
III. Darstellung von *p*-Normalpropylisopropylbenzol aus *p*-Bromcumol.

Paternó und Spica erhielten diesen Kohlenwasserstoff in geringer Ausbeute durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Cumylchlorid.

Ein bequemeres Ausgangsmaterial zur Darstellung desselben bietet sich im *p*-Bromcumol, von welchem man durch Fittig'sche Synthese mit *n*-Propylbromid dazu gelangen kann.

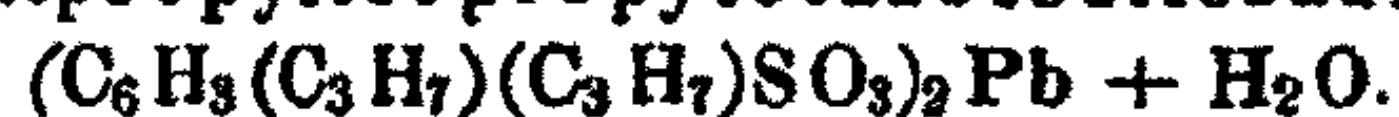
Derivate:

p-Normalpropylisopropylbenzolsulfosäure,



Die freie Sulfosäure wurde durch Zersetzen des Bleisalzes dargestellt. Sie krystallisiert in concentrisch oder büschelförmig vereinigten Nadeln, die an der Luft nicht zerfließen. Schmelzpunkt 59—60°.

p-Normalpropylisopropylbenzolsulfosaures Blei,



Dieses Bleisalz krystallisiert in mikroskopisch kleinen Nadelaggregaten. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Wasserbestimmung.

0.2872 g Substanz gaben 0.0074 g Wasser.

Ber. für 1 Mol.		Gefunden
H ₂ O	2.55	2.58 pCt.

Bleibestimmung.

0.2798 g wasserfreies Salz gaben 0.1226 g PbSO₄.

Ber. auf C ₂₄ H ₃₂ O ₆		Gefunden
Pb	30.04	29.96 pCt.

p-Normalpropylisopropylbenzolsulfosaures Calcium,



Das Calciumsulfat krystallisiert in seidenglänzenden, sehr langen, flachen Nadeln, die zu dichten Büscheln vereinigt sind. An der Luft verwittert es nur langsam und oberflächlich. Seine stauroskopische Untersuchung ergab, dass es einem schiefaxigen Krystalssysteme angehört.

Wasserbestimmung.

0.1933 g Substanz gaben 0.0421 g Wasser.

Ber. für 8 Mol.		Gefunden
H ₂ O	21.62	21.78 pCt.

p-Normalpropylisopropylbenzolsulfosaures Baryum.

Das Baryumsalz krystallisiert in feinen Nadelbüscheln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

p-Normalpropylisopropylbenzolsulfamid.

Das in bekannter Weise dargestellte Sulfamid krystallisierte aus Wasser oder verdünntem Alkohol in feinen, langen Nadeln. Schmelzpunkt 95—96°.

Durch Einwirkung von Isopropylbromid auf Normalpropylbenzol und Aluminiumchlorid bei —2°, wurde ein Gemisch von *p*- und *m*-Normalpropylisopropylbenzol erhalten, welches jedoch bisher nicht weiter untersucht worden ist.

140. C. Schotten: Ueber die Oxydation hydrirter Pyridinbasen.**1. Die Ueberführung des Tetrahydrochinolins in Isatin.**

(Aus der chem. Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin).

[Eingegangen am 12. März].

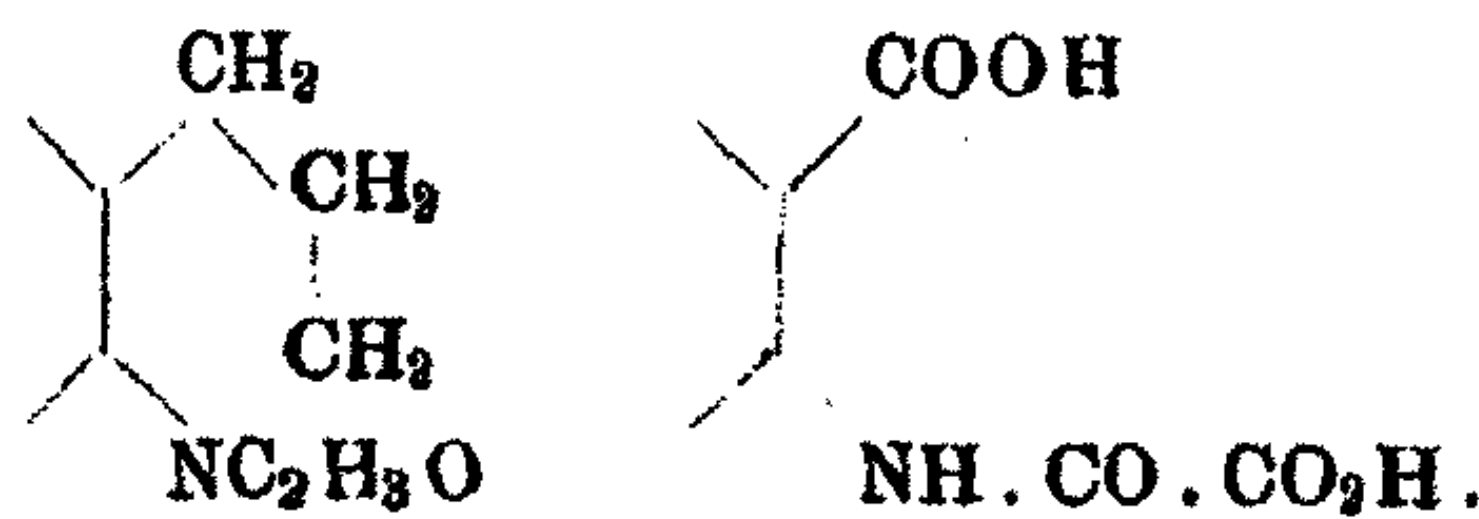
Die früher ¹⁾ von mir gemachte Beobachtung, dass die hydrirten Pyridinbasen Piperidin und Coniin in der Form ihrer Benzoylverbindungen durch Kaliumpermanganat leicht zu Amidosäuren der aliphatischen Reihe oxydirt werden, brachte mich auf den Gedanken, von diesem Verhalten zum Zwecke der Ermittlung der Constitution von Pyridinbasen Gebrauch zu machen, in der Weise, dass die Pyridinbasen zunächst hydrirt, dann benzoylirt und weiter als benzoylirte Hydroxyridine der Einwirkung des Kaliumpermanganats unterworfen würden.

Obwohl ich nun diesen Umwandlungsprocess bisher erst bei einer Base von bekannter Constitution, dem Chinolin, zu Ende geführt habe, während ich mit der analogen Umwandlung einer Anzahl anderer Basen von bekannter und solcher von unbekannter Constitution noch beschäftigt bin, habe ich mit der vorliegenden Veröffentlichung nicht zurückhalten wollen, weil nach Mittheilungen in der letzten Sitzung der chemischen Gesellschaft auch von anderer Seite die Oxydation hydrirter Pyridin- bzw. Chinolinbasen in Angriff genommen worden ist.

Ueber die Oxydation des Tetrahydrochinolins findet sich, wenn man von denjenigen Processen absieht, welche dasselbe in Chinolin, gebromte Chinoline oder Chinolinsulfonsäuren überführen, meines Wissens nur eine Angabe. Hoffmann und Königs (Ber. XVI, 734)

¹⁾ Die Literatur S. diese Berichte XXI, 2235.

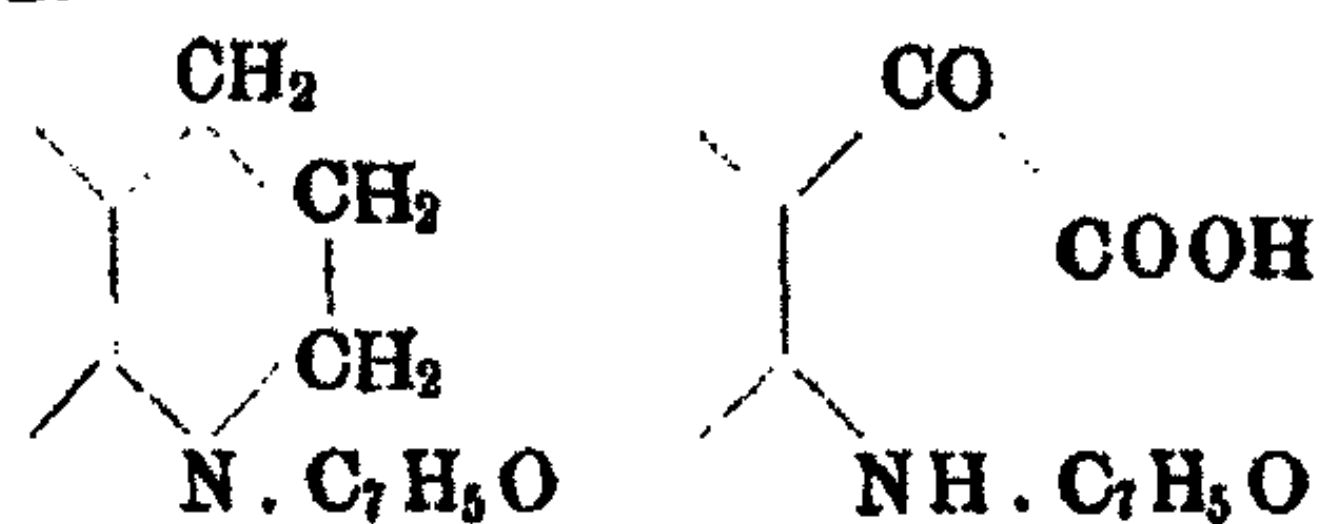
oxydirten das Acetyltetrahydrochinolin mit kalter verdünnter Permanganatlösung zu Oxalylanthranilsäure. Bei dieser Oxydation war also der Hydropyridinkern in folgender Weise gespalten und oxydirt worden:



Das zu meinen Versuchen nothwendige Tetrahydrochinolin habe ich nach der von Wischnegradsky und von Hoffmann und Königs (Ber. XVI, 728) angewendeten Methode durch Reduction von Chinolin mit Zinn und Salzsäure hergestellt. Von dieser Methode bin ich indessen behufs der Trennung des mit Wasserdampf überdestillirten Gemisches von Tetrahydrochinolin und nicht oder unvollständig reducirtem Chinolin insofern abgewichen, als ich das wässrige Destillat direct mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt und das Benzoyltetrahydrochinolin nach dem Erstarren von der wässrigen Lösung oder Emulsion der nicht benzoylirten Basen durch Absaugen abgetrennt habe. Hinsichtlich der Eigenschaften des Benzoyltetrahydrochinolins kann ich die Angaben von Hoffmann und Königs bestätigen.

Zum Zweck der Oxydation wurde das Benzoyltetrahydrochinolin in wässriger Emulsion mit dem etwa 2,5 fachen Gewicht Kaliumpermanganat, letzteres in etwa 20 Th. Wasser gelöst, in der Siedehitze behandelt. Nach einiger Zeit ist die benzoylirte Base grösstentheils verschwunden und die Lösung entfärbt. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Beim Ansäuern schied sich eine krystallisirte Säure in beträchtlicher Menge aus; die Ausbeute an dieser Säure betrug stets über 50 pCt. von dem Gewicht des angewendeten Tetrahydrochinolins. Die Natur einer in den Mutterlauge verbleibenden Säure habe ich nicht des Näheren untersucht; der niedrigere Schmelzpunkt spricht dafür, dass ein Gemisch von jener Säure mit einem anderen Oxydationsproduct vorlag. In geringer Menge entstehen Kohlensäure und Oxalsäure; stets bleibt auch bei der Oxydation ein geringer Theil des Benzoyltetrahydrochinolins unangegriffen.

Die als Hauptproduct der Oxydation entstandene Säure hat sich als Benzoylisatinsäure ausgewiesen und die Oxydation des hydrirten Pyridinkerns ist mithin in vorliegendem Falle nach folgendem Schema verlaufen:



Die Benzoylisatinsäure krystallisirt aus den Lösungen ihrer Salze beim Ansäuern in farblosen, aus verdünntem Alkohol in ganz schwach gelb schimmernden Prismen. Sie ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, nicht ganz leicht löslich in absolutem Aether. Im Capillarrohr erhitzt schmilzt sie bei 188° unter der unten näher besprochenen Zersetzung in Wasser und ihr inneres Anhydrid.

Die Elementaranalyse der neuen Säure lieferte die folgenden Zahlen:

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_7H_5O.NH.C_6H_4.CO.CO_2H$		I.	II.	III.
C ₁₅	180	66.92	66.42	67.06	— pCt.
H ₁₁	11	4.09	4.25	4.35	— »
N	14	5.20	—	—	5.44 »
O ₄	64	23.79	—	—	— »
	269	100.00			

Die Alkalisalze der Benzoylisatinsäure sind in Wasser leicht löslich; schwer löslich und zwar in heissem Wasser fast ebenso schwer löslich, als in kaltem, ist das Baryumsalz. Dasselbe krystallisirt in mikroskopischen Prismen mit Krystallwasser. Gefunden wurden einmal 6.93 pCt., in einer andern Probe 8.84 pCt. aq. Für 3 Moleküle aq. berechnen sich 7.43 pCt., für 4 Moleküle 9.66 pCt. Das bei $110-125^{\circ}$ bis zum constanten Gewicht getrocknete Baryumsalz enthielt 20.17 pCt. Baryum, während 20.36 pCt. berechnet werden.

Eine mit der durch Oxydation des Benzoyltetrahydrochinolins erhaltenen vollkommen identische Säure wurde synthetisch aus Isatin dargestellt. Zu dem Ende wurde Isatin mit verdünnter Natronlauge einige Minuten gekocht und die alkalische Lösung von isatinsaurem Natron nach dem Erkalten mit Benzoylchlorid geschüttelt. Etwa unverändert gebliebenes Isatin ist nach dem Ansäuern durch seine grössere Löslichkeit in Wasser von der Benzoylisatinsäure leicht zu trennen ¹⁾.

Benzoylisatin.

Erhitzt man die Benzoylisatinsäure einige Minuten über ihre Schmelztemperatur (188°) oder erhitzt man sie einige Zeit mit dem mehrfachen Gewicht Essigsäureanhydrid, so geht sie unter Wasserabgabe in Benzoylisatin über. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in

¹⁾ Isatin ist als Oxydationsproduct des nicht hydrirten Chinolins schon bekannt, insofern als das Carbostyryl, welches bei geeigneter Oxydation aus Chinolin entsteht (diese Berichte XVIII, 3295; XIX, 53, 489; XX, 1551), bei der Behandlung mit kalter alkalischer Permanganatlösung in Isatin übergeht (diese Berichte XIV, 1920).

starken gelben Nadeln, die beim Zerreiben ein gelbes Pulver liefern ¹⁾. Es ist schwer löslich in kaltem Eisessig, leichter in heissem, sehr schwer löslich in Alkohol und in Aether. Das Anhydrid ist unlöslich in kalten verdünnten ätzenden und kohlensauren Alkalien; bei längerer Berührung indessen mit ätzenden Alkalien in der Kälte oder beim Erwärmen mit denselben geht es wieder in die Benzoylisatinsäure über. Beim Erhitzen schmilzt das Anhydrid nach vorherigem Zusammensintern bei etwa 206° unter Braunfärbung, aber ohne Gasentwicklung. Das Benzoylisatin giebt mit Vitriolöl und thiophenhaltigem Benzol eine ebenso schön blaue Färbung, wie das Isatin (vergl. Baeyer, diese Berichte XVIII, 2637) und dieser Umstand zeigt, dass bei der Indopheninbildung der Imidwasserstoff nicht theiligt ist. Bei der Analyse des Benzoylisatins wurde stets etwas weniger Kohlenstoff erhalten, als die Formel verlangt; indessen dürfte nach der Herstellung und dem Verhalten des Körpers ein Zweifel über die Natur desselben ausgeschlossen sein.

Ber. für C ₁₅ H ₉ N O ₃			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C ₁₅	180	71.71	70.46	70.64	70.04	— pCt.
H ₉	9	3.59	3.81	3.80	3.68	— „
N	14	5.58	—	—	—	5.59 „
O ₃	48	19.12	—	—	—	— „
	251	100.00.				

141. Paul Fritsch: Darstellung von Dichlorhydrinäthern aromatischer Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 10. März.)

Berthelot ²⁾ beobachtete, dass die aus Glycerin und organischen Säuren unter Mitwirkung des Chlorwasserstoffs gebildeten Verbindungen nicht, wie er früher ³⁾ vermuthet hatte, Mischungen der Monoglyceride der betreffenden Säuren mit Chlorhydrin, sondern homogene Substanzen von bestimmter Zusammensetzung seien, in welchen das

¹⁾ Schwarz (vergl. Beilstein, 2. Aufl., Bd. II, S. 1032) erhielt Benzoylisatin aus Benzoylchlorid und Isatin als einen amorphen dunkelbraunen Körper.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 92, 303.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 88, 312.

Glycerin zugleich mit Chlorwasserstoff und der organischen Säure verbunden sei. Eine aus Benzoëssäure und Glycerin durch Chlorwasserstoff erhaltene Verbindung hält er für Benzochlorhydrin.

Nach Maxwell¹⁾ wird Glykolmonoacetat, ebenso wie eine Mischung von Glycol und Eisessig durch Einleiten von Chlorwasserstoff bei 100° in Glycolchloracetin umgewandelt; auf demselben Wege erhielt er aus Benzoëssäure und Glycol das Glycolchlorbenzoycin.

Unter solchen Umständen erscheint es merkwürdig, dass Götting²⁾ als Reactionsproduct einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Auflösung von Salicylsäure in Glycerin das Monoglycerid der Salicylsäure erhalten haben will.

Nach meinen Beobachtungen entstehen bei dieser Reaction stets die Dichlorhydrinäther der aromatischen Säuren, wenn das Einleiten von Chlorwasserstoff so lange fortgesetzt wird, als noch Absorption desselben stattfindet.

Die Darstellung geschieht in folgender Weise: Benzoëssäure, Salicylsäure, *p*-Kresotinsäure oder Anissäure wird mit ungefähr dem gleichen bis doppelten Gewicht Glycerin durchtränkt; in diesen Brei wird bei Wasserbadhitze trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach einiger Zeit tritt Verflüssigung ein; es bilden sich zwei Schichten, eine ölige und eine wässerige. Man setzt das Einleiten des Chlorwasserstoffes so lange fort, als noch Absorption desselben stattfindet, was durch Ermittlung der Gewichtszunahme festgestellt wird.

Das abgeschiedene Oel wird dann mit heissem Wasser mehrmals gut durchgeschüttelt, um Glycerin und etwaige Chlorhydrine zu entfernen und schliesslich noch mit schwacher Sodalösung gewaschen; das nunmehr erhaltene Rohproduct stellt den Dichlorhydrinäther der betreffenden Säure dar.

Benzodichlorhydrin wird im luftverdünnten Raum destillirt; es siedet unter einem Druck von 150 mm bei 230—235° und hat das specifische Gewicht 1.28 bei 15°; es ist ein dickes Oel, welches nicht krystallisirt. Möglicherweise ist es mit dem von Truchot³⁾ durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Epichlorhydrin dargestellten Benzodichlorhydrin identisch.

Die Dichlorhydrinäther der Salicylsäure, *p*-Kresotinsäure und Anissäure, welche ebenso, wie Benzodichlorhydrin in Wasser unlöslich sind, erstarren beim Abkühlen krystallinisch; sie werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich sind, gereinigt. Das Salicyldichlorhydrin krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 45°, das *p*-Kresotindi-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 113, 115.

²⁾ Diese Berichte X, 1817.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 138, 297.

chlorhydrin in feinen Nadeln und schmilzt bei 45.5°, das Anisdichlorhydrin in glänzenden Schuppen und schmilzt bei 81°.

Zur Constitution dieser Dichlorhydrinäther möchte ich Folgendes bemerken:

Wird ein Gemisch von etwa gleichen Theilen Eisessig und Glycerin bei 100° mit Chlorwasserstoff gesättigt, so entsteht nach Re-boul¹⁾ Dichlorhydrin und Acetodichlorhydrin neben wenig Acetochlorhydrin. Markownikoff²⁾ hat dann nachgewiesen, dass hierbei nur ein Dichlorhydrin von der Constitution



entsteht, welches bei der Oxydation das symmetrische Dichloraceton



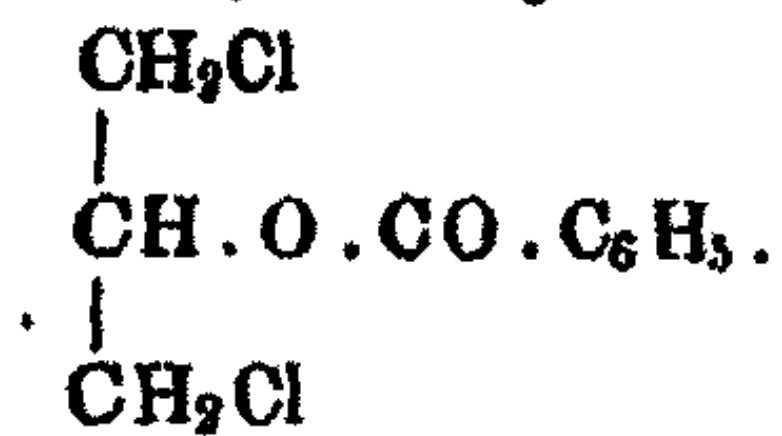
gibt.

Man darf also wohl annehmen, dass der Chlorwasserstoff auf das Gemenge von Eisessig und Glycerin zunächst ätherificirend wirkt, indem Monoacetin



gebildet wird, dass dann die beiden Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt werden und dass schliesslich durch die wässrige Salzsäure eine Spaltung des Acetodichlorhydrins in Dichlorhydrin und Essigsäure bewirkt wird.

In analoger Weise dürfte dann auch Chlorwasserstoff auf das Gemisch von Glycerin mit einer aromatischen Säure einwirken, so dass beispielsweise dem Benzodichlorhydrin folgende Constitution zukommt:



Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Benzodichlorhydrin.

0.2888 g gaben 0.5435 g Kohlensäure und 0.1147 g Wasser.

0.156 g gaben 0.1952 g Chlorsilber.

0.18 g gaben 0.2265 g Chlorsilber.

		Berechnet		Gefunden		
		$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} : (\text{CH}_2\text{Cl})_2$				
C_{10}	120	51.50	51.33	—	—	pCt.
H_{10}	10	4.29	4.41	—	—	>
O_2	32	13.74	—	—	—	>
Cl_2	71	30.47	—	30.96	31.13	>
	233	100.00				

¹⁾ Jahresberichte 1860, 456.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 362.

Salicyldichlorhydrin.

0.1992 g gaben 0.3518 g Kohlensäure und 0.0722 g Wasser.
0.308 g gaben 0.3562 g Chlorsilber.

	Berechnet		Gefunden	
	HO.C ₆ H ₄ .CO.O.CH:(CH ₂ Cl) ₂			
C ₁₀	120	48.19	48.17	— pCt.
H ₁₀	10	4.01	4.03	— »
O ₃	48	19.28	—	— »
Cl ₂	71	28.52	—	28.60 »
	249	100.00		

p-Kresotindichlorhydrin.

0.3354 g gaben 0.6190 g Kohlensäure und 0.1410 g Wasser.
0.2303 g gaben 0.4248 g Kohlensäure und 0.0994 g Wasser.
0.4054 g gaben 0.4516 g Chlorsilber.
0.4829 g gaben 0.5332 g Chlorsilber.

	Berechnet		Gefunden	
	für (HO)(CH ₃).C ₆ H ₃ .CO.O.CH:(CH ₂ Cl) ₂			
C ₁₁	132	50.19	50.33	50.30 — — pCt.
H ₁₂	12	4.56	4.67	4.79 — — »
O ₃	48	18.25	—	— — — »
Cl ₂	71	27.00	—	— 27.55 27.31 »
	263	100.00		

Anisdichlorhydrin.

0.3354 g gaben 0.619 g Kohlensäure und 0.141 g Wasser.
0.2303 g gaben 0.4248 g Kohlensäure und 0.0994 g Wasser.
0.4054 g gaben 0.4516 g Chlorsilber.
0.4829 g gaben 0.5332 g Chlorsilber.

	Berechnet		Gefunden	
	für (CH ₃ O).C ₆ H ₄ .CO.O.CH:(CH ₂ Cl) ₂			
C ₁₁	132	50.19	50.34	50.29 — — pCt.
H ₁₂	12	4.56	4.72	4.87 — — »
O ₃	48	18.25	—	— — — »
Cl ₂	71	27.00	—	— 26.96 27.33 »
	263	100.00		

142. Paul Fritsch: Darstellung von Triglyceriden
aromatischer Säuren.

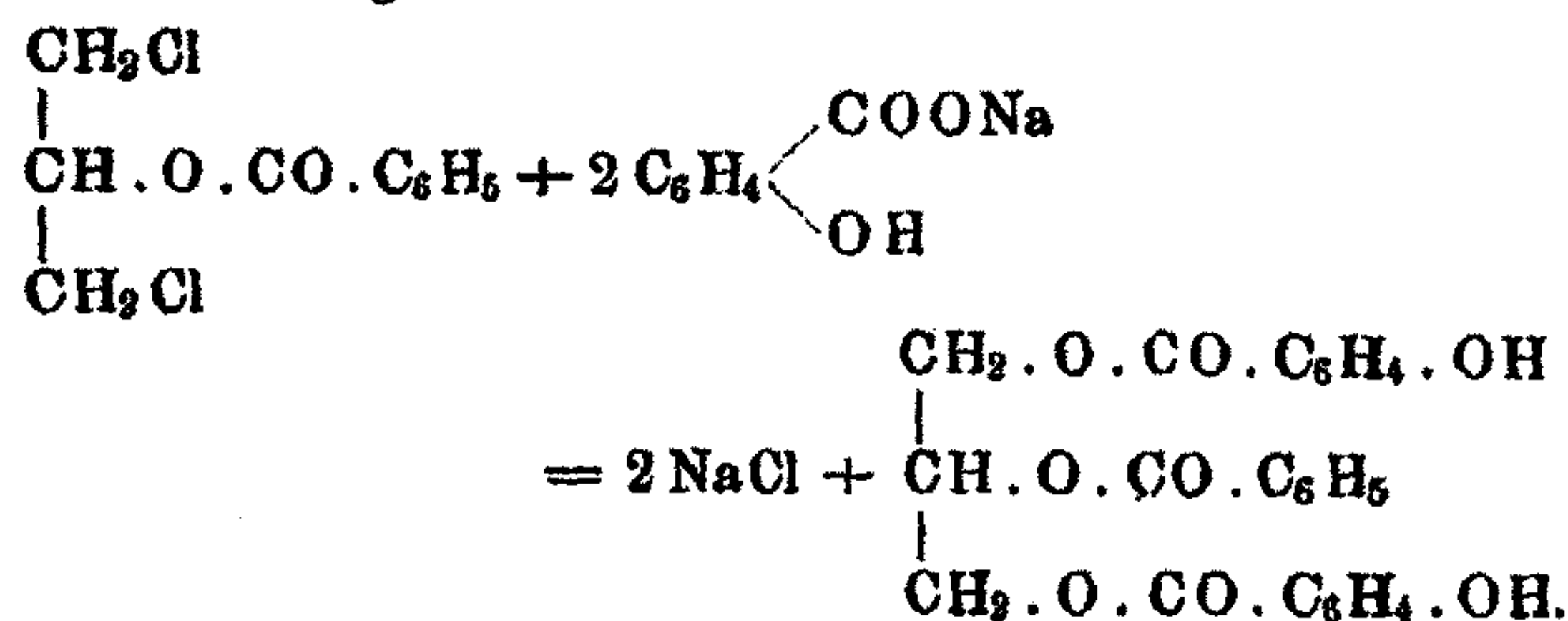
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Kingegangen am 10. März.)

Fette Oele und Fette hat Berthelot¹⁾ durch Erhitzen von Fettsäuren mit Glycerin dargestellt; auch das Triglycerid der Benzoë-säure ist von ihm auf demselben Wege gewonnen worden. Rom-burgh²⁾ hat dieses Tribenzoïn durch Erhitzen von Tribromhydrin mit benzoësaurem Kalium erhalten.

Die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene, meist nahe-zu quantitativ verlaufende Darstellung der Dichlorhydrinäther aroma-tischer Säuren ermöglicht in ausserordentlich einfacher Weise die Dar-stellung von einfachen und gemischten Triglyceriden aromatischer Säuren, welche man vielleicht als »aromatische Fette« bezeichnen könnte.

Je ein Molekül eines Dichlorhydrinäthers der Benzoë-, Salicyl-, *p*-Kresotin- oder Anissäure wird mit etwas mehr als zwei Molekülen der Natron- oder Kalisalze der genannten Säuren während einiger Stunden auf etwa 180–200° erhitzt. Beispielsweise verläuft die Um-setzung zwischen Benzodichlorhydrin und salicylsaurem Natrium nach folgender Gleichung:



Das Chlormetall wird durch heisses Wasser ausgelaugt, wobei das gebildete Triglycerid als dickes Oel zurückbleibt; oder das Reaktionsgemisch wird mit Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff extrahirt; nach dem Abdestilliren oder Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Triglycerid. Durch Auflösen in warmem Aether und Verdunstenlassen desselben erhält man die meisten Triglyceride krystallisirt; dieselben werden gut zerrieben, mit Alkohol einige Stunden unter häufigem Schütteln stehen gelassen, ab-gesaugt und schliesslich aus Aether oder Methylalkohol umkry-stallisirt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 88, 304 und 92, 301.

²⁾ Beilstein, 2. Aufl., II, 729.

Es wurden so bisher vier einfache und zwei gemischte Triglyceride aromatischer Säuren dargestellt:

Tribenzoïn	} Einfache Triglyceride;
Trisalicylin	
Tri- <i>p</i> -Kresotin	
Trianisïn	
Dibenzosalicylin	} Gemischte Triglyceride.
Disalicylbenzoïn	

Von diesen krystallisiren das Tribenzoïn (Schmelzpunkt 70.5°) in concentrisch gruppirten, seideglänzenden Nadeln, das Trisalicylin (Schmelzpunkt 79°) aus Aether in ebenfalls glänzenden Nadeln, das Trianisïn (Schmelzpunkt 103.5°) in Nadeln, das Tri-*p*-Kresotin (Schmelzpunkt 118°) bildet eine undeutlich krystallinische, krümelige Masse; das Disalicylbenzoïn (Schmelzpunkt 95°) aus Aether in Nadeln, das Dibenzosalicylin bleibt ölig und krystallisirt nicht.

Die Triglyceride der aromatischen Säuren sind ebenso wie die natürlichen Fette unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Tribenzoïn.

0.2311 g gaben 0.6001 g Kohlensäure und 0.1061 g Wasser.
 0.141 g gaben 0.3649 g Kohlensäure und 0.0641 g Wasser.
 0.1273 g gaben 0.3315 g Kohlensäure.

		Berechnet		Gefunden		
CH ₂ .O.CO.C ₆ H ₅	C ₂₄	288	71.29	70.82	70.58*	71.02* pCt.
CH.O.CO.C ₆ H ₅	H ₂	20	4.95	5.10	5.05	— „
CH ₂ .O.CO.C ₆ H ₅	O ₆	96	23.76	—	—	— „
		404	100.00.			

Trisalicylin.

0.3341 g gaben 0.7762 g Kohlensäure und 0.1352 g Wasser.
 0.2381 g gaben 0.5523 g Kohlensäure und 0.0951 g Wasser.
 0.1703 g gaben 0.396 g Kohlensäure und 0.0717 g Wasser.
 0.1604 g gaben 0.371 g Kohlensäure und 0.0663 g Wasser.

		Berechnet		Gefunden		
CH ₂ .O.CO.C ₆ H ₄ .OH	C ₂₄	288	63.72	63.36	63.26	63.08* 63.42* pCt.
CH.O.CO.C ₆ H ₄ .OH	H ₂₀	20	4.42	4.5	4.44	4.6 4.69 „
CH ₂ .O.CO.C ₆ H ₄ .OH	O ₉	144	31.86	—	—	— „
		452	100.00.			

Die mit * bezeichneten Analysen hat Hr. stud. Wilhelm Schuhmacher auszuführen die Güte gehabt.

Trianisin.

0.1390 g gaben 0.386 g Kohlensäure und 0.0727 g Wasser.

0.1686 g gaben 0.4073 g Kohlensäure und 0.0871 g Wasser.

0.152 g gaben 0.3682 g Kohlensäure und 0.0757 g Wasser.

		Berechnet		Gefunden		
$\text{CH}_2\text{.O.CO.C}_6\text{H}_4\text{.O.CH}_3$	C_{27}	324	65.59	65.9	65.88	66.06 pCt.
$\text{CH.O.CO.C}_6\text{H}_4\text{.O.CH}_3$	H_{26}	26	5.26	5.81	5.74	5.53 »
$\text{CH}_2\text{.O.CO.C}_6\text{H}_4\text{.O.CH}_4$	O_9	144	29.15	—	—	— »
		494	100.00.			

Tri-p-Kresotin.

0.1542 g gaben 0.3646 g Kohlensäure und 0.0742 g Wasser.

0.1535 g gaben 0.3665 g Kohlensäure und 0.0749 g Wasser.

		Berechnet		Gefunden		
$\text{CH}_2\text{.O.CO.C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})$	C_{27}	324	65.59	64.5	65.12	pCt.
$\text{CH.O.CO.C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})$	H_{26}	26	5.26	5.35	5.42	»
$\text{CH}_2\text{.O.CO.C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})$	O_9	144	29.15	—	—	»
		494	100.00.			

Disalicylbenzoin.

0.2114 g gaben 0.5096 g Kohlensäure und 0.0908 g Wasser.

0.1977 g gaben 0.4775 g Kohlensäure und 0.0887 g Wasser.

0.202 g gaben 0.491 g Kohlensäure und 0.0862 g Wasser.

0.1465 g gaben 0.354 g Kohlensäure und 0.063 g Wasser.

		Berechnet		Gefunden			
$\text{CH}_2\text{.O.CO.C}_6\text{H}_4\text{.OH}$	C_{24}	288	66.06	65.75	65.87	66.29*	65.91* pCt.
$\text{CH.O.CO.C}_6\text{H}_5$	H_{20}	20	4.59	4.75	4.70	4.74	4.78 »
$\text{CH}_2\text{.O.CO.C}_6\text{H}_4\text{.OH}$	O_8	128	29.35	—	—	—	— »
		436	100.00.				

Dibenzosalicylin.

0.1249 g gaben 0.3181 g Kohlensäure und 0.0544 g Wasser.

0.3597 g gaben 0.8985 g Kohlensäure und 0.1549 g Wasser.

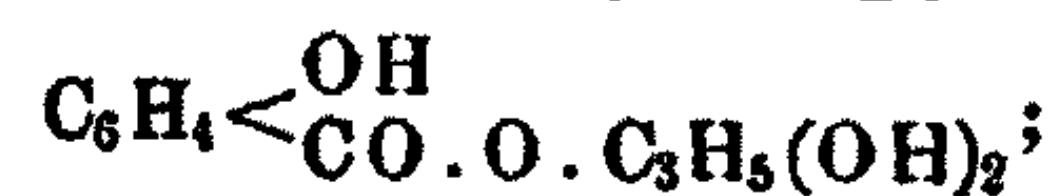
		Berechnet		Gefunden	
$\text{CH}_2\text{.O.CO.C}_6\text{H}_5$	C_{24}	288	68.57	68.37	68.13 pCt.
$\text{CH.O.CO.C}_6\text{H}_4\text{.OH}$	H_{20}	20	4.76	4.84	4.78 »
$\text{CH}_2\text{.O.CO.C}_6\text{H}_5$	O_7	112	26.67	—	— »
		420	100.00		

Das Verfahren zur Darstellung der genannten Triglyceride habe ich zum Patent angemeldet.

Nachtrag.

Aus dem mir heute zugegangenen Heft 4 dieser Berichte (XXIV, 508) ersehe ich, dass Göttig seine im Jahre 1877 (diese Berichte X, 1817) begonnene Untersuchung über die Einwirkung des Chlorwasserstoff's auf in Glycerin gelöste Salicylsäure wieder aufgenommen und dabei den von mir in der ersten der vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen Dichlorhydrinäther der Salicylsäure erhalten hat.

Damals erhielt Göttig den Salicylsäureglycerinäther



die beiden von ihm beigefügten Analysen stimmen sehr gut zu dieser Formel. Auffallend war mir das von Göttig angegebene spezifische Gewicht 1.3655; (wohl nur in Folge eines Druckfehlers steht in Göttig's Arbeit die Zahl 0.13655). Ganz besonders auffallend aber ist es mir, dass Göttig jetzt, wo er das spezifische Gewicht des Salicyldichlorhydrinäthers zu 1.331 findet, des früher erhaltenen Resultates mit keinem Worte Erwähnung thut, dass er sogar in den ersten Zeilen seiner Abhandlung behauptet, Berthelot habe aus erwärmten Gemischen von Säuren und Glycerin durch Behandlung mit Salzsäure in einzelnen Fällen die bezüglichen Glycerinester erhalten. Ausdrücklich sagt Berthelot an der von Göttig citirten Stelle (Ann. Chem. Pharm. 92, 303), dass dabei Producte entstehen, in welchen Glycerin zugleich mit Chlorwasserstoff und der betreffenden organischen Säure verbunden sei.

Die Darstellung der in den beiden vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen Dichlorhydrinäther und Triglyceride habe ich im Juni 1890 im hiesigen Laboratorium begonnen. Anfangs August war die Arbeit zum grössten Theil so, wie sie jetzt vorliegt, fertig gestellt, und am 18. August meldete ich das Verfahren zur Darstellung der Triglyceride zum Patent an. Da seitens des Kaiserlichen Patentamtes zweimal eine Abänderung verlangt wurde, so ist die Veröffentlichung der Anmeldung verzögert worden und ich habe in Folge dessen auch die Veröffentlichung der erhaltenen Resultate in diesen Berichten bis jetzt hinausgeschoben.

Rostock, den 12. März 1891.

Paul Fritsch.

148. S. Gabriel und Ph. Heymann: Ueber die Einwirkung von Alkylenbromiden auf Thiamide.

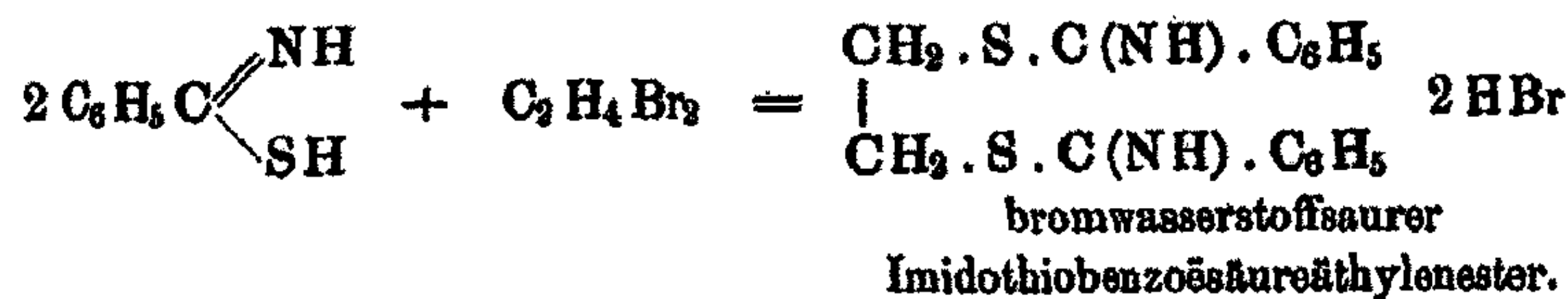
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXVI.]

(Eingegangen am 12. März.)

I. Aethylenbromid auf Thiobenzamid.

Die Einwirkung von siedendem Aethylenbromid auf Thiobenzamid unter Bildung des μ -Phenylthiazolins $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} C \cdot C_6H_5$ ist in einer früher erschienenen Abhandlung¹⁾ beschrieben worden. Wir haben dabei bemerkt, dass unter veränderten Bedingungen die Reaction in wesentlich anderer Weise verläuft.

Erwärmt man nämlich 10 g Thiobenzamid und 100 g Aethylenbromid nicht über freiem Feuer, sondern auf dem Wasserbade, so findet zunächst gleichfalls eine Lösung des Thiamides statt. Nach einstündigem Erhitzen ist der Kolbeninhalt unter zeitweiliger, sehr geringer Bromwasserstoffentwicklung zu einem dicken, körnigen Brei erstarrt, der bei weiterem Erwärmen keine Veränderung mehr erleidet. Nach dem Erkalten und Waschen mit absolutem Alkohol bleibt als Rückstand eine weisse, körnige, leicht wasserlösliche Masse vom Schmp. 233°; sie ist den Analysen zufolge durch Vereinigung von 2 Mol. Thiamid und 1 Mol. Aethylenbromid entstanden. Ihre Bildung kann also in der üblichen Weise durch folgende Gleichung interpretirt werden:



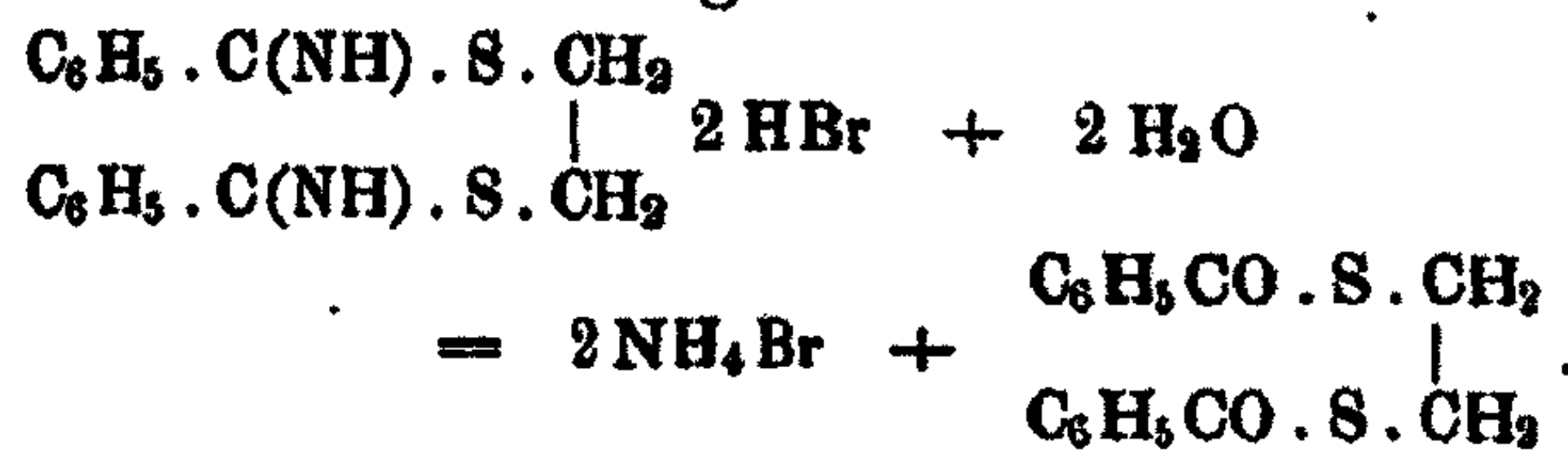
Ber. für $C_{16}H_{18}N_2S_2Br_2$	Gefunden
S 13.85	13.54 pCt.
Br 34.62	34.79 „

Aus der alkoholischen Mutterlauge konnten 1.5 g μ -Phenylthiazolin gewonnen werden, dessen Entstehung mit der oben erwähnten geringen Bromwasserstoffentwicklung zusammenhängt.

Zum Nachweis, dass der Körper $C_{16}H_{18}N_2S_2Br_2$ die angegebene Constitution besitzt, wurden die Zersetzungsproducte untersucht, welche er mit heissem Wasser liefert.

¹⁾ Gabriel und Heymann, diese Berichte XXIII, 157.

Kocht man ihn nämlich im Kolben mit Wasser, so zerfällt er grösstentheils nach der Gleichung:



Im Kolben scheidet sich ein Oel ab, welches nach dem Abblasen verunreinigender Nebenproducte erstarrt, aus Alkohol in schönen Tafeln vom Schmp. 96° krystallisirt und sich durch die Analyse als Aethylenmercaptandibenzoëster erwies:

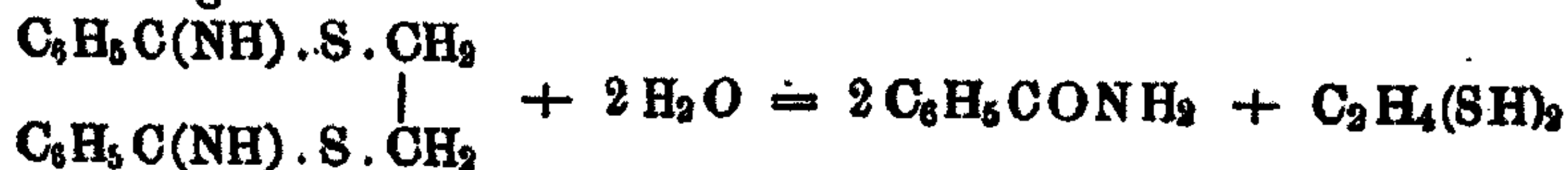
Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$	Gefunden
C 63.57	63.15 pCt.
H 4.96	4.52 „

Ein Theil des Mercaptanesters geht in das Destillat über.

Derselbe Ester konnte übrigens auch auf synthetischem Wege erhalten werden, indem man Aethylenmercaptan mit überschüssiger Kalilauge versetzte und nach Zusatz von 2 Mol. Benzoylchlorid andauernd durchschüttelte: dabei entstand eine Emulsion, welche allmählich krystallinisch erstarrte; aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz der Körper ebenfalls bei 96° und seine Analyse ergab:

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$	Gefunden
S 21.20	21.06 pCt.

Ein kleiner Theil des bromwasserstoffsauren Aethylenmercaptandibenzimidesters scheint übrigens durch kochendes Wasser nach der Gleichung:



gespalten zu werden, da im wässrigen Destillat Aethylenmercaptan und im Kolbenrückstand gewisse Mengen einer Substanz von den Eigenschaften des Benzamids nachgewiesen werden konnten.

μ -Phenylthiazolin und Brom.

Während μ -Phenylthiazolin beim Erwärmen mit Bromwasser zu Benzoyltaurin oxydirt wird, entsteht ein Bromadditionsproduct, wenn man eine alkoholische Lösung der Base mit einer Lösung von Brom in Alkohol so lange versetzt, bis auf erneuten Zusatz ein vorübergehender Niederschlag nicht mehr entsteht.

Sobald die Mischung erkaltet, scheiden sich aus der Flüssigkeit grosse, gelbe Nadeln aus, welche abfiltrirt und bei 100° getrocknet werden. Der Analyse zufolge liegt eine Verbindung $\text{C}_9\text{H}_9\text{NSBr}_2$ vor:

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NSBr}_2$	Gefunden
Br 49.54	49.87 pCt.

II. Propylenbromid und Thiobenzamid.

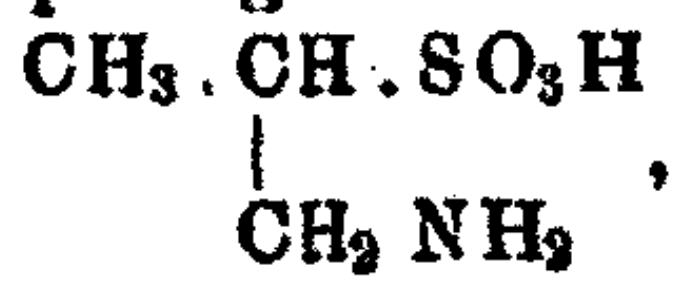
Wenn die Einwirkung von kochendem Propylenbromid auf Thiobenzamid in analoger Weise erfolgte wie diejenige des Aethylenbromids, nämlich nach der Gleichung:



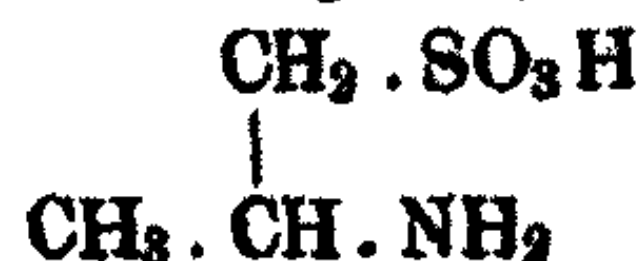
so blieb noch zu ermitteln, ob für die entstandene Base die Constitutionsformel:



zutrifft: durch Oxydation und darauf folgende Spaltung sollte im ersten Falle das bereits bekannte¹⁾ β -Methyltaurin



im zweiten Falle das noch unbekannt α -Methyltaurin



entstehen.

Die neue Base $C_{10}H_{11}NS$ Methyl- μ -Phenylthiazolin liess sich leicht beim Kochen von Propylenbromid und Thiobenzamid, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, gewinnen; sie wurde in derselben Weise, wie es für das Phenylthiazolin angegeben worden ist, isolirt. Sie ist ein gelb gefärbtes Oel mit allen Eigenschaften ihrer Homologen.

Eine Schwefelbestimmung ergab:

Ber. für $C_{10}H_{11}NS$	Gefunden
S 18.88	18.47 pCt.

Ihr schwerlösliches krystallinisches Pikrat, $C_{10}H_{11}NS$, $C_6H_3N_3O_7$ lieferte folgende Zahlen:

Berechnet	Gefunden	
für $C_{16}H_{14}N_4O_7S$	I.	II.
S 7.86	8.14	— pCt.
N 13.8	—	13.95

Für Analyse des Platinats $(C_{10}H_{11}NS)_2H_2PtCl_6$ führte zu folgenden Werthen:

Ber. für $(C_{10}H_{11}NS)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 25.45	25.22 pCt.

Zur Oxydation der Base mit Bromwasser wurde ebenso, wie früher beschrieben²⁾, verfahren. Das zu einem dicken Syrup eingedampfte Reactionsproduct erstarrte zu einem weichen, röthlichen Krystallbrei, der von Krystallen abgeschiedener Benzoësäure durch-

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XXII, 2988.

²⁾ Gabriel und Heymann, diese Berichte XXIII, 157.

setzt war. Wegen seiner grossen Leichtlöslichkeit in allen angewandten Mitteln gelang seine Reindarstellung nicht, so dass auf eine Analyse verzichtet werden musste. Vermuthlich hat Benzoylmethyltaurin, $C_3H_5 \begin{matrix} \text{NHCO}C_6H_5 \\ \text{SO}_3H \end{matrix}$ vorgelegen.

Die Spaltung des Syrups durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 160° lieferte neben Benzoësäure eine Substanz, welche ebensowenig wie das β -Methyltaurin durch den Schmelzpunkt, der sehr hoch zu liegen scheint, charakterisirt ist; sie stimmte aber bei gleicher Zusammensetzung im Verhalten und in der Krystallform mit dem β -Methyltaurin derart überein, dass man kaum fehlgehen wird, wenn man beide Körper für identisch hält. Leider gelang es nicht, den strengen Beweis der Identität durch krystallographische Bestimmung zu erbringen, da hinreichend ausgebildete Krystalle nicht zu erzielen waren.

III. Aethylenbromid und *o*-Toluythiamid.

Die bequeme und reichliche Gewinnung von Thiobenzamid durch Behandlung von Benzonitril mit Schwefelammonium unter Druck legte den Gedanken nahe in gleicher Weise die Darstellung auch anderer Thiamide aus Nitrilen z. B. des *o*-Toluythiamids aus *o*-Tolunitril zu versuchen. Es wurde zu diesem Zwecke genau in der früher (loc. cit.) angegebenen Weise verfahren, doch war die Ausbeute in dieser Reihe nicht so befriedigend, indem aus 10 g Tolunitril nur 7.5 g Thiamid gewonnen wurden, was etwa 60 pCt. der Theorie entspricht. Aus viel Wasser umkrystallisirt schmilzt das *o*-Toluythiamid $CH_3C_6H_4CS.NH_2$ bei 88° ; es gab bei der Analyse die Zahlen:

	Ber. für C_8H_9NS	Gefunden
C	64.00	63.72 pCt.
H	5.33	6.08 >
S	21.33	21.39 >

Die Einwirkung des Aethylenbromids auf das *o*-Toluythiamid ist derjenigen auf Thiobenzamid analog; ebenso die Aufarbeitung des Productes. Die erhaltene Base, ein gelbliches Oel, zersetzte sich jedoch bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, während sie bei 90 mm Druck unzersetzt zwischen $200-203^\circ$ überging. Sie ist zu bezeichnen als



	Ber. für $C_{10}H_{11}NS$	Gefunden
S	18.07	18.38 pCt.

Das auf Zusatz von Pikrinsäure zur Lösung des salzsauren Salzes gewonnene Pikrat, $C_{10}H_{11}NS \cdot C_6H_3N_3O_7$, gab nach dem Trocknen bei 100° 13.31 pCt. Stickstoff statt der berechneten 13.7 pCt.

Das Platinat zersetzte sich bei 200° unter Schäumen und Bräunung. Durch Oxydation mittelst Bromwasser und darauf folgende Spaltung des Oxydationsproductes im Rohr mit Salzsäure lieferte die Base Taurin und *o*-Toluylsäure. Letztere konnte mit Wasserdämpfen verflüchtigt werden und zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 102°.

IV. Aethylenbromid und *p*-Toluythiamid.

Dieses Thiamid¹⁾ lässt sich leicht aber mit mässiger Ausbeute gewinnen, wenn man *p*-Cyantoluol²⁾ in der schon bei den anderen Thiamiden erwähnten Weise behandelt. Man erhält es sodann in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 168°.

Ber. für C ₈ H ₉ NS	Gefunden
S 21.33	21.06 pCt.

Die Einwirkung des Aethylenbromids auf dieses Thiamid und die Aufarbeitung vollzog sich ebenso wie bei den vorher erwähnten Versuchen. Die freie Base, das μ -*p*-Tolylthiazolin, destillirt mit Wasserdämpfen als ein Oel, welches in der Vorlage erstarrt und eine weisse, in Wasser unlösliche Krystallmasse bildet. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gewinnt man sie in schönen, gezackten Täfelchen vom Schmelzpunkt 81°. Die Analyse ergab:

Ber. für C ₁₀ H ₁₁ NS	Gefunden
C 67.79	67.62 pCt.
H 6.21	6.48 »

Ihr Pikrat und Platinat sind nicht oder schwer lösliche, gut krystallisirende Verbindungen.

V. Aethylenbromid und Thiacetamid.

Es lag nahe, die bisher nur an aromatischen Thiamiden studirten Umsetzungen mit Alkylenbromid nunmehr auch mit den entsprechenden Körpern der Fettreihe zu versuchen.

Es wurde daher zunächst die Einwirkung von Aethylenbromid auf Thiacetamid geprüft.

Es ist uns jedoch trotz mehrfach abgeänderten Versuchsbedingungen nicht gelungen, der gesuchten Anhydrobase³⁾ habhaft zu werden.

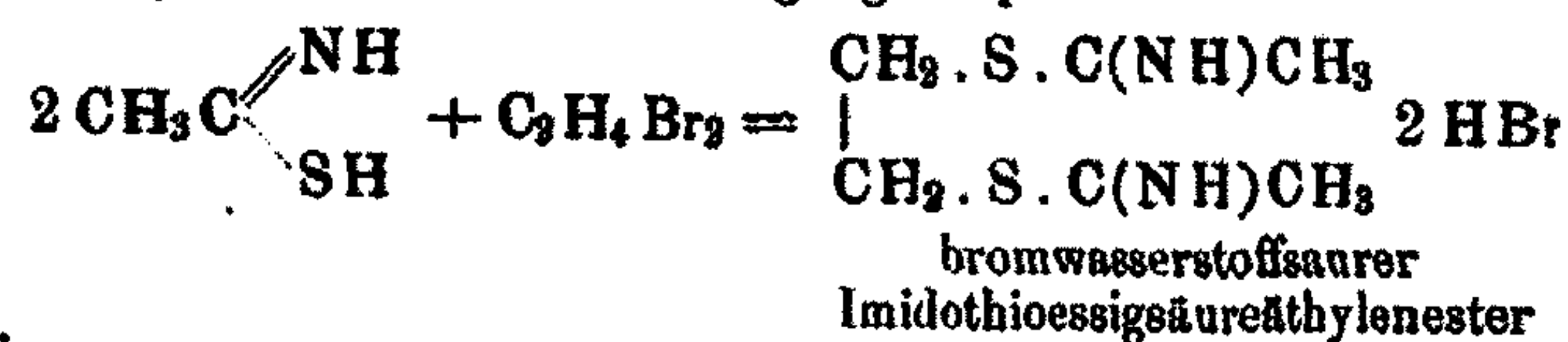
¹⁾ Paternó und Spica, diese Berichte VIII, 441.

²⁾ Mellinghoff, diese Berichte XXII, 3207.

³⁾ Die gesuchte Base C₂H₄ $\begin{matrix} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{N} \end{matrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$, μ -Methylthiazolin (Siedepunkt 144.5—145°), ist inzwischen auf einem anderen Wege, welcher demnächst beschrieben werden soll, erhalten worden. Gabriel.

Der Misserfolg verrieth sich schon dadurch, dass beim Erhitzen der Componenten (10:1) über freiem Feuer eine schwache Bromwasserstoffentwicklung erst sehr allmählich (nach ca. $\frac{3}{4}$ Stunden) eintrat und darnach nur unbedeutend zunahm.

Als man ein gleiches Gemisch dagegen auf dem Wasserbade erhitzte, trat zunächst Lösung ein, welche sich nach einigen Minuten trübte; alsdann stieg eine röthliche Oelschicht an die Oberfläche und erstarrte beim weiteren Erhitzen zu einer körnig-krystallinischen Masse, welche nach dem Erkalten und Auskochen mit Alkohol als farbloses, höchst wasserlösliches Pulver zurückblieb und sich durch die Analyse als Additionsproduct der beiden Ausgangskörper:



erwies.

Analysen:

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{Br}_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	21.43	21.35	—	— pCt.
H	4.17	4.21	—	— >
S	18.95	—	18.90	— >
Br	47.34	—	—	47.26 >

Mit Wasser gekocht scheint der Körper einen ähnlichen Zerfall zu erleiden, wie die entsprechende, oben erwähnte aromatische Verbindung. Die wässrige Lösung des vorliegenden Bromhydrates giebt: 1) mit starker Alkalilauge ein Oel — offenbar den freien Ester —, welches allmählich wieder verschwindet; 2) mit Pikrinsäurelösung ein schönes Pikrat und 3) mit Platinlösung beim Reiben eine gut krystallisirte Fällung.

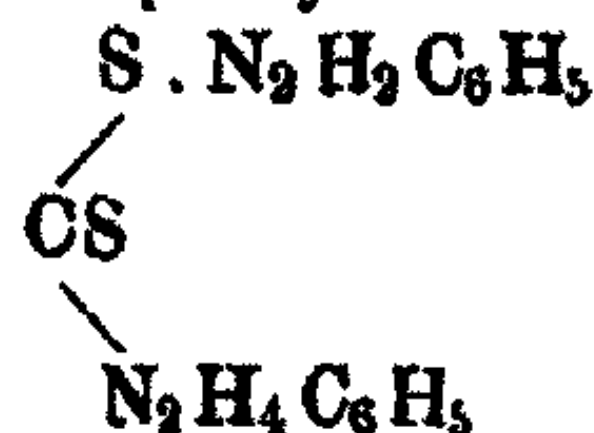
144. C. Liebermann und A. Seyewetz: Zur Reinheit des Benzols.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann).

Gelegentlich der Darstellung einiger Phenylhydrazinverbindungen in benzolischer Lösung beobachteten wir, dass auch das meiste handelsreine Benzol (Sdp. $80-82^\circ$), für sich mit Phenylhydrazin zusammengbracht, nach einiger Zeit, oft ziemlich reichlich, eine Verbindung in schönen, weissen silberglänzenden Blättchen abschied. Da Benzol aus Benzoësäure diese Reaction nicht zeigte, musste sie einer

Verunreinigung des Benzols zugeschrieben werden, als welche zuerst umso mehr Thiophen vermuthet wurde, als die Blättchen sich als stark schwefelhaltig erwiesen. Da in dem fraglichen Benzol aber weder durch absichtlichen Zusatz von Thiophen eine wesentliche Vermehrung, noch, nach Wegschaffung des Thiophens mittelst concentrirter Schwefelsäure, ein Ausbleiben der Reaction bewerkstelligt werden konnte, so lag hier offenbar eine andere Verunreinigung vor. Diese musste, zumal die Analysen trotz des reinen Aussehens der Substanz und trotz häufigen Umkrystallisirens, sehr schwankende Resultate gaben, jetzt direkt aufgesucht werden. Es fand sich, dass sie bei der Fractionirung des betreffenden Benzols alsbald in dessen äussersten Vorlauf übergeht, und hieraus ergab sich alsdann die auch sogleich bestätigte Vermuthung, dass die das Benzol verunreinigende Substanz Schwefelkohlenstoff sein möchte.

In der That erwies sich unsere aus dem Benzol erhaltene Verbindung mit dem von E. Fischer¹⁾ aus Phenylhydrazin und Schwefelkohlenstoff erhaltenen phenylsulfokarbazinsäuren Phenylhydrazin



in jeder Hinsicht — Aussehen, Schmelzpunkt 97° , Unlöslichkeit in Benzol, Leichtlöslichkeit in Aceton, Fällbarkeit hieraus durch überschüssige Bleizuckerlösung in orangerothern Flocken — identisch. Auch die Ursache der mangelhaften Analysen wurde nun klar, da auch Fischer die Substanz so zersetzlich fand, dass er vorschreibt, sie, ohne Umkrystallisiren, kurz nach der Darstellung und nach kurzem Verweilen im Luftpumpenexsiccator zu analysiren. Unter diesen Umständen erhielten auch wir die richtigen Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13} \text{H}_{16} \text{N}_4 \text{S}_2$
C	53.32	53.43 pCt,
H	5.65	5.50 „
N	19.30	19.18 „
S	21.95	21.89 „

Durch Zusatz von Spuren Schwefelkohlenstoff nahm dann auch das reine Benzoësäure-Benzol die oben geschilderten Reactionerscheinungen an.

Dass Schwefelkohlenstoff im Rohbenzol vorkommt, ist eine so langbekannte Thatsache, dass Obiges kaum der Mittheilung werth erscheinen möchte, wenn nicht daraus hervorginge, dass auch in dem Benzol, welches hauptsächlich als rein in den Laboratorien benutzt wird, noch diese Verunreinigung steckt; und ferner, dass sie beim

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 114.

Arbeiten mit gewissen Substanzen recht bedenkliche Nebenreactionen bedingen kann. Im Mittel fanden wir den Prozentgehalt einiger solcher für rein gehaltenen Benzole an Schwefelkohlenstoff zu 0,2 bis 0,3 pCt., aus dem Gewicht des ausfallenden sulfocarbazinsäuren Salzes ermittelt. Das macht in geeigneten Fällen, wie dem vorliegenden, für 100 g angewendeten Benzols 0,8 g eines fremden Niederschlags, und mahnt zur steten Vorprüfung des verwendeten Benzols auf Schwefelkohlenstoff.

Diese Prüfung kann sehr leicht, auch quantitativ, mittelst Phenylhydrazins stattfinden, indem man etwa 10 ccm des zu prüfenden Benzols mit 4—5 Tropfen Phenylhydrazin versetzt und unter öfterem Durchschütteln etwa 1—1½ Stunden stehen lässt. Bei einem Gehalt von 0,2 Gew.-Procent Schwefelkohlenstoff im Benzol erscheint der Niederschlag noch ganz dick die Flüssigkeit erfüllend; bei 0,03 pCt. ist er noch sehr deutlich, bei 0,02 pCt. (0,17 g im L) scheint die Grenze der Reaction erreicht und man thut gut, die Krystallisation durch ein eingeworfenes Kryställchen fertigen Sulfocarbazids anzuregen. Durch eine eingeschaltete Rectification des Benzols und Untersuchung des Vorlaufs, in den der Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht übergeht, kann man die Prüfung noch weiter treiben. Wahrscheinlich wird es nur des Hinweises auf diese bisher anscheinend zu wenig beobachtete Verunreinigung bedürfen, um sie bei den reineren Benzolen im technischen Betriebe durch vorsichtigeren Abtrennung des Vorlaufs mehr als bisher auszuschliessen. — Wirkliches »Krystallbenzol« fanden wir, bis auf eine Probe, auch jetzt schon stets schwefelkohlenstofffrei.

Das Phenylhydrazin wird in obiger Weise vielfach zum Schwefelkohlenstoffnachweis benutzt werden können. So fanden wir Schwefelkohlenstoff in einem, nach Volhard's Methode dargestellten, sonst reinen Thiophen.

Selbstverständlich kann man auch andere Mittel als Phenylhydrazin zum Schwefelkohlenstoffnachweis verwenden. Für Benzollösungen ist indess die Piperidinreaction nicht anwendbar, weil das entsprechende Thiocarbamat in Benzol löslich ist und daher nicht sichtbar wird; und Triäthylphosphin giebt, ganz abgesehen von seiner Unzugänglichkeit und seinen üblen Eigenschaften, nur noch eine ganz unmerkliche Röthung da, wo Phenylhydrazin noch einen dicken, wägbaren Niederschlag bewirkt. Dagegen steht alkoholisches Kali, durch Bildung von xanthogensaurem Kali, dem Phenylhydrazin für obigen Zweck wenig und hauptsächlich nur in soweit nach, als 1 Gewichtstheil Schwefelkohlenstoff 5 Gewichtstheile phenylsulfocarbazinsäures Phenylhydrazin, aber nur 2 Gewichtstheile xanthogensaures Kali liefert.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

145. Emil Kafka: Zur Kenntniss der Benzaldehydmonosulfosäure.

(Eingegangen am 11. März.)

Unter den zahlreichen Abkömmlingen des Benzaldehyds befinden sich oft in Wasser schwer lösliche Verbindungen, z. B. Bittermandelölgrün, Indigo und andere, an deren Stelle leichter lösliche Verbindungen erwünscht wären. Diese lassen sich aber erwarten, — für das Grün ist eine solche sogar schon bekannt — wenn man, statt vom Benzaldehyd, von der Benzaldehydsulfosäure ausgeht. Aus diesem Grunde erschien eine weitere Untersuchung dieser noch wenig bekannten Sulfosäure wünschenswerth.

Die Benzaldehydmonosulfosäure erhält man nach dem Verfahren von Wallach und Wüsten¹⁾ leicht als hygroskopische Nadeln. Ihre Reinheit habe ich durch die Analyse des Natriumsalzes, welches aus Wasser und verdünntem Alkohol in weissen, wasserfreien Warzen krystallisirt, festgestellt.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_5SO_4Na$
Na	10.19	11.05 pCt.

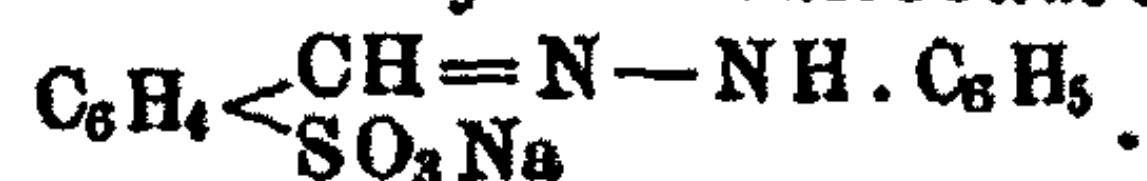


1 Mol. benzaldehydmonosulfosaures Natron und $1\frac{1}{2}$ Mol. Hydroxylaminchlorhydrat wurden in wenig Wasser gelöst und Natriumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaction zugefügt.

Wird das Gemisch 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann stark eingedampft und rasch abgekühlt, so erhält man das Oxim in weissen, glänzenden Blättchen, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwierig löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_5NSO_4Na$
C	42.61	42.63 pCt.
H	3.70	3.04 »
N	6.92	7.10 »

Natriumsalz des Benzylidensulfosäure-Hydrazon,



Die berechnete Menge Phenylhydrazin, in wenig verdünnter Essigsäure gelöst, wird in die kalte, wässrige Lösung des Natriumsalzes der Sulfosäure eingetragen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 150.

Nach kurzer Zeit entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, welcher, nachdem er an der Pumpe abgesaugt worden, erst mit verdünnter Essigsäure, dann mit verdünntem Alkohol, zuletzt mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Schöne, farblose Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, wie auch in Alkohol und Essigsäure leicht löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}N_2SO_3Na$
C	52.28	52.34 pCt.
H	4.30	3.69 »
N	9.20	9.39 »

Natriumsalz des Benzylidensulfosäure-Diphenyl-
hydrazon, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{matrix}$.

Eine wässrige Lösung von Diphenylhydrazonchlorhydrat, der man einige Tropfen Salzsäure zugefügt, wird in die wässrige Lösung des Natriumsalzes der Sulfosäure (berechnete Menge) und der nöthigen Menge Natriumacetat einfließen gelassen. Das Gemisch, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, scheidet beim Abkühlen schöne, perlmutterglänzende Blättchen ab, die aus Wasser umkrystallisirt wurden. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{15}N_2SO_3Na$
C	60.72	60.96 pCt.
H	4.74	4.01 »
N	7.21	7.48 »

Natriumsalz des Benzylidensulfosäure- α -Naphthylamins,
 $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}=\text{N}C_{10}H_7 \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{matrix}$.

1 Theil α -Naphthylamin wird in wenig Alkohol gelöst und dazu eine wässrige Lösung von 2 Theilen des Natriumsalzes der Sulfosäure in der Wärme zugefügt. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade unter öfterem Hinzufügen von verdünntem Alkohol $1\frac{1}{2}$ Stunden erwärmt, dann rasch filtrirt und stark eingedampft, wobei sich das Condensationsproduct in schönen, schwach gelben Prismen abscheidet. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}NSO_3Na$
C	60.83	61.26 pCt.
H	4.24	3.60 »
N	4.19	4.20 »
Na	6.53	6.90 »

Dinatriumsalz der Benzylidensulfosäure-Naphthionsäure,



Gleiche Gewichtsteile von naphthionsaurem Natron und benzaldehydsulfosaurem Natron wurden in wenig Wasser gelöst und das Gemisch ungefähr 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf filtrirt und eingedampft. Nach Zusatz von Alkohol scheidet sich das Condensationsproduct in kleinen, weissen Nadeln ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{S}_2\text{O}_6\text{NNa}_2$
C	46.84	46.94 pCt.
H	2.91	2.52 »
N	3.38	3.21 »

Natriumsalz des Dibenzyliden-sulfosäure-*p*-Phenylendiamins, $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{N}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_2$.

Etwas mehr als die berechnete Menge *p*-Phenylendiamin wurde in Alkohol gelöst und in die wässrige Lösung der berechneten Menge von benzaldehydmonosulfosaurem Natrium eingetragen. Das Gemisch wurde unter öfterem Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wurde stark eingedampft, mit Alkohol versetzt und der angeschiedene, schmutziggelbe Brei aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Gelbgefärbte Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Na}_2$
C	49.09	49.18 pCt.
H	3.05	2.86 »
N	6.22	5.73 »

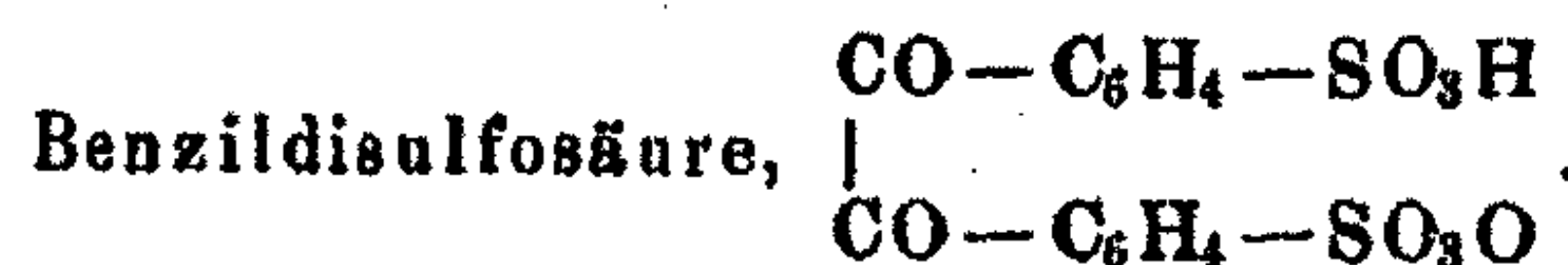
Natriumsalz des Benzyliden-sulfosäure-*m-p*-toluylendiamins, $\text{SO}_3\text{NaC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

Die berechneten Mengen Orthotoluylendiaminchlorhydrat und Natriumsalz der Sulfosäure werden in wenig Wasser gelöst; dazu wird die berechnete Menge Natriumacetat zugefügt und diese Lösung $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Concentration der Reactionflüssigkeit und durch Hinzufügen von Alkohol, scheidet sich der neu gebildete Körper als ein krystallinisches, fleischfarbenedes Pulver ab. Durch Auflösen in Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak wurde dieser Körper gereinigt. Schwer löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in verdünnter Salzsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2SO_3Na$
C	53.99	53.67 pCt.
H	4.89	4.47 »
N	8.64	8.94 »

Es schien weiter wünschenswerth, die *o*-Nitrobenzaldehydmonosulfosäure zu erhalten, um von dieser mittelst bekannter Reactionen zur Indigosulfosäure zu kommen. Die Benzaldehydsulfosäure liess sich jedoch in keinem Falle nitriren; es bildete sich stets durch Oxydation Sulfobenzoësäure.

Um zu einer, dem Hydrobenzamid ¹⁾ ähnlichen Verbindung zu gelangen, wurde Ammoniak auf die Sulfosäure einwirken gelassen; eine Veränderung der Sulfosäure konnte aber nicht bemerkt werden.



30 Theile benzaldehydsulfosaures Baryum wurden in 150 Theilen Alkohol von 50—55 pCt. gelöst, dazu 5 Theile Cyankalium von 96 bis 98 pCt. gefügt und dieses Gemisch 4 Stunden am Rückflusskübler vorsichtig erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von dem erdigen Niederschlag filtrirt und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird öfters mit 85 pCt. Alkohol ausgekocht, wobei das Cyankalium in Lösung geht. Der braune Körper wird in ganz wenig Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Die so erhaltene Benzoindisulfosäure ist wenig charakteristisch, und wurde deshalb gleich in die Benzildisulfosäure übergeführt. Diese wurde durch Oxydation der Benzoindisulfosäure mit starker Salpetersäure erhalten. Die Salpetersäure wurde nach beendigter Reaction auf dem Wasserbade und zuletzt im Vacuum verjagt. Wird der von der Salpetersäure befreite Körper in wenig Wasser gelöst, und zu dieser Lösung starker Alkohol zugefügt, so scheidet sich in kurzer Zeit der grösste Theil des gebildeten salpetersauren Baryts ab, von dem abfiltrirt wurde. Der Alkohol wurde weggedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure versetzt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und mit kohlensaurem Baryt das Baryumsalz der Benzildisulfosäure dargestellt. Dasselbe bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver, welches äusserst leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich ist.

	Gefunden	Ber. für: $\begin{array}{c} \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3 \\ \\ \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3 \end{array} \text{Ba}$
C	33.09	33.26 pCt.
H	2.13	1.58 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 102, 368.

Diese Verbindung unterscheidet sich von dem fast gleich zusammengesetzten benzaldehydsulfosauren Baryum durch die Phenylhydrazinreaction. Während letzterer Körper sich mit Phenylhydrazin zu einem farblosen, in Wasser schwer löslichen Condensationsproduct verbindet, bildet die Benzildisulfosäure mit Phenylhydrazin einen gelben, in Wasser äusserst leicht löslichen Farbstoff, der Wolle sehr intensiv orange-gelb färbt und gegen Alkalien und Säuren beständig ist. Dieser Farbstoff dürfte dem Tartrazin ¹⁾ analog sein.

Di- α -naphthol-benzyliden-sulfosaures Baryum,



Claisen ²⁾ condensirte β -Naphthol mit Benzaldehyd. Da sich auch α -Naphthol mit Benzaldehyd vereinigt, dabei jedoch einen harzigen in Wasser unlöslichen Körper liefert, wurde α -Naphthol mit der Sulfosäure des Benzaldehyds zu vereinigen gesucht. 10 Theile Baryumsalz der Sulfosäure wurden mit 11 Theilen α -Naphthol innig gemengt und in 60—70 Theilen wasserfreiem Eisessig aufgelöst. In die warme Lösung wurden 8—9 Theile einer 25 procentigen Salzsäure langsam einfließen gelassen. Das Gemisch muss gegen Wasserdämpfe geschützt sein und wird ungefähr 7 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die erhaltene, tiefbraune dicke Flüssigkeit wird mit Hilfe der Luftpumpe von dem ausgeschiedenen Chlorbaryum abgesaugt. Die Reactionsflüssigkeit wird zur Entfernung des unveränderten α -Naphthols mit Aether ausgeschüttelt, die Essigsäure mit Wasserdampf abgetrieben, der noch vorhandene Baryt mit Schwefelsäure gefällt und die klare Lösung mit Thierkohle gekocht. Mit kohlensaurem Baryt wurde das Baryumsalz dargestellt. Dasselbe ist in Wasser und Alkalien sehr leicht löslich, schwieriger in verdünntem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Ba}$
C	61.92	61.89 pCt.
H	3.77	3.62 »

Diese neue Verbindung bildet mit Diazokörpern gekuppelt Farbstoffe. So erhält man mit Diazobenzolsulfosäure einen gelbrothen, mit diazotirter Benzidinsulfosäure einen braunrothen, jedoch nur schwach färbenden, mit diazotirter α -Naphthylaminsulfosäure einen sehr kräftig färbenden dunkelrothen Farbstoff.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 265.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 265.

Sulfozimmtsäure, $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Die Sulfozimmtsäure wurde nach dem von Tiemann und Herzfeld¹⁾ modificirten Perkin'schen Verfahren zur Darstellung von Zimmtsäure aus Benzaldehyd erhalten. 6 Theile Baryumsalz der Sulfosäure werden mit 3 Theilen entwässertem Natriumacetat innig gemengt. Nachdem 10 Theile Essigsäureanhydrid zugefügt worden waren, wurde 8—9 Stunden ohne Unterbrechung kräftig mit Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten der Reactionsflüssigkeit wurde dieselbe mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure übersättigt und die Essigsäure mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dem Filtriren wurde die Flüssigkeit vollständig eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung der freien Säure wurde, nachdem der Alkohol wieder entfernt war, mit kohlensaurem Baryt das Baryumsalz dargestellt. Dasselbe bildet weisse Krystallwarzen, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2)$
C	36.37	36.54 pCt.
H	2.71	2.06 »

Oxydation der Benzaldehydsulfosäure.

Es lag nahe, zu versuchen, die Sulfosäure in ähnlicher Weise mit Luft zu oxydiren, wie dies für den Benzaldehyd selbst leicht gelingt. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von 10 g des Baryumsalzes der Sulfosäure in 50 ccm Wasser gegen 2 Wochen in einem offenen Gefäss stehen gelassen. Als nach dieser Zeit Oxydation nicht eingetreten war, wurde durch die kalte Lösung 36 Stunden ein Luftstrom geleitet; zuletzt unter Erwärmung auf 90—95°. In keinem Falle konnte man eine Oxydation wahrnehmen. Daher wurde auf die schon früher erwähnte Reaction der Salpetersäure gegen Benzaldehydsulfosäure zurückgegriffen. Es entsteht dabei, nachdem die Salpetersäure zuerst durch Erwärmen, dann im Vacuum verjagt ist, ein stickstofffreies Product, welches durch öfteres Behandeln mit Wasser und Alkohol gereinigt wurde. Der Körper erwies sich als Sulfobenzoësäure.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Ba}$
C	29.96	30.05 pCt.
H	2.40	1.78 »

Diese Sulfobenzoësäure bildet eine farblose, an feuchter Luft zerfliessliche Masse, welche in trockener Luft wieder zu farblosen Nadeln erstarrt, wie dies für *m*-Sulfobenzoësäure angegeben ist. Zum besseren Beweis der *m*-Stellung, welche übrigens bereits in dem Deut-

¹⁾ Diese Berichte X, 68.

schen Reichs-Patent 25373 durch Ueberführung der Benzaldehydsulfosäure mittelst der Kalischmelze in Metaoxybenzoëssäure festgestellt ist, führte ich die Säure in bekannter Weise in das Säuredichlorid $C_6H_4 \begin{smallmatrix} SO_2Cl \\ CO.Cl \end{smallmatrix}$ und letzteres durch Ammoniak in das Sulfaminbenzoëssäureamid über. Die hierbei zuerst erhaltene braune Masse wurde mehrmals mit Alkohol verrieben und aus Wasser umkrystallisirt, wobei die Verbindung in schönen glasglänzenden Prismen erhalten wurde, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{smallmatrix} SO_2.NH_2 \\ CO.NH_2 \end{smallmatrix}$
C	42.17	42.00 pCt.
H	4.13	4.00 »
N	13.52	14.00 »

Die Substanz schmilzt zwischen $169-170^\circ$, ist in der Kälte in Wasser und Alkohol schwer, in der Wärme leicht löslich. — Alle diese Eigenschaften kommen dem von Limpricht und v. Uslar dargestellten *m*-Sulfobenzamid¹⁾ zu. Die vorliegende Sulfobenzoëssäure und dementsprechend die untersuchte Benzaldehydsulfosäure sind demnach *m*-Verbindungen.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 102, 253.

Nächste Sitzung: Montag, 23. März 1891, Abends $7\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 23. März 1891.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt.

Der Vorsitzende beklagt, dass ihm die traurige Pflicht obliege, die Gesellschaft von dem Dahinscheiden ihres auswärtigen Mitgliedes des

HRN. PROF. DR. P. ALEXEYEFF
in Kiew,

in Kenntniss zu setzen.

Ueber das Leben und Wirken des Verstorbenen werden, wie er hoffe, dem Bureau von befreundeter Seite nähere Mittheilungen zugehen.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Dahingeschiedenen zu ehren, von ihren Plätzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dean, Wm. H., Wilkes-Barre, Penn'a., U. S. A.;

Simon, Prof. Dr. W., Baltimore;

Helden, H. A. van, Haag (Holland);

Egger, Leo, Nussdorf b. Wien;

Krauss, Dr. Karl, } Wien;

Rossin, Otto, }

Kaufmann, Alfred,

Posth, Wilhelm,

Rosenheim, Otto,

Schröder, Ernst,

Müller, Hermann,

Geisenheimer, Hans,

Stollé, Robert,

Gruyter, Paul de,

Helle, Alfred,

Meyerfeld, Julius,

Bruck, P., Berlin.

Bonn a. Rh.;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Klocke, Dr. Heinrich, Kaiser Wilhelmstr. 76 II, Breslau
(durch B. Fischer und A. Sartori);
Remy, Dr. Paul, Farbwerke Friedrichsfeld in Friedrichsfeld-
Baden (durch P. Haesselbarth und O. Markfeldt);
Hewel, Dr. Wilhelm, Assist. au laboratoire de Zymotechnie
de l'université, Louvain (durch O. Nasse und J. Stahl);
Harris, Walter, Universitäts-Laboratorium, Heidelberg
(durch E. H. Acton und S. Ruhemann);
Bucher, Rudolf von, } chem. Univers.-Institut, Graz (durch
Schubert, Arthur, } Zd. H. Skraup und H. Schrötter);
Moog, J.,
Sender, L.,
Sanda, H.,
Königsberg, W.,
Hauser, Fr.,
Raschkowitsch, J.,
Rampini, Chr.,
Fichtenholz, S.,
Schmid, Jos.,
Günsburg, M.,
Herzfeld, Willy, Martinsberg 4, Halle a. d. S. (durch
A. Herzfeld und O. Hoffmann).

Laboratorium der technischen Hoch-
schule, München (durch
W. v. Miller und J. Plöchl);

Der Vorsitzende begrüsst die in der Sitzung anwesenden aus-
wärtigen Mitglieder, Hrn. Ober-Bergrath Prof. Dr. Cl. Winkler aus
Freiburg i. S., Hrn. Prof. Dr. H. Goldschmidt aus Zürich und Hrn.
Dr. Eug. Bamberger aus München.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

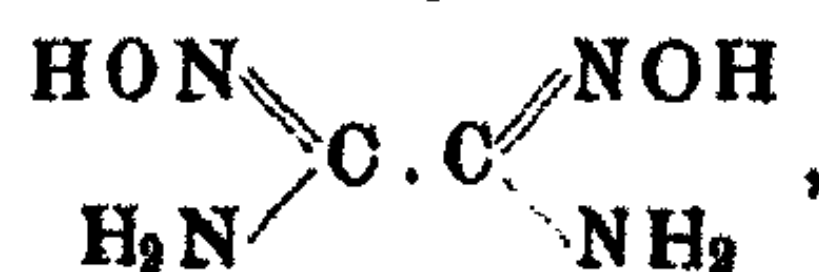
Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

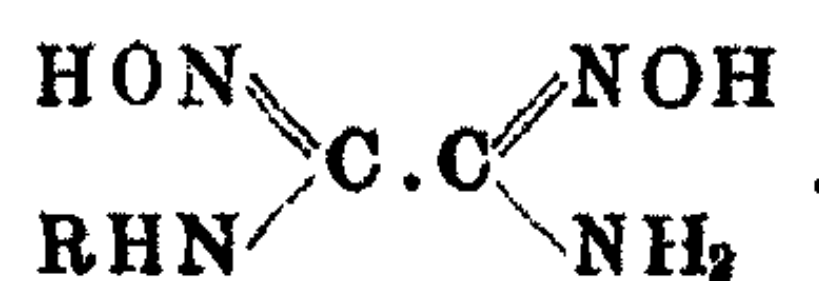
146. Ferd. Tiemann: Ueber Amidoxime aus disubstituirten Oxalendiamidinen und phenolhydroxylierte Benzeylamidoxime.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXVII; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar vom Verfasser.]

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die Additionsproducte von aromatischen Monaminen an Cyan entsteht ¹⁾ Oxalendiamidoxim,

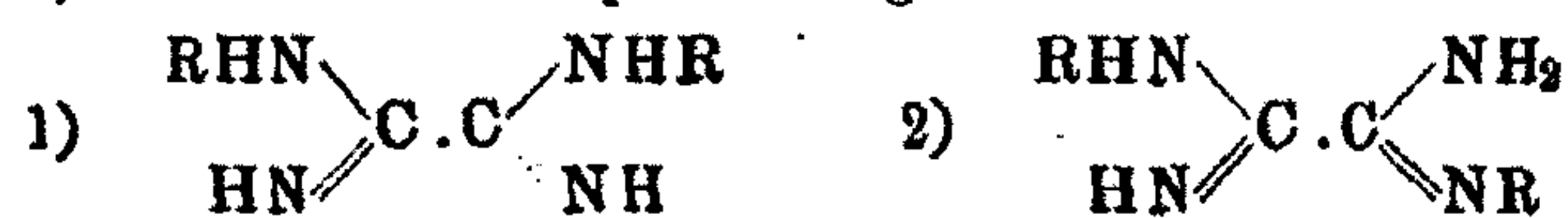


und unter gewissen Bedingungen ein monosubstituirtes Oxalendiamidoxim von der Formel:

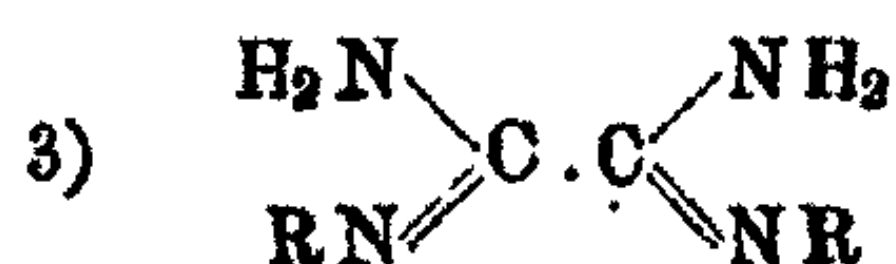


Die letztere Verbindung ist ein directes Reactionsproduct²⁾ und wird nicht erst nachträglich aus Oxalendiamidoxim dadurch gebildet, dass eine monosubstituirte Amidgruppe eine nichtsubstituirte Amidgruppe verdrängt.

Die Additionsproducte der aromatischen Monamine an Cyan sind disubstituirte Oxalendiamidine. Schon früher³⁾ habe ich darauf hingewiesen, dass für diese Körper die folgenden drei Constitutionsformeln:



und



in Frage kommen.

Eine Imid- oder substituirte Imidgruppe ist im Allgemeinen leichter ersetzlich als eine Amid- oder substituirte Amidgruppe. Die Bildung von Oxalendiamidoxim aus den soeben erwähnten Körpern spricht

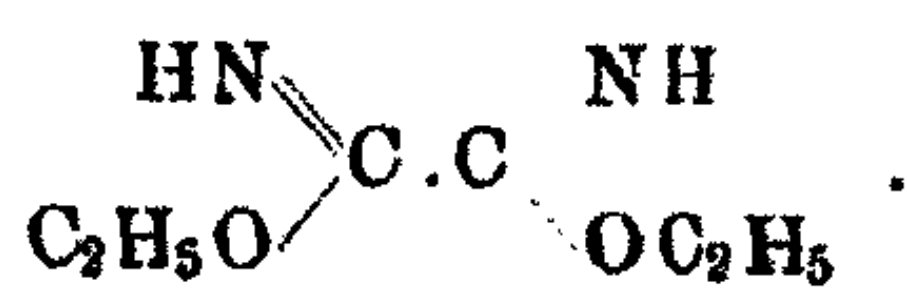
¹⁾ Diese Berichte XXII, 1936 und 2942. W. Zinkeisen, diese Berichte XXII, 2946.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2943 und 2955.

³⁾ Diese Berichte XXII, 1938.

mithin dafür, dass denselben die unter 3 angeführte Constitutionsformel zukommt, während das Auftreten von monosubstituirten Oxalendiamidoximen bei der Zersetzung der disubstituirten Oxalendiamidine durch Hydroxylamin auf die zweite der obigen Formeln hindeutet.

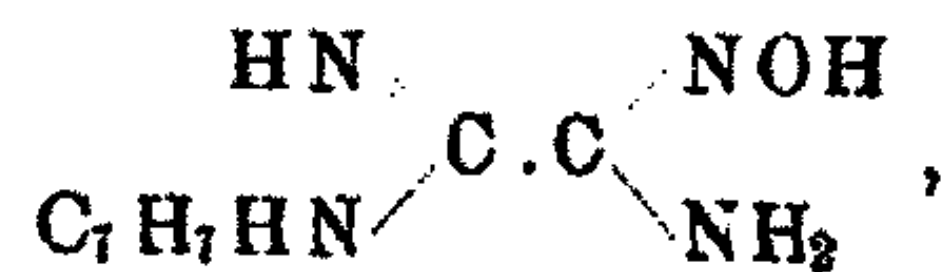
Die nämlichen disubstituirten Oxalendiamidine, wie bei der Addition von aromatischen Monaminen an Cyan, bilden sich auch bei der Einwirkung monosubstituierter, aromatischer Amine auf den Imidoäther der Oxalsäure



Diese Bildungsweise der disubstituirten Oxalendiamidine steht mit der ersten der oben angeführten drei Formeln am besten im Einklang.

Wie ersichtlich, widersprechen einander scheinbar die Folgerungen, welche sich bezüglich der Constitution der disubstituirten Oxalendiamidine auf diese Weise ergeben; Hr. Daniel Vorländer hat daher die Frage nach der Constitution dieser Körper experimentell weiter verfolgt und die Ergebnisse seiner Untersuchung in einer hierunter abgedruckten Mittheilung niedergelegt. Die darin erörterten Bildungsweisen und Umsetzungen der disubstituirten Oxalendiamidine führen in ihrer Gesammtheit zu dem Schluss, dass diese Verbindungen eine dreifache Tautomerie zeigen, d. h. unter geeigneten Bedingungen in der That allgemeiner im Sinne von allen drei oben angeführten Formeln reagiren.

Hr. Daniel Vorländer hat bei dieser Gelegenheit eine Anzahl neuer Derivate des Oxalendiamidoxims kennen gelehrt. Bemerkenswerth ist zumal eine Verbindung, das Oxalenmono-*p*-tolylamidinamidoxim



welches bei der Wechselwirkung von Oxalen-di-*p*-tolylidiamidin mit nur einem Molekül Hydroxylamin entsteht.

Die im hiesigen Institut mit den Amidinen und Amidoximen der Oxalsäure angestellten Versuche zielten naturgemäss in erster Linie darauf ab, die chemische Structur dieser Verbindungen und ihrer Substitutionsproducte klar zu legen; mehrere bei dieser Gelegenheit gemachte Beobachtungen deuten darauf hin, dass in dieser Körpergruppe stereochemische Isomere ohne allzugrosse Schwierigkeit zu isoliren sein werden; ich hoffe, auf letztere später zurückkommen zu können.

Vor einiger Zeit ist das *o*-Oxybenzenylamidoxim (Salicylamidoxim) im hiesigen Institut von A. Spilker¹⁾ und J. A. Miller²⁾ dar-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2773.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2799.

gestellt und genau untersucht worden. A. Spilker hat dasselbe direct aus dem Salicylthioamid erhalten; J. A. Miller hat das Salicylaldoxim in Salicylonitril und dieses in *o*-Oxybenzenylamidoxim umgewandelt. Auf einem dem letzteren entsprechenden Wege sind neuerdings aus *m*- und *p*-Oxybenzaldehyd auch das *m*- und *p*-Oxybenzenylamidoxim gewonnen worden.

Beide zeigen ein dem *o*-Oxybenzenylamidoxim genau analoges Verhalten.

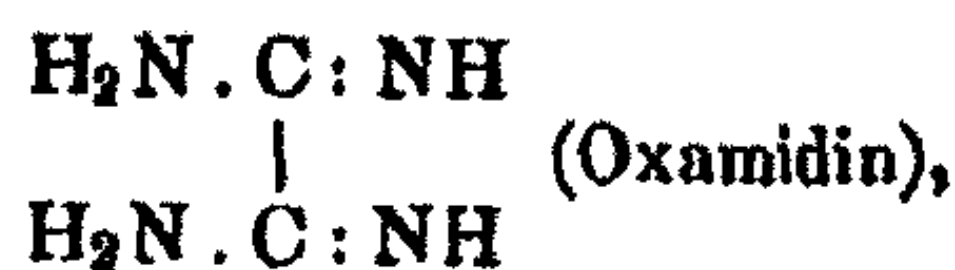
Das *m*-Oxybenzenylamidoxim hat Hr. Aug. Clemm, und das *p*-Oxybenzenylamidoxim Hr. Werner Krone bearbeitet.

Die einzelnen Ergebnisse der betreffenden Versuche sind in zwei im Folgenden abgedruckten Mittheilungen beschrieben.

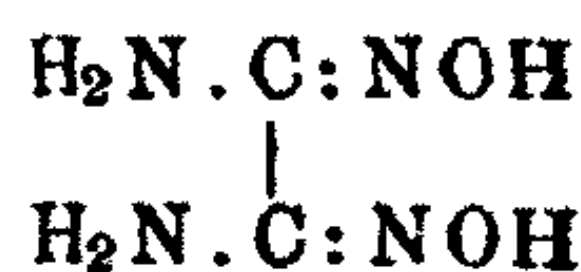
147. D. Vorländer: Zur Constitution der disubstituirten Oxalendiamidine.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXVIII; vorgetragen in der Sitzung vom 8. Februar von Hrn. Tiemann.]

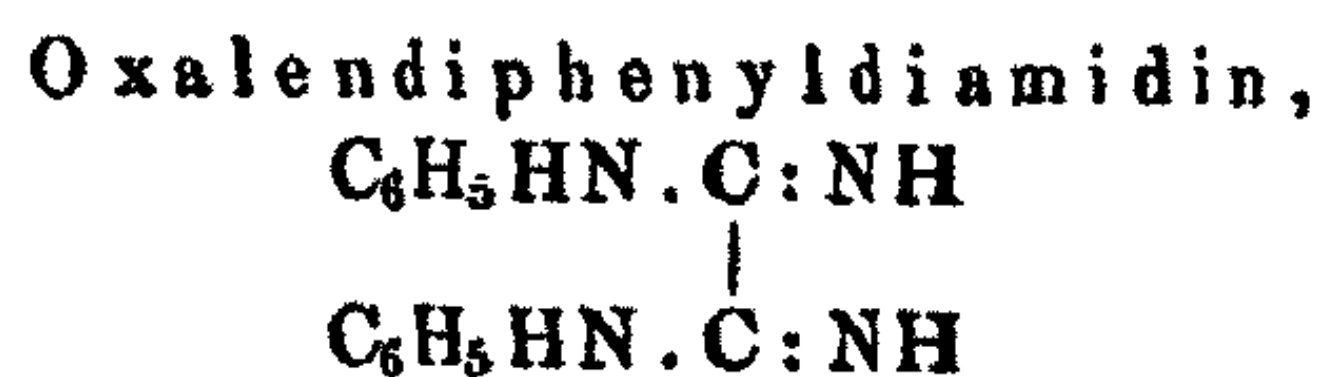
Die Additionsproducte des Cyans an aromatische Basen (Anilin, Toluidin u. a.) sind substituirte Amidine. Sie stehen demnach in naher Beziehung zu dem von Pinner¹⁾ aus dem Oxaldiimidodiäthyläther (Oximidoäther) dargestellten Amidin der Oxalsäure



welches im Folgenden Oxalendiamidin genannt werden soll, in Uebereinstimmung mit dem von Tiemann²⁾ für das Amidoxim der Oxalsäure



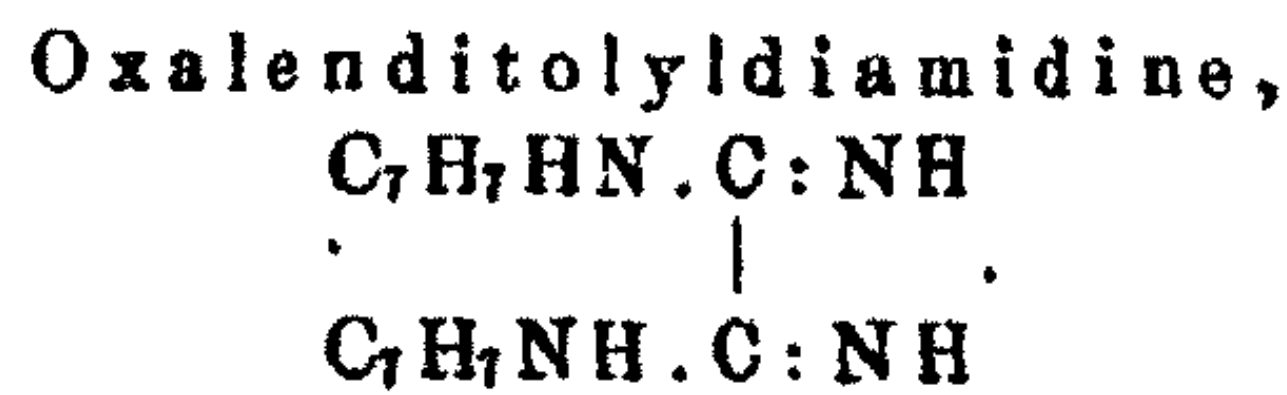
vorgeschlagenen Namen Oxalendiamidoxim. Das Cyananilin erscheint dann als



¹⁾ Diese Berichte XVI, 1657.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1936.

die Cyantoluidine als



Die Verbindungen des Cyans mit Diaminen lassen sich in demselben Sinne auffassen als Substitutionsproducte des Oxalendiamidins mit zweiwerthigen Radicalen, z. B. das Cyan-*o*-phenyldiamidin



als Oxalen-*o*-phenyldiamidin.

Im Vorstehenden habe ich für die Cyanadditionsproducte des Anilins und Toluidins die gewöhnlich gebrauchten Constitutionsformeln geschrieben; es lässt sich indessen nicht verkennen, dass die obigen Formeln keineswegs als die einzigen in Betracht kommenden angesprochen werden dürfen. Die nachstehende Untersuchung zielt darauf ab, über die Stellung der substituierenden Gruppen in den Molekülen der betreffenden Amidine weitere Aufschlüsse zu erhalten, als sie durch die bislang ausgeführten Untersuchungen derselben gewonnen worden sind.

I. Ueber die Darstellung der substituirten Amidine der Oxalsäure.

1. Durch Anlagerung der Aminbasen an Cyan.

Ebenso wie sich die Nitrile der einbasischen Säuren mit Aminen oder gewöhnlich deren chlorwasserstoffsäuren Salzen zu Additionsproducten, den Amidinen, vereinigen, so auch, jedoch mit viel grösserer Leichtigkeit, das Cyan als Nitril der Oxalsäure. A. W. Hofmann ¹⁾ hat gezeigt, dass aus einer mit Cyangas gesättigten alkoholischen Lösung von Anilin schon nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur die Ausscheidung von Krystallen des Cyanadditionsproductes beginnt. Die aromatischen Amine *p*-Monobromanilin ²⁾, *m*-Nitroanilin ³⁾, *o*-, *m*- und *p*-Toluidin ³⁾, Xylidin ⁴⁾, Cumidin ⁵⁾, Benzylamin ⁶⁾ scheinen zu dieser Reaction besonders befähigt zu sein.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 66, 129.

²⁾ Senf, Journ. prakt. Chem. N. F. 35, 530.

³⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 66, 144. Bladin, Bull. 41, 128.

⁴⁾ Senf, Journ. prakt. Chem. N. F. 35, 529.

⁵⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 66, 145.

⁶⁾ Strakosch, Diese Berichte V, 693.

2. Durch Einwirkung der Aminbasen auf Oxalimidodiäthyläther.

Da das aus dem Oxalimidoäther und Ammoniak dargestellte Oxalendiamidin sehr zersetzlich war, versuchte Pinner¹⁾, allerdings vergebens, durch Anwendung von Methylamin anstatt des Ammoniaks eine haltbarere Verbindung darzustellen. Senf²⁾ erhitzte Anilin mit Oxalimidoäther und fällte aus der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes eine geringe Menge eines weissen, bei 209° schmelzenden Körpers (Schmelzpunkt des Cyananilins 210—220°³⁾), welcher durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden konnte. Eine Stickstoffbestimmung ergab jedoch für das Cyananilin stimmende Zahlen.

Da ich die Möglichkeit berücksichtigen musste, dass dieser, auch Cyananilin genannte Körper nicht identisch sei mit dem aus Cyan und Anilin entstehenden, so versuchte ich durch Einwirkung von *p*-Toluidin auf den Oxalimidoäther die entsprechende Verbindung in besserer Ausbeute zu gewinnen.

Oxalendi-*p*-tolylidiamidin. (Cyan-*p*-toluidin.)

Der frisch bereitete, in einem Kolben befindliche Oxalimidoäther wird mit überschüssigem *p*-Toluidin vermengt und auf dem Wasserbade bei 100° unter andauerndem Umschütteln zusammengeschmolzen. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben, es entweichen Dämpfe von Alkohol und eine reichliche Menge von Krystallen scheidet sich ab. Man erhitzt noch etwa 20 Minuten und nimmt das Reactionsproduct in warmer, verdünnter Schwefelsäure auf. Eine bräunliche Substanz bleibt zuweilen ungelöst zurück. Aus der sauren Lösung fällt Ammoniak das Oxalendi-*p*-tolylidiamidin als weissen Niederschlag. Zweckmässig fügt man etwas Alkohol hinzu, um das überschüssige Toluidin hierbei in Lösung zu halten. Dieser Körper erwies sich, nachdem er abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus viel kochendem Alkohol umkrystallisirt war, in jeder Hinsicht, Löslichkeit, Verhalten gegen Hydroxylamin und Schwefelkohlenstoff, als identisch mit dem aus Cyan und *p*-Toluidin erhaltenen, von A. W. Hofmann⁴⁾ beschriebenen Cyan-*p*-toluidin. Beide krystallisiren in kleinen, vierseitigen Blättchen, welche bei 222° sich zu zersetzen beginnen und um 230° vollständig schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1657.

²⁾ Journ. prakt. Chem. N. F. 35, 514.

³⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 66, 136.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 66, 144.

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₆	192	72.18	72.34	—
H ₁₈	18	6.77	7.13	—
N ₄	56	21.05	—	21.36
	266	100.00		

Oxalendibenzylidiamidin.
(Cyanbenzylamin.)

Durch den vorstehenden Versuch wird das Cyan-*p*-toluidin von Neuem als Amidin der Oxalsäure charakterisirt. Um diese Auffassung noch weiter zu stützen, habe ich den Oxalimidoäther auch mit überschüssigem Benzylamin behandelt. Dieses wirkt nicht ganz so leicht wie *p*-Toluidin ein. Ich erhitze das Gemenge beider 20 Minuten auf 100° und dann nach etwa 5 Minuten auf 110—120°. Krystalle scheiden sich hierbei nicht ab, da das überschüssige Benzylamin das entstehende Oxalendibenzylidiamidin in Lösung hält. Erst beim Hinzufügen von Wasser fällt eine gelbliche Masse aus. Durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Füllen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nimmt sie die Gestalt weisser Nadeln an, welche bei 150° schmelzen.

Nach der Angabe von Strakosch¹⁾ schmilzt das Cyanbenzylamin bei 140°. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt tatsächlich etwas höher. Ich überzeugte mich, dass die aus Cyan und Benzylamin entstehende Verbindung gleichfalls bei 150° schmilzt. Dass beide identisch sind, geht auch aus ihrem später beschriebenen Verhalten gegen Hydroxylamin hervor.

Stickstoffbestimmung:

Berechnet für C ₁₆ H ₁₈ N ₄		Gefunden
N	21.05	21.08

Nach diesen mit dem *p*-Toluidin und dem Benzylamin gemachten Erfahrungen zweifle ich nicht, dass das von Senf aus dem Imidoäther und Anilin erhaltene Product Oxalendiphenyldiamidin gewesen ist.

II. Ueber das Verhalten der substituirten Amidine der Oxalsäure.

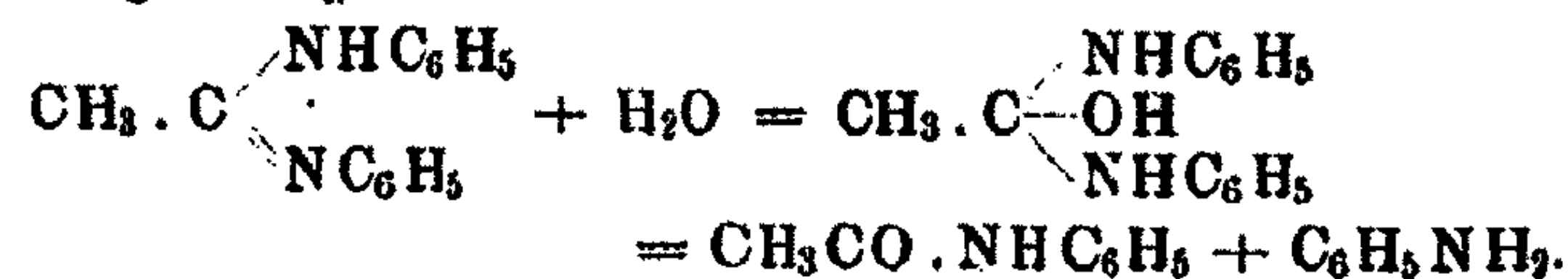
1. Zersetzung durch verdünnte Säuren.

Die Amidine einbasischer Säuren zerfallen leicht unter dem Einfluss verschiedener Agentien durch Aufnahme von Wasser in Säureamide unter Abspaltung von Ammoniak bezw. Amin.

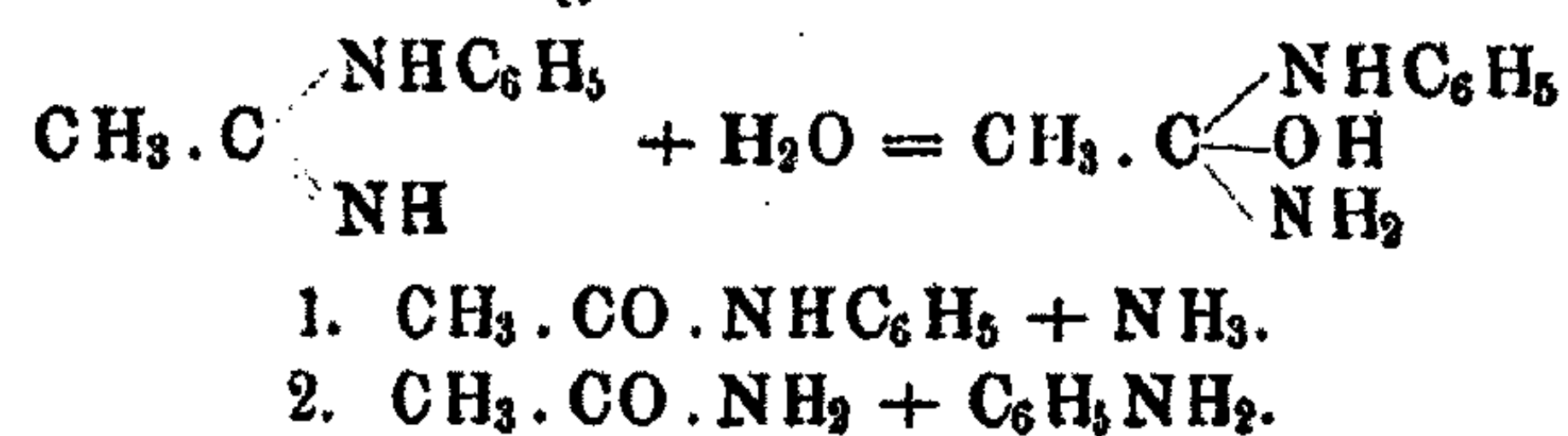
¹⁾ Diese Berichte V, 693.

Wallach¹⁾ nimmt an, dass in einer ersten Phase der Reaction die Elemente des Wassers addirt werden, und dass die so entstehenden intermediären Verbindungen äusserst zersetzlich sind und alsbald weiter zerfallen.

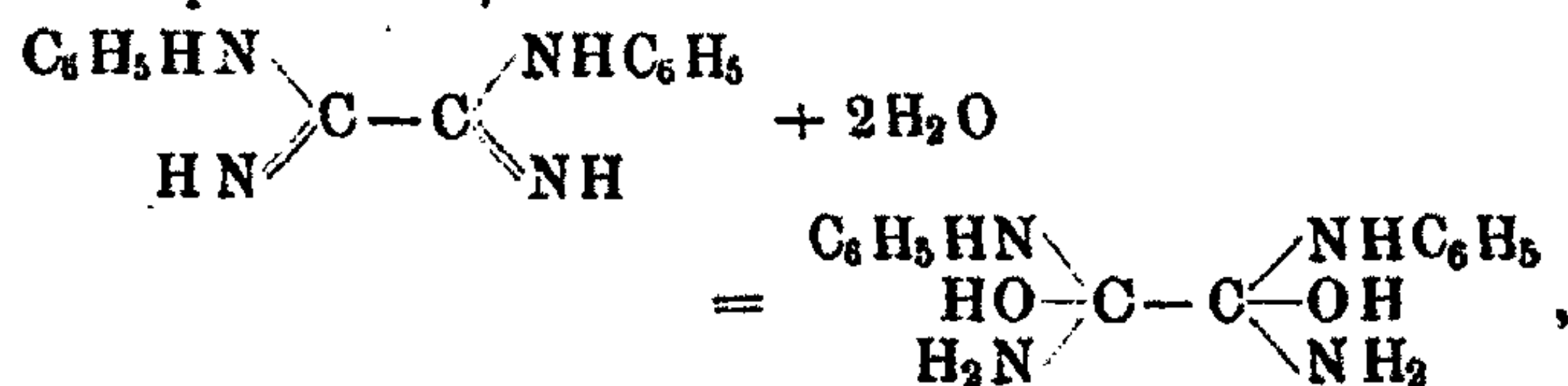
Für das Aethenyldiphenylamidin würde die Reaction nach dieser Auffassung in folgender Weise verlaufen:



Es ist ersichtlich, dass das Aethenylmonophenylamidin nach zwei verschiedenen Richtungen hin zerfallen kann:



Betrachten wir den Vorgang bei der Zersetzung des Cyananilins und denken wir uns auch hier die Entstehung eines hypothetischen Zwischenproductes,



so kann dieses in dreierlei Weise zerfallen:

1. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 + 2\text{NH}_3$
2. $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
3. $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 + \text{NH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2.$

Dem entsprechend erhielt A. W. Hofmann²⁾ bei der Zersetzung des Cyananilins durch verdünnte Salzsäure thatsächlich Oxanilid, Oxamid, Monophenylloxamid, Salmiak und salzsaures Anilin. Ebenso verhalten sich die drei isomeren Cyantoluidine³⁾ und das Cyanbenzylamin⁴⁾.

2. Verhalten gegen Schwefelwasserstoff.

Bernthsen⁵⁾ hat gezeigt, dass die Amidine einbasischer Säuren sowohl durch Schwefelwasserstoff als auch durch Schwefelkohlenstoff

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 126.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 73, 180.

³⁾ Bladin, Bull. soc. chim. 41, 127.

⁴⁾ Strakosch, diese Berichte V, 693.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 29.

in Thioamide übergeführt werden. Ein ähnliches Resultat liess sich bei den Amidinen der Oxalsäure erwarten.

Ich leitete Schwefelwasserstoff 2—3 Stunden lang über Cyan-*p*-toluidin, welches auf 150—160° erhitzt war. Bei niedriger liegender Temperatur findet eine Einwirkung kaum statt. Während Dämpfe von Ammoniak und Toluidin entweichen, entsteht ein braunes Harz, aus welchem ein chemisches Individuum nicht isolirt werden konnte. Zahlreiche andere Versuche führten zu keinem besseren Resultat.

3. Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff.

Oxalendiphenyldiamidin (Cyananilin) und Schwefelkohlenstoff.

Erhitzt man 4 g Cyananilin mit etwa 40 g Schwefelkohlenstoff 6—7 Stunden im Einschlussrohr auf 100°, so erhält man ein dunkelbraunes Reactionsproduct, welches der Untersuchung kaum werth zu sein scheint, weil es zum grössten Theil aus harzigen Zersetzungsproducten besteht. Bei niedriger liegender Temperatur (90—100°) bleibt das Resultat nach mehrstündigem Erhitzen dasselbe. Nach kürzerer Einwirkung (20 Minuten bei 100°) fand sich neben demselben dunklen Harz eine grosse Menge unveränderten Cyananilins vor. Die Reaction war offenbar noch nicht beendet. Bei 60—70° wird das Diamidin kaum angegriffen. Ich benutzte in Folge dessen bei weiteren Versuchen das zuerst erhaltene Reactionsproduct.

Da nach dem Verdunsten oder Abdestilliren des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs sich stets ein deutlicher Geruch nach Phenylsenföl neben Schwefelwasserstoff bemerkbar machte, wurde die braune Masse mit Wasser und etwas Alkohol in einen Kolben gespült und Wasserdampf hindurchgeleitet. Das in das Destillat übergehende Oel erwies sich als Phenylsenföl. (Mit Anilin vereinigt sich dasselbe leicht zu Diphenylthioharnstoff. Schmelzp. 150°; Lellmann¹⁾: Schmelzpunkt 150.5°.) Der wässrige Auszug des braunen Körpers zeigte mit Eisenchlorid die bekannte Reaction auf Rhodanwasserstoff.

Die Hoffnung, Dithiooxamid (Rubeanwasserstoff) nachzuweisen, welches, nach der Abspaltung von Senföl zu schliessen, entstanden sein konnte, ging nicht in Erfüllung. In einer alkoholischen Lösung des Reactionsproductes verursachte essigsaures Blei nicht den für Rubeanwasserstoff charakteristischen gelben Niederschlag. (Bildung der Bleiverbindung²⁾ $Pb \cdot C_2S_2N_2H_2$). Wenn Rubeanwasserstoff vorhanden war, so musste sich derselbe leicht mit Hydroxylamin³⁾ in

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 21.

²⁾ Völckel, Ann. Chem. Pharm. 38, 316.

³⁾ Ephraim, diese Berichte XXII, 2306.

Oxalendiamidoxim überführen lassen. Ich kochte eine alkoholische Lösung des braunen Reactionsproductes während mehrerer Stunden mit Hydroxylamin. Es entstand aber kein Oxalendiamidoxim. Ferner erwog ich die Möglichkeit, dass der Rubeanwasserstoff zwar entstanden, sich aber in dem Einschlussrohr unter dem Einfluss des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs zersetzt hatte. Um dies zu prüfen, erhitzte ich Rubeanwasserstoff mit Schwefelkohlenstoff im Einschlussrohr 6—7 Stunden auf 100°. Eine Zersetzung fand jedoch hierbei in keiner Weise statt.

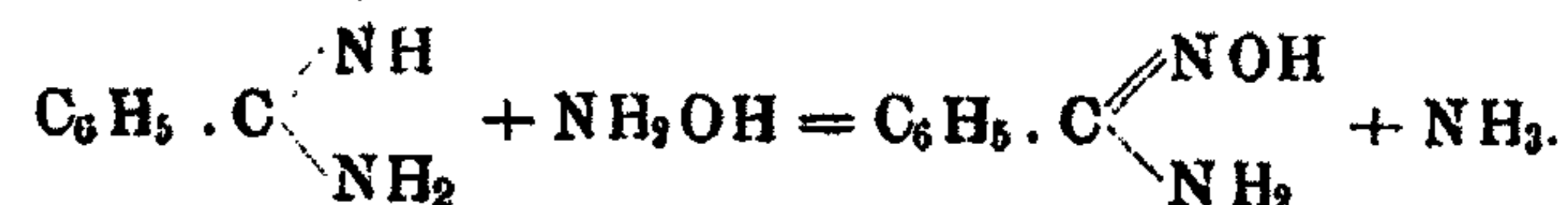
Die Abspaltung von Rhodanwasserstoff schien auf die Bildung von Dithiooxanilid zu deuten. Es ist jedoch erklärlich, dass dieses nicht aufgefunden werden konnte. Nach einer Angabe von Wallach ¹⁾ habe ich mir sowohl Dithiooxanilid, als auch Dithiooxatoluid dargestellt. Ich fand, dass beide Verbindungen ungefähr gegen 80° unter Zersetzung schmelzen.

Oxalendi-*p*-tolylidiamidin (Cyan-*p*-toluidin) und Schwefelkohlenstoff.

Das gleiche Verhalten zeigt das aus Cyan und *p*-Toluidin und das aus dem Oxalimidoäther dargestellte Oxalendi-*p*-tolylidiamidin gegen Schwefelkohlenstoff, was als Zeichen ihrer Identität gelten kann. Die Versuche wurden auf dieselbe Art ausgeführt, wie eben beschrieben. Es spaltet sich sowohl Rhodanwasserstoff als auch *p*-Tolylsenföhl ab. (Bildung von Phenyl-*p*-tolylthioharstoff mit Anilin. Schmelzpunkt 136°; Staats²⁾: Schmelzpunkt 136—137°.)

4. Verhalten gegen Hydroxylamin.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzenylamidin erhielt Pinner ³⁾ Benzenylamidoxim:



Dieser Reaction entspricht die Ueberführung des Cyananilins in Oxalendiamidoxim ⁴⁾ und das in geringer Menge dabei entstehende Oxalen monophenyldiamidoxim ⁵⁾ (Oxalenanilidoximamidoxim). In beiden Fällen entstehen Amidoxime. Auch das Cyan-*p*-toluidin und das Cyanbenzylamin verhalten sich dem Hydroxylamin gegenüber ähnlich.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1065; XIII, 527.

²⁾ Diese Berichte XIII, 137.

³⁾ Diese Berichte XVII, 185.

⁴⁾ Tiemann, Diese Berichte XXII, 1936.

⁵⁾ Zinkeisen, Diese Berichte XXII, 2946.

Oxalendi-*p*-tolylidiamidin (Cyan-*p*-toluidin) und Hydroxylamin.

Bringt man zu einer heissen Lösung von 26 g salzsaurem Hydroxylamin (2 Moleküle) in 80—90 g Alkohol 50 g festes pulverisiertes Cyan-*p*-toluidin (1 Molekül), so löst es sich in der zum Kochen erhitzten Flüssigkeit sehr bald vollständig auf. Dieselbe färbt sich röthlich-braun, und beim Erkalten scheiden sich nach längerem Stehen Krystalle aus, welche gegen 200° schmelzen, nachdem sie aus kochendem Wasser öfters mit Thierkohle umkrystallisirt sind. Sie lösen sich in verdünnten Säuren und Alkalilauge, geben mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung, mit Fehling'scher Lösung einen schmutzig braunen Niederschlag und werden dadurch leicht als Amidoxim gekennzeichnet. Der Körper ist in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol vollständig unlöslich, in kochendem Alkohol und kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslich.

Die Analyse ergab die für das Oxalendiamidoxim



erwarteten Zahlen.

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₂	24	20.34	20.13	—
H ₆	6	5.09	5.46	—
N ₄	56	47.45	—	47.56
O ₂	32	27.12	—	—
	118	100.00		

Aus der Mutterlauge des Oxalendiamidoxims wurde ein Theil des Alkohols abdestillirt, Sodaaugment bis zur Neutralisation hinzugefügt und durch die Flüssigkeit ein Wasserdampfstrom geleitet, welcher in reichlicher Menge Toluidin in das Destillat überführte. Vor der Neutralisation musste sich demnach salzsaures *p*-Toluidin in der Lösung befinden haben.

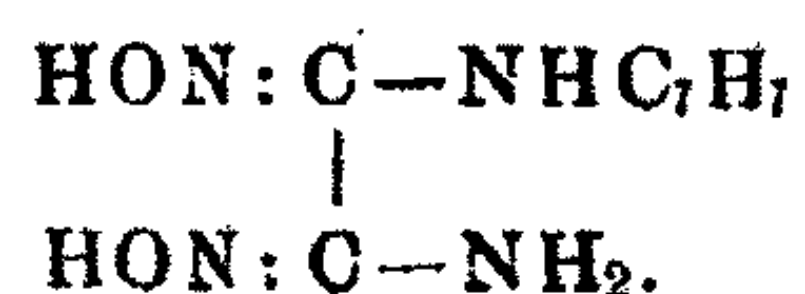
Da es nur schlecht gelang, dieses zu isoliren, so wiederholte ich den Versuch mit schwefelsaurem Hydroxylamin.

18.6 g Hydroxylaminsulfat (2 Moleküle) wurden in 100 g kochendem Wasser gelöst, 30 g Cyan-*p*-toluidin (1 Molekül) mit 100 g Alkohol hinzugefügt, worauf ich bis zur Lösung am Rückflusskühler kochte. Beim schnellen Abkühlen der Flüssigkeit scheiden sich grosse Mengen von glänzenden Blättchen aus, welche, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, sich als schwefelsaures *p*-Toluidin erwiesen.

Ber. für C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₄ S		Gefunden
N	8.97	9.00

In der Mutterlauge des Oxalendiamidoxims, welches nach der oben beschriebenen Weise mit salzsaurem Hydroxylamin bereitet ist, befindet sich das Oxalenmono-*p*-tolylidiamidoxim.

Nachdem das Oxalendiamidoxim auskrystallisiert ist, fügt man zu der Mutterlauge die zur Bindung der Salzsäure berechnete Menge einer Sodaauslösung, verjagt im Wasserdampfstrom das Toluidin und verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird mit heissem absolutem Alkohol ausgezogen — das Kochsalz bleibt zurück — und die beim Einengen der Lösung sich abscheidende gelbe blättrige Masse aus kochendem Wasser mehrere Male mit Thierkohle umkrystallisiert. Die so gereinigten, kleinen, weissen Blättchen schmelzen um 175°, zeigen wie das Oxalendiamidoxim die charakteristischen Reactionen mit Eisenchlorid und alkalischer Kupferlösung und werden von Säuren und Basen leicht aufgenommen. Die Elementaranalyse charakterisirte die Verbindung als Oxalenmono-*p*-tolylidiamidoxim:



	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₉	108	51.92	52.02	—	—
H ₁₉	12	5.77	6.05	—	—
N ₄	56	26.92	—	27.00	26.65
O ₂	32	15.39	—	—	—
	208	100.00			

Der Körper entspricht dem von Zinkeisen dargestellten Oxalenmonophenyldiamidoxim vollständig und entsteht wie dieses nur in geringer Menge neben dem Oxalendiamidoxim. Zu unterscheiden ist er von dem letzteren ausser durch den Schmelzpunkt durch grössere Löslichkeit in Alkohol [Trennung beider¹⁾], ferner ist er viel leichter zersetzlich als das Oxalendiamidoxim.

Bei der Entstehung des Tolyldiamidoxims muss sich neben salzsaurem Toluidin Chlorammonium gebildet haben, welches sich immer nachweisen lässt; es ist aber schwer zu entscheiden, ob dasselbe in Folge einer Zersetzung, vielleicht des salzsauren Hydroxylamins, oder durch Abspaltung von Ammoniak aus dem Ditolyldiamidin entsteht.

Die nach den zwei verschiedenen Methoden dargestellten Cyan-*p*-toluidine erwiesen sich in ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin als identisch. Dasselbe gilt, wie ich später zeigen werde, für das Cyanbenzylamin.

¹⁾ Vergl. Zinkeisen, diese Berichte XXII, 2955.

Während salzsaures oder schwefelsaures Hydroxylamin sehr leicht und schnell einwirkt, findet eine Reaction zwischen freiem Hydroxylamin und den Cyanadditionsproducten auch nach längerem Kochen selbst in Druckflaschen oder in Gegenwart eines Ueberschusses von Alkali kaum statt. Gerade das Hydroxylaminsalz scheint Bedingung für die leichte Bildung der genannten Amidoxime zu sein.

Diese Erfahrung konnte dazu dienen, die Reaction durch Bindung der Salzsäure zu unterbrechen, um so das Product einer partiellen Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyan-*p*-toluidin zu gewinnen. Der folgende Weg führte zum Ziel.

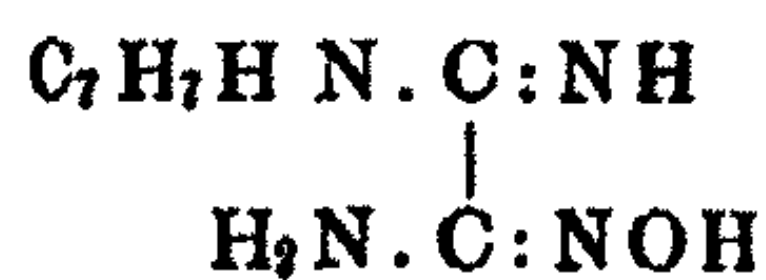
5.2 g salzsaures Hydroxylamin (2 Moleküle) wurden in 130 g heissem Wasser gelöst, 10 g festes Cyan-*p*-toluidin (1 Molekül) und 75 g Alkohol hinzugefügt. Das Gemenge wurde unter fortgesetztem Umschütteln bis zur vollständigen Lösung des Cyantoluidins gelinde am Rückflusskühler gekocht. Je schneller die Lösung bewerkstelligt wird, desto besser. In die heisse, vom Wasserbad entfernte Flüssigkeit trägt man eine Auflösung von 10.8 g Soda in 20 g heissem Wasser, so dass die gesammte Flüssigkeit aus $\frac{2}{3}$ Wasser und $\frac{1}{3}$ Alkohol besteht. Der Einwirkung des salzsauren Hydroxylamins ist durch die Neutralisation eine Grenze gesetzt, und es handelt sich nur darum, das Reactionsproduct unzerstört zu erhalten.

Man destillirt den grössten Theil des Alkohols unter vermindertem Druck möglichst schnell ab, bis die kochende, gelbliche Flüssigkeit durch sich ausscheidendes Toluidin dauernd getrübt wird. Nur dann lässt sich dieses durch einen lebhaften Wasserdampfstrom leicht entfernen. Aus diesem Grunde ergibt sich das angegebene Verhältniss von Wasser und Alkohol (2:1) und die Verarbeitung von nur 10 g Cyantoluidin als am vortheilhaftesten. Eine bestimmte Menge Wasser ist nöthig, um die Einwirkung des Hydroxylamins auf das Cyantoluidin allmählich vor sich gehen zu lassen, denn, da letzteres in Wasser unlöslich ist, wird durch die Gegenwart von Wasser die allzu schnelle Einwirkung verhindert. Allein mit alkoholischer Lösung von Hydroxylamin gekocht, entsteht der alsbald zu beschreibende Körper überhaupt nicht, sondern direct Oxalendiamidoxim; derselbe Fall tritt ein, wenn man nach stattgehabter Reaction wenige Minuten — vor dem Hinzufügen mit Soda — weiter erwärmt oder mit einem grösseren Ueberschuss von Hydroxylamin arbeitet.

Aus der toluidinfreien Lösung, in welcher sich immer etwas, durch Filtriren leicht zu entfernendes Harz befindet, scheidet sich beim schnellen Abkühlen eine weissliche Masse aus. Das Oxalendiamidoxim, welches sich nur in geringer Menge gebildet hat, bleibt, da es aus verdünnten Lösungen erst nach längerem Stehen ausfällt, vollständig gelöst.

Die weissliche Masse wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Benzol, zu welchem man etwas Ligroin setzt, unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Die warzenförmig gruppirten Krystalle schmelzen bei 147—148°, sind in Alkohol, Chloroform und Benzol löslich, in Ligroin unlöslich und werden dadurch aus der Benzollösung gefällt. Aus viel kochendem Wasser krystallisirt die Verbindung in silberglänzenden Blättchen. Beim Eindampfen mit Wasser zersetzt sie sich theilweise. Sie ist in Alkalien und verdünnten Säuren löslich und scheidet sich aus concentrirten Lösungen der letzteren beim Neutralisiren mit kohlensaurem Natron, leicht als voluminöser Niederschlag ab. Eisenchlorid und alkalische Kupferlösung verursachen die Reactionen der Amidoxime.

Die Analysen der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz deuten auf eine Verbindung, welche durch die Einwirkung von nur 1 Molekül Hydroxylamin auf das Oxalendi-*p*-tolylidiamidin unter Austritt von Toluidin entstanden ist:



	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₉	108	56.25	55.88	—
H ₁₂	12	6.25	6.57	—
N ₄	56	29.17	—	29.28
O	16	8.33	—	—
	192	100.00		

Dieser Körper ist, nach seiner Bildung zu urtheilen, theils Amidin, theils Amidoxim. Ich nenne ihn deshalb

Oxalen mono-*p*-tolylamidinamidoxim.

Durch Behandeln mit Hydroxylamin spaltet er Toluidin ab und geht in Oxalendiamidoxim über.

1 Molekül Amidinamidoxim wurde mit 1 Molekül salzsaurem Hydroxylamin etwa 5 Minuten in verdünnter alkoholischer Lösung gelinde gekocht. Nach Bindung der Salzsäure mit $\frac{1}{2}$ Molekül Soda ging im Wasserdampfstrom Toluidin in das Destillat über. In der eingedampften, zurückbleibenden Flüssigkeit befand sich neben einer sehr geringen Menge Oxalenmono-*p*-tolylidiamidoxim hauptsächlich Oxalendiamidoxim.

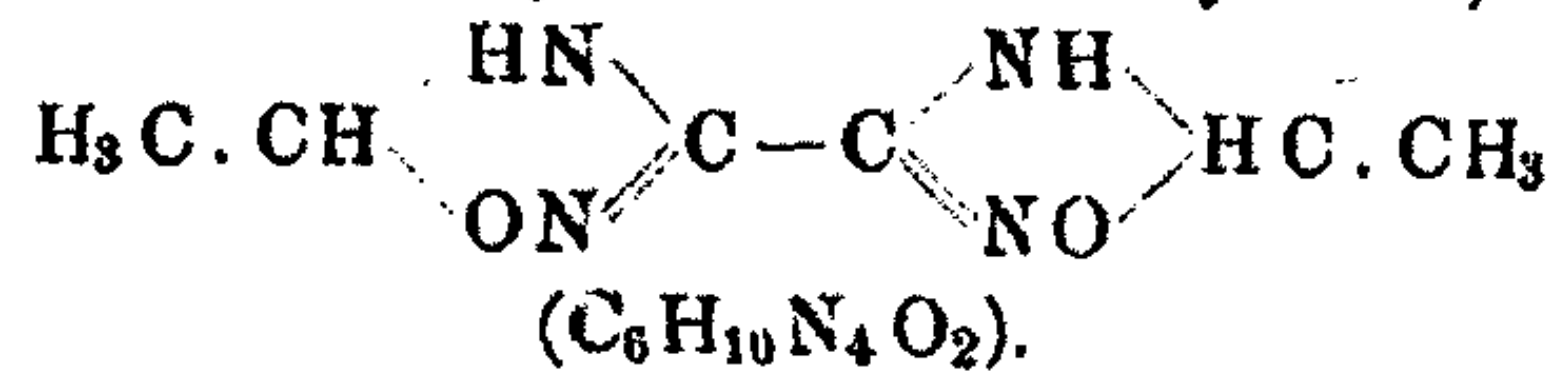
Das Amidinamidoxim bildet sich auch bei der Einwirkung von nur 1 Molekül Hydroxylamin auf Cyan-*p*-toluidin. Wegen des gleichzeitigen, nicht zu vermeidenden Entstehens von Oxalendiamidoxim bleibt indessen in diesem Falle ein grosser Theil des Cyantoluidins unverändert.

Oxalendibenzylidiamidin (Cyanbenzylamin) und Hydroxylamin.

Das Cyanbenzylamin wird durch salzsaures Hydroxylamin ebenso leicht und in derselben Weise wie das Cyananilin und Cyan-*p*-toluidin in Oxalendiamidoxim übergeführt. Anstatt es durch Umkrystallisiren zu reinigen und zu analysiren, ist es vortheilhafter, das schon durch seine Eigenschaften und den Schmelzpunkt charakterisirte Oxalendiamidoxim mit Natriumalkoholat und Jodäthyl zu behandeln. Der von Zinkeisen¹⁾ beschriebene, bei 115° schmelzende Diäthyläther ist ausgezeichnet durch grosse Beständigkeit. Er wird von heisser concentrirter Schwefelsäure gelöst, verändert sich dabei nicht und lässt sich ohne Zersetzung destilliren. Das Oxalendiamidoxim ist somit leicht nachzuweisen. Eine dem Monophenyl- und Mono-*p*-tolyldiamidoxim entsprechende Benzylverbindung habe ich nicht auffinden können.

Derivate des Oxalendiamidoxims.

Oxalendihydrazoximdiäthyliden,



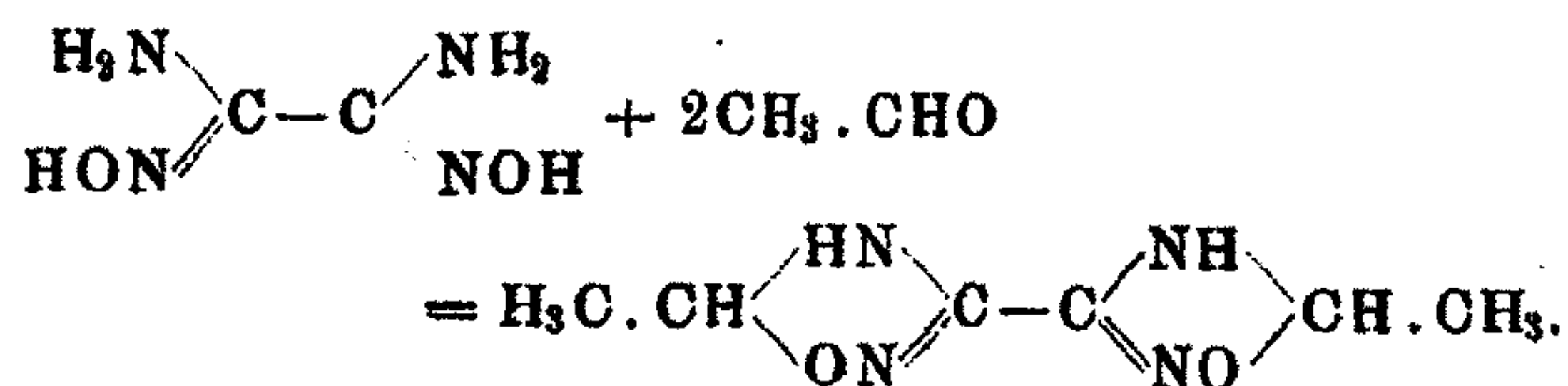
Acetaldehyd wirkt auf Oxalendiamidoxim mit der grössten Leichtigkeit ein. Schon beim Uebergiessen desselben mit Aldehyd geräth dieser ins Kochen, verdampft und hinterlässt ein weisses Reactionsproduct, in welchem noch viel unverändertes Diamidoxim enthalten ist.

Am besten kocht man das fein gepulverte Oxalendiamidoxim mit einem bedeutenden Ueberschuss von Aldehyd (1 Theil auf 30 Theile Aldehyd) am Rückflusskühler 1 Stunde lang, lässt dann den überschüssigen Aldehyd freiwillig verdunsten und behandelt die zurückbleibende weisse Masse wiederholt mit kochendem Benzol. Beim Erkalten desselben krystallisiren feine, weisse Nadeln aus, welche bei 198° schmelzen. Sie sind löslich in kochendem Benzol, Chloroform und Alkohol, wenig löslich in Aether, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. Das letztere fällt die Verbindung aus ihren oben angegebenen Lösungen. Mit heissem Wasser zersetzt sich der Körper theilweise unter Rückbildung von Oxalendiamidoxim.

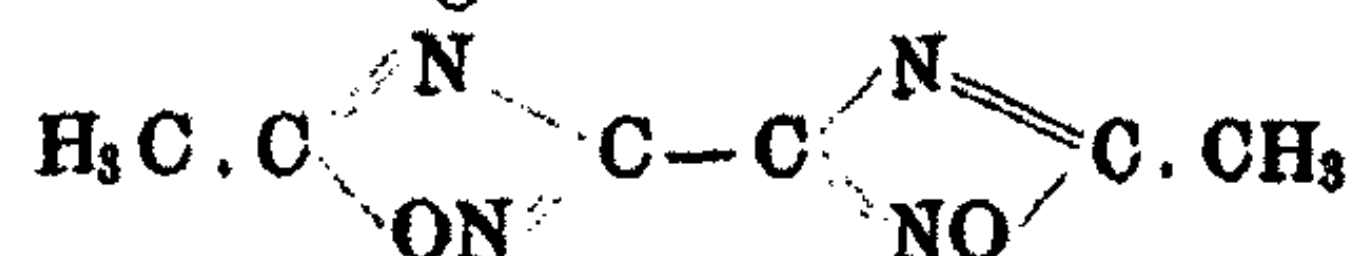
	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₈	72	42.36	42.12	—
H ₁₀	10	5.88	6.09	—
N ₄	56	32.94	—	33.04
O ₂	32	18.82	—	—
	170	100.00		

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2950.

Die Reaction verläuft entsprechend der Bildung des Benzenylhydrazoximäthylidens¹⁾ (Aethylidenbenzylamidoxim) nach der folgenden Gleichung:



Eine Begründung der Constitution des Dihydraxoxims ist durch die Umwandlung desselben in das von Zinkeisen²⁾ aus dem Diacetyl-oxalendiamidoxim dargestellte Oxalendiazoximdiäthethyl,



gegeben.

Man erwärmt eine alkoholische Lösung des Dihydraxoxims mit der berechneten Menge einer zweiprocentigen Kaliumpermanganatlösung kurze Zeit gelinde auf dem Wasserbade und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus. Nach dem Verdunsten desselben bleiben weisse, bei 164° schmelzende Nadeln des Diazoximdiäthethyls zurück. (Zinkeisen: Schmelzpunkt 164—165°):



Stickstoffbestimmung:

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden
N	33.73	33.58

Chloraloxalendiamidoxim,
($\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2$).

Falck³⁾ erhielt durch Einwirkung von Chloral auf das Benzenylamidoxim eine lose Doppelverbindung von 1 Molekül Chloral mit 1 Molekül Amidoxim. Das Oxalendiamidoxim verhält sich gegen Chloral vollständig anders. Eine Reaction tritt zwischen beiden Verbindungen erst beim Erwärmen ein.

Man kocht das Diamidoxim mit überschüssigem Chloral (1 Theil auf 7 Theile Chloral) etwa $\frac{1}{2}$ Stunde gelinde am Rückflusskühler und behandelt das Reactionsproduct mit heissem Wasser. Der zurückbleibende, weisse, ungemein beständige Körper wird von Säuren, sogar von kalter concentrirter Schwefelsäure kaum angegriffen; mit kochen-

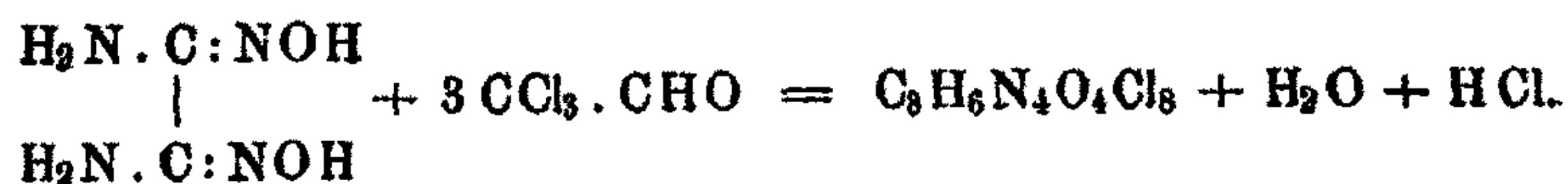
¹⁾ Tiemann, diese Berichte XXII, 2412.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2950.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1485.

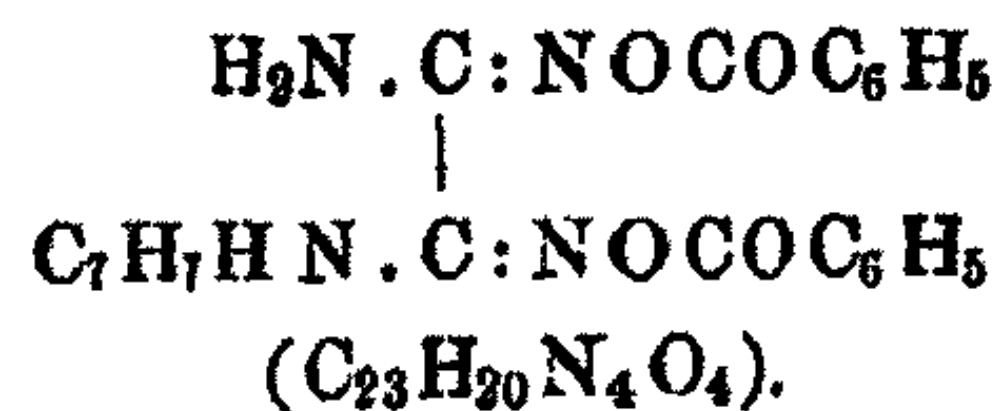
der Alkalilauge zersetzt er sich unter Abscheidung von Chloroform und Ammoniak. In absolutem Alkohol löst sich derselbe nur wenig. Aus kochendem und nach der Lösung mit Wasser etwas verdünntem Eisessig krystallisirt er in glänzenden Blättchen, welche bei 196 bis 197° schmelzen. Von anderen Lösungsmitteln wird die Verbindung gar nicht aufgenommen. Mit Eisenchlorid oder Fehling'scher Lösung zeigt sie keine Reaction.

Die Analysen dieses Körpers, über dessen Constitution ich nichts zu ermitteln vermochte, stimmen auf die Formel $C_8H_6N_4O_4Cl_8$, nach welcher sich 1 Molekül Oxalendiamidoxim mit 3 Molekülen Chloral unter Austritt von 1 Molekül Wasser und 1 Molekül Salzsäure, vereinigt hat:



	Theorie		Versuch					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ₈	96	18.97	18.96	—	—	—	—	—
H ₆	6	1.19	1.61	—	—	—	—	—
N ₄	56	11.07	—	10.80	11.10	10.84	—	—
O ₄	64	12.65	—	—	—	—	—	—
Cl ₈	284	56.12	—	—	—	—	55.79	56.01
	506	100.00						

Dibenzoylderivat des Oxalenmono-*p*-tolyl-
diamidoxims,



Benzoylchlorid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das Oxalenmono-*p*-tolyl-diamidoxim nicht ein. Erst bei gelindem Erwärmen findet eine lebhaftere Reaction statt, bei welcher Salzsäuredämpfe entweichen. Hierbei zersetzt sich leicht ein grosser Theil des entstandenen Benzoylderivats, weshalb die Ausbente viel zu wünschen übrig lässt. Man behandelt das Reactionsproduct mit Ammoniak, filtrirt und krystallisirt den mit Thierkohle entfärbten Rückstand aus Alkohol um. Die weissen Nadeln schmelzen bei 193—194°, sind in Alkohol und Benzol löslich, in Wasser unlöslich und werden weder von Säuren noch von Alkalien aufgenommen.

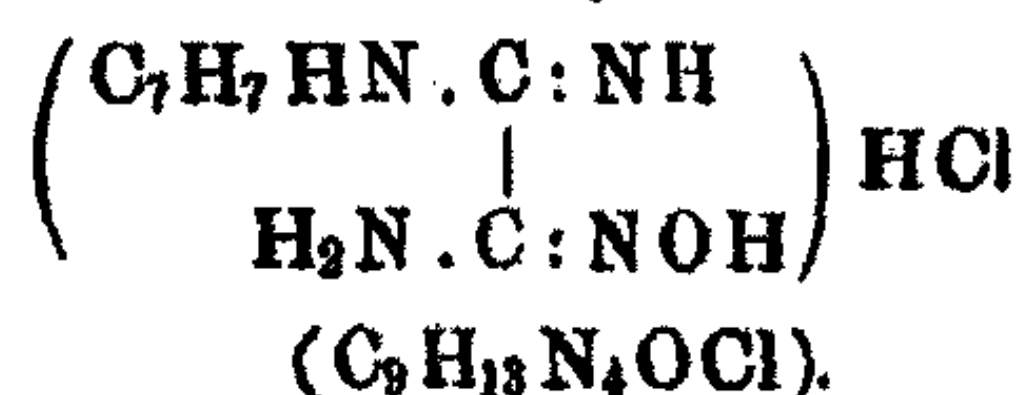
Wegen Mangel an Material konnte von diesem Körper nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt werden. Die Verbindung entspricht dem

von Zinkeisen¹⁾ dargestellten und beschriebenen Dibenzoylanilid-oximamidoxim vollständig.

	Ber. für C ₂₃ H ₂₀ N ₄ O ₄	Gefunden
N	13.46	13.61

Derivate des Oxalenmono-*p*-tolylamidinamidoxims.

Chlorhydrat.



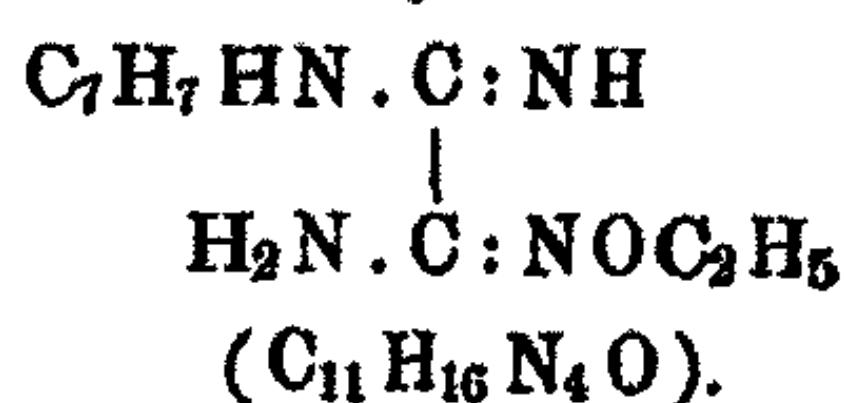
Leitet man durch eine abgekühlte, absolut ätherische Lösung des Oxalenmono-*p*-tolylamidinamidoxims Salzsäuregas, so scheidet sich eine weissliche Masse ab, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol, Chloroform und Aether wenig, in Ligroin gar nicht löslich ist. Dieselbe wird auf folgende Weise gereinigt:

Man übergiesst einen Theil des Chlorhydrats mit Chloroform oder Benzol und fügt tropfenweise soviel absoluten Alkohol hinzu, dass beim Kochen vollständige Lösung erfolgt, Ligroin im Ueberschuss verursacht nun in der Flüssigkeit eine Trübung, und beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz in flockigen Nadeln aus. Das Amidinamidoxim wird aus der wässrigen Lösung desselben durch Natriumcarbonat in glänzenden Krystallen gefällt.

Chlorbestimmung:

	Ber. für C ₉ H ₁₃ N ₄ OCl	Gefunden
Cl	15.53	15.44

Aethyläther.



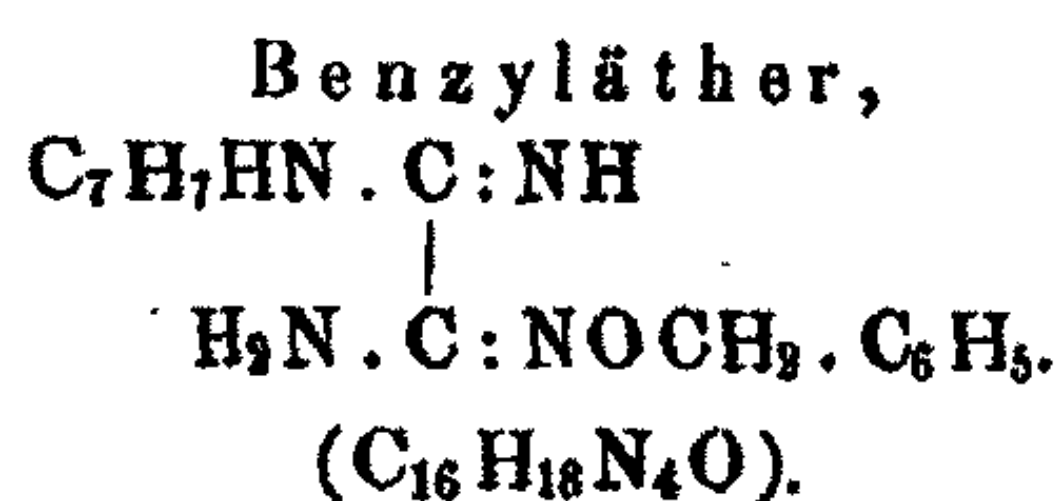
Zu der absolut-alkoholischen Lösung von 1 Molekül Amidinamidoxim setzt man 1 Molekül Jodäthyl und die berechnete Menge Natriumalkoholat, kocht das Gemenge etwa 3 Stunden und dampft auf die Hälfte des Volumens ein. Aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit scheiden sich glänzende Blättchen ab, welche, wiederholt mit Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisirt, bei 132—133° schmelzen.

Die Ergebnisse der Analyse entsprechen der angegebenen Formel.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2956.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₁	132	60.00	60.29	—
H ₁₈	16	7.28	7.64	—
N ₄	56	25.45	—	25.37
O	16	7.27	—	—
	220	100.00		

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. Von Säuren wird dieselbe sofort aufgenommen und durch kohlensaures Natrium aus der Lösung wieder abgeschieden. Alkalilauge lässt den Aether in der Kälte unverändert.



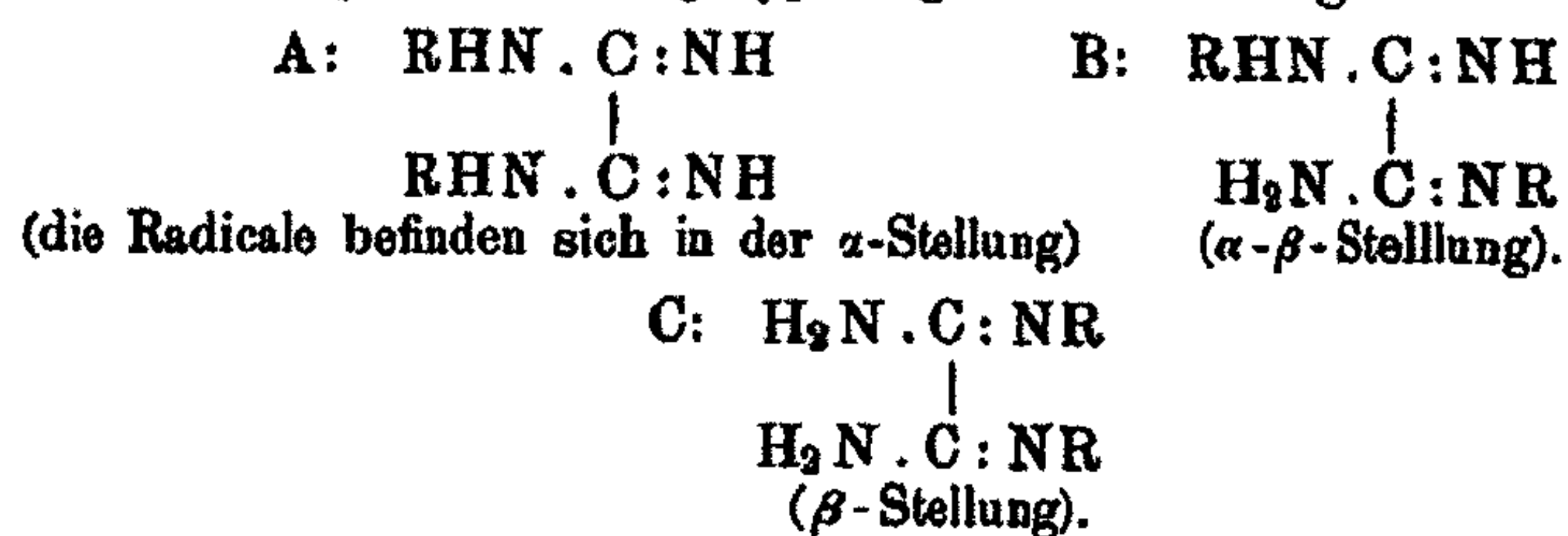
Ich löste 1 Molekül Amidinamidoxim in absolutem Alkohol, fügte 1 Molekül Benzylchlorid und die berechnete Menge Natriumalkoholat hinzu und kochte das Gemenge 3—4 Stunden am Rückflusskühler. Es scheidet sich Chlornatrium ab, von welchem die Flüssigkeit nach Ablauf der angegebenen Zeit abfiltrirt wird. Beim Erkalten krystallisirt der Benzyläther in Nadeln aus, welche aus heissem Alkohol leicht umkrystallisirt werden können, da sie in kaltem Alkohol weniger löslich sind. Die Nadeln lassen sich in Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht lösen, in Wasser und Ligroin gar nicht, und schmelzen bei 165°. Sie werden von Säuren aufgenommen, sind dagegen in Alkalilauge unlöslich.

Elementaranalyse:

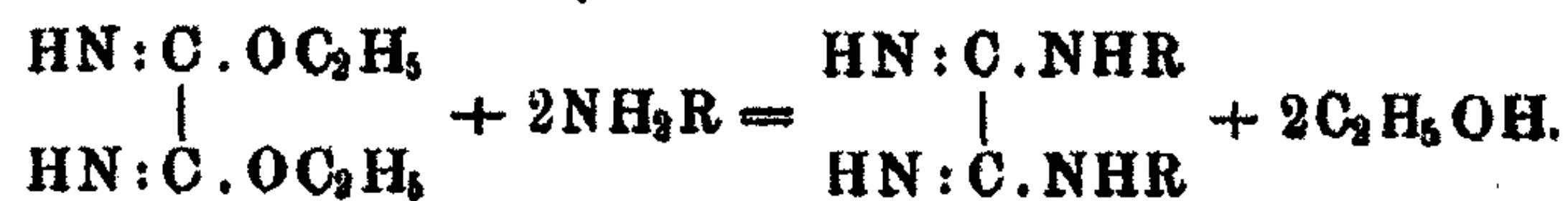
	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₆	192	68.09	68.22	—
H ₁₈	18	6.38	6.61	—
N ₄	56	19.86	—	20.23
O	16	5.67	—	—
	282	100.00		

III. Ueber die Constitution der Amidine der Oxalsäure.

Die möglichen Atomgruppierungen sind die folgenden:

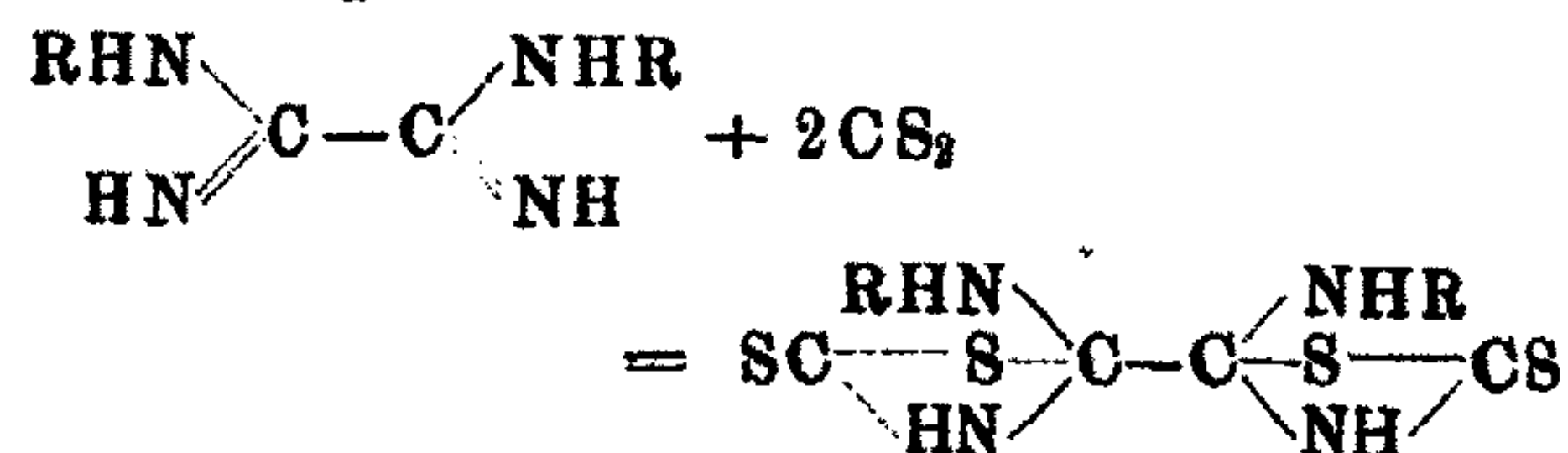


Gewöhnlich nimmt man die substituirten Amidine der Oxalsäure nach der Formel A constituirt an. Die Bildung der Oxalendiamidine aus dem Oxalimidoäther spricht für diese Annahme:



Wenn die Amidine bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff hypothetische Additionsproducte bilden ¹⁾, so entstünde

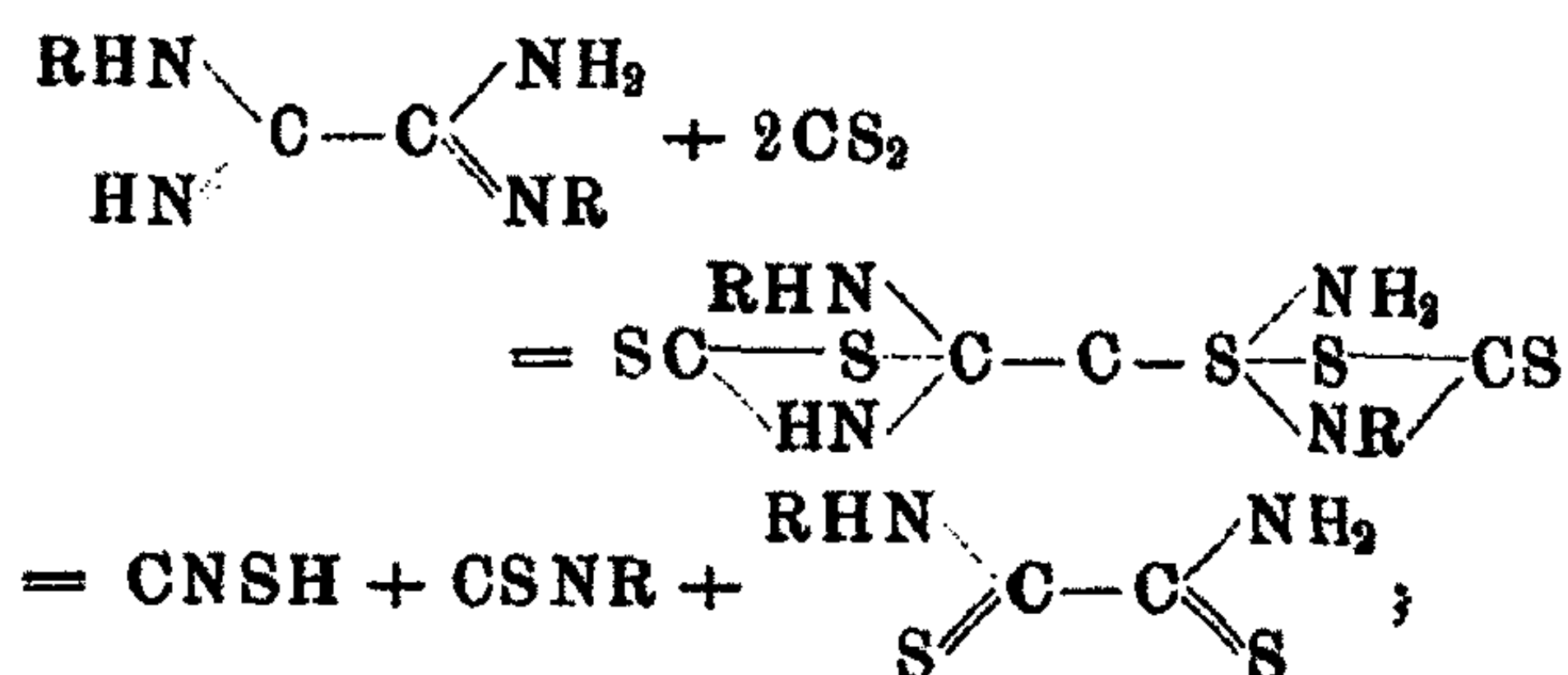
aus A vorübergehend:



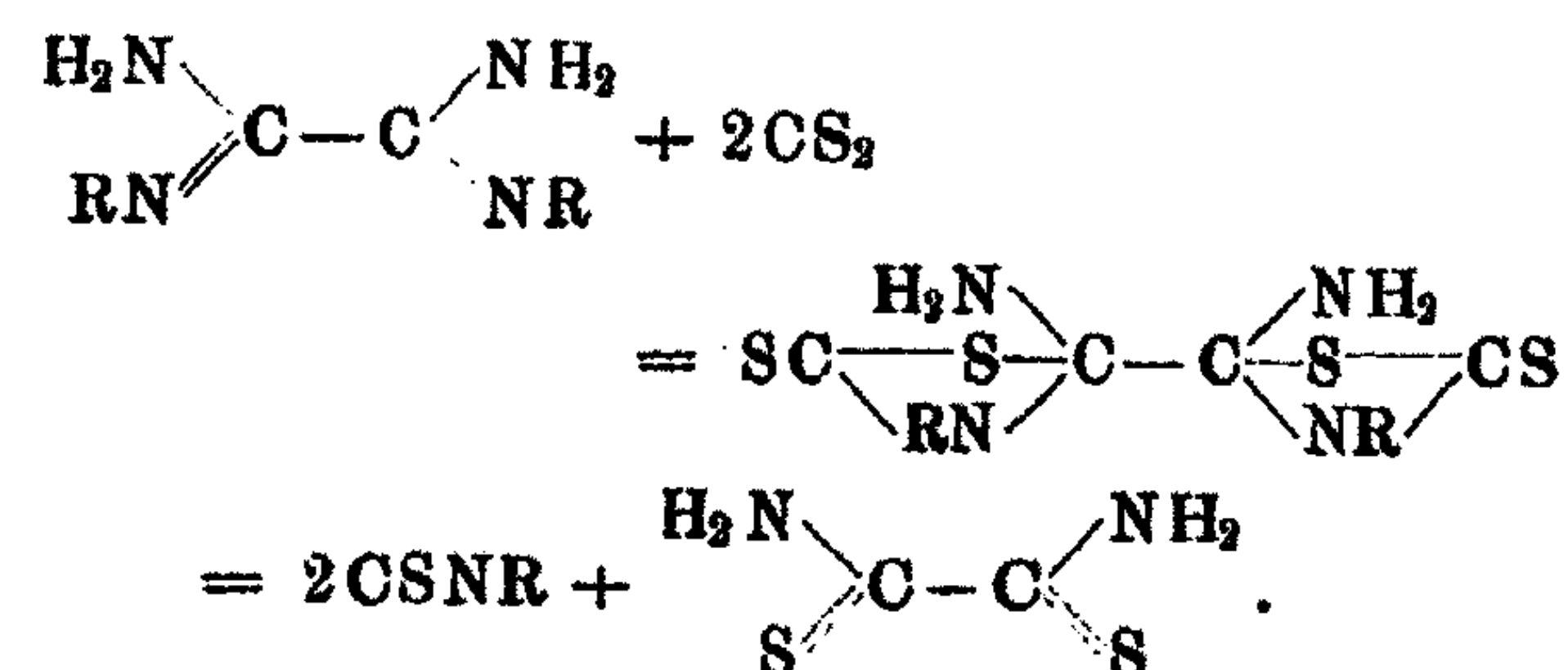
und nach beendigter Reaction:



aus B:



aus C:

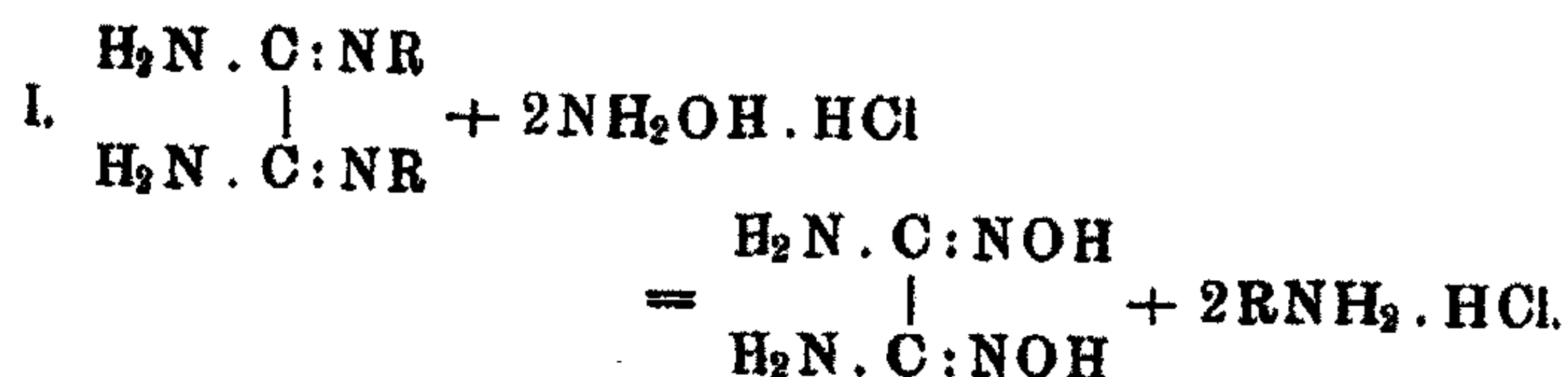


Wenn die Amidine die Constitution A haben, so kann sich demnach, abgesehen von einer Umlagerung, bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff nur Rhodanwasserstoff neben dem Thioamid bilden. Sowohl das Oxalendiphenyldiamidin als auch das Di-*p*-tolylidi-

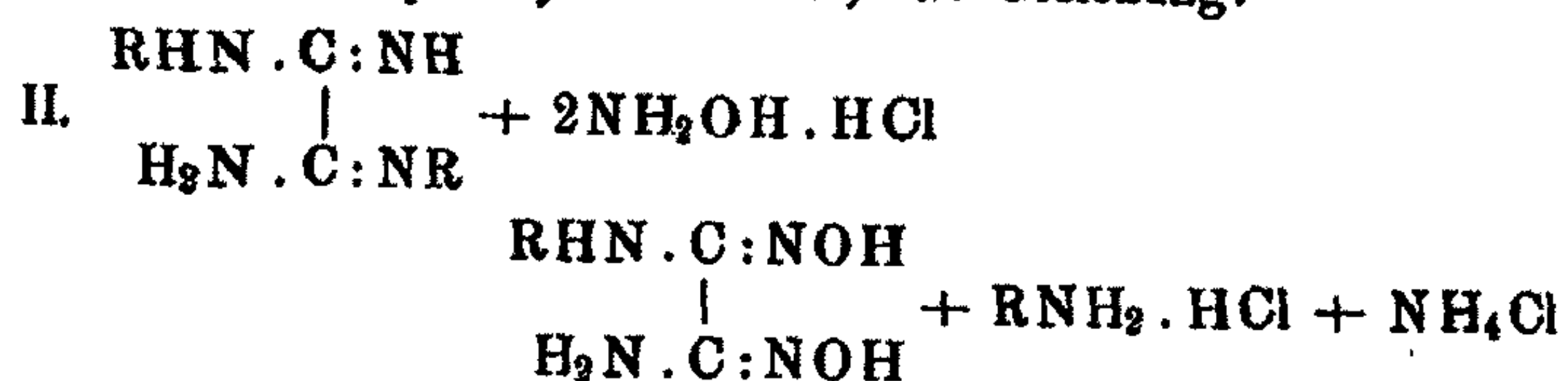
¹⁾ Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 192, 43.

amidin spalten aber ausser Rhodanwasserstoff Senföl in nicht unbedeutlicher Menge ab. Die Constitution B scheint diese Thatsache zu erklären.

Aus einer Verbindung, in welcher sich die Radicale in der β -Stellung befinden, lässt sich die Entstehung des Oxalendiamidoxims am besten ableiten:

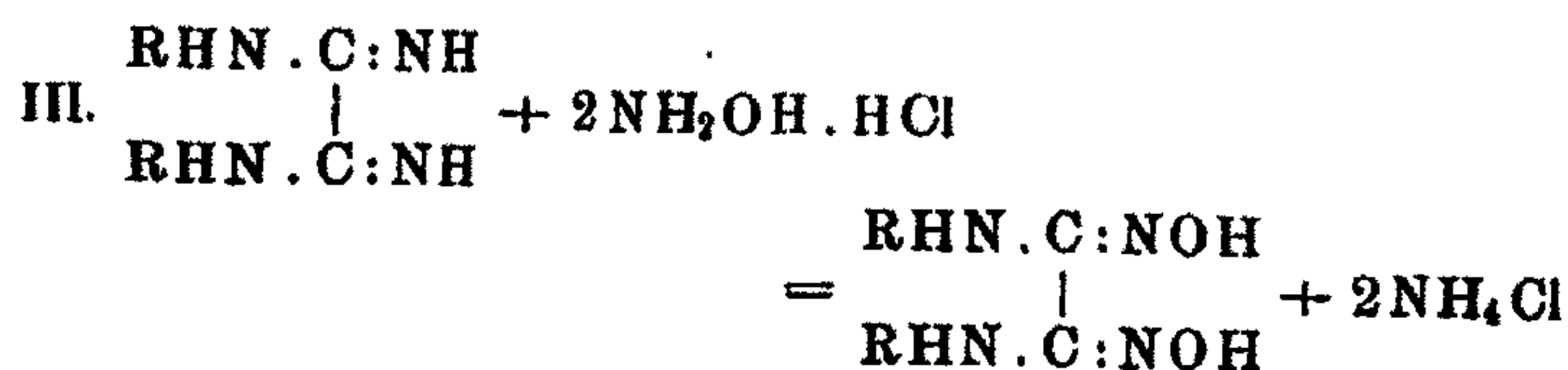


Andererseits würde für das Oxalenmonophenyldiamidoxim (oder das entsprechende *p*-Tolyldiamidoxim) die Gleichung:



zu schreiben sein, in welcher die Verbindung B vorausgesetzt wird.

Der Verlauf einer Reaction



ist nicht beobachtet worden.

Für die Constitution C, d. h. für die Stellung der Radicale in den vermuthlich leichter beweglichen Imidogruppen sprechen eine Reihe von Beobachtungen. Senf¹⁾ hat gefunden, dass das Oxalendiphenyldiamidin, mit Phenylhydrazin erwärmt, leicht Anilin abscheidet unter Bildung von Cyanphenylhydrazin. »Kräftigen Agentien gegenüber« verhält sich das genannte Diamidin sogar »wie Anilin selbst«:

mit Jodmethyl²⁾ entsteht Dimethylanilin,
mit Phenylisocyanat³⁾ Carbanilid,
mit Phtalsäureanhydrid³⁾ Phtalanil.

Im allgemeinen widersprechen sich die Thatsachen, welche zur Aufklärung der Constitution dienen könnten, in vieler Hinsicht.

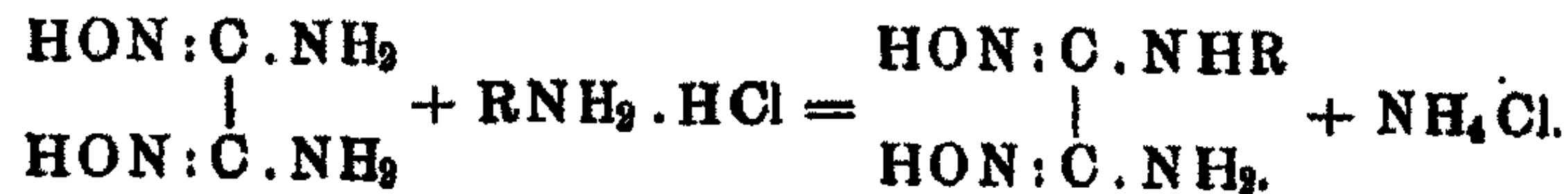
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F., 35, 532.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F., 35, 526.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F., 35, 527.

Die Entstehung des Monophenyl- bzw. Monotolyldiamidoxims neben dem Oxalendiamidoxim kann durch die folgenden Umstände veranlasst werden:

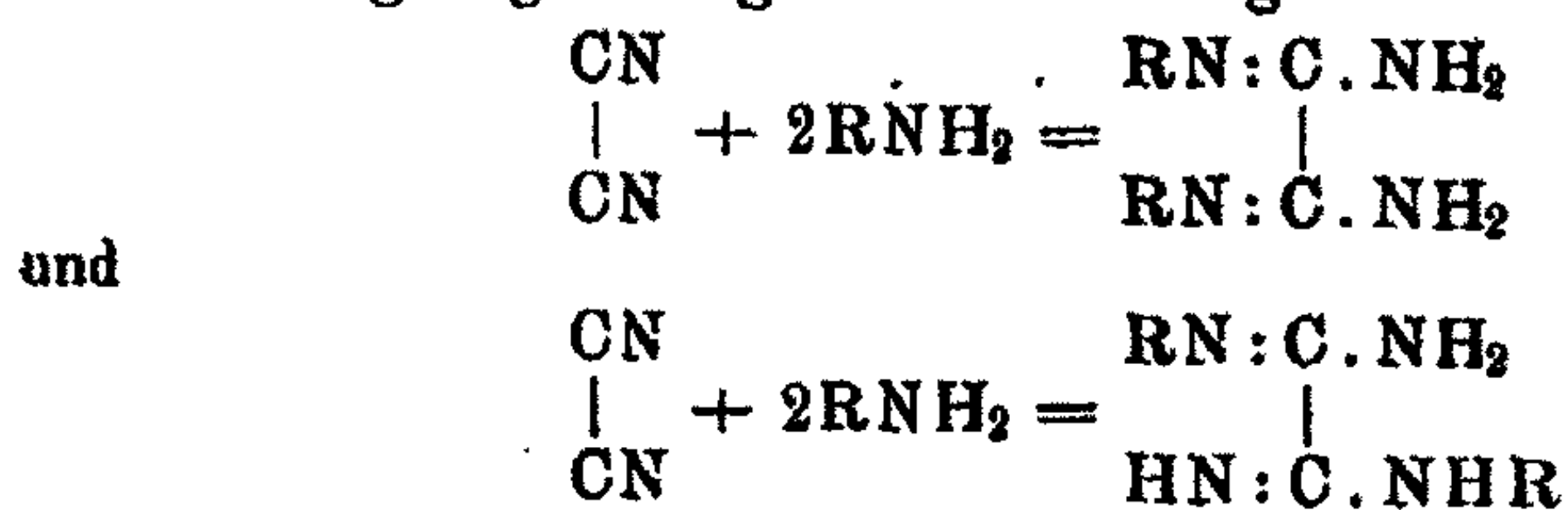
1. Die Reaction mit Hydroxylamin verläuft zunächst im Sinne der Gleichung I. Das sich abspaltende salzsaure Anilin bzw. Toluidin wirkt auf das Oxalendiamidoxim ein und verdrängt eine Amidogruppe desselben:



Schon Zinkeisen¹⁾ hat vergebens den Versuch gemacht, das Oxalendiamidoxim durch Einwirkung von Anilin in Oxalenmonophenyldiamidoxim überzuführen. Entsprechende Versuche mit *p*-Toluidin blieben ebenso erfolglos.

Eine alkoholische Lösung von Oxalendiamidoxim wurde mit salzsaurem *p*-Toluidin längere Zeit gekocht. Aus der Flüssigkeit liess sich nur unverändertes Oxalendiamidoxim zurückgewinnen. Die Möglichkeit der Bildung des Oxalenmonophenyl- oder -mono-*p*-tolyldiamidoxims aus dem Oxalendiamidoxim muss daher wohl ausgeschlossen werden.

2. Man könnte sich denken, dass bei der Einwirkung von Cyan auf die Aminbasen ein Gemenge isomerer Verbindungen entstünde, und zwar, zumal wenn man das Verhalten gegen Hydroxylamin in Rücksicht zieht, als Hauptproduct ein Körper von der Constitution C, daneben in geringer Menge die Verbindung B:



Der Schmelzpunkt des Oxalendiphenyldiamidins liegt, wie schon erwähnt, zwischen 210 und 220°, der des Di-*p*-tolyldiamidins zwischen 222 und 230°. Dies spricht zu Gunsten der soeben gemachten Annahme. Das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff (die Abspaltung von Senföl neben Rhodanwasserstoff) findet dadurch gleichfalls eine Erklärung.

Wenn die Cyanadditionsproducte aus einem Gemenge bestehen, so müssen die einzelnen isomeren Amidine in dem unter den gleichen Bedingungen dargestellten Product in einem bestimmten Verhältniss enthalten sein. Nach der Einwirkung von Hydroxylamin sollten die verschiedenen Amidoxime sich in demselben Verhältnisse vorfinden, in

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2955.

welchem die Amidine gemischt waren. Es wird dabei vorausgesetzt, dass eine Umlagerung bei der Reaction nicht stattfindet.

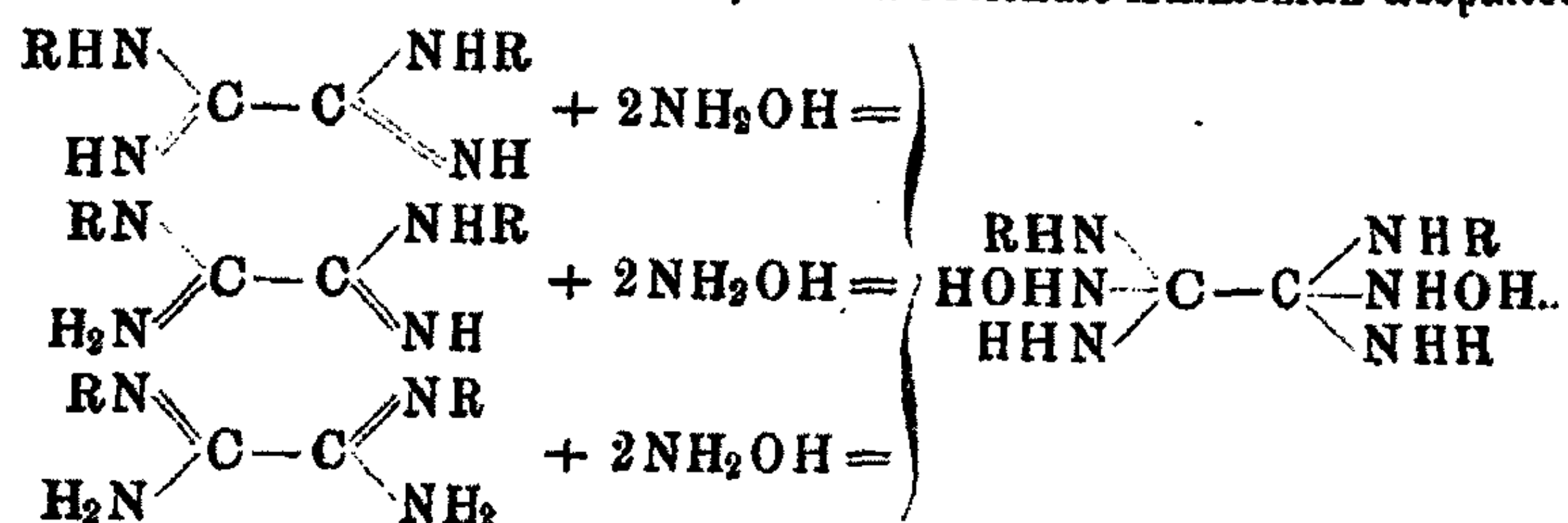
Der folgende Versuch zeigt nun, dass, während sich unter den früher beschriebenen Bedingungen das Oxalenmonophenyl- oder -mono-*p*-tolyl-diamidoxim neben dem Oxalendiamidoxim nur in geringer Menge bildet, zuweilen das Verhältniss auch ein umgekehrtes sein kann.

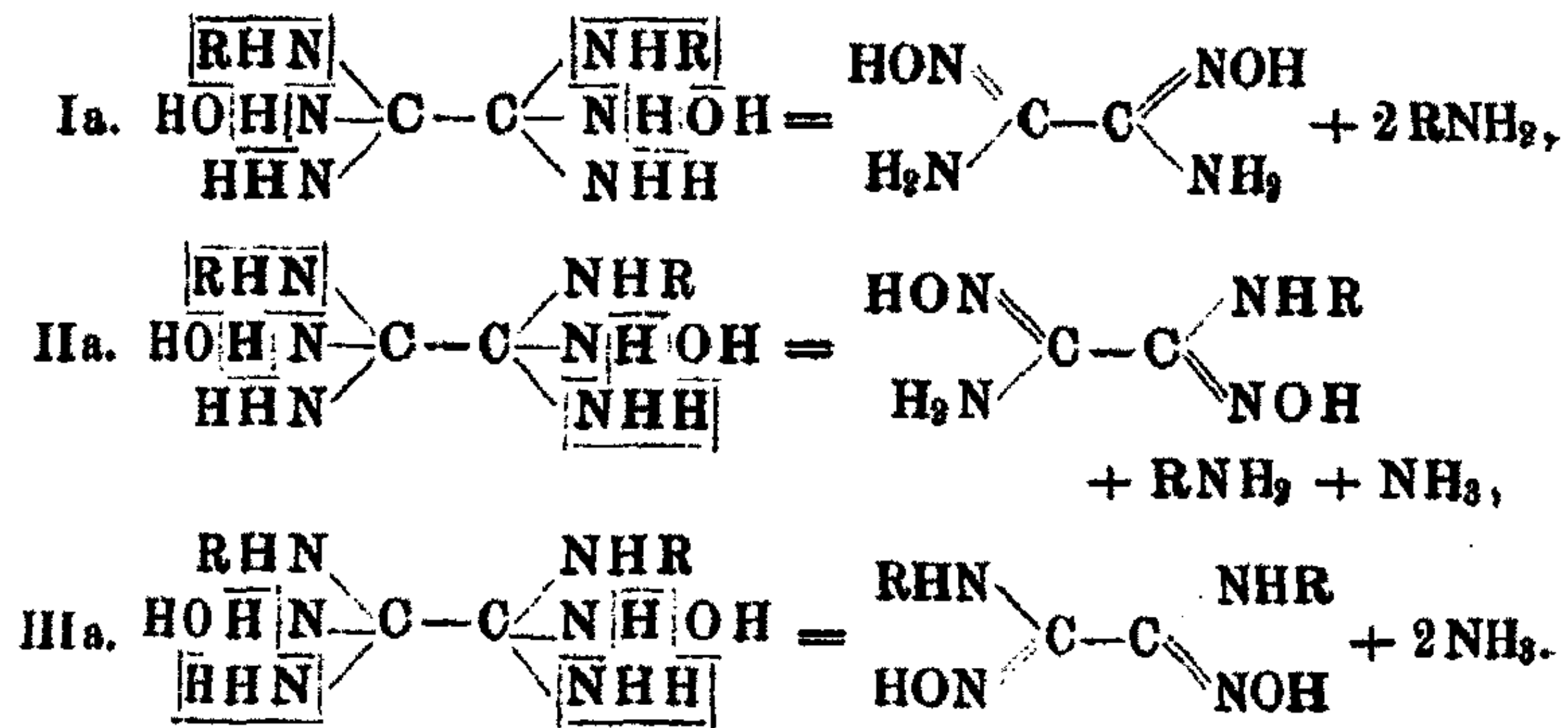
Man fügt zu einer Lösung von 1 Molekül Oxalendi-*p*-tolyl-diamidin in viel siedendem Alkohol die wässrige Lösung von 2 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin, kocht 5 — 10 Minuten, neutralisirt mit Soda, destillirt den Alkohol im Vacuum bis auf einen geringen Theil ab, verdünnt etwas mit Wasser und verjagt das Toluidin im Wasserdampfstrom. In der Flüssigkeit befindet sich viel mehr Oxalenmono-*p*-tolyl-diamidoxim als Oxalendiamidoxim. Die Ursache hierfür kann kaum in einer Zersetzung des letzteren liegen, da es viel beständiger ist, als das erstere.

Die Ausbeute an Tolyldiamidoxim ist gleichwohl nicht bedeutend, weil beim Eindampfen der verdünnten Lösung ein erheblicher Theil dieser Verbindung zersetzt wird, was sich durch Abscheidung eines braunen Harzes bemerkbar macht. Der Versuch unterscheidet sich von den früher beschriebenen nur dadurch, dass das Diamidin vor der Einwirkung des Hydroxylamins gelöst wurde.

Gegen die Annahme, dass die substituirten Oxalendiamidine aus einem Gemisch isomerer Verbindungen bestehen, kann ferner geltend gemacht werden, dass man sich wohl bei der Einwirkung von Cyan auf die Aminbasen die Bildung eines solchen Gemenges denken kann, kaum aber bei der Entstehung der Amidine aus dem Oxalimidoäther. Die aus dem letzteren dargestellten Producte verhalten sich aber gegen Hydroxylamin und Schwefelkohlenstoff ebenso, wie die aus dem Cyan sich bildenden. Beide haben denselben, innerhalb etwa 10° liegenden Schmelzpunkt. Auch die zweite Annahme führt mithin nicht zu einer befriedigenden Erklärung der angeführten Beobachtungen.

3. Es ist die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass das Hydroxylamin mit den Amidinen von der Constitution A, B oder C ein Additionsproduct bildet, welches entweder 2 Moleküle Amin oder 1 Molekül Amin und 1 Molekül Ammoniak, oder 2 Moleküle Ammoniak abspaltet:





Wenn das Hydroxylamin sich im Sinne der vorstehenden Gleichungen an die substituirten Oxalendiamidine addirte, so würde aus den Amidinen von den Formeln A, B und C, wie ersichtlich, das nämliche Additionsproduct entstehen, welches als Endproduct der Reaction ausser Oxalendiamidoxim, ein Mono- und Disubstitutionsproduct desselben liefern sollte.

Aus dem Oxalenditolyldiamidin (z. B.) würde ausser Oxalendiamidoxim und Monotolyldiamidoxim auch Ditolyldiamidoxim entstehen. Bisher bin ich nur den beiden zuerst genannten Verbindungen begegnet. Da die letztere leicht zersetzlich sein konnte, und bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxalenditolyldiamidin in der Wärme immer auch Producte einer weit fortgeschrittenen Zersetzung auftreten, so habe ich diese Reaction bei gewöhnlicher Temperatur eintreten lassen und unter den erhaltenen Producten nach dem Oxalendi-*p*-tolyldiamidoxim gesucht.

20 g Oxalendi-*p*-tolyldiamidin wurden in etwa 2 kg kochendem Benzol gelöst. Beim schnellen Abkühlen gelingt es, das Amidin in Lösung zu halten. Die entsprechende Menge salzsauren Hydroxylamins (2 Molekül auf 1 Molekül Diamidin) löste ich in kochendem absoluten Alkohol und fügte soviel Wasser hinzu, dass das Salz beim Abkühlen nicht auskrystallisirte. Beide Lösungen, welche eine Temperatur von etwa 15° zeigten, wurden gemischt und kräftig durchgeschüttelt. Hatte der Alkohol so stark verdünnt werden müssen, dass er sich mit dem Benzol nicht gut mischte, so setzte ich absoluten Alkohol hinzu, bis das Ganze eine homogene Flüssigkeit bildete. Diese wurde nun an mehreren Tagen stundenlang geschüttelt und 4—5 Wochen sich selbst überlassen, alsdann mit Wasser versetzt und damit durchgeschüttelt, bis das sich abscheidende Benzol nicht mehr sauer reagirte. Den so erhaltenen alkoholisch-wässrigen Theil neutralisirte ich mit der berechneten Menge Sodalösung und dampfte ihn auf ein Viertel seines Volumens unter vermindertem Druck ein. Das Benzol hinterliess, nachdem es freiwillig zur Trockne verdunstet war,

als Rückstand ein Harz, welches sich gegen Säuren und Alkalien vollständig indifferent verhielt. Dies zeigte eine Zersetzung an. Die Reaction verläuft auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht quantitativ.

Aus dem eingedampften, alkoholfreien, wässrigen Theil scheidet sich beim schnellen Abkühlen ein weisslicher Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 148° schmilzt und sich als Oxalenmono-*p*-tolylamidinoxim erwies. Der Benzyläther dieses bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten Amidinoxims schmilzt wie der früher beschriebene bei 165° . Lässt man den wässrigen Theil langsam erkalten, so erhält man einen bei 139° schmelzenden, in langen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher die gleiche procentische Zusammensetzung hat, wie das Amidinoxim. Bei weiterer Behandlung geht derselbe in die bei 148° schmelzende Verbindung über.

Auch unter diesen Bedingungen habe ich mithin die Bildung eines disubstituirten Oxalendiaminoxims nicht zu constatiren vermocht. Die beschriebenen Versuche schliessen zwar die vorübergehende Bildung einer solchen Verbindung, welche wahrscheinlich äusserst leicht zersetzlich sein würde, nicht völlig aus, sprechen aber andererseits auch nicht für die im Vorstehenden gemachte Annahme, dass sich das Hydroxylamin vorübergehend an die disubstituirten Oxalendiamidine addirte. Diese Annahme erscheint vielmehr solange als eine gezwungene und wenig wahrscheinliche, als es nicht gelungen ist, eine solche hypothetische Zwischenverbindung zu fassen.

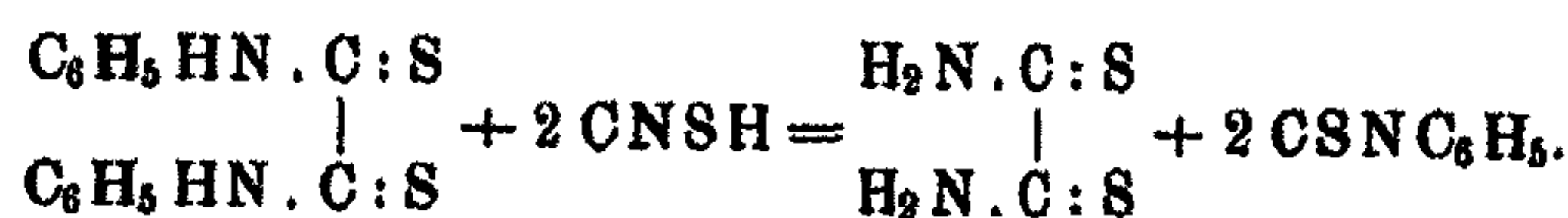
Sieht man aber von dieser Annahme ab und erinnert man sich daran, dass im Allgemeinen eine Imidgruppe oder eine substituirte Imidgruppe leichter beweglich und ersetzbar als eine Amidgruppe oder substituirte Amidgruppe ist, so erhellt, dass die disubstituirten Oxalendiamidine mit Hydroxylaminchlorhydrat am leichtesten im Sinne der Formel C, weniger leicht im Sinne der Formel B reagiren, und dass eine im Sinne der Formel A erfolgende Zersetzung mit dem genannten Reagens bis jetzt nicht hat nachgewiesen werden können, obschon die Bildung der disubstituirten Oxalendiamidine aus dem Oxalimidoäther gerade zu der Formel A führt.

Mit welcher Formel steht nun das Verhalten der disubstituirten Oxalendiamidine gegen Schwefelkohlenstoff am meisten im Einklang?

Ich habe schon erwähnt, dass die bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff stattfindende gleichzeitige Abspaltung von Senföl und Rhodanwasserstoff der Konstitution A nicht entspricht, sondern auf die Constitution B hindeutet. Es fragt sich jedoch, ob das gleichzeitige Auftreten von Rhodanwasserstoffsäure und Senföl nicht auch auf andere Weise zu erklären ist.

Man könnte sich denken, dass der Rhodanwasserstoff auf Dithiooxanilid einwirkt, welches aus dem Oxalendiphenyldiamidin von

der Constitution A entstanden ist, so dass Rubeanwasserstoff und Senföl resultiren:



Ein Versuch lehrte, dass Dithiooxanilid ebenso wie Dithiooxatoluid sehr leicht, auch ohne die Anwesenheit von Rhodanwasserstoff unter Abspaltung von Senföl zerfällt. Uebergiesst man in einem Kolben befindliches Dithiooxanilid oder Dithiooxatoluid mit Wasser und leitet Wasserdampf hindurch, so geht das entsprechende Senföl in das Destillat über. Gleichzeitig entsteht Schwefelwasserstoff. Die Hauptmenge des angewandten Dithiooxanilids (oder Dithiooxatoluids) verharzt. Dieselbe Zersetzung erleiden die genannten Verbindungen, wenn man sie über ihren Schmelzpunkt (gegen 80°) erhitzt. Rubeanwasserstoff wird hierbei nicht gebildet. Erwärmt man die Thiokörper mit Natronlauge, so ist neben Senföl ein Geruch nach Carbylamin deutlich wahrzunehmen. Die Zersetzung glaube ich deshalb durch die folgende Gleichung ausdrücken zu können:



Es ist ersichtlich dass das gleichzeitige Auftreten von Rhodanwasserstoff und eines Senföles bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die disubstituirten Oxalendiamidine sich unschwer unter Zugrundelegung der Formel A erklären lässt, ohne dass man nöthig hat, bei dieser Reaction auf die Formel B zurückzugreifen.

Die Formel C kommt bei der Schwefelkohlenstoffreaction wohl nicht in Frage. Denn, reagirten die disubstituirten Oxalendiamidine im Sinne dieser Formel, so sollten gleichzeitig ein Senföl und Rubeanwasserstoff entstehen. Der letztere ist jedoch in keinem Falle nachgewiesen worden.

Ueberblickt man die Gesammtheit der in dieser Mittheilung erörterten Bildungsweisen und Umsetzungen der disubstituirten Oxalendiamidine, so lässt sich doch nicht abstreiten, dass dieselben in einfachster Weise zu deuten sind, wenn man annimmt, dass die genannten Verbindungen unter verschiedenen Umständen im Sinne von allen drei Formeln reagiren können, d. h. dass dieselben die Eigenschaft der Tautomerie zeigen. Tautomere Verbindungen, welche sich nach zwei verschiedenen Formeln zersetzen, sind im Laufe der letzten Jahre in grösserer Anzahl beobachtet worden; es ist bemerkenswerth, dass es sich bei den disubstituirten Oxalendiamidinen um eine dreifache Tautomerie handelt.

148. August Clemm: Ueber einige aus dem *m*-Oxybenzaldehyd dargestellte Verbindungen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXIX; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar von Hrn. Tiemann.]

Um den *m*-Oxybenzaldehyd weiter zu charakterisiren, habe ich die im Folgenden beschriebenen Derivate desselben dargestellt. Den *m*-Oxybenzaldehyd habe ich nach den Angaben von Tiemann und Ludwig¹⁾ durch successives Nitriren, Amidiren, Diazotiren und Hydroxyliren von gewöhnlichem Benzaldehyd bereitet. Ich fand, dass die Ausbeute wesentlich von vorsichtigem Nitriren abhängt und dass es wohl angebracht ist, die Temperatur bei dieser Reaction nicht über 20° steigen zu lassen. Beim Diazotiren genügt es, die salzsaure Lösung mit dem einfachen Volumen Wasser zu verdünnen, um nicht mit zu grossen Mengen von Flüssigkeit arbeiten zu müssen.

Den *m*-Oxybenzaldehyd führte ich in bekannter Weise²⁾ in das Aldoxim und dieses in das Nitril³⁾ über.

m-Oxybenzenylphenylhydrazon,



Es wurde *m*-Oxybenzaldehyd in Alkohol gelöst und mit Phenylhydrazin in der berechneten Menge versetzt. Es scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, die, mit Thierkohle gekocht, weiss werden. Die Verbindung löst sich in Alkohol, Aether, heissem Benzol, dagegen nicht in Wasser und Ligroin. Umkrystallisirt wurde der Körper durch Lösen in heissem Benzol und Fällen mit Ligroin und so als weisses Pulver erhalten. Der Körper schmilzt bei 130° C.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₃	156	73.58	73.6	—
H ₁₂	12	5.66	5.3	—
N ₂	28	13.20	—	13.5
O	16	7.56	—	—
	214	100.00		

m-Oxybenzaldoxim,



Es wurden 20 g *m*-Oxybenzaldehyd mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und der berechneten

¹⁾ Diese Berichte XV, 2044.

²⁾ Lach, diese Berichte XVI, 1785.

³⁾ Lach, diese Berichte XVII, 1572.

Menge Natriumcarbonat zusammengebracht und das Gemisch sich ca. 24 Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur selbst überlassen. Hierauf wird die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach angesäuert und der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wird mit Aether ausgezogen, welcher nach dem Verdunsten ein dickes, hellgelbes, nach eintägigem Stehen vollständig erstarrendes Oel zurücklässt. Dasselbe ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether, heissem Benzol, Alkalien und Säuren, unlöslich in Ligroin und kaltem Benzol.

Der festgewordene Körper wurde aus heissem Benzol umkrystallisiert und lieferte weisse, seidenglänzende, weiche Krystalle, die in Büscheln zusammenhängen und den Schmelzpunkt 87.5° C. haben. Die Verbindung wurde durch die Analyse als das gesuchte *m*-Oxybenzenylaloxim erkannt.

Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette und mit Fehling'scher Lösung eine schwach grünliche Färbung, jedoch keine Fällung. Die Ausbeute ist theoretisch.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₇	84	61.32	61.2	—
H ₇	7	5.10	5.3	—
N	14	10.21	—	9.96
O ₂	32	23.37	—	—
	137	100.00		

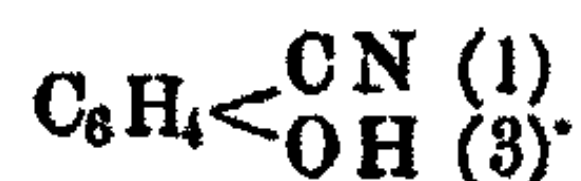
Acetyl-*m*-oxybenzonitril,



Es wurde *m*-Oxybenzaloxim mit der 3fachen Menge Essigsäureanhydrid ca. 2½ Stunden lang (aber nicht kürzer, da sonst Schmierens resultiren, die nicht fest werden und nicht gereinigt werden können) am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Darauf wird das Product in Sodalösung gegossen, wobei sich alsbald ein fester Körper ausscheidet, der abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Zur Reinigung wird der Körper in Aether gelöst und der Aether verdunstet. Es bleibt ein dickes gelbes Oel zurück, das über Nacht fest wird in Form von starken, nadelförmigen Krystallen; dieselben lösen sich in Benzol, Alkohol, Aether und etwas in heissem Wasser, und sind unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. Zum Zweck der Erlangung analysenreiner Substanz wurde der Körper in Benzol gelöst und diese Lösung mit Ligroin versetzt. Es krystallisiren lange, schöne, durchsichtige Nadeln. Die Analyse bestätigt den gesuchten Körper als Acetyl-*m*-oxybenzonitril. Der Schmelzpunkt liegt bei 60° (glatt). Die Ausbeute ist theoretisch.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₉	108	67.08	67.04	—
H ₇	7	4.34	4.43	—
N ₁	14	8.69	—	9.01
O ₃	32	19.89	—	—
	161	100.00		

m-Oxybenzonnitril,

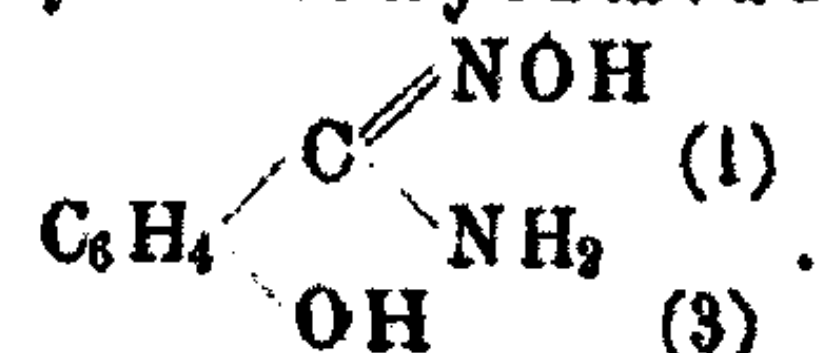
Das Acetyl-*m*-oxybenzonnitril wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung einige Minuten gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, darauf bis zur schwach sauren Reaction mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die Flüssigkeit sodann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein helles gelbes Oel zurück, welches im Vacuum über Nacht krystallisirt. Die Krystallmasse ist löslich in Aether, Alkohol, Benzol, heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. Gereinigt wurde der Körper durch Lösen in Benzol, aus welchem er unter Zusatz von Ligroin in kleinen, farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 82° krystallisirte. Die wässrige Lösung der Verbindung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt und giebt mit Fehling'scher Lösung keine Reaction. In ihren Löslichkeitsverhältnissen sowohl wie dem Schmelzpunkt stimmt sie mit dem durch Kochen von schwefelsaurem *m*-Diazobenzonnitril mit Wasser¹⁾ und dem durch Erhitzen von *m*-Oxybenzoësäure im Ammoniakstrome auf 220—230° dargestellten *m*-Oxybenzonnitril überein. Eine sehr kleine Menge des Nitrils entsteht auch beim Destilliren von Oxybenzoësäure mit Rhodankalium²⁾. Die Analyse bestätigte die Constitution des gesuchten Körpers und gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₇	84	70.58	70.41	—
H ₅	5	4.20	4.34	—
N	14	11.76	—	12.13
O	16	13.46	—	—
	119	100.00		

Die Ausbeute war theoretisch.

¹⁾ Griess, diese Berichte VIII, 859.

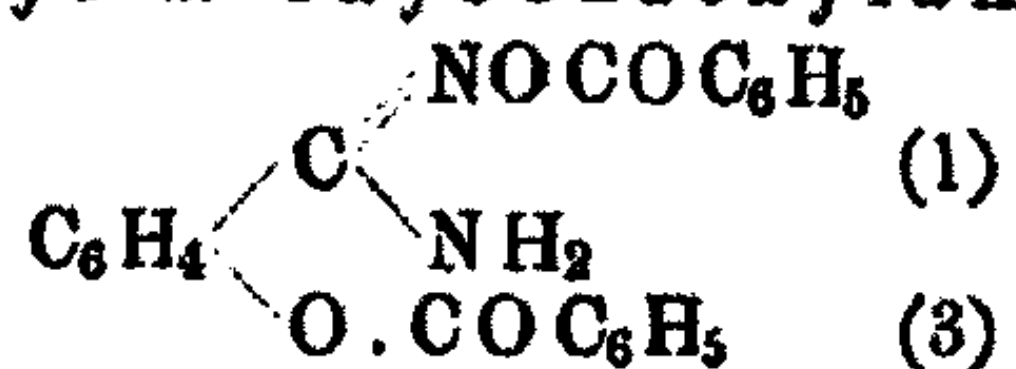
²⁾ Smith, J. p. Ch. 16, 221.

m-Oxybenzenylamidoxim,

Es wurden 12 g *m*-Oxybenzonnitril in absolutem Alkohol gelöst und dazu die berechneten Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und krystallisirter Soda in concentrirter wässriger Lösung gebracht. Die Flüssigkeit wird ca. 6 Stunden auf 60° C. erhitzt. Die Bildung des Amidoxims geht auch innerhalb 3 — 4 Stunden vor sich bei höherer Temperatur, etwa 80—90°, nur ist dann die Ausbeute nicht die theoretische. Erhitzt man bei höherer Temperatur länger als oben angegeben, so entsteht eine nicht zu reinigende Schmiere. Auch in der Kälte bildet sich der Körper, wenn man die Lösung 5—6 Tage sich selbst überlässt. Nachdem die Lösung, die sich während der Reaction dunkler gefärbt hat, erkaltet ist, wird sie auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und, um die organische Substanz abzutrennen, der resultirende Körper mit absolutem Alkohol ausgelaugt. Nach dem Verdampfen des Alkohols bleibt ein dunkles, braunes Oel zurück, das beim Erkalten in kurzer Zeit fest wird und leicht von Wasser gelöst wird, woraus es nach dem Einengen der Lösung auf dem Wasserbade in Gestalt kleiner, farbloser Nadeln, zu warzenförmigen Gruppen angeordnet, rein krystallisirt. Dieselben geben in wässriger Lösung mit Eisenchlorid dunkelrothe Färbung, mit Fehling'scher Lösung, ähnlich wie andere Amidoxime, welche in neuerer Zeit dargestellt wurden, keinen Niederschlag, sondern smaragdgrüne Färbung. Mit Salzsäure giebt der Körper ein wohlcharakterisirtes salzsaures Salz. Er geht in Aether, Alkohol, Wasser, Benzol in Lösung, nicht in Ligroin. Der Schmelzpunkt liegt bei 71°. Die Analyse bestätigt die obige Formel und gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₇	84	55.26	55.07	—
H ₈	8	5.26	5.45	—
N ₂	28	18.42	—	18.66
O ₂	32	21.06	—	—
	152	100.00		

Die Ausbeute ist theoretisch.

Dibenzoyl-*m*-oxybenzenylamidoxim,

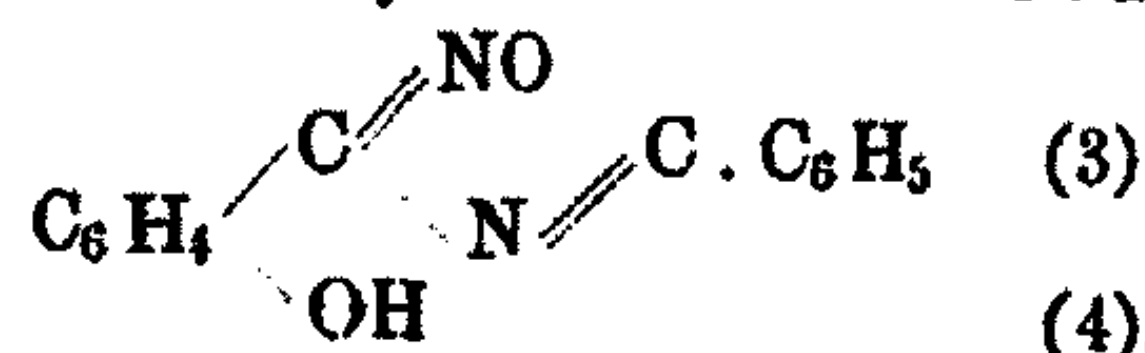
Das Dibenzoylproduct wurde, wie folgt, dargestellt. Es wurde die berechnete Menge Amidoxim in der berechneten Menge Kalilauge

gelöst und unter stetem Umschütteln die berechnete Menge Benzoylchlorid tropfenweise zugegeben. Es scheidet sich unter Wärmeentwicklung ein fester Körper aus, der in Alkohol, Aether, Benzol und etwas in Chloroform löslich ist, unlöslich dagegen in Ligroin und Wasser. Zu bemerken ist, dass beim Zusammenbringen von einem Molekül Amidoxim mit einem Molekül Benzoylchlorid nur ein halbes Molekül Amidoxim in Reaction tritt und sich sofort Dibenzoyl-*m*-oxybenzenylamidoxim bildet, wie die Analyse bestätigt. Gereinigt wurde der Körper durch Fällen mit Ligroin aus heissem Benzol und dabei in Form von kleinen, hellen Krystallen erhalten. Die Verbindung schmilzt bei 152.5° C. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₂₁	252	70.00	69.80	—
H ₁₆	16	4.44	4.43	—
N ₂	28	7.78	—	—
O ₄	64	17.78	—	—
	360	100.00		

Die Ausbeute ist theoretisch.

m-Oxybenzenylazoximbenzenyl,

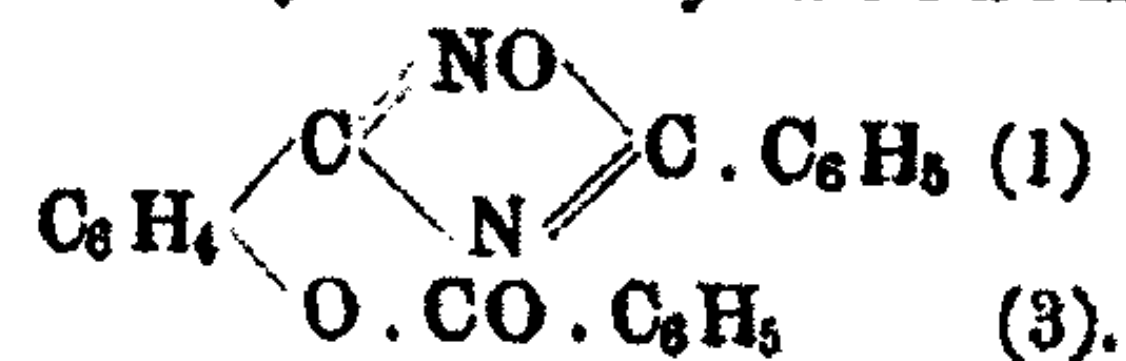


(4).

Das *m*-Oxybenzenylazoximbenzenyl entsteht durch gelindes Kochen des Dibenzoyl-*m*-oxybenzenylamidoxims mit Wasser. Der Körper schmilzt bei 163° C. Er ist löslich in heissem Wasser, Chloroform, absolutem Alkohol, Aether, Benzol, schwer in gewöhnlichem Alkohol, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser. Sowohl was Schmelzpunkt wie Löslichkeitsverhältnisse anbelangt, ist die Substanz identisch mit der von Schöpf¹⁾ dargestellten Verbindung, welche durch Eintröpfeln von Natriumnitrit in eine salzsaure Lösung von *m*-Amidobenzoylazoximbenzenyl gewonnen wurde. Umkrystallisiert wurde der Körper aus Chloroform in Gestalt kleiner, farbloser, heller Blättchen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

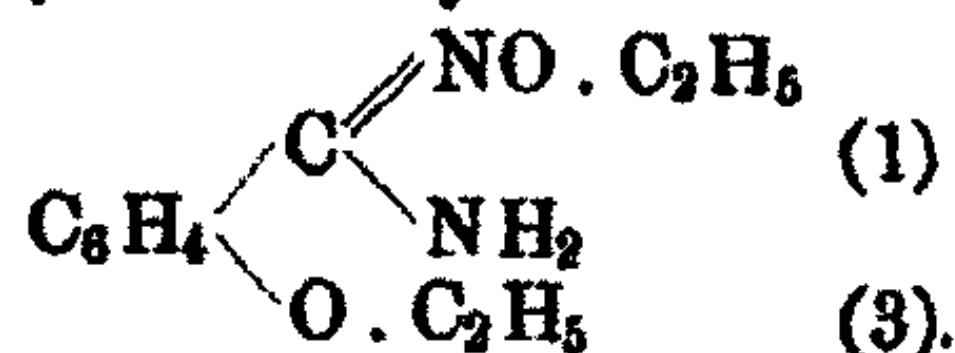
	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₄	168	70.59	70.4	—
H ₁₀	10	4.20	4.6	—
N ₂	28	11.77	—	11.59
O ₂	32	13.44	—	—
	238	100.00		

¹⁾ Schöpf, diese Berichte XVIII, 2475.

Benzoyl-*m*-oxybenzenylazoximbenzenyl,

Das Benzoyl-*m*-oxybenzenylazoximbenzenyl entsteht, wenn man das *m*-Oxybenzenylazoximbenzenyl in ganz verdünnter Natronlauge suspendirt und vorsichtig in einzelnen Portionen Benzoylchlorid in den berechneten Mengen unter stetem Umschütteln hinzufügt. Es scheiden sich grobe Körner aus, welche auf ein Filter gebracht, gut mit kaltem Wasser gewaschen werden. Die Substanz ist löslich in Alkohol, heissem Aether, schwer in kaltem Aether, schwer in kaltem und heissem Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. Umkrystallisirt wurde die Verbindung aus heissem Aether, aus welchem sie sich in mikroskopischen, bei 146° schmelzenden Nadelchen ausschied. Die Analyse bestätigte den gesuchten Körper und gab folgende Zahlen:

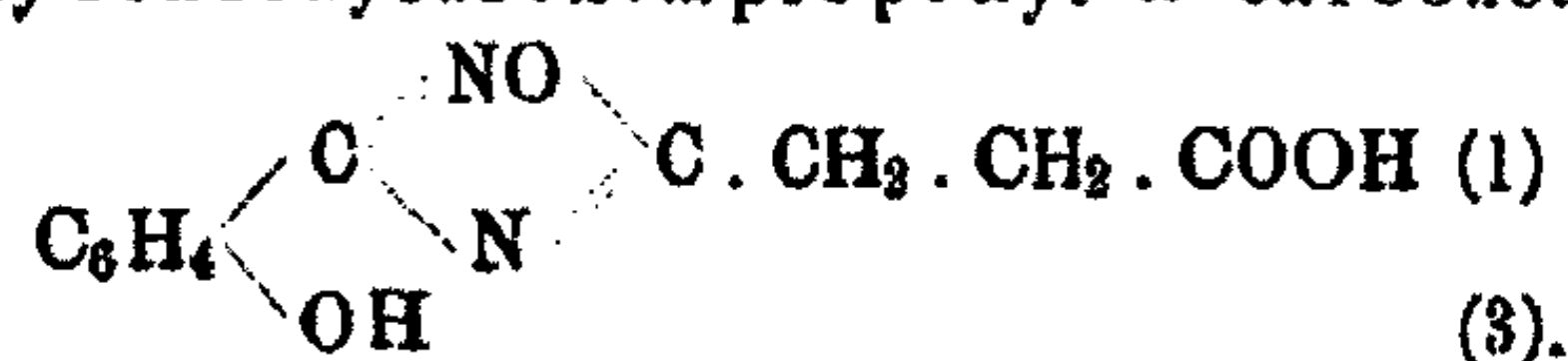
	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₂₁	252	73.68	73.60	—
H ₁₄	14	4.09	4.45	—
N ₂	28	8.19	—	8.28
O ₃	78	14.04	—	—
	342	100.00		

Aethyl-*m*-oxybenzenylamidoximäthyläther,

Es wurde das Amidoxim mit der berechneten Menge Natriumalkoholat und Jodäthyl zusammengebracht und das Gemisch 3 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Darauf wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit Aether und Wasser, um die anorganische Substanz abzutrennen, behandelt. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, um von dem eventuell entstandenen einfach äthylirten Aether zu trennen, der sich jedoch nicht nachweisen liess. Die ätherische Lösung wurde zum Verdunsten in eine Schale gegossen. Der Aether schied sich dabei in schönen, klaren, wohlausgebildeten Nadelchen aus, die bei 109° schmelzen. Löslich ist der Körper in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und Säuren, schwer in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser, Ligroin und Alkalien. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₁	132	63.46	63.26	—
H ₁₆	16	7.69	7.86	—
N ₂	28	13.46	—	13.56
O ₂	32	15.39	—	—
	208	100.00		

m-Oxybenzenylazoximpropenyl- ω -carbonsäure,

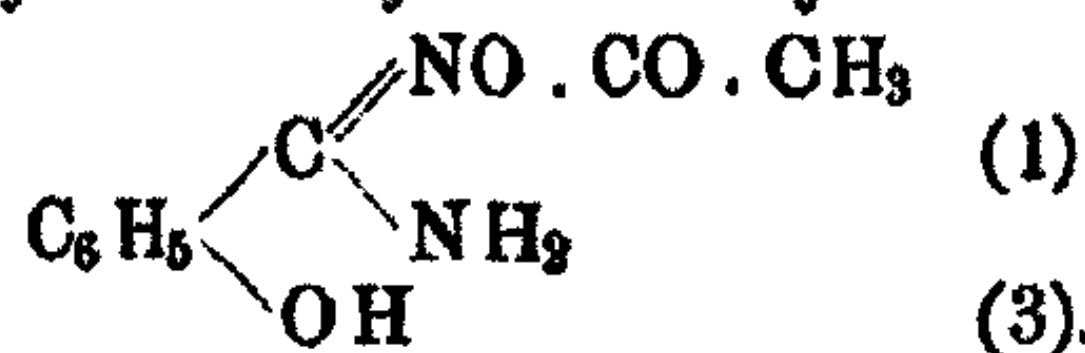


Es wurde das Amidoxim mit der berechneten Menge Bernsteinsäureanhydrid innig vermischt und im Oelbade ungefähr eine halbe Stunde lang auf 115°C. erhitzt, bis die Masse zum ruhigen Fluss kam. Es entstand eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, die alsbald fest wurde. Dieselbe wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Salzsäure schwach angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten bleibt ein weisser Körper zurück, der in feinen kleinen Nadelchen krystallisirt. Derselbe löst sich in Alkali, heissem Wasser, heissem Chloroform, heissem Benzol und Aether. In kaltem Chloroform löst sich die Substanz nur wenig, unlöslich dagegen ist sie in kaltem Wasser, kaltem Benzol und Ligroin. Um die Substanz, die theilweise röthlich gefärbt war, vollständig rein zu erhalten, wurde sie in absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung mit Thierkohle aufgeköcht, filtrirt und zur Verdunstung des Alkohols sich selbst überlassen. Es resultiren farblose, helle, durchsichtige Blättchen, die den Schmelzpunkt 123° haben. Die wässrige Lösung giebt, mit Kupfersulfat, Baryum- und Calciumchlorid versetzt, keine Niederschläge, wohl aber mit Magnesiumsulfat eine Trübung und mit Silbernitrat eine weisse, krystallinische Fällung, die in überschüssigem Ammoniak löslich ist.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₁	132	56.41	56.40	—
H ₁₀	10	4.27	4.27	—
N ₂	28	11.97	—	11.4
O ₄	64	27.35	—	—
	234	100.00		

Acetyl-*m*-oxybenzenylamidoxim,



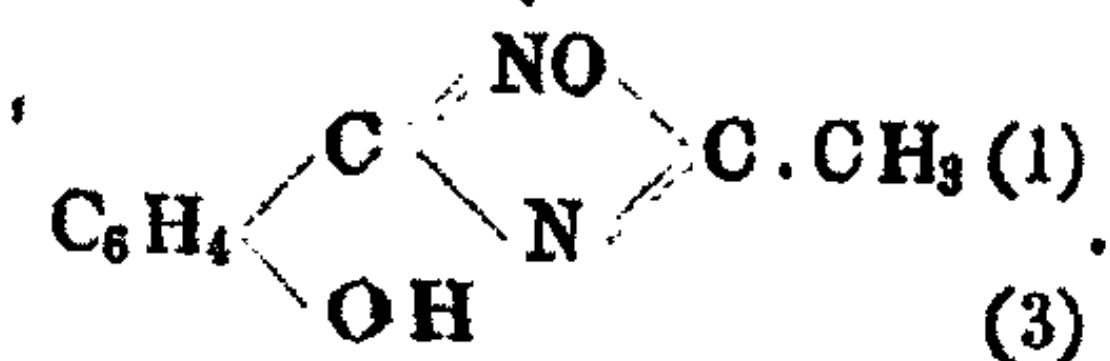
Das Amidoxim wurde mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid zusammengebracht. Unter Wärmeentwicklung löst es sich

auf und wird nach kurzer Zeit fest. Der gebildete Körper ist löslich in Alkohol, Aether, heissem Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform und kaltem Wasser. Umkrystallisirt wurde er aus Aether und so in schönen, klaren Blättchen erhalten, die bei 90° C. schmelzen.

Dass der Wasserstoff der Oximidgruppe durch eine Acetylgruppe ersetzt wurde, erhellt daraus, dass die Verbindung leicht in das entsprechende Azoxim durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt übergeführt werden konnte. Das Azoxim sublimirt und stimmt in seinem Schmelzpunkt 117°, sowie in seinen Löslichkeitsverhältnissen mit dem unten näher beschriebenen Azoxim überein. — Die Analyse des Acetyl-*m*-oxybenzenylamidoxims gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
C ₉	108	55.67	55.50	—
H ₁₀	10	5.15	5.60	—
N ₂	28	14.44	—	14.76
O ₃	48	27.74	—	—
	194	100.00		

m-Oxybenzenylazoximäthenyl.



Es wurde Amidoxim mit einem geringen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid einige Minuten am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und darauf die Flüssigkeit in Sodalösung gegossen, wobei sich alsbald ein fester Körper ausscheidet, der sich in absolutem Alkohol, Aether und Benzol löst, etwas auch in heissem Wasser, dagegen in kaltem Wasser und Ligroin unlöslich ist. Umkrystallisirt wurde der Körper aus Alkohol, aus dem er durch Zusatz von Wasser in schönen Blättchen ausfiel. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 117°. —

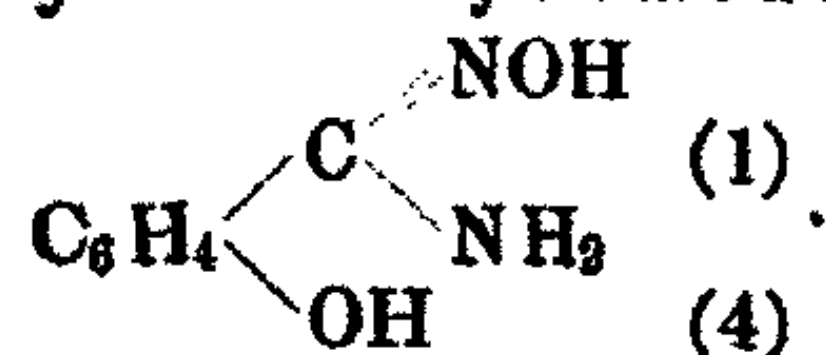
Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₉	108	61.36	61.29	—
H ₈	8	4.55	4.54	—
N ₂	28	15.91	—	16.22
O ₂	32	18.18	—	—
	176	100.00		

149. Werner Krone: Ueber *p*-Oxybenzenylamidoxim und Abkömmlinge desselben.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXX; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar von Hrn. Tiemann.]

p-Oxybenzenylamidoxim,



Um zu dem als Ausgangsmaterial dienenden *p*-Oxybenzonitril, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{l} (1) \\ (4) \end{array}$, zu gelangen, wurde der käufliche *p*-Oxybenzaldehyd nach der von Lach¹⁾ angegebenen Methode in das *p*-Oxybenzaldoxim, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{l} \text{CH: NOH} \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{l} (1) \\ (4) \end{array}$, und dieses durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid²⁾ in das Acetyl-*p*-oxybenzonitril übergeführt. Durch gelindes Erwärmen mit Natronlauge wird aus letzterem leicht das *p*-Oxybenzonitril gewonnen, welches aus Chloroform in schönen, derben, gelben Krystallen von trefflicher Reinheit ausfällt.

Das *p*-Oxybenzonitril wurde in concentrirter alkoholischer Lösung mit ebenfalls concentrirten wässrigen Lösungen von salzsaurem Hydroxylamin und Soda gemengt und bis zu völlig klarer Lösung Alkohol bezüglich Wasser zugegeben.

Durch zehnstündiges Digeriren dieses Gemisches in Verschlussflaschen auf ca. 70° C. erfolgte die Bildung des gewünschten Amidoxims, welches bei dem Erkalten der Flüssigkeit in einer Ausbeute von ca. 80 pCt. des angewandten Nitrils sofort fast rein krystallisirte.

Zu bemerken ist hierbei, dass möglichst reines Nitril ein Haupterforderniss ist zur Gewinnung reinen Amidoxims, da dieses, einmal verunreinigt, nach jeder Krystallisation stärkere Verunreinigungen aufwies, als ihm vorher anhafteten. Das aus reinem Nitril, wie angegeben, direct krystallisirte Amidoxim dagegen konnte sofort weiter verarbeitet oder durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Fällen aus absolut alkoholischer Lösung durch Ligroin zu analytischen Zwecken gereinigt werden.

Das *p*-Oxybenzenylamidoxim schmilzt bei 153° unter Zersetzung, welche sich durch eine tiefe Rothfärbung sowie durch lebhaftes Aufschäumen kundgiebt. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Alkalien und Säuren, sehr schwer oder gar nicht löst es sich in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Aceton.

¹⁾ Lach, diese Berichte XVI, 1785.

²⁾ Lach, diese Berichte XVII, 1571.

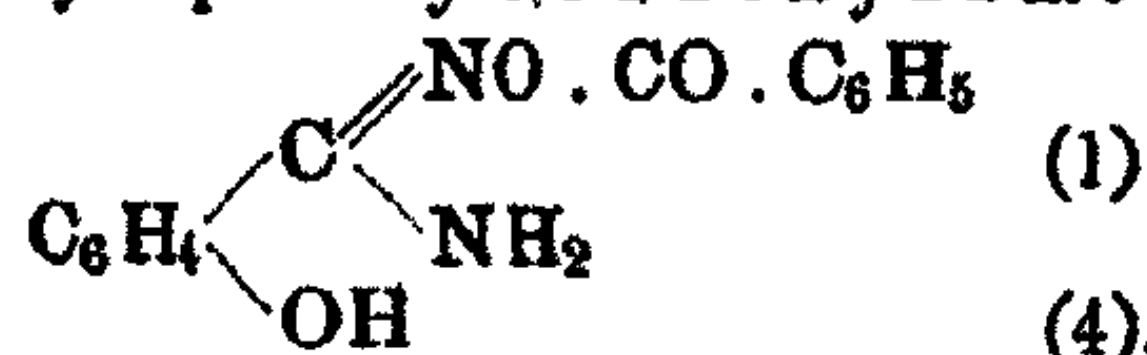
Mit Eisenchlorid giebt das *p*-Oxybenzenylamidoxim die bekannte rothbraune Färbung, mit Fehling'scher Lösung dagegen keinen Niederschlag, sondern nur eine tiefgrüne Färbung, wie dies in neuester Zeit auch bei anderen Amidoximen beobachtet worden ist, welche noch ein Phenolhydroxyl enthalten¹⁾.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
	I.	II.	I.	II.
C ₇	84	55.26	55.14	—
H ₈	8	5.26	5.65	—
N ₂	28	18.42	—	18.20
O ₂	32	21.05	—	—
	152	100.00		

Um das *p*-Oxybenzenylamidoxim näher zu charakterisiren, wurden ausser dem wohlkrystallisirten salzsauren Salz, welches bei 179° unter Zersetzung schmilzt, einige Derivate untersucht, sowie die Umsetzung mit Bernsteinsäureanhydrid ausgeführt. Abgesehen von den Darstellungsmethoden, bei welchen einige bemerkenswerthe Abänderungen getroffen werden mussten, verliefen alle vorgenommenen Reactionen ebenso wie bei anderen Amidoximen, wie die folgenden Resultate zeigen:

Benzoyl-*p*-oxybenzenylamidoxim,



(4).

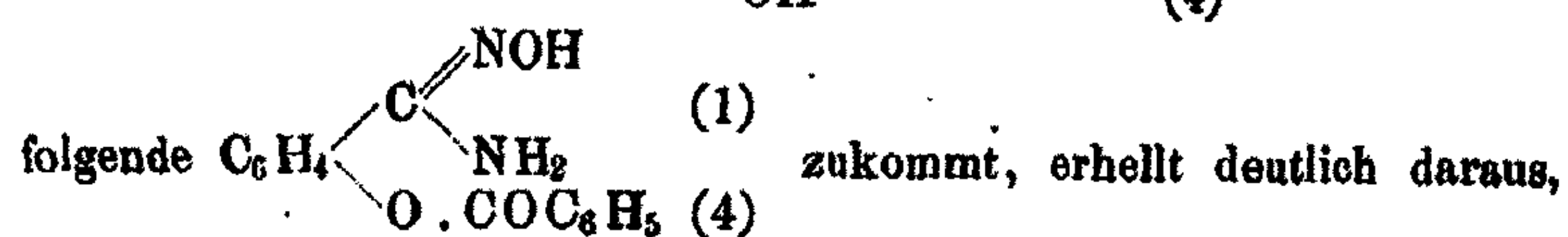
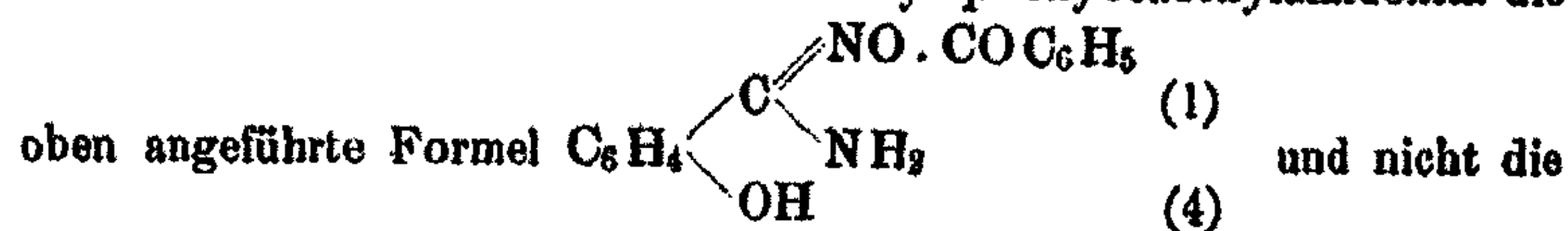
Das Benzoyl-*p*-oxybenzenylamidoxim erhielt ich eigenthümlicher Weise, als ich Natriumalkoholat (2 Mol.) mit *p*-Oxybenzenylamidoxim (1 Mol.) in alkoholischen Lösungen mengte und in der Kälte allmählich Benzoylchlorid (2 Mol.) mit Aether verdünnt zutropfen liess, eine Methode, welche sonst angewendet wurde, um zwei Benzoylgruppen in ein derartiges Oxybenzenylamidoxim einzuführen. Nachdem alles Benzoylchlorid eingetragen war, filtrirte ich von dem ausgeschiedenen Kochsalz ab und fällte das Benzoyl-*p*-oxybenzenylamidoxim nach dem Verdunsten des Aethers durch Wasser. Zwecks Entfernung des beigemengten Benzoësäureäthyläthers, welcher durch den Geruch deutlich wahrnehmbar ist, wäscht man das Product wiederholt mit sehr wenig kaltem Alkohol und saugt gut ab. Man erhält es schliesslich nach mehrmaligem Fällen mit heissem Wasser aus heisser alkoholischer Lösung rein als weisse, sich leicht an der Luft röthlich färbende, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 166°. Dieselben werden leicht aufgenommen von Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien, aber nicht von Wasser und Säuren.

¹⁾ Martens, Inaug.-Dissertation vom 1. August 1890, S. 32.

Elementaranalyse:

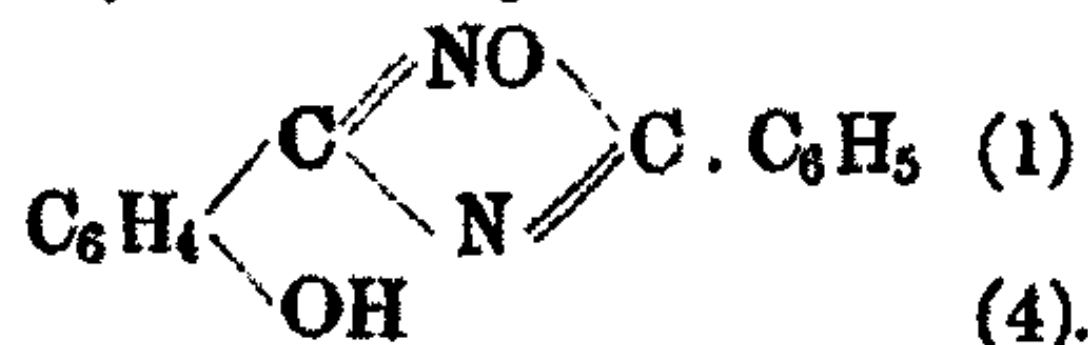
	Theorie		Versuche	
			I.	II.
C ₁₄	168	65.62	65.40	—
H ₁₂	12	4.70	5.06	—
N ₂	28	10.93	—	10.91
O ₃	48	18.75	—	—
	256	100.00		

Dass dem eben beschriebenen Benzoyl-*p*-oxybenzenylamidoxim die



dass dasselbe durch kurzes Kochen mit wässriger Kalilauge leicht übergeht in das:

p-Oxybenzenylazoximbenzenyl,

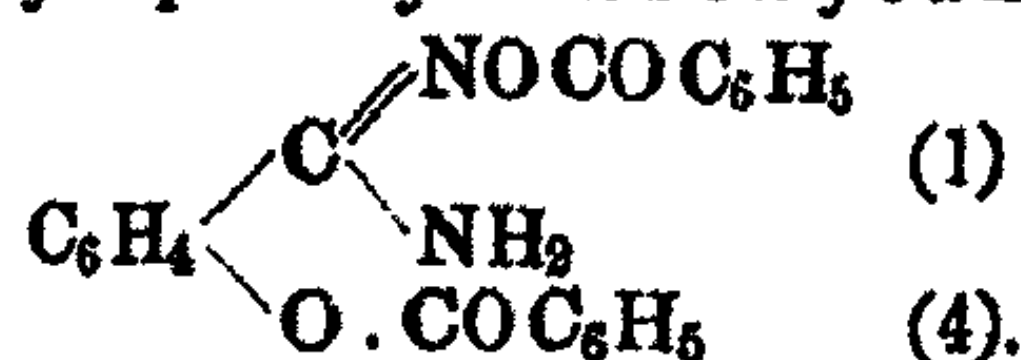


Das *p*-Oxybenzenylazoximbenzenyl wird, wie angegeben dargestellt, aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von heissem Wasser rein als glänzende, weisse Blättchen erhalten, welche bei 183° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkali, sowie in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Säuren.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
			I.	II.
C ₁₄	168	70.59	70.52	—
H ₁₀	10	4.20	4.62	—
N ₂	28	11.77	—	12.05
O ₃	32	13.44	—	—
	238	100.00		

Dibenzoyl-*p*-oxybenzenylamidoxim,



Das zweifach benzoylirte *p*-Oxybenzenylamidoxim bildete sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in grossem Ueberschuss auf

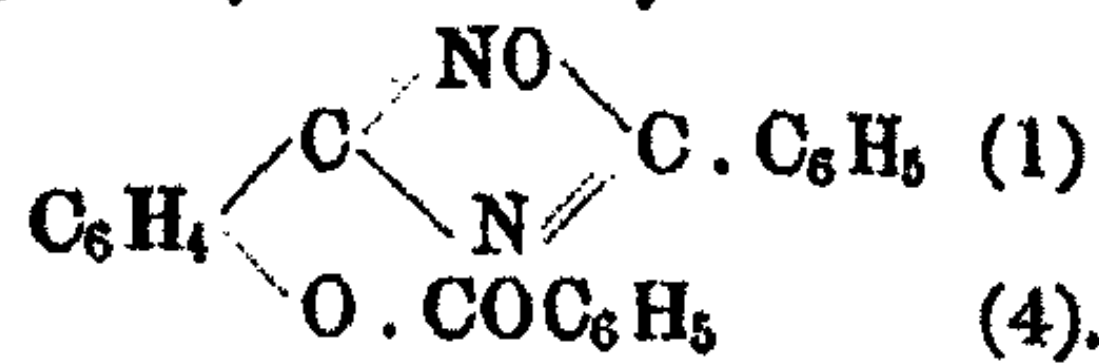
das in Kalilauge gelöste *p*-Oxybenzenylamidoxim. Zur Reinigung des ausgeschiedenen Productes wurde dasselbe wiederholt mit verdünnter Kalilauge geschüttelt und dann aus Alkohol mit Wasser gefällt. Es wurde so in Gestalt feiner, seidenweicher, schneeweisser Nadeln gewonnen, welche aus heissem Benzol analysenrein ausfielen und den Schmelzpunkt 185° zeigten.

Das Dibenzoyl-*p*-oxybenzenylamidoxim löst sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Benzol und ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren. Durch Kochen mit Kalilauge wird dasselbe leicht in das soeben beschriebene *p*-Oxybenzenylazoximbenzenyl übergeführt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
	I.	II.	I.	II.
C ₂₁	252	70.00	70.02	—
H ₁₆	16	4.44	4.85	—
N ₂	28	7.78	—	7.99
O ₄	64	17.78	—	—
	360	100.00		

Benzoyl-*p*-oxybenzenylazoximbenzenyl,

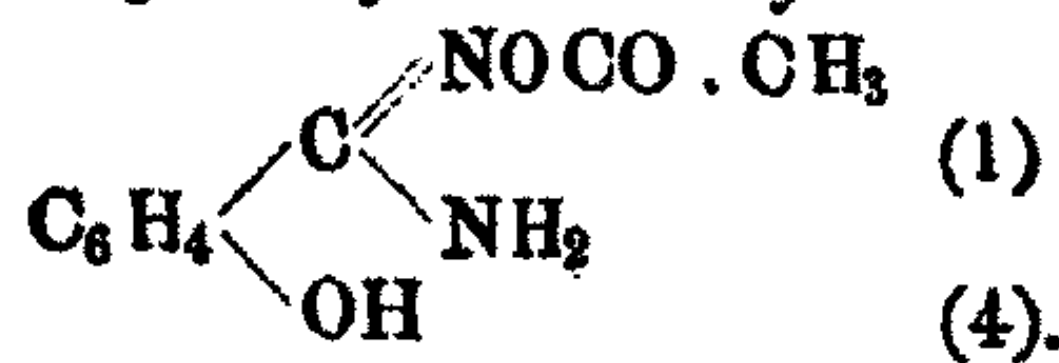


Kocht man Benzoyl-*p*-oxybenzenylamidoxim mit wässriger Kalilösung kurz auf, so geht es in das *p*-Oxybenzenylazoximbenzenyl über, welches man nach dem Erkalten mit Benzoylchlorid im Ueberschuss behandelt. Die abgeschiedene, körnige Masse wurde mit siedendem Alkohol aufgenommen, aus welchem sie in schönen, weissen Nadelchen krystallisirte, deren Schmelzpunkt bei 140° liegt. Dieselben sind leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
	I.	II.	I.	II.
C ₂₁	252	73.68	73.55	—
H ₁₄	14	4.09	4.45	—
N ₂	28	8.19	—	8.34
O ₃	48	14.04	—	—
	342	100.00		

Acetyl-*p*-oxybenzenylamidoxim,



Lässt man gut gekühltes Essigsäureanhydrid auf *p*-Oxybenzenylamidoxim in molekularer Menge einwirken, indem man ersteres

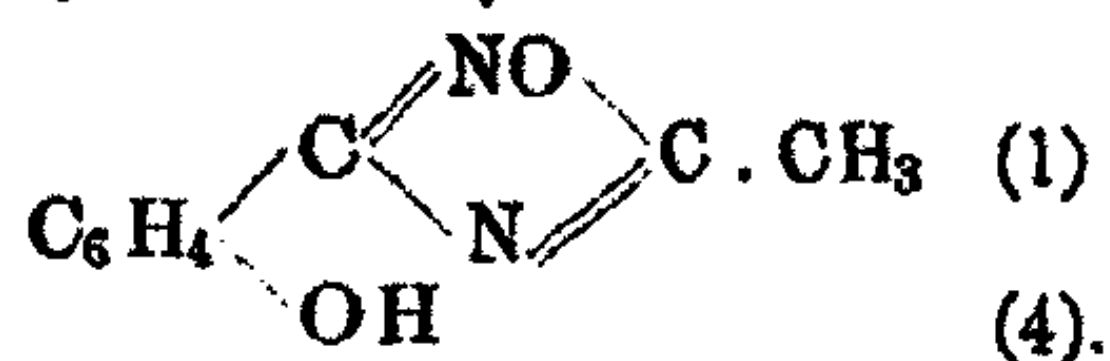
tropfenweise zu dem in einer Schale befindlichen Amidoxim fügt, so resultirt bei längerem Stehen der Masse ein allmählich fest werdender Brei, den man zum Schluss, mit Wasser verrieben, noch einige Zeit sich selbst überlässt. Alsdann saugt man ab und krystallisirt aus heissem Alkohol um oder fällt besser das so erhaltene Acetyl-*p*-oxybenzenylamidoxim aus mässig warmer, alkoholischer Lösung durch Ligroin. Dasselbe schmilzt rein bei 122.5°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren, schwer löslich in Chloroform.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₉	108	55.67	55.39	—
H ₁₀	10	5.15	5.61	—
N ₂	28	14.44	—	14.35
O ₃	48	24.74	—	—
	194	100.00		

Auch bei dem Acetylderivat gelang der Nachweis, dass die Acetylgruppe den Wasserstoff der Oximidgruppe ersetzt hatte und nicht in das Phenolhydroxyl eingetreten war, durch Ueberführen in das entsprechende Azoxim, doch nicht mit derselben Leichtigkeit, wie bei dem oben beschriebenen Benzoylproduct. Weder beim Kochen mit Wasser noch beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure trat die gewünschte Reaction ein, sondern diese war nur durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf ca. 100° zu erreichen. In der schwach rosa gefärbten, ausgeschiedenen Substanz fand ich die hierunter beschriebene Verbindung:

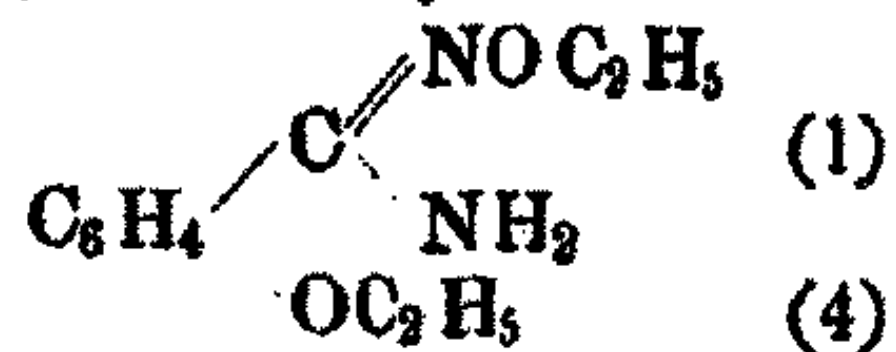
p-Oxybenzenylazoximäthényl,



Zur Darstellung des *p*-Oxybenzenylazoximäthényls erhitzt man *p*-Oxybenzenylamidoxim mit einem geringen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid wenige Minuten am Rückflusskühler zum schwachen Sieden und giesst die Reaktionsflüssigkeit sofort in Sodalösung. Das krystallinisch abgeschiedene Product wird abgesaugt und aus heissem Alkohol mit heissem Wasser umkrystallisirt. Es bildet so weisse, flache Nadeln, welche den Schmelzpunkt 185° C. zeigen und leicht von Alkohol, Aether, Chloroform und Alkali aufgenommen werden; etwas schwerer lösen sie sich in Benzol und heissem Wasser, kaum in Säuren.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
			I.	II.
C ₉	108	61.36	61.79	—
H ₉	8	4.55	5.06	—
N ₂	28	15.91	—	15.92
O ₂	32	18.18	—	—
	176	100.00		

Aethyl-*p*-oxybenzenylamidoximäthyläther,

Um zu einem Aethyläther des *p*-Oxybenzenylamidoxims zu gelangen, wurde dieses in Natriumalkohollösung (1:1) gelöst und mit einem Ueberschuss von Jodäthyl zwei bis drei Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Darauf wurde der Alkohol verjagt und die Reaktionsmasse mit Aether und Wasser geschüttelt, um zunächst das Jodnatrium zu entfernen. Die ätherische Lösung wurde nun, um den erwarteten *p*-Oxybenzenylamidoximäthyläther von etwaigem Di-product zu trennen, mit verdünnter Kalilauge ausgezogen, welche das Monoäthylderivat aufnehmen musste. Letzteres versuchte ich nun durch Wasserdampf aus der sorgfältig neutralisirten Lösung überzutreiben; allein ich konnte in dem überdestillirten Wasser keine Spur von etwa gebildetem Monoäthylderivat entdecken. Ebensovienig konnte ich dasselbe aus der, wie gesagt, genau neutralen Flüssigkeit durch Ausäthern oder Einengen gewinnen. Dagegen hinterliess die nunmehr verdunstete ätherische Lösung einen festen Körper, welcher sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus sehr wenig verdünntem Alkohol als rein erwies und durch die Analyse als Aethyl-*p*-oxybenzenylamidoximäthyläther identificirt wurde.

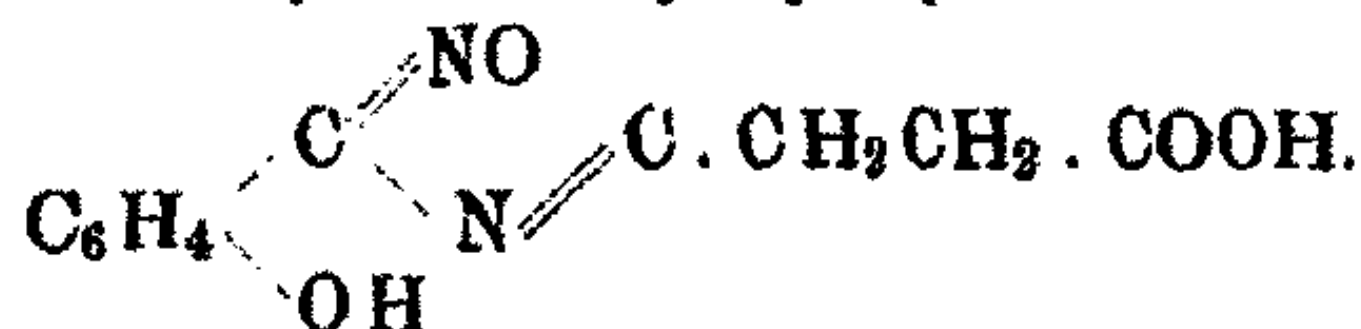
Sonach war nur die Hälfte des angewendeten Amidoxims in Reaction getreten, was durch die schlechte Ausbeute bei diesem ersten Versuche, sowie durch das befriedigende Ergebniss eines zweiten bestätigt wurde, bei welchem ich nunmehr auf 1 Molekül *p*-Oxybenzenylamidoxim 2 Moleküle Natriumalkoholat und einen entsprechenden Ueberschuss von Jodäthyl einwirken liess.

Der Schmelzpunkt dieses zweifach äthylirten *p*-Oxybenzenylamidoxims liegt bei 84°. Es krystallisirt aus Alkohol in derben, gelblichbraunen, rhombischen Stäbchen aus.

Zu den aus der Darstellung ersichtlichen Löslichkeitsverhältnissen desselben ist noch hinzuzufügen, dass es Chloroform und Benzol äusserst leicht, Säuren etwas schwerer aufnehmen, während es in Alkalien und Wasser unlöslich ist.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
			I.	II.
C ₁₁	132	63.46	63.29	—
H ₁₆	16	7.69	8.01	—
N ₂	28	13.46	—	13.46
O ₂	32	15.39	—	—
	208	100.00		

p-Oxybenzenylazoximpropenyl- ω -carbonsäure,

Durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 1 Molekül *p*-Oxybenzenylamidoxim und 1 Molekül Bernsteinsäureanhydrid in einem Schwefelsäurebade bei etwa 115°, auf welcher Temperatur das Gemisch einige Zeit erhalten wurde, entstand eine rothbraune, nach dem Erkalten völlig harte Masse, welche in heisser, verdünnter Natronlauge gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt wurde. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine weiche, röthlich gefärbte, krystallinische Masse, welche, auf Thon abgepresst, selbst durch wiederholtes Kochen mit Thierkohle und Hinzufügen von wenig Wasser zu der concentrirten, heissen, alkoholischen Lösung nicht völlig gereinigt werden konnte. Erst durch abermaliges Auflösen der Substanz in Natronlauge, Ausschütteln mit Aether, welcher die Verunreinigungen fortnahm, starkes Ansäuern der alkalischen Lösung und Ausäthern derselben hatte ich die Substanz soweit gereinigt, dass dieselbe constant und glatt bei 176° schmolz.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
			I.	II.
C ₁₁	132	56.41	56.07	—
H ₁₀	10	4.27	4.88	—
N ₂	28	11.97	—	12.11
O ₄	64	27.35	—	—
	234	100.00		

Die *p*-Oxybenzenylazoximpropenyl- ω -carbonsäure löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, gar nicht in Chloroform. Eigenthümlich ist ihr Löslichkeitsverhältniss in Wasser, welches tropfenweise zu ihrer absolutalkoholischen, concentrirten Lösung gesetzt, sie ausscheidet, während die Verbindung auf Zusatz von viel Wasser wieder in Lösung geht.

In heisser, wässriger Lösung mit Silbernitrat versetzt, giebt die beschriebene Säure ein beim Erkalten als weisse, krystallinische Warzen ausfallendes Silbersalz, welches in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist. Mit Baryum-, Calcium- und Kupferlösungen dagegen giebt die Säure keine Niederschläge.

150. Arnold Reissert: Ueber Julole, eine neue Klasse stickstoffhaltiger condensirter Verbindungen.

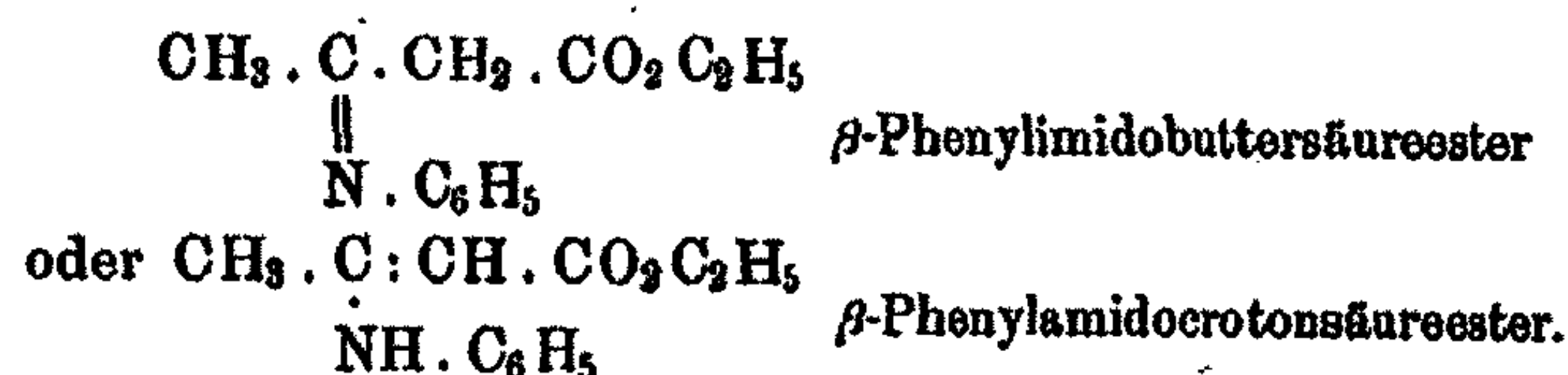
(Erste Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCXXI.]

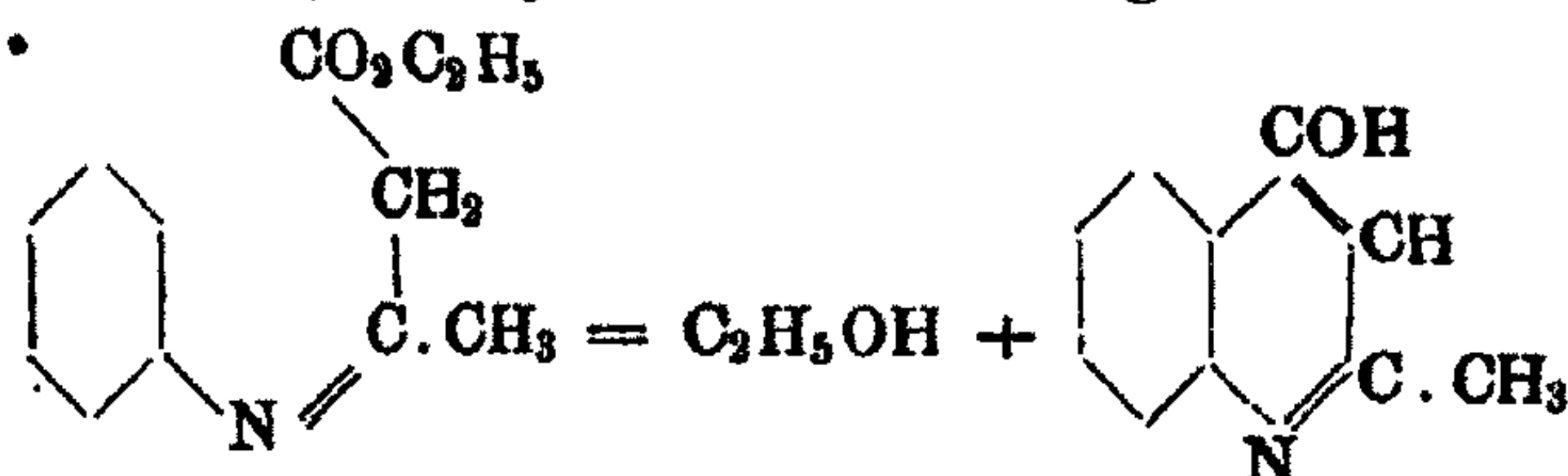
(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. März vom Verfasser.)

Die Einwirkung des Anilins auf Acetessigester ist zuerst von Knorr ¹⁾ eingehender studirt worden. Spätere Versuche von Conrad und Limpach ²⁾, sowie von Knorr ³⁾ zeigten, dass die Reaction zwischen den beiden genannten Körpern je nach den Versuchsbedingungen in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen kann:

Ueberlässt man ein äquimoleculares Gemenge von Anilin und Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst oder erwärmt man dasselbe auf dem Wasserbade, so bildet sich unter Wasserabspaltung ein Product, welchem eine der beiden folgenden Formeln zukommt:



Wird diese Substanz rasch auf 240° erhitzt, so entsteht unter Alkoholabspaltung γ -Oxychinaldin nach folgender Gleichung



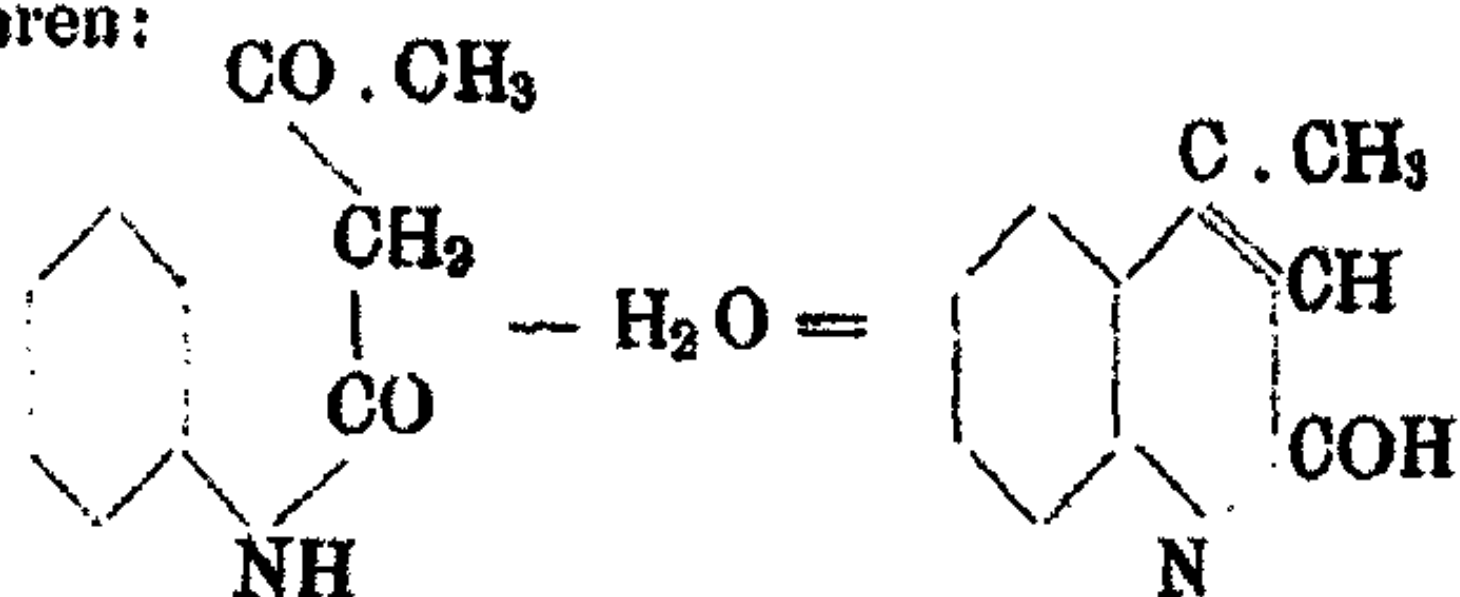
¹⁾ Knorr, diese Berichte XVI, 2593; XVII, 540; vgl. auch Knorr und Antrick, diese Berichte XVII, 2870.

²⁾ Diese Berichte XX, 944, 948; XXI, 1965; vgl. auch Conrad und Eckhardt, diese Berichte XXII, 73.

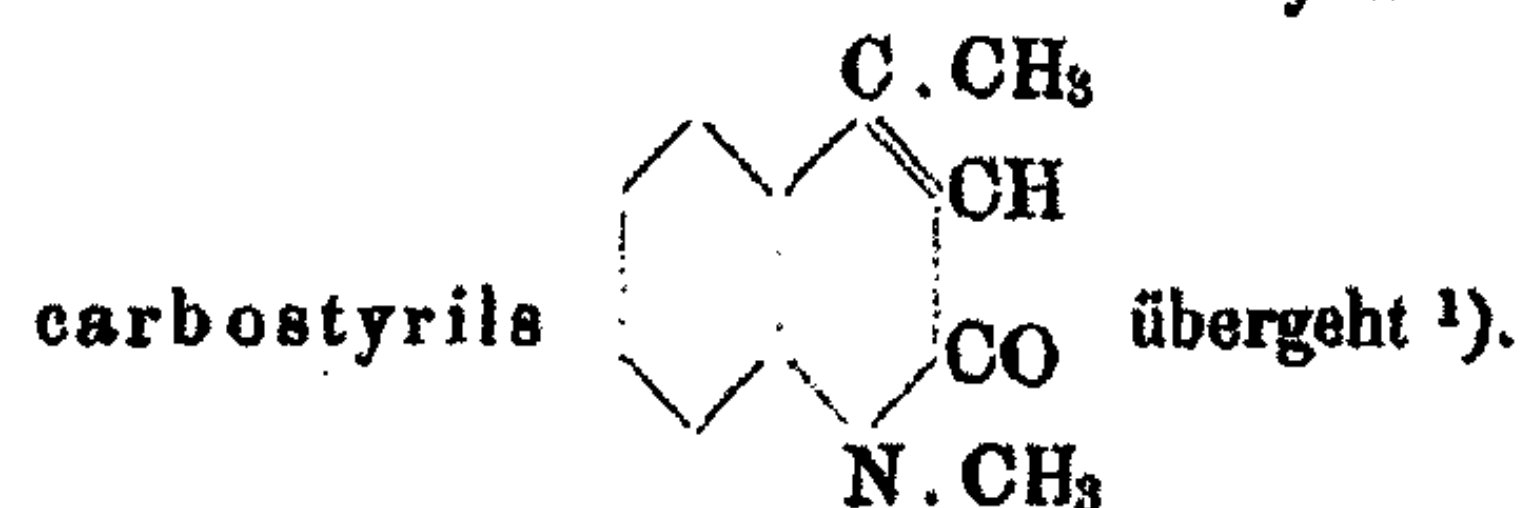
³⁾ Knorr, Ann. Chem. Pharm. 236, 69; diese Berichte XX, 1397.

Erhitzt man dagegen gleiche Moleküle Anilin und Acetessigester im geschlossenen Rohr auf höhere Temperaturen, so greift der Anilinrest nicht in die Keton-, sondern in die Carboxäthylgruppe des Acetessigesters ein unter Alkoholabspaltung und Bildung des Acetessigsäureanilids, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$.

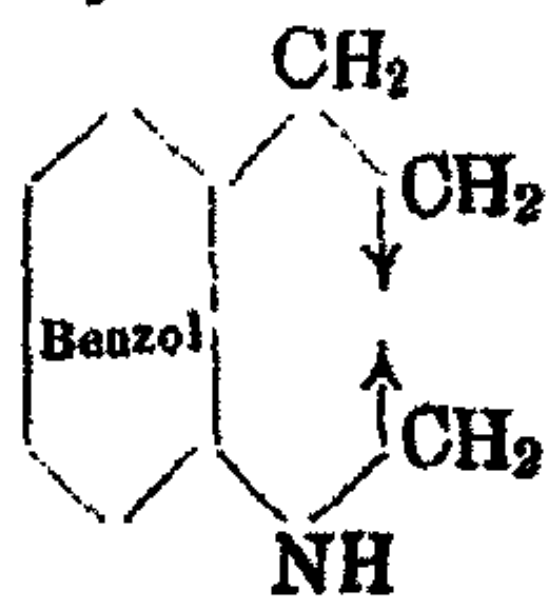
Diese letztere Verbindung aber lässt sich durch Wasserentziehung mittelst concentrirter Schwefelsäure in α -Oxylepidin (γ -Methylcarbostyril) überführen:



Methylanilin verhält sich insofern verschieden von Anilin, als es mit Acetessigester nur in dem zuletzt erwähnten Sinne reagirt, d. h. unter Bildung des Acetessigsäuremethylanilids, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, eine Verbindung, welche unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel in den n -Methyläther des γ -Methylpseudo-



Die angeführten Versuche legten den Gedanken nahe, auch andere secundäre aromatische Basen mit dem Acetessigester zur Reaction zu bringen. Ich wählte als eine solche secundäre Base das Tetrahydrochinolin: Dass diese Verbindung mit dem Acetessigester ganz in demselben Sinne reagiren werde wie das Methylanilin, erschien um so wahrscheinlicher, als Bamberger in seinen schönen Untersuchungen über theilweise hydrirte di- und tricyclische Systeme gezeigt hat, dass die tetrahydrirten Chinoline in ihrem gesammten Verhalten den secundären Anilinen weit näher stehen, als den nicht hydrirten Chinolinen, eine Thatsache, welcher Bamberger in der folgenden Formel des Tetrahydrochinolins Ausdruck giebt ²⁾:

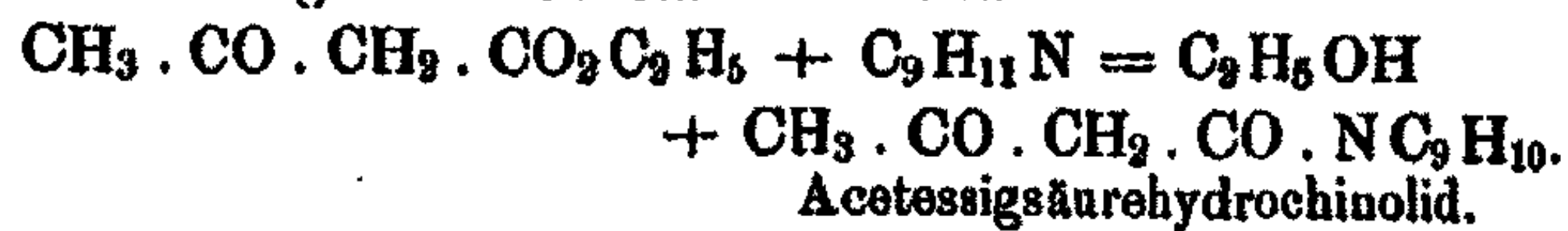


¹⁾ Knorr und Antrick, diese Berichte XVII, 2876; Knorr, Ann. Chem. Pharm. 236, 106; Conrad und Limpach, diese Berichte XXI, 1965.

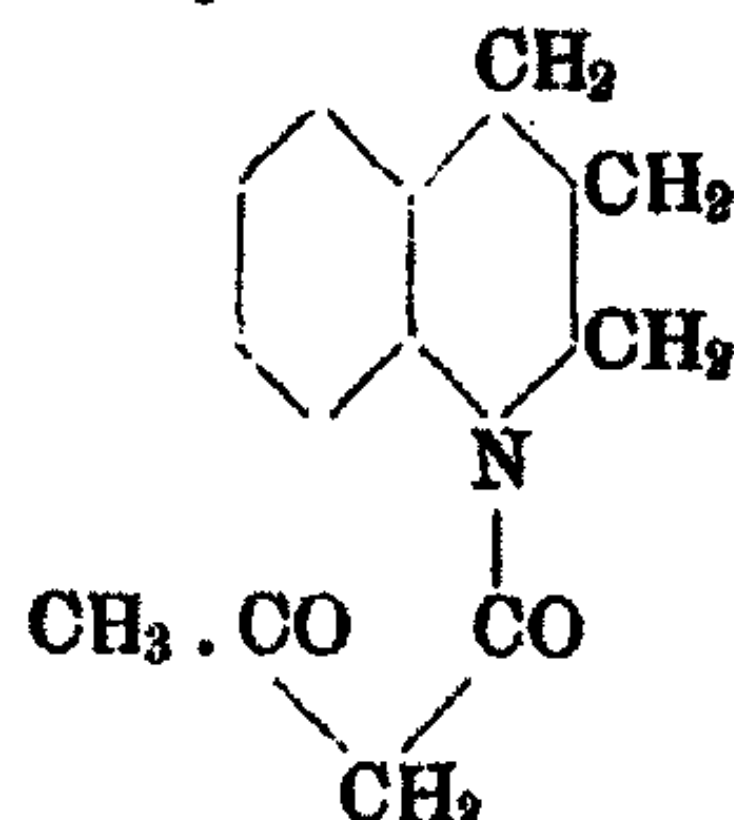
²⁾ Bamberger, Ann. Chem. Pharm. 257, 21; diese Berichte XXII, 353.

Diese Formel soll der Auffassung des Tetrahydrochinolins als eines orthosubstituirten Alkylanilins Rechnung tragen und zugleich zeigen, dass die ringförmige Structur des tetrahydrirten Pyridinringes eine für das chemische Verhalten des Tetrahydrochinolins ganz irrelevante Eigenschaft ist.

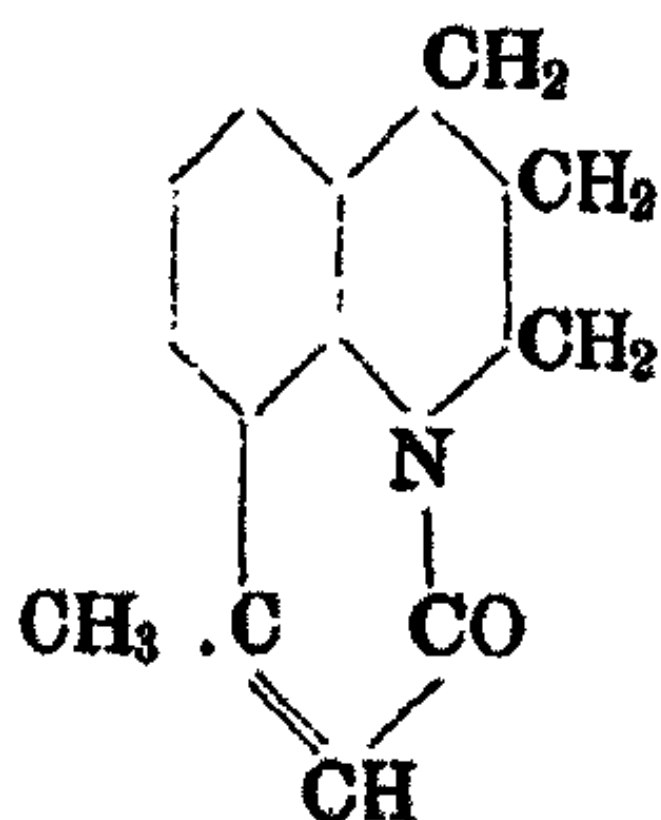
Die Condensation des Acetessigesters mit Tetrahydrochinolin sollte also nach folgendem Schema verlaufen:



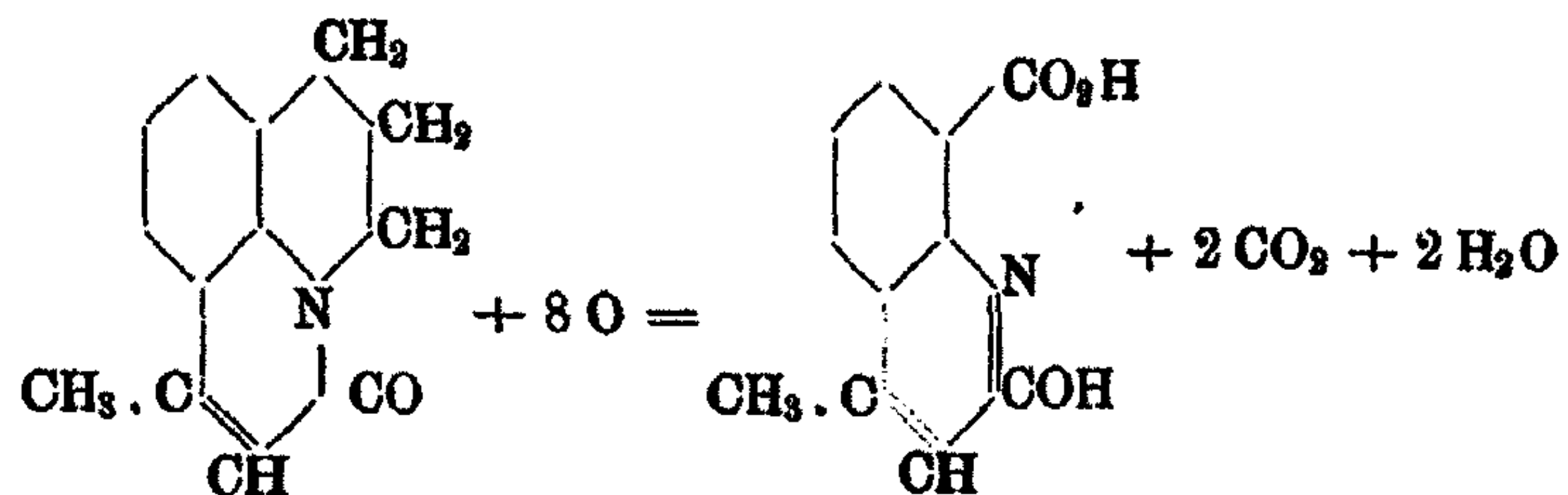
Dieses erste Reactionsproduct, dem die Constitutionsformel



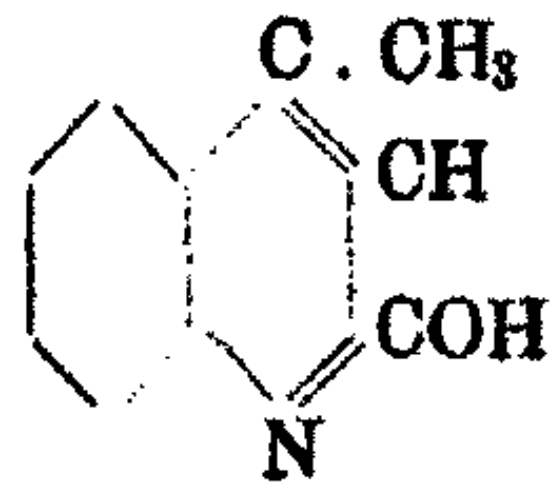
entspräche, müsste beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln übergehen in einen Körper von der Formel



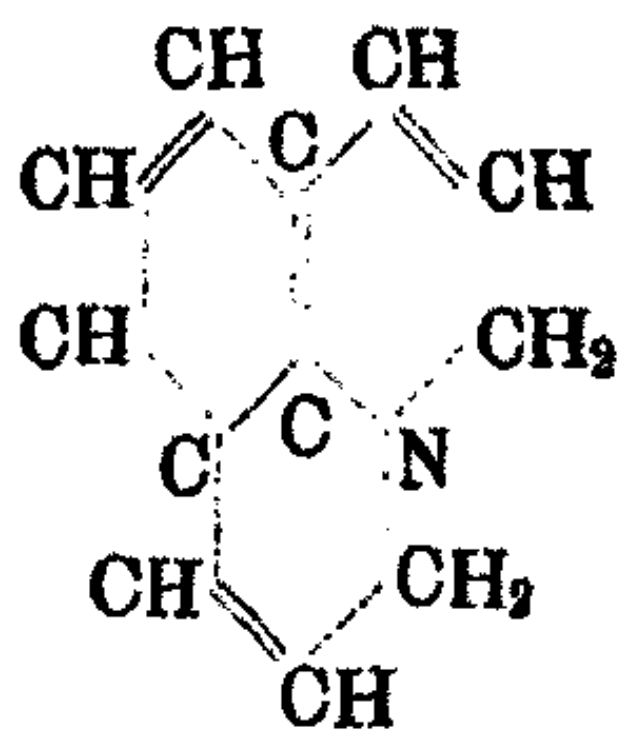
Der Versuch hat gezeigt, dass die gemachte Voraussetzung richtig ist; es lässt sich unter geeigneten Bedingungen aus Acetessigester und Tetrahydrochinolin ein Körper von der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$ erhalten, dessen Constitution dem obigen Schema entspricht, denn wenn man diese Substanz in geeigneter Weise oxydirt, so wird nur der Tetrahydropyridinring derselben aufgespalten unter Bildung der α -Oxylepidin-o-carbonsäure:



Letztere Säure aber liefert beim Erhitzen ihres Silbersalzes unter Kohlensäureabspaltung das von Knorr aus Anilin und Acetessigester gewonnene α -Oxylepidin,

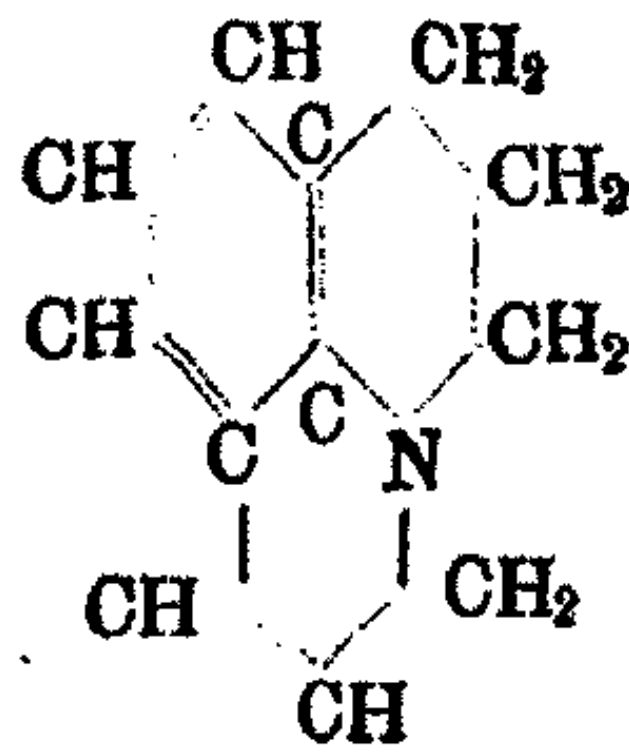


Ehe ich zur Beschreibung der von mir angestellten Versuche übergehe, sei hier in Kürze die Nomenklatur der erhaltenen Körper besprochen. Da es sich, wie aus obigen Formeln ersichtlich ist, um ganz neue ringförmige Atomcomplexe handelt, so halte ich es für zweckmässig, einen neuen Namen für die denselben zu Grunde liegende, noch unbekannte Muttersubstanz zu wählen. Ich nenne die hypothetische Verbindung von der Formel

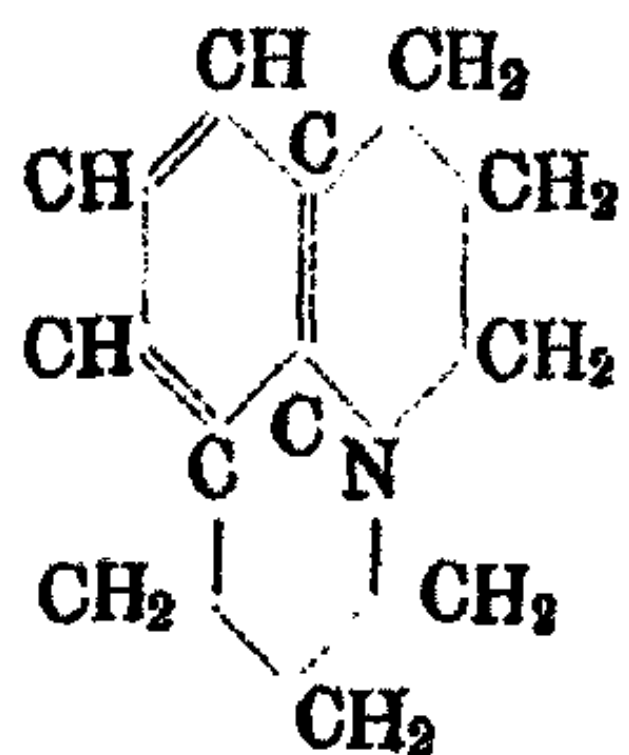


Julol.

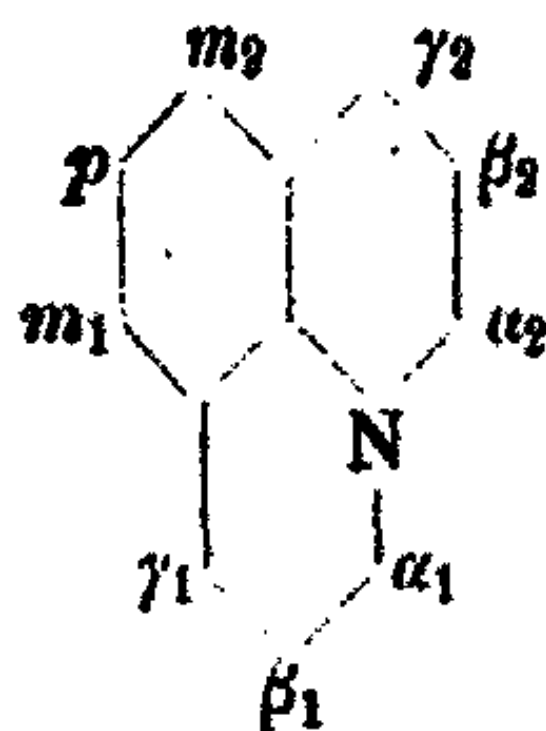
Durch Addition zweier Wasserstoffatome an das Julol entsteht das Julolin:



durch nochmaligen Eintritt zweier Wasserstoffatome das Julolidin:



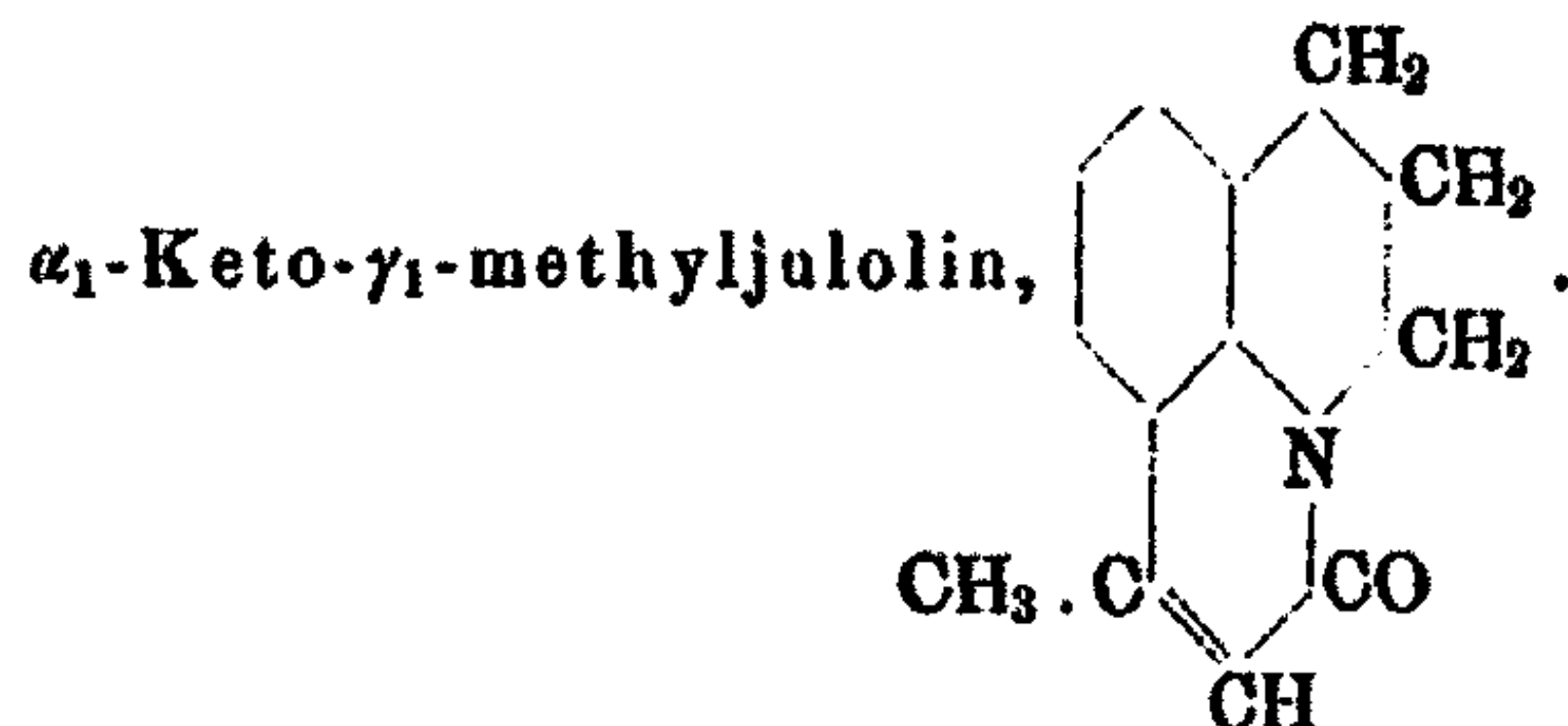
Die Bezeichnung der chemischen Orte in diesen Verbindungen wird aus folgendem Schema ohne Weiteres ersichtlich:



Es ist dabei nur noch zu bemerken, dass in den Julolinen die im unvollständig hydrierten Pyridinring enthaltenen Orte die Bezeichnungen α_1 , β_1 , γ_1 erhalten. Das aus Acetessigester und Tetrahydrochinolin entstehende Product ist also ein α_1 -Keto- γ_1 -methyljulolin.

Derartige Verbindungen, in denen ein Stickstoffatom zwei sechsgliedrigen Ringen gemeinsam ist, sind meines Wissens bisher nicht synthetisch erhalten worden. Nach W. H. Perkin jun.¹⁾ hat man eine ähnliche Atomgruppierung im Berberin anzunehmen.

Einwirkung von Tetrahydrochinolin auf Acetessigester.

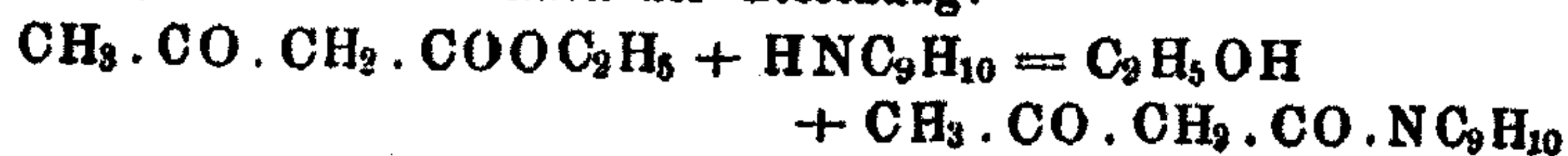


Das für meine Versuche nöthige Tetrahydrochinolin stellte ich dar durch Reduction von Chinolin in 10procentiger, absolut alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Natrium, Abdampfen des Alkohols und Uebertreiben des Hydroproducts mit Wasserdampf. Man erhält so das Tetrahydrochinolin sehr rasch und in fast quantitativer Ausbeute.

Je 10 g Acetessigester wurden mit der äquimolecularen Menge (10.2 g) Tetrahydrochinolin in einem Kälchen am Rückflusskühler etwa $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden bis zum schwachen Sieden erhitzt. Die Reaction bleibt hierbei stets eine unvollständige, doch konnte dieselbe weder durch Anwendung höherer Temperaturen, noch durch längeres Erhitzen in Druckflaschen mit oder ohne Lösungsmittel weiter geführt werden. Man erhält auf die beschriebene Weise ein hellrothes Oel, welches

¹⁾ Vergl. Journ. of the chem. Society 1890, I, 991 ff.

neben dem Reactionsproduct noch beträchtliche Mengen der Ausgangsmaterialien enthält. Da sich dieses Gemenge in keiner Weise trennen liess, so verzichtete ich auf die Abscheidung des ersten Einwirkungsproductes des Acetessigesters auf das Tetrahydrochinolin; doch lässt der weitere Verlauf meiner Untersuchungen keinen Zweifel darüber, dass hier das nach der Gleichung:



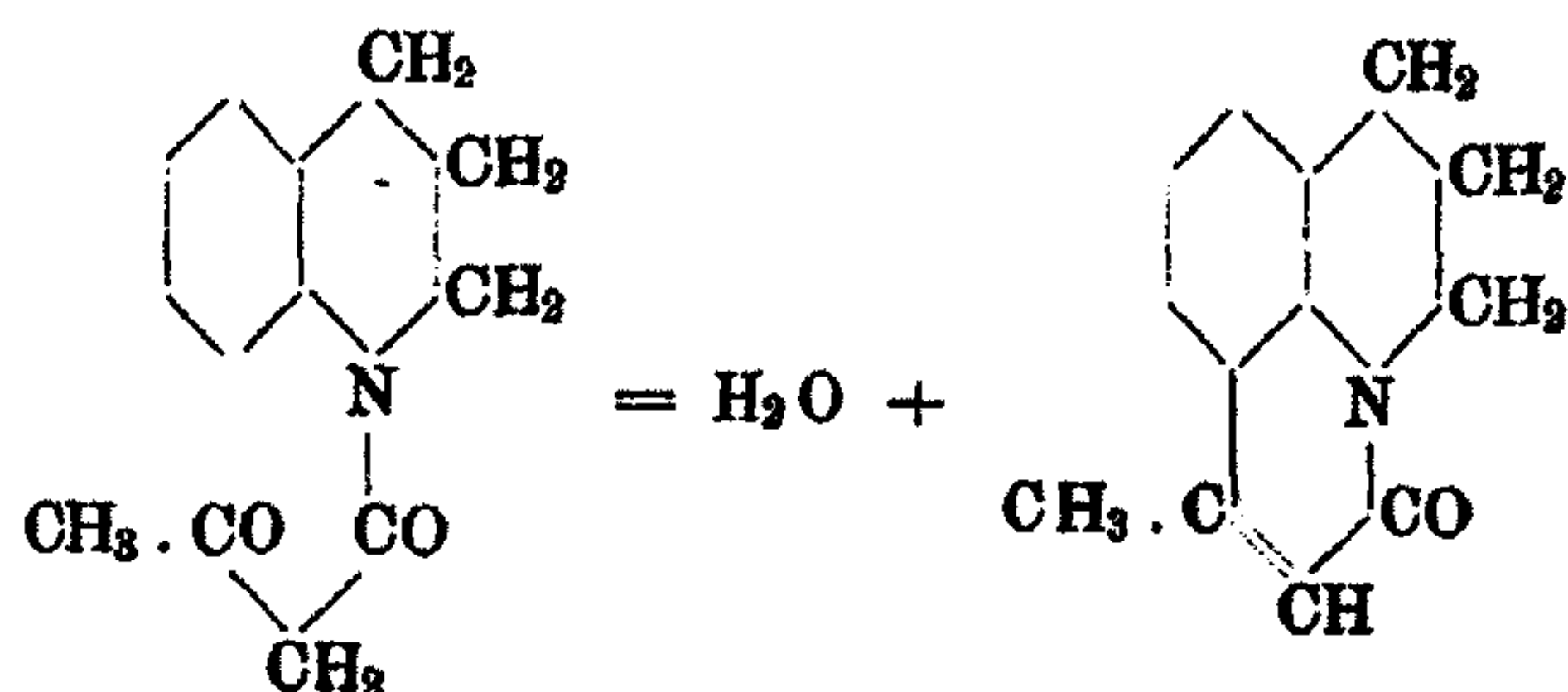
gebildete Acetessigsäuretetrahydrochinolid vorliegt.

Behufs weiterer Condensation wurde das erhaltene Oel unter guter Kühlung vorsichtig in etwa das doppelte Volum concentrirter Schwefelsäure eingetragen, die Masse in Wasser gegossen und unter steter Eiskühlung die Hauptmenge der Schwefelsäure mit Natronlauge abgestampft. Schon während des Zusatzes der Natronlauge entsteht ein fast weisser, undeutlich krystallinischer Niederschlag, der abgesaugt und wiederholt aus Wasser, worin er auch in der Hitze schwer löslich ist, umkrystallisirt wurde.

Das noch schwach saure Filtrat wird darauf mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf behandelt, wodurch sich alles nicht in Reaction getretene Tetrahydrochinolin leicht wiedergewinnen lässt. Aus der mit Wasserdampf behandelten Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten noch ein kleiner Theil des Reactionsproductes aus.

Die Ausbeute an reiner Substanz betrug hierbei stets nur $\frac{1}{5}$ vom angewandten Acetessigester, doch lässt sich, wie gesagt, das unveränderte Tetrahydrochinolin fast quantitativ wieder erhalten und von neuem verwenden.

Die Condensation des Acetessigsäuretetrahydrochinolids ist in folgender Weise verlaufen:



Das so erhaltene α_1 -Keto- γ_1 -methyljulolin löst sich spielend leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Aether, schwer in Wasser und Ligroin. Aus einem der beiden letztgenannten Lösungsmittel umkrystallisirt, erhält man es in rein weissen Nadeln von schwachem Glanz, welche bei 129.8° corr. schmelzen. Der Körper wird von concentrirten Mineralsäuren leicht aufgenommen, jedoch schon durch Wasser aus seinen Lösungen unverändert abgeschieden.

In Alkalien ist er ganz unlöslich. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geht das Ketomethyljulolin oberhalb der Thermometergrenze unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes grösstentheils unzersetzt über und erstarrt schon im Kühlrohr zu einer harten, schwach gelblich gefärbten Krystallmasse, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt des reinen Ketomethyljulolins zeigt.

Die Analyse der Verbindung ergab folgende auf die Formel $C_{13}H_{13}NO$ berechnete Werthe:

	Theorie		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
C ₁₃	156	78.39	77.80	78.06	—	
H ₁₃	13	6.53	6.88	6.72	—	,
N	14	7.04	—	—	7.42	,
O	16	8.04	—	—	—	,
	199	100.00				

Die Moleculargewichtsbestimmung, im Beckmann'schen Apparat in Eisessiglösung ausgeführt, ergab:

	Ber. für $C_{13}H_{13}NO$	Gefunden	
Mol. Gew.	199	193	224 234

Dass die Ketogruppe im Ketomethyljulolin sich thatsächlich in Nachbarstellung zum Stickstoffatom und nicht etwa, wie das a priori nicht unmöglich erscheint, in γ -Stellung befindet, ist durch das weiter unten beschriebene Ergebniss der Oxydation mit Sicherheit erwiesen. Im Einklang mit dieser Thatsache steht das indifferente Verhalten der Verbindung gegen Phenylhydrazin. Kocht man gleiche Moleküle Ketomethyljulolin und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung mit einander, verdünnt mit Wasser und krystallisirt die ausfallende Masse aus Wasser um, so erhält man nur unverändertes Ketomethyljulolin zurück.

Ein mit Ketomethyljulolin vorgenommener Fütterungsversuch zeigte, dass die Substanz eine spezifische physiologische Wirkung nicht ausübt.

α_1 -Keto- γ_1 -methyljulolinhydrochlorat, $C_{13}H_{13}NO \cdot HCl$ $1\frac{1}{2}$ aq, wird erhalten, wenn man die Lösung des Ketomethyljulolins in concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade einengt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt dann das Salz in harten compacten Drusen aus. Es zeigt keinen constanten Schmelzpunkt. Durch Wasser wird es schon in der Kälte in seine Componenten gespalten, ebenso beim Erhitzen auf 100° . Eine directe Bestimmung des Krystallwassergehaltes war daher nicht möglich, doch liess sich derselbe aus der Differenz des Gewichtsverlustes bei 100° und des direct bestimmten Chlorgehaltes ermitteln.

Die Analysen ergaben:

1. Trockenverlust bei 100° (entsprechend Chlorwasserstoff + Kristallwasser).

	Ber. für $C_{13}H_{14}NOCl + 1\frac{1}{2} aq$	Gefunden
HCl + $1\frac{1}{2} aq$	24.19	23.28 pCt.

2. Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz mit verdünnter Kalilauge digerirt, filtrirt, im Filtrat das Chlor bestimmt und die abfiltrirte freie Base gewogen; diese Bestimmungen ergaben:

	Ber. für $C_{13}H_{14}NOCl + 1\frac{1}{2} aq$	Gefunden	
		I.	II.
HCl	13.91	13.65	14.06 pCt.
$C_{13}H_{13}NO$	75.81	75.82 ¹⁾	—

3. Aus der Differenz des Gewichtsverlustes bei 100° und des gefundenen Chlorwasserstoffgehaltes berechnet sich.

	Ber. für $C_{13}H_{13}NOCl + 1\frac{1}{2} aq$	Gefunden	
		I.	II.
$1\frac{1}{2} aq$	10.28	9.63	9.22 pCt.

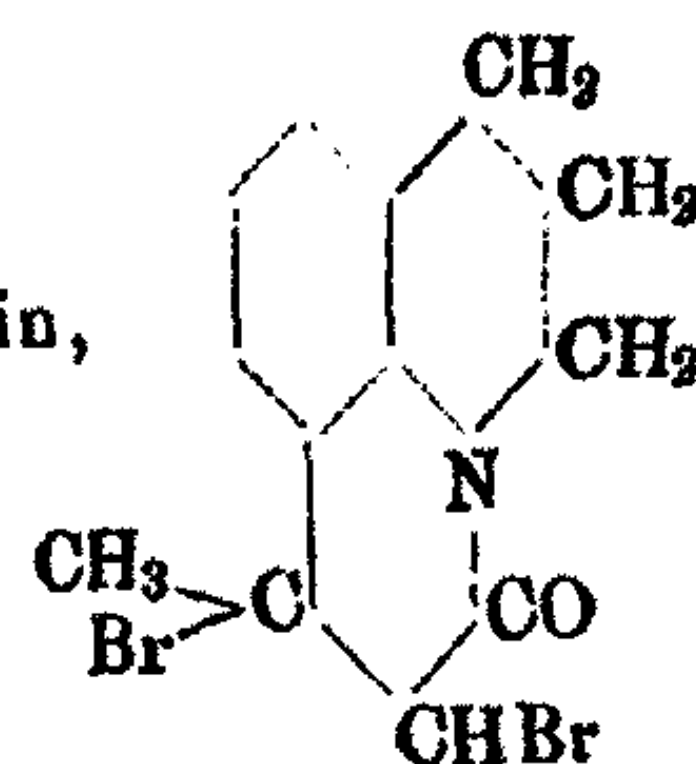
Das Platinchloriddoppelsalz, $(C_{13}H_{14}NO)_2PtCl_6$, entsteht, wenn man die Lösung des Ketomethyljulolins in concentrirter Salzsäure mit starker Platinchloridlösung versetzt. Durch Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure erhält man das Doppelsalz in hellorange gelben Nadeln, die sich gegen 200° schwärzen, ohne zu schmelzen. In Alkohol löst sich die Verbindung leicht auf und wird von Aether in Flocken gefällt. Durch Erhitzen mit Wasser wird sie zersetzt.

Die Analyse ergab:

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
Pt	24.08	24.00	24.23 pCt.

Bromirung des α_1 -Keto- γ_1 -methyljulolins.

α_1 -Keto- γ_1 -methyl- β_1 - γ_1 -dibromjulolidin,



Wird das Ketomethyljulolin in einer 10procentigen Lösung in Benzol mit einer Lösung von Brom in Benzol versetzt, so entsteht sofort ein eigelber Niederschlag, ohne dass sich Bromwasserstoff entwickelt. Führt man diese Reaction unter sorgfältiger Kühlung und langsamem Zusatz der Bromlösung aus, so werden auf 1 Mol. Keto-

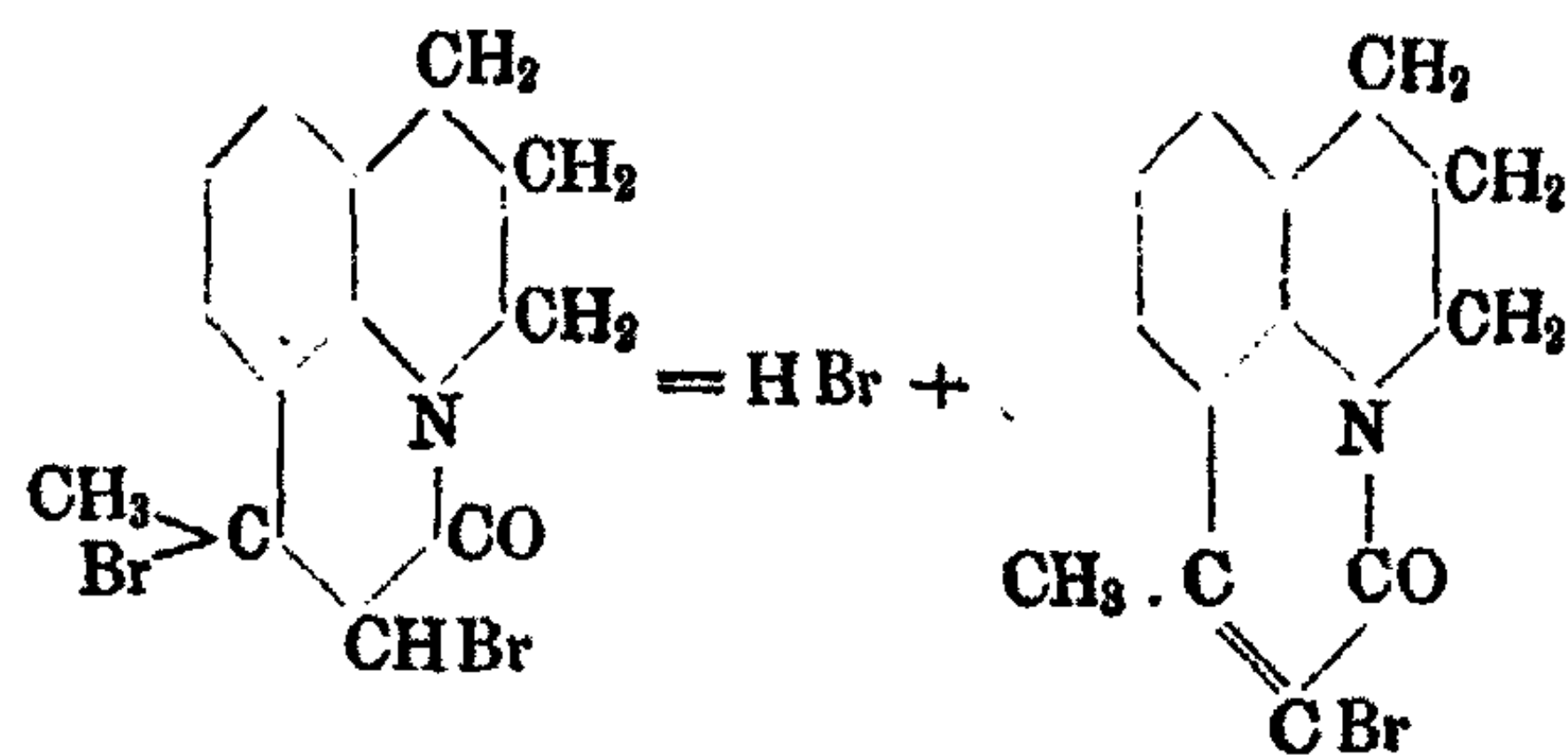
¹⁾ Mittel von 2 Bestimmungen.

methyljulolin fast 2 Atome Brom verbraucht. Die Addition des Broms an das Ketomethyljulolin verläuft offenbar in der Weise, dass die in diesem enthaltene Doppelbindung durch Aufnahme zweier Bromatome gesprengt wird unter Bildung der obengenannten Verbindung. Dieses Bromadditionsproduct ist jedoch ein äusserst zersetzlicher Körper; es spaltet mit grosser Leichtigkeit 1 Molekül Bromwasserstoff ab und geht in das weiter unten beschriebene Bromketomethyljulolin über. Diese Bromwasserstoffabspaltung findet stets schon theilweise bei der Darstellung des Dibromides statt, weshalb es mir nicht gelungen ist, dasselbe in reinem Zustande zu erhalten. Der freiwerdende Bromwasserstoff vereinigt sich sogleich mit unangegriffenem Ketomethyljulolin zum bromwasserstoffsäuren Salz, welches alsdann dem Reactionsproduct beigemischt ist. Dies ist auch der Grund, warum stets etwas weniger als 2 Atome Brom bei der Bromirung verbraucht werden.

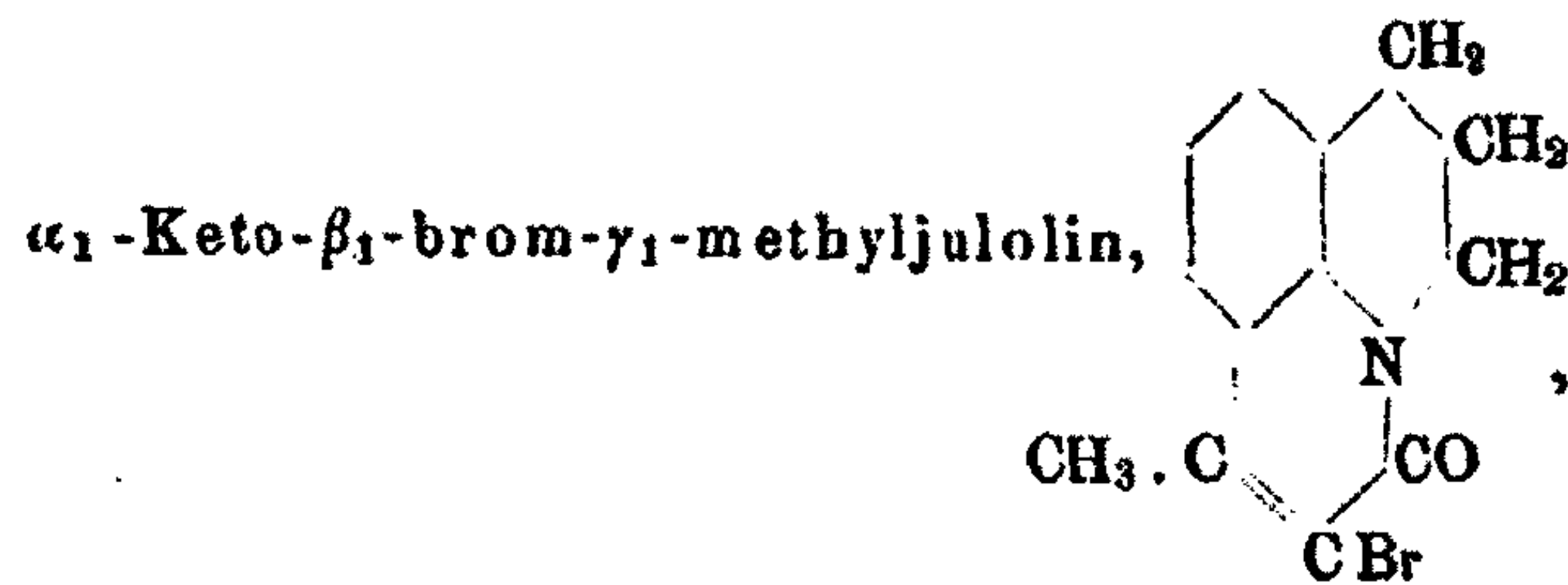
Den beschriebenen Verhältnissen entsprechend ergab die Analyse des Bromadditionsproductes einen Werth, welcher bedeutend niedriger war als der für die Formel $C_{13}H_{13}NOBr_2$ berechnete

	Theorie	Versuch
Br	44.57	38.61 pCt.

Wird das Dibromid mit Wasser gekocht, so geht die gelbe Farbe desselben rasch in eine rein weisse über und die Lösung enthält reichliche Mengen Bromwasserstoffsäure. Diese Bromwasserstoffabspaltung kann nur in einem Sinne und zwar nach folgender Gleichung verlaufen:



d. h. das entstehende Product kann nur das



sein. Das so dargestellte Ketobrommethyljulolin enthält noch etwas Ketomethyljulolin beigemischt, welches aus dem im Dibromid enthaltenen Bromhydrat beim Kochen mit Wasser entstanden ist. Hiervon

lässt es sich durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure in der Kälte trennen, da die Säure nur das bromfreie Product auflöst.

Bequemer als auf dem angegebenen Wege und in sehr guter Ausbeute wird das Monobromketomethyljulolin auf folgende Weise erhalten. Eine Lösung von Ketomethyljulolin (1 Mol.) in Salzsäure wird mit der 2 Atomen Brom entsprechenden Menge Bromwasser versetzt und die Flüssigkeit sammt dem entstandenen gelben Niederschlag bis zum vollständigen Verschwinden der gelben Farbe gekocht. Der rein weiss gewordene Niederschlag wird abfiltrirt und wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Enthält das Product ausser dem Monobromderivat noch höhere Bromide, so trennt man letztere am besten in der Weise ab, dass man die Masse mit kaltem absolutem Alkohol behandelt, welcher nur das Monobromproduct aufnimmt, und dieses dann mit Wasser ausfällt.

Das Bromketomethyljulolin stellt schneeweisse, weiche, voluminöse, wollige Nadelchen dar, die bei 178.5° (corr.) schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Aether, schwer in Ligroin und ist fast unlöslich in Wasser. In concentrirter Salzsäure löst es sich in der Hitze auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen Nadelchen unverändert aus.

Die Analyse der Verbindung ergab auf die Formel $C_{13}H_{12}NOBr$ stimmende Werthe.

	Theorie		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
C_{13}	156	56.11	55.89	—	—	
H_{12}	12	4.32	4.73	—	—	»
N	14	5.04	—	5.08	—	»
O	16	5.75	—	—	—	»
Br	80	28.78	—	—	29.26	»
	278	100.00				

α_1 -Keto- γ_1 -methyl- β_1 - β_2 -dibromjulolin, $C_{13}H_{11}NOBr_2$.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn 1 Mol. Ketomethyljulolin in salzsaurer Lösung mit der 4 Atomen Brom entsprechenden Menge Bromwasser in einer Selterwasserflasche im Wasserbade einige Stunden auf 100° erhitzt wird.

Der Flascheninhalt besteht nach dem Erhitzen aus einer gelben harzigen Masse, während die darüber stehende Flüssigkeit farblos geworden ist. Die feste Substanz wird mit absolutem Alkohol übergossen einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wodurch sie zum geringen Theil in Lösung geht, während das Ungelöste krystallinisch wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren der so gereinigten Masse aus absolutem Alkohol erhält man die Verbindung in kleinen, gelben, harten, rhombischen Krystallen, welche bei 153° (corr.) schmelzen.

Der Körper löst sich leicht in Benzol und Chloroform, schwerer in kaltem Alkohol, schwer in Aether und Ligroin und ist unlöslich in Wasser und selbst in heisser concentrirter Salzsäure.

Die Analyse ergab Zahlen, die mit der Formel $C_{13}H_{11}NOBr_2$ in Einklang stehen.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C_{13}	156	43.70	43.65	—	— pCt.
H_{11}	11	3.08	3.40	—	— „
N	14	3.92	—	4.21	— „
O	16	4.48	—	—	— „
Br_2	160	44.82	—	—	44.93 „
	357	100.00			

Nitrirung des α_1 -Keto- γ_1 -methyljulolins.

Wird eine salzsaure oder schwefelsaure Lösung des Ketomethyljulolins mit wässriger Kaliumnitritlösung versetzt, so scheidet sich unveränderte Substanz aus. Auch von gewöhnlicher Salpetersäure wird der Körper selbst beim Kochen nicht verändert. Löst man dagegen Ketomethyljulolin in concentrirter Schwefelsäure und fügt langsam Salpetersäure im Ueberschuss zu, so findet Erwärmung und Bildung salpetriger Dämpfe statt, und beim Eingiessen der Lösung in Wasser erhält man einen reichlichen gelben Niederschlag. Derselbe wird in Eisessig in der Hitze gelöst. Beim Erkalten krystallisiren alsdann hellgelbe Nadeln aus, welche, wie die Analyse zeigte, ein Mononitroketomethyljulolin (Product I) darstellen. Die Mutterlauge scheidet auf Zusatz von Wasser eine zweite mit der ersten isomere Verbindung (Product II) in eigelben Flocken ab.

?-Nitro- α_1 -keto- γ_1 -methyljulolin I, $C_{13}H_{12}NO \cdot NO_2$.

Diese Verbindung, welche aus der eisessigsäuren Lösung zuerst auskrystallisirt, wird durch wiederholte Krystallisation aus Eisessig gereinigt. Die reine Substanz schmilzt bei 223.8° (corr.), löst sich schwer in Alkohol, Aether, Ligroin, leichter in Benzol und Chloroform und ist unlöslich in Wasser.

Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel eines Mononitroketomethyljulolins, $C_{13}H_{12}NO \cdot NO_2$, stimmen:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{13}	156	63.93	63.56	— pCt.
H_{12}	12	4.92	5.10	— „
N_2	28	11.48	—	11.63 „
O_3	48	19.67	—	— „
	244	100.00		

?-Nitro- α_1 -keto- γ_1 -methyljulolin II, $C_{13}H_{13}NO \cdot NO_2$.

Das aus der Mutterlauge der oben beschriebenen Verbindung erhaltene zweite Nitroproduct wird am besten durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Man erhält es alsdann in kleinen, weichen, eigelb gefärbten Nadelchen vom Schmelzp. 149.1° (corr.)¹⁾. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Essigsäure, schwer in Ligroin und ist unlöslich in Wasser.

Die Analysenzahlen zeigen, dass hier ein zweites Nitroketomethyljulolin vorliegt:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₃	156	63.93	63.52	— pCt.
H ₁₃	12	4.92	5.09	— >
N ₂	28	11.48	—	11.82 >
O ₃	48	19.67	—	— >
	244	100.00		

Versuche zur Ermittlung der Stellungen, in denen sich die Nitrogruppen in diesen Verbindungen befinden, wurden nicht angestellt.

Oxydation des α_1 -Keto- γ_1 -methyljulolins.

Von einer wässrigen Kaliumpermanganatlösung wird in Wasser suspendirtes Ketomethyljulolin bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Setzt man dagegen zu einer heissen wässrigen Auflösung des Ketomethyljulolins eine ebensolche Permanganatlösung, so findet sofortige Ausscheidung von Braunstein statt und die Flüssigkeit zeigt den deutlichen Geruch nach Acetamid. Aus der vom Braunstein abfiltrirten Flüssigkeit konnte kein gut fassbares Oxydationsproduct gewonnen werden.

Löst man das Ketomethyljulolin in verdünnter Schwefelsäure, setzt eine siedende Lösung von Kaliumpermanganat zu und filtrirt die heisse Lösung vom ausgeschiedenen Braunstein ab, so erhält man beim Erkalten der Lösung eine in gelben Nadeln krystallisirte Ausscheidung; kocht man dagegen die Oxydationsflüssigkeit, bis sich der Braunstein grösstentheils gelöst hat, so entsteht beim Erkalten kein Niederschlag und die alkalisch gemachte Lösung riecht wiederum deutlich nach Acetamid.

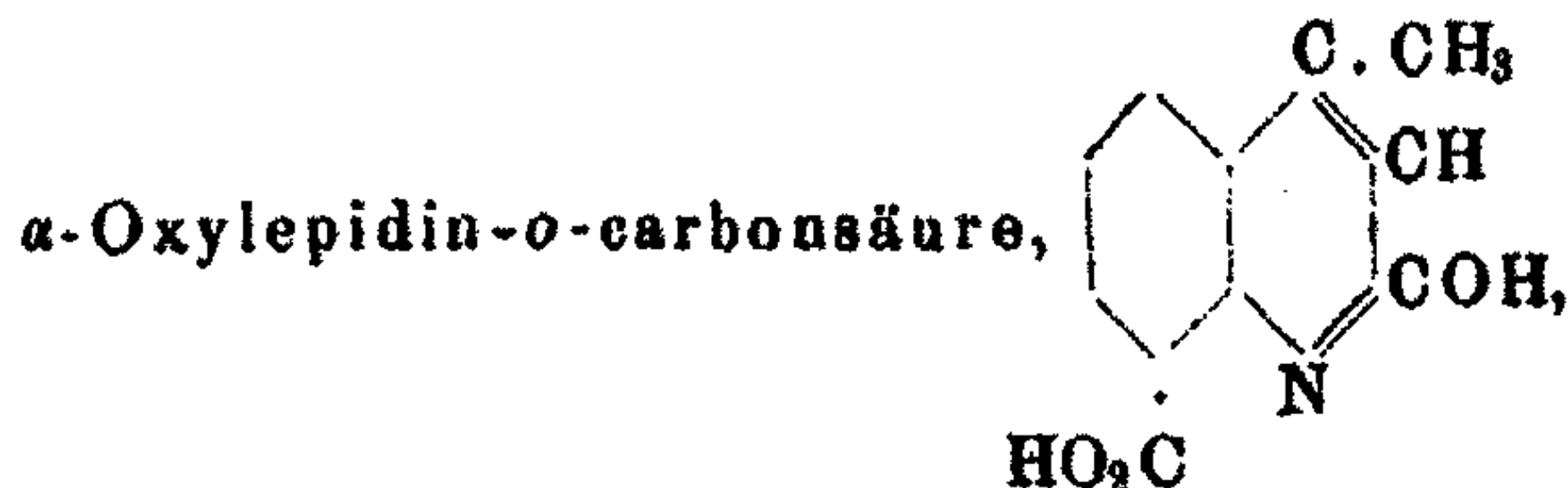
Es zeigt sich also, dass beim längeren Kochen mit Braunstein in wässriger oder schwach saurer Lösung das Ketomethyljulolinmolekül unter Herausspaltung des Stickstoffs eine sehr weitgehende Zersetzung erfährt, während eine nur bis zur Braunsteinbildung geführte Reduction des Permanganats ein krystallisirtes Oxydationsproduct liefert.

¹⁾ Der Schmelzpunkt lässt sich nicht ganz genau bestimmen, da die Verbindung sich bei ihrer Schmelztemperatur unter Dunkelfärbung zersetzt.

Nachdem diese Erfahrungen gemacht waren, wurde die Oxydation in folgender Weise geleitet.

Je 2 g Ketomethyljulolin werden in 10 g concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem 4 — 5 fachen Volum Wasser verdünnt ist, gelöst, zu dieser Lösung eine 5 procentige, wässrige, heisse Auflösung von 8.5 g Kaliumpermanganat langsam zugesetzt, darauf rasch zum Sieden erhitzt und filtrirt.

Beim Erkalten der Flüssigkeit schiessen kleine gelbliche Nadelchen an, welche, wie die weitere Untersuchung zeigte, hauptsächlich aus



bestehen. Löst man den beim Erkalten der Oxydationsflüssigkeit erhaltenen Niederschlag in Ammoniak, so bleibt ein geringer Theil desselben ungelöst; derselbe kann durch wiederholte Krystallisation aus verdünnter Essigsäure leicht gereinigt werden und schmilzt alsdann bei 245° (corr.). Die nähere Beschreibung dieser Verbindung spare ich für eine spätere Mittheilung auf.

Aus der von dem ursprünglichen Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich durch Extrahiren mit Aether oder durch Eindampfen noch eine weitere Menge des bei 245° schmelzenden Körpers sowie eine geringe Quantität einer stickstofffreien, bei ca. 230° schmelzenden Säure isoliren. Letztere konnte ihrer geringen Menge wegen nicht eingehender untersucht werden. Ihre Entstehung zeigt, dass auch unter den erwähnten Oxydationsbedingungen eine wenn auch geringe Abspaltung des Stickstoffs aus dem Molekül des Ketomethyljulolins unvermeidlich ist.

Die ammoniakalische Lösung der α -Oxylepidin-*o*-carbonsäure scheidet beim Ansäuern mit Schwefelsäure einen schwach gelb gefärbten, sehr fein vertheilten, schlammigen Niederschlag ab. Derselbe wird möglichst vollständig von der Mutterlauge getrennt und wiederholt aus verdünnter Essigsäure oder besser aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält die Säure aus letzterem Lösungsmittel in kleinen farblosen Nadeln, welche bei 312.4° (corr.) unter starker Sublimation und Bräunung schmelzen, in Eisessig und Alkohol ziemlich leicht, schwer in siedendem Wasser löslich sind und von Benzol, Ligroin, Chloroform und Aether fast garnicht aufgenommen werden.

Die Analyse der Substanz zeigte, dass ihr die Formel $C_{11}H_9NO_3$ zukommt.

	Theorie		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
C ₁₁	132	65.02	64.90	63.20	—	
H ₉	9	4.43	4.69	4.85	—	
N	14	6.90	—	—	6.99	
O ₃	48	23.65	—	—	—	
	203	100.00				

Wird eine Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbade eingedampft, so wird sie allmählich unter Ausscheidung von freier Säure sauer¹⁾. Eine durch genaue Neutralisation mit Ammoniak hergestellte Lösung der Säure gibt mit Metallsalzlösungen folgende Reactionen.

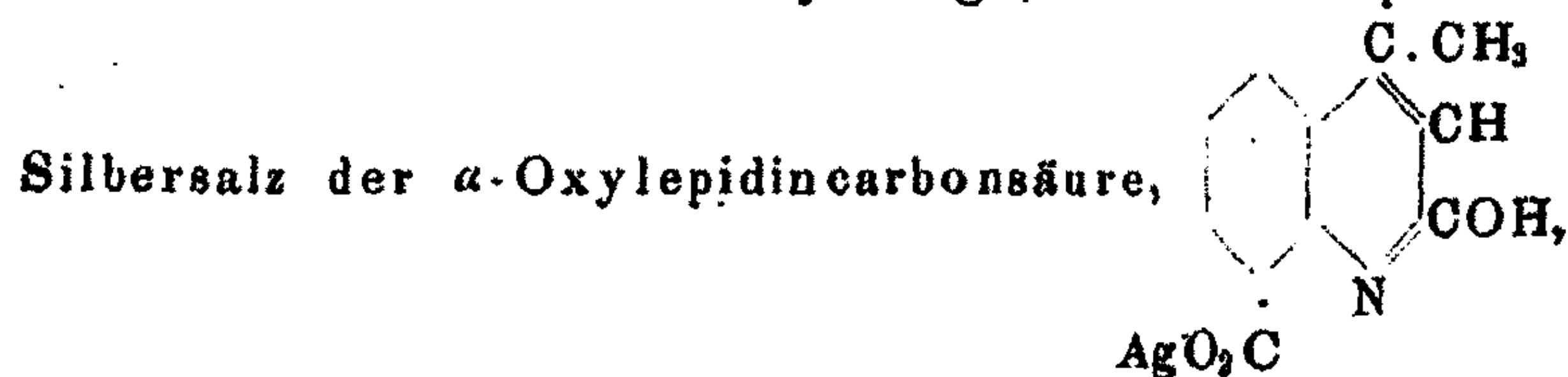
Mit Baryumchlorid, Quecksilberchlorid, Magnesiumsulfat entstehen weder in der Kälte noch in der Hitze Niederschläge.

Calciumchlorid gibt in der Kälte keinen Niederschlag, beim Kochen entsteht eine körnig krystallinische Ausscheidung.

Kupfersulfat erzeugt Ausscheidung blauer Flocken, welche sich beim Kochen im ersten Moment lösen, dann aber scheidet die Lösung eine hellblaue, sehr schwer lösliche Krystallmasse aus.

Ferrosulfat giebt einen grauweissen, Ferrichlorid einen dunkelgelben schlammigen Niederschlag.

Mit Silbernitrat entsteht eine in heissem Wasser äusserst schwer lösliche, undeutlich krystallinische Fällung, welche sich beim Trocknen bei 100° etwas verfärbt. Die Analyse zeigte, dass hier das primäre



vorliegt.

	Theorie	Versuch
Ag	34.84	34.48 pCt.

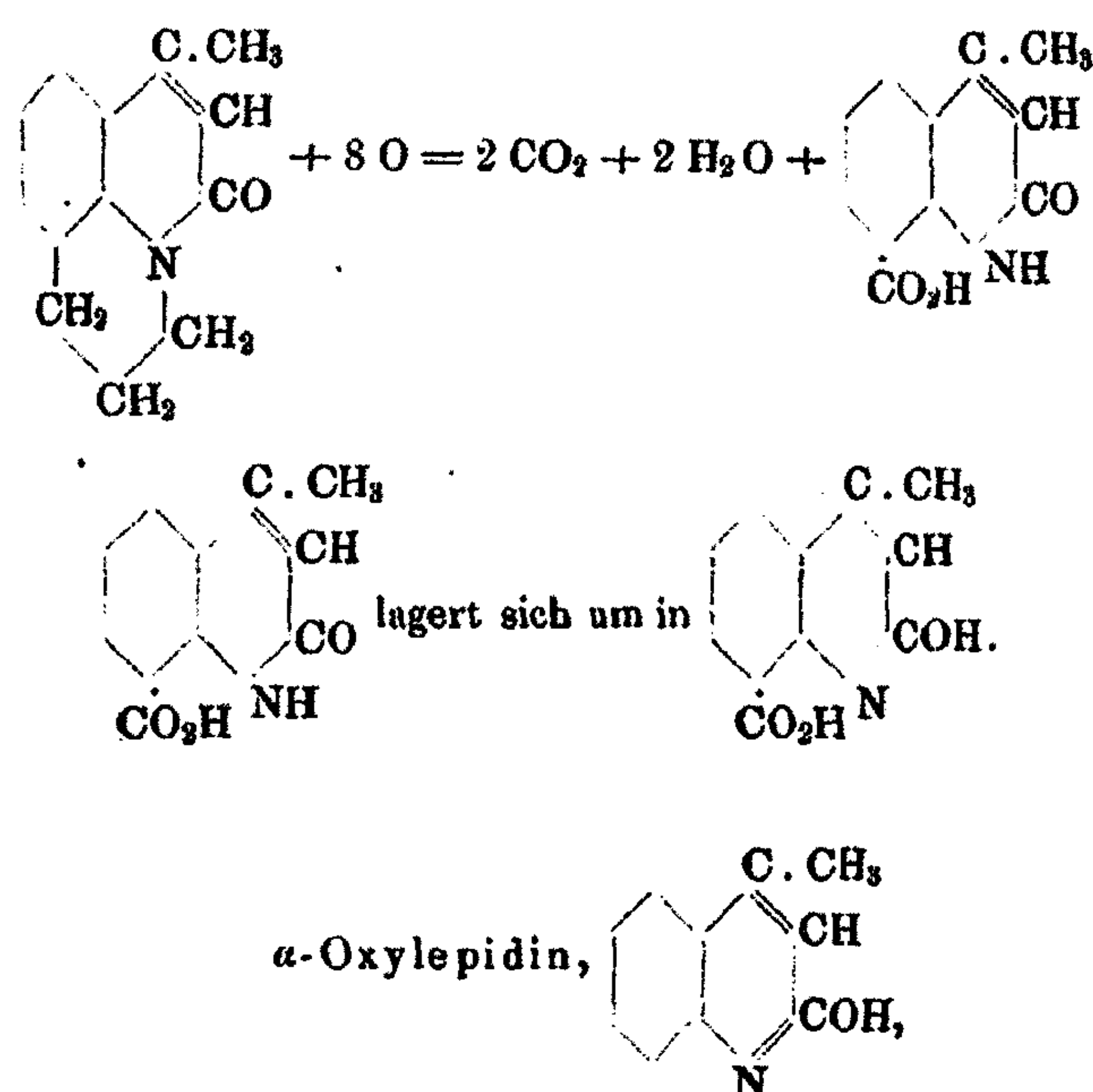
Dass unter den von mir innegehaltenen Bedingungen nur primäre Salze der Oxylepidincarbonensäure entstehen, d. h. dass nur die Carboxyl- und nicht auch die Hydroxylgruppe salzbildend wirkt, stimmt ganz überein mit dem Verhalten der bisher bekannten Oxychinolin-carbonsäuren²⁾.

¹⁾ Dieselbe Beobachtung machten Schmitt und Altschul (diese Berichte XX, 2697) bei der *p*-Oxychinolin-carbonsäure.

²⁾ Königs, diese Berichte XII, 100; Friedländer & Göhring, diese Berichte XVII, 460; Schmitt und Engelmann, diese Berichte XX, 2690 u. a.

Die Bildung der α -Oxylepidin-*o*-carbonsäure aus dem Ketomethyljulolin geht offenbar in der Weise vor sich, dass nur der aus dem Tetrahydrochinolin stammende Tetrahydropyridinring der Oxydation anheimfällt. Die Art und Weise, in der die Aboxydation der Gruppe $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2-$ unter Hinterlassung einer Carboxylgruppe vor sich geht, hoffe ich später noch genauer klarstellen zu können, und zwar durch ein eingehenderes Studium des im früheren erwähnten, als Nebenproduct bei der Oxydation auftretenden Körpers vom Schmelzpunkt 245° , welcher noch sämtliche 13 Atome Kohlenstoff des Ketomethyljulolins enthält und daher wahrscheinlich als ein Zwischenproduct zwischen diesem und der α -Oxylepidin-*o*-carbonsäure aufzufassen ist.

Die Bildung der letztgenannten Säure geht wahrscheinlich in einer der folgenden Gleichung entsprechenden Weise vor sich:



entsteht aus der Oxylepidincarbonsäure, wenn man das oben beschriebene Silbersalz derselben in kleinen Portionen in Glasröhrchen vorsichtig erhitzt. Es bildet sich dabei ein Sublimat, welches in siedendem Wasser gelöst wird. Beim Erkalten der Lösung erhält man kleine undeutliche Kryställchen. Dieselben werden aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt und die ausgeschiedenen Nadeln, welche das Hydrochlorat des Oxylepidins darstellen, nochmals aus heissem Wasser krystallisirt. Man erhält alsdann das freie α -Oxylepidin in kleinen, weissen, glanzlosen, federförmig gruppirten Nadelchen, welche bei

223.7° (corr.) schmelzen. Der von Knorr¹⁾ angegebene, wahrscheinlich uncorrigirte Schmelzpunkt 222° entspräche wohl einem um 2—3° höheren corrigirten Schmelzpunkt, als ich ihn gefunden habe, doch trat bei mehrmals wiederholtem Umkrystallisiren keine Schmelzpunkterhöhung mehr ein.

Die Identität des auf dem beschriebenen Wege dargestellten Körpers mit dem von Knorr²⁾ aus Anilin und Acetessigester erhaltenen α -Oxylepidin steht ausser allem Zweifel. Die von mir erhaltene Verbindung löst sich in Alkalien und starken Säuren, sie löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Chloroform, sehr schwer in Aether, Benzol und Ligroin und schwer in heissem Wasser. Sie zeigt ferner die charakteristische Eigenschaft, dass ihr aus concentrirter Salzsäure in Nadeln krystallisirendes Salz beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser die freie Base in ausserordentlicher Reinheit ausscheidet, eine Eigenschaft, die schon von Knorr zur Reinigung des α -Oxylepidins benutzt wurde.

Endlich stimmte auch die Analyse auf die Formel $C_{10}H_9NO$ des Oxylepidins:

	Theorie		Versuch
C ₁₀	120	75.47	75.28 pCt.
H ₉	9	5.66	5.97 »
N	14	8.80	— »
O	16	10.07	— »
	159	100.00	

Die Entstehung des α -Oxylepidins aus dem Ketomethyljulolin, welche den Schlussstein meiner Untersuchung bildet, ist vollständig beweisend für die Constitution des aus Acetessigester und Tetrahydrochinolin entstehenden Condensationsproductes. Sie beweist, dass hier die Condensation genau in demselben Sinne verläuft, wie die von Knorr ausgeführte zwischen Acetessigester und Anilin, denn durch Aboxydation der 3 Kohlenstoffatome, welche das Tetrahydrochinolin ausserhalb des Benzolringes besitzt, welche also gewissermaassen diese Base vom Anilin unterscheiden, gelangt man zu demselben Product, welches sich aus Anilin und Acetessigester direct bildet.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2596.

²⁾ Ebenda.

151. H. v. Pechmann: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetondicarbonsäureäther.

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

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

Während Acetondicarbonsäure durch salpetrige Säure glatt in Dinitrosoacetone übergeführt wird ¹⁾, erhält man aus Acetondicarbonsäureäther je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Körper, unter welchen bis jetzt der erwartete Dinitrosoacetondicarbonsäureäther noch nicht aufgefunden wurde.

Lässt man auf den Aether salpetrige Säure oder Amylnitrit und Salzsäure einwirken, so entstehen, selbst bei überschüssigem Nitrit, Derivate des Acetondicarbonsäureäthers, welche 1 Atom Stickstoff enthalten. Wendet man dagegen rothe Salpetersäure oder Amylnitrit und Natriumalkoholat an, so entstehen Verbindungen mit 2 Stickstoffatomen.

In dieser Mittheilung wird über Abkömmlinge des Acetondicarbonsäureäthers mit einem Stickstoffatom berichtet werden.

Um das Verhalten des Acetondicarbonsäureäthers gegen salpetrige Säure zu studiren, ist es vortheilhaft, letztere nach dem Vorgange von Claisen in Form von Amylnitrit einwirken zu lassen, da man auf diesem Wege am leichtesten zu krystallisirenden Producten gelangt.

Bringt man moleculare Mengen Säureäther und Amylnitrit in Gegenwart von etwas Salzsäure zusammen, so werden die Wasserstoffe einer Methylengruppe durch die Oximidogruppe ersetzt. Man erhält ein öliges Product, welches in Alkalien mit gelber Farbe löslich ist und die Mononitrosoverbindung des Acetondicarbonsäureäthers ist. Diese Verbindung kann man auch, indessen weniger bequem, darstellen, wenn man eine mit Natriumnitrit versetzte alkalische Lösung des Acetondicarbonsäureäthers mit einer Säure versetzt.

Lässt man auf den Aether 2 oder besser 3 Moleküle Amylnitrit in Gegenwart einer Säure einwirken, so tritt keineswegs nun auch in die zweite Methylengruppe eine Oximidogruppe ein, man erhält nicht Dinitrosoacetondicarbonsäureäther, sondern eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_9H_{11}NO_6$, welche überhaupt keine Oximidogruppe mehr enthält. Dieselbe entsteht auch durch Behandlung des Mononitrosoäthers, $C_9H_{13}NO_5$, mit salpetriger Säure. Sie unterscheidet sich von der letzteren in ihrer Zusammensetzung durch ein Minus

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2465; XXI, 2989.

von 2 Wasserstoffatomen. Ihre Bildung kann demnach durch die Gleichung:

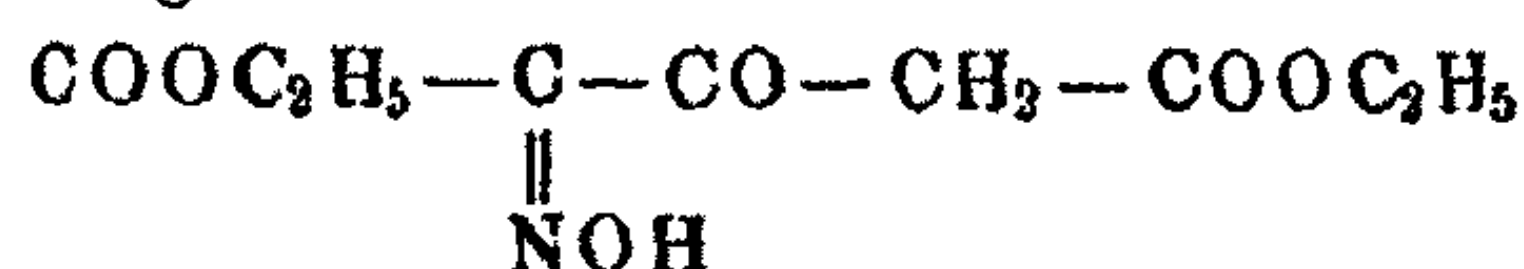


veranschaulicht werden, welche auch darüber Rechenschaft ablegt, warum die Ausbeute bei der Anwendung von 3 Molekülen Amylnitrit am günstigsten ausfällt.

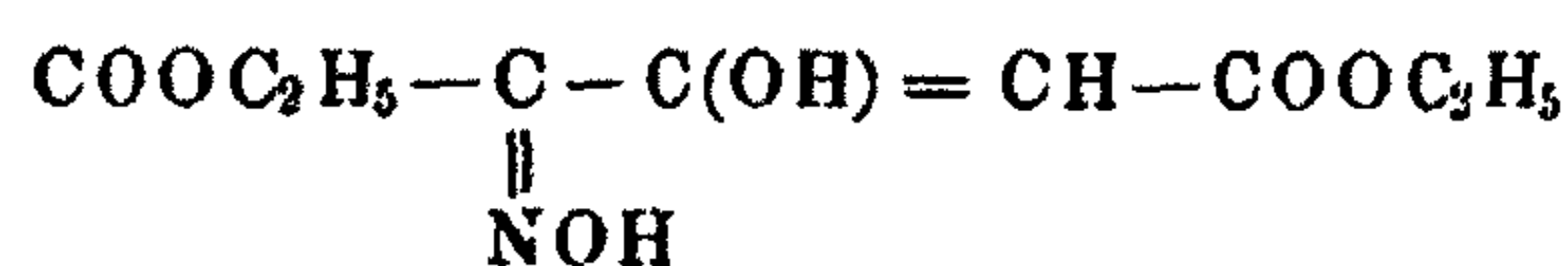
Die Verbindung enthält weder eine Nitroso- noch eine Keton-Gruppe mehr, dagegen ein phenolartiges Hydroxyl, denn sie ist in Alkalien ohne Färbung löslich und verliert diese Löslichkeit durch Einführung eines Alkyls oder einer Acetylgruppe. Durch überschüssige Alkalien wird sie zu einer dreiatomigen Säure verseift, während die alkylirte Verbindung eine zweiatomige Säure liefert.

Der Versuch, sich ein Bild von der Entstehung und den Eigenschaften der Verbindung zu machen, führt zu dem Resultate, dass dieselbe in die Gruppe der von Claisen und Lowman¹⁾ entdeckten Isoxazole gehört. Die Reaction scheint mir folgendermaassen zu verlaufen:

Der primär gebildete Mononitrosoacetondicarbonsäureäther



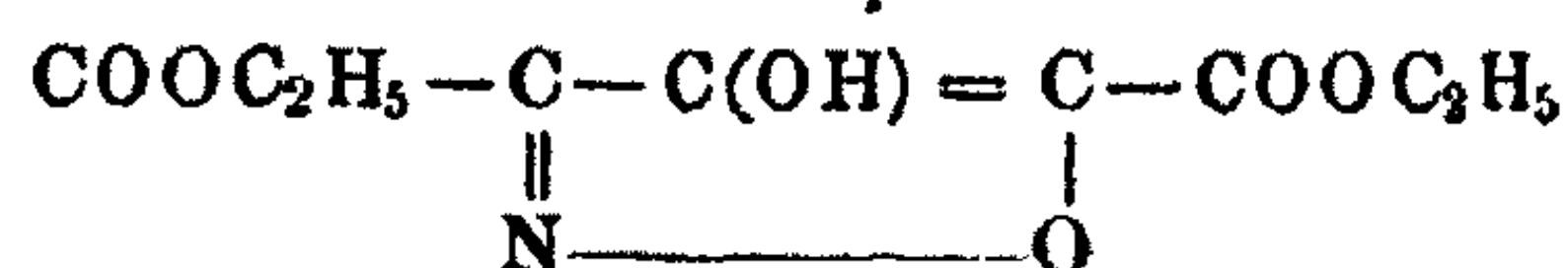
geht in die tautomere Form über



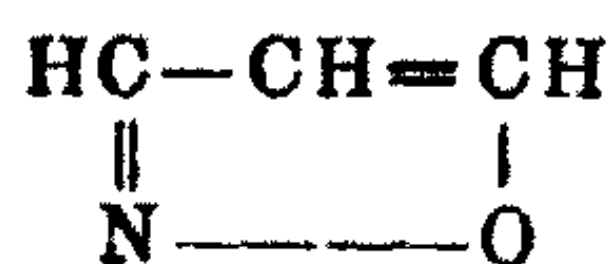
welche sich zu einem ringförmigen Gebilde, der hypothetischen Verbindung:



umlagert, die im Augenblicke ihrer Entstehung durch Wegoxydation zweier Wasserstoffatome in das Endproduct des Processes:



verwandelt wird. Dasselbe ist aber nichts anderes als ein Derivat des Isoxazols:



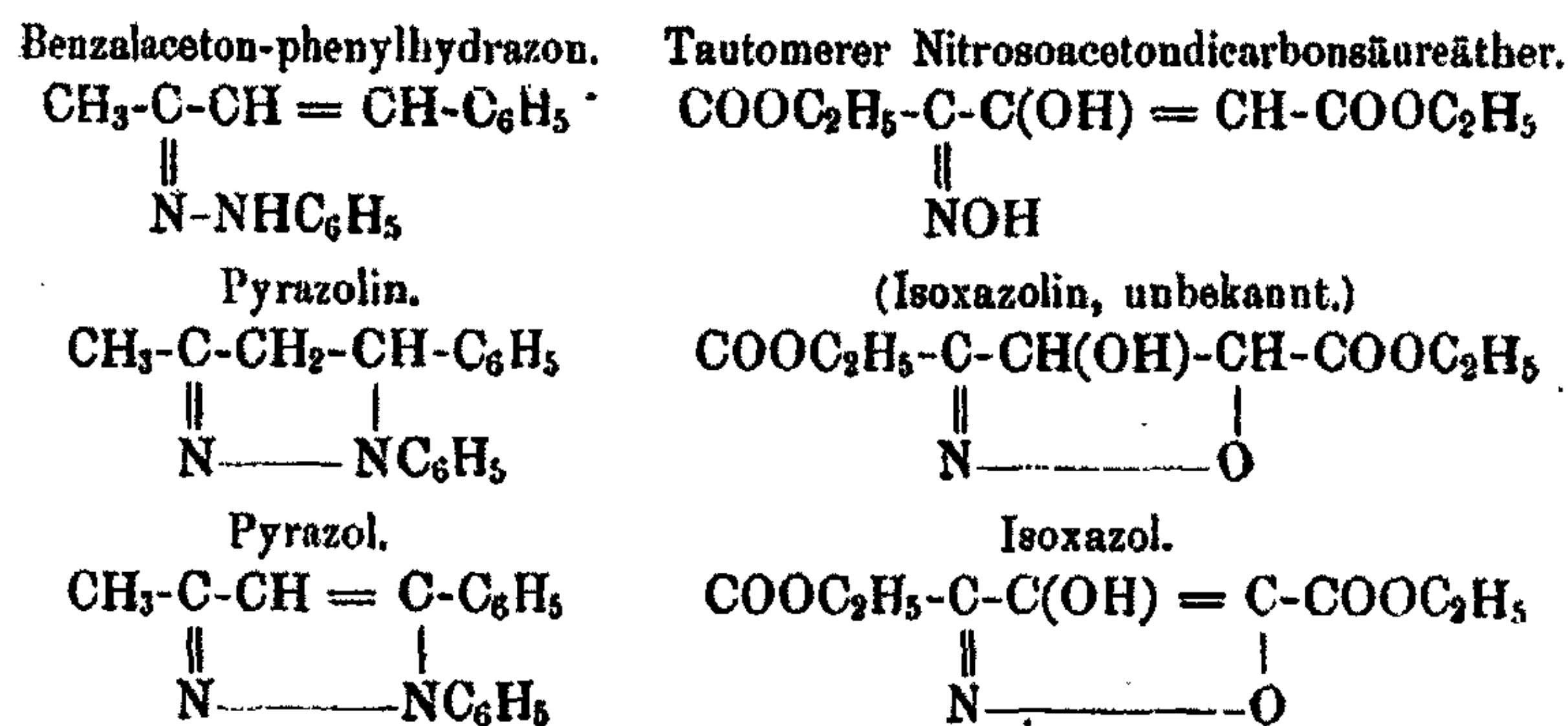
und demnach mit Zugrundelegung der Claisen'schen Nomenklatur als 2-Oxyisoxazoldicarbonsäureäther zu bezeichnen. Man sieht,

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1150. Siehe auch Claisen und Stock daselbst XXIV, 130.

dass obige Formel dem Phenolcharakter der Verbindung, nämlich ihrer Alkalllöslichkeit, Acetylierbarkeit und ihrer unten erwähnten Eisenchloridreaction, sowie endlich ihrer Verseifbarkeit zu einer dreiatomigen Säure gerecht wird.

Die Erscheinung, dass Acetondicarbonsäureäther, eine 1.3-Dimethylenverbindung, mit salpetriger Säure statt eines Dioxims ein Isoxazol liefert, erinnert an das von Claisen und Lowman¹⁾ aufgeklärte Verhalten der 1.3-Diketone gegen Hydroxylamin, welche damit nicht Dioxime, sondern ebenfalls Isoxazole geben.

Die genannten Chemiker²⁾ haben auf die Analogie aufmerksam gemacht, welche zwischen der Isoxazolbildung aus 1.3-Diketoverbindungen und Hydroxylamin einerseits, und andererseits der Pyrazolbildung aus 1.3-Diketoverbindungen und Phenylhydrazin stattfindet. Die hier mitgetheilte Entstehung eines Isoxazols bildet das Gegenstück zu der Pyrazolsynthese aus ungesättigten Ketonen und Phenylhydrazin, welche von Knorr und Blank³⁾ mit Benzalacetessigäther, von Knorr⁴⁾ mit Benzalaceton ausgeführt worden ist. Diese Synthese beruht auf der von E. Fischer und Knövenagel⁵⁾ beobachteten Fähigkeit der Phenylhydrazone ungesättigter Aldehyde und Ketone, sich in Dihydropyrazole (>Pyrazoline<) umzulagern und unter Verlust zweier Wasserstoffatome in Pyrazole überzugehen. Die Analogie dieser Reaction mit dem hier mitgetheilten Fall der Isoxazolbildung wird ohne Weiteres klar, wenn man die Formeln der entsprechenden Verbindungen in genetischer Reihenfolge nebeneinander stellt:



Die Versuche, welche angestellt wurden, um aus der Dicarbonsäure auf irgend eine Weise durch Abspaltung von Kohlensäure zum Oxyisoxazol zu gelangen, sind fehlgeschlagen.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Vergl. auch Claisen und Zedel, diese Berichte XXIV, 140.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 931.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 1096 und Ann. Chem. Pharm. 238, 140.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 1567; Ann. Chem. Pharm. 239, 194.

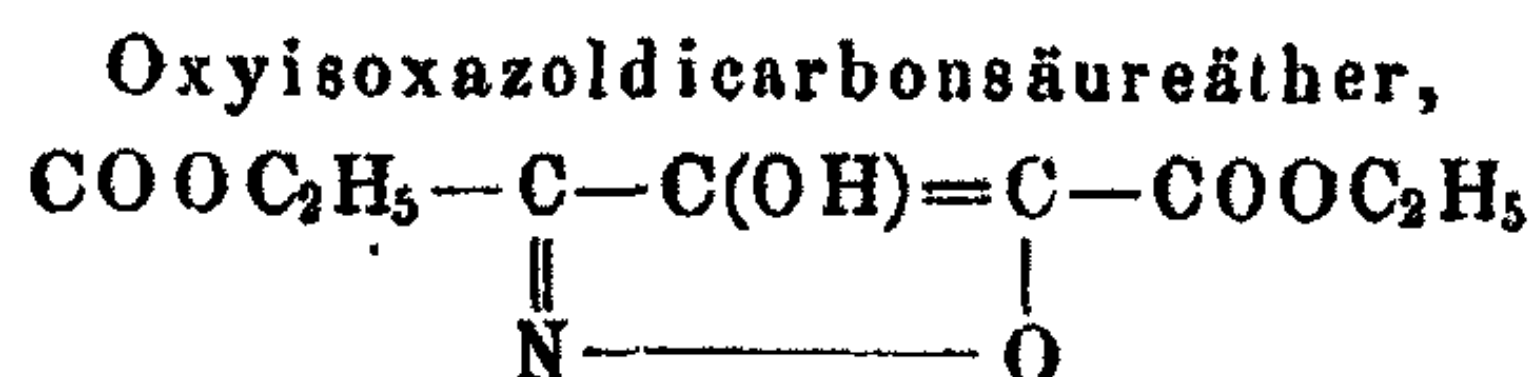
Mononitrosoacetondicarbon säure äther,
 $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Zu Acetondicarbon säure äther, welcher mit 10—15 Tropfen alkoholischer Salzsäure versetzt ist, lässt man unter guter Kühlung die äquimoleculare Menge Amylnitrit fließen und erwärmt, nachdem die Mischung eine Stunde gestanden hat, noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Das erkaltete Reactionsproduct wird mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung, welche den Nitrosoäther aufnimmt, geschüttelt, hierauf durch ein nasses Faltenfilter gegossen und zur Entfernung des gelösten Amylalkohols sechsmal mit Aether extrahirt. Dann wird mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht und der sich ölförmig abscheidende Nitrosoäther durch viermaliges Schütteln mit Aether der Flüssigkeit entzogen. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels ein gelbliches Oel, welches nicht krystallisirt.

Für die Analyse wurde es in einer zur Lösung ungenügenden Menge Sodalösung aufgenommen und der gelöste Theil nach dem Ansäuern mit Aether extrahirt. Das so gewonnene Product wurde nochmals mit einer ungenügenden Menge Soda geschüttelt und aus der Lösung durch Kupfersulfat als grüne Kupferverbindung abgeschieden. Da dieselbe nicht umkrystallisirt werden konnte, wurde sie mit verdünnter Schwefelsäure und Aether geschüttelt, bis alles Feste verschwunden war. Das aus der ätherischen Lösung isolirte, gelbe, dickliche Oel wurde bis zur Gewichtskonstanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und gab bei der Analyse folgendes Resultat:

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_6$	Gefunden
N 6.1	5.8 pCt.

Der Nitrosoäther ist ein gelber, unkrystallisirbarer Syrup, der auch im Vacuum nicht destillirt werden kann. In Wasser und Ligroïn ist er unlöslich, löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Durch salpetrige Säure wird er in Oxyisoxazoldicarbon säure äther verwandelt.



Folgendes Verfahren zur Darstellung des Körpers hat sich bewährt. 100 g Acetondicarbon säure äther (1 Mol.) und 175 g Amylnitrit (3 Mol.) werden in 200 g unter 100° siedendem Ligroïn gelöst und mit 4—5 ccm alkoholischer Salzsäure versetzt, worauf sich die Mischung allmählig von selbst erwärmt. Nun setzt man so lange in kaltes Wasser, bis sich, nach 2—3 Stunden, seidenglänzende, weisse Nadeln in reichlicher Menge abgeschieden haben. Hierauf erwärmt man noch eine Viertel-

stunde auf dem Wasserbade und lässt durch Stehen in der Kälte vollständig auskrystallisiren. Das abgesaugte und mit Ligroin abgeschiedene Rohproduct wiegt 75 g, d. s. 75 pCt. der theoretischen Ausbeute. Für die Analyse wurde es aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Ber. für $C_9H_{11}NO_6$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C 47.2	46.8	47.0	47.3	— pCt.
H 4.8	4.8	4.9	4.8	— „
N 6.1	—	—	—	6.2 „

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Eisessig mit Hilfe des Beckmann'schen Apparates mit willkürlicher Thermometerskala lieferte folgendes, die angenommene Formel bestätigendes Resultat:

Angewandter Eisessig 31.097 g

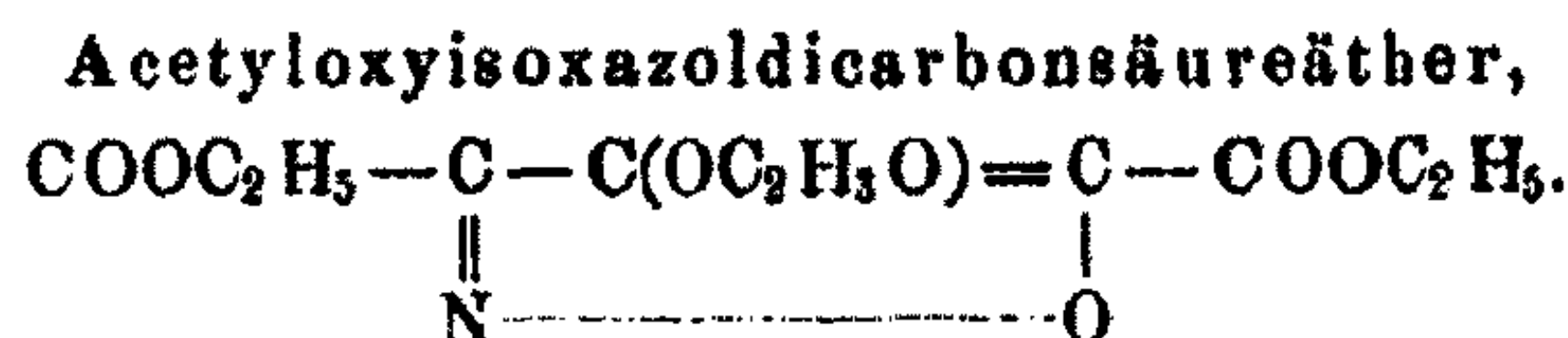
Substanz	beobacht. Gefrierpunkt	Mol. gef.	Mol. berechn.
—	4.270	—	229
0.3789	3.960	153	—
0.5904	3.840	172	—
1.5206	3.355	207	—
2.7053	2.680	214	—

Der Aether bildet lange, seidenglänzende, verfilzte Nadeln, die bei $104 - 105^\circ$ schmelzen. In kleinen Mengen kann er destillirt werden. Er ist in kochendem Wasser löslich und scheidet sich daraus in feinen Nadeln ab; leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol; etwas löslich in kochendem Ligroin.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Beim Erwärmen mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure tritt die für die meisten Isonitrosoverbindungen beobachtete Rothfärbung nicht ein.

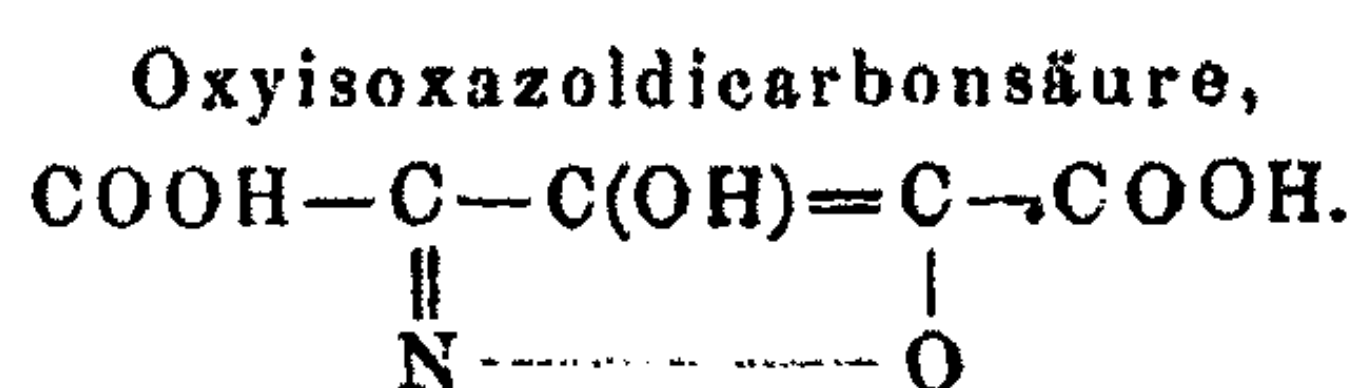
Mit verdünnten Alkalien und kohlensauren Alkalien entstehen schwach gelb gefärbte Lösungen, aus welchen beim Ansäuern die unveränderte Substanz ausfällt. Beim Stehen oder Erwärmen mit Alkalien tritt Verseifung ein, bei längerem Kochen gänzliche Zersetzung. Durch Säuren wird die Verbindung nicht verändert.

Phosphorpentachlorid erzeugt ein nicht krystallisirendes Product, welches mit Wasser den ursprünglichen Körper regenerirt. Durch Reduction mit Natriumamalgam entstehen schwer fassbare, stark reducirende Substanzen.



Dass die Alkalilöslichkeit des Aethers und seine Eisenchloridreaction auf der Gegenwart eines phenolartigen Hydroxyls beruhen, geht daraus hervor, dass der Aether durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in ein Monacetat übergeht, welches die genannten Eigenschaften eingebüsst hat. Diese Verbindung wird durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen des Aethers mit der 2—3fachen Menge Essigsäureanhydrid und Fällen durch Wasser dargestellt. Zur Reinigung wird sie mit Sodalösung gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, indem man ihre Lösung in Alkohol in der Kälte bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Centimeterlange, glasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 42° . In kleinen Portionen destillirbar.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_7$		Gefunden	
		I.	II.
C	48.71	48.95	— pCt.
H	4.80	4.95	— »
N	5.17	—	5.2 »



Die Verseifung des Aethers wird folgendermaassen ausgeführt. 1 Theil Aether wird in einer Reibschale mit 5 Theilen Wasser und 1.5 Theilen Natronlauge 1:5 verrieben, bis er sich vollständig zu einer schwach gelben Flüssigkeit aufgelöst hat. Nun filtrirt man in ein Becherglas und fügt weitere 4 Theile Natronlauge hinzu, wodurch ein gequollener Niederschlag entsteht. Wenn man jetzt im Wasserbade erwärmt, so entsteht eine klare Lösung, welche nach einigen Augenblicken zu einem festen, gelben Krystallbrei des tertiären Natriumsalzes erstarrt. Wenn dasselbe nach dem Erkalten mit 7.5 Theilen Wasser angerührt wird, so fällt auf Zusatz von Essigsäure das secundäre, von Salzsäure das primäre Natriumsalz aus. Zur Gewinnung der Säure extrahirt man nach Zusatz von viel Schwefelsäure ungefähr 15 Mal mit Aether, nimmt den Verdunstungsrückstand mit wenig Wasser auf und lässt im Exsiccator krystallisiren. Statt durch Extrahiren mit Aether kann man die Säure zweckmässig auch so isoliren, dass man die Lösung des secundären Salzes mit Bleiacetat ausfällt und den gut gewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat wird vorsichtig zur Krystallisation eingedunstet.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in Prismen, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Die dreimal aus Wasser umkrystallisirte Säure wurde analysirt.

Ber. für $C_5H_3NO_6 + 2H_2O$	Gefunden
H ₂ O 17.2	17.7 pCt.
N 6.7	6.64 »
Ber. für $C_5H_3NO_6$	Gefunden
C 34.68	34.34 pCt.
H 1.73	2.06 »

Beim Erhitzen im Capillarrohr bräunt sich die Säure gegen 145° und schmilzt bei raschem Erhitzen bei 183 — 184°, langsam erhitzt bei 176 — 177°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Chloroform und Benzol. Eisenchlorid färbt ihre Lösung roth.

Charakteristisch für die Säure sind ihre beständigen, schwerlöslichen Natriumsalze.

Tertiäres Natriumsalz. Gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Secundäres Natriumsalz. Wenn die nicht zu verdünnte, gelbe Lösung des tertiären Salzes mit Essigsäure angesäuert wird, so entsteht ein aus farblosen, wetzsteinförmigen Blättchen bestehender Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisirt werden kann.

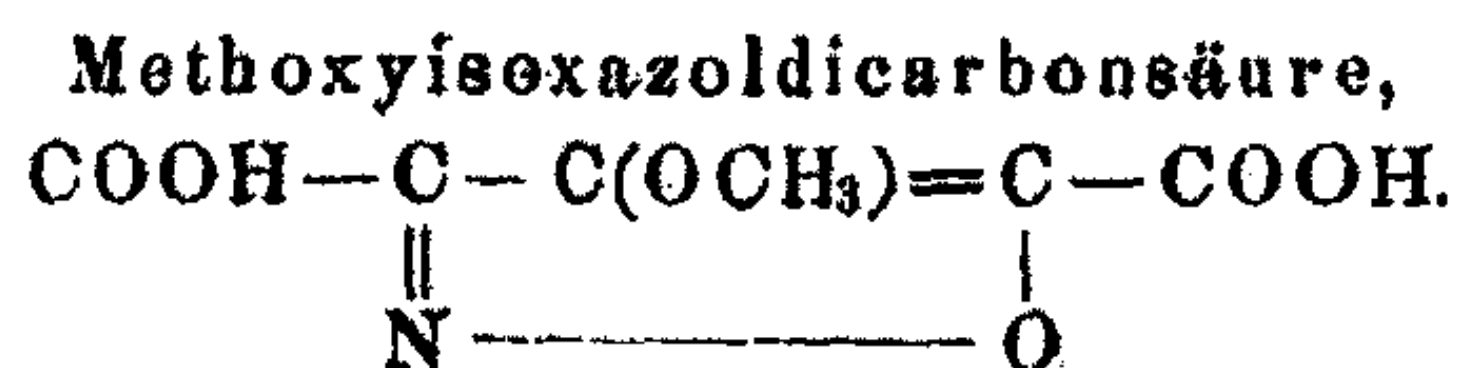
Primäres Natriumsalz, $C_5H_2NaNO_6 + 2H_2O$. Versetzt man die nicht zu verdünnte Lösung des tertiären Salzes mit Salzsäure, so entsteht ein aus büschelförmig vereinten Nadeln bestehender Niederschlag obiger Zusammensetzung, der aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann.

Ber. für $C_5H_2NaNO_6 + 2H_2O$	Gefunden
Na 9.96	10.2 pCt.
H ₂ O 15.6	14.9 »

Secundäres Silbersalz, $C_5HAg_2NO_6$. Dieses Salz erhält man als krystallinischen Niederschlag durch Fällen des primären oder secundären Natriumsalzes mit Silbernitrat. Das aus primärem Natriumsalze gewonnene Silbersalz gab bei der Analyse nur annähernde Zahlen, von deren Mittheilung Abstand genommen werden kann. Das aus dem secundären Natriumsalz dargestellte Silbersalz gab folgendes Resultat:

Ber. für $C_5HAg_2O_6$	Gefunden	
	I.	II.
Ag 55.8	56.0	55.9 pCt.

Durch Fällen des tertiären Natriumsalzes mit Silbernitrat konnte kein Salz von constanter Zusammensetzung erhalten werden.



Zur Methylierung wird der Oxyisoxazolsäureäther in der berechneten Menge Normalkalilauge gelöst und durch Zusatz von Silbernitrat als Silbersalz gefüllt, welches nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet werden kann. Dasselbe wird in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mit der 4—5fachen Menge Aether übergossen und mit der molecularen Menge Jodmethyl versetzt. Nach einiger Zeit erhitzt man auf dem Wasserbad, bis eine herausgenommene Probe des Silbersalzes nichts mehr an Salpetersäure abgibt, was nach 15 bis 20 Stunden der Fall ist. Nun wird abfiltrirt, der Aether abdestillirt und das hinterbleibende braune Oel im Vacuum rectificirt. 23 g Oxyisoxazoldicarbonsäureäther lieferten 16 g eines zwischen 200 und 210° bei einem Druck von 40 mm übergehenden, dicken, gelben Oeles, was ca. 66 pCt. der theoretischen Ausbeute entspricht. Die Substanz, welche nach mehrwöchentlichem Stehen zu Krystallnadeln erstarrte (Schmp. 31°), ist zweifellos der Methoxyisoxazoldicarbonsäureäther, denn durch Verseifung geht sie in die entsprechende Säure über.

Zu diesem Zwecke wird der Aether mit der dreifachen Menge Wasser und der dreifachen Menge Natronlauge 1:5 auf dem Wasserbad erwärmt, bis Alles in Lösung gegangen ist, und nach dem Erkalten mit Salzsäure versetzt. Bei Anwendung von soviel Salzsäure, dass Tropolinpapier violett gefärbt wird, erhält man einen dicken Brei des charakteristischen, primären Natriumsalzes. Setzt man einen grossen Ueberschuss von Salzsäure hinzu und erschöpft mit Aether, so gewinnt man die freie Säure als weisse, leichte Krystallmasse von faserigem Gefüge.

Die Säure wurde zur Analyse aus einer Mischung von Essigäther und Ligroin umkrystallisirt und so in weissen, verfilzten Nadelchen mit 1 Molekül Krystallwasser, welches bei 90—100° entweicht, gewonnen.

Ber. für C ₆ H ₅ NO ₆ + H ₂ O	Gefunden		
	I.	II.	III.
N 6.83	7.1	7.2	— pCt.
H ₂ O 8.78	—	—	8.7 »

Die reine Säure schmilzt bei 157—158°, bei höherer Temperatur färbt sie sich braun und erleidet Zersetzung. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, ebenso in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Durch Eisenchlorid werden ihre Lösungen nicht gefärbt.

Primäres Natriumsalz, C₆H₄NaNO₆ + 2 H₂O. Dieses höchst charakteristische Salz, dessen Entstehung bereits erwähnt wurde, ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus einer heissen Lö-

sung in glasglänzenden Säulen. Beim Erhitzen auf 100° verliert es das Krystallwasser, färbt sich gleichzeitig braun und nimmt kein constantes Gewicht an.

Ber. für $C_6H_4NaNO_6 + 2H_2O$	Gefunden
Na 9.4	9.4 pCt.

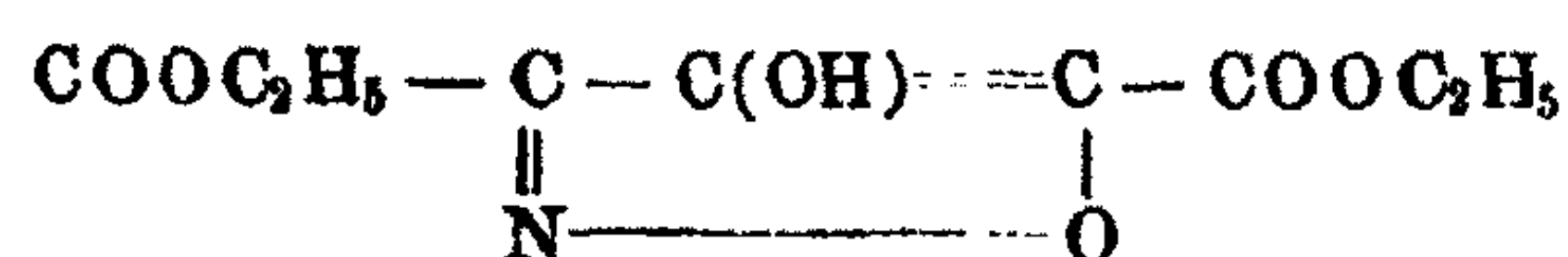
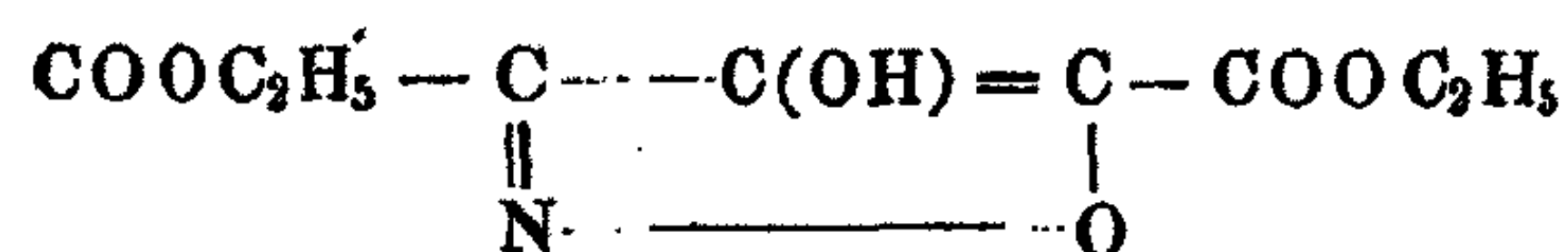
Secundäres Silbersalz, $C_6H_3Ag_2NO_6$. Fällt als farbloser Niederschlag aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure durch Silbernitrat. Verpufft beim Erhitzen.

Ber. für $C_6H_3Ag_2NO_6$	Gefunden
Ag 53.86	53.4 pCt.

Oxydation des Isoxazoldicarbonsäureäthers.

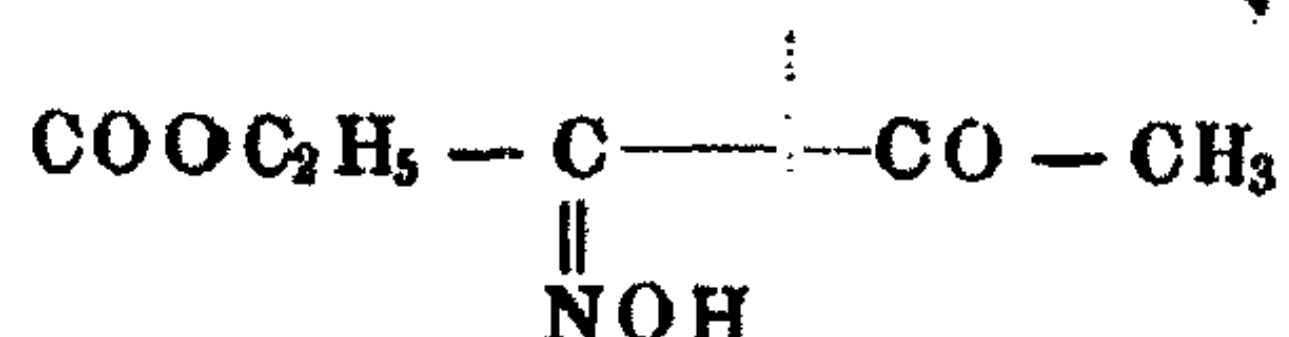
Bemerkenswerth ist das Verhalten des Oxyisoxazoldicarbonsäureäthers gegen oxydirende Agentien, indem er dadurch, unter Umständen quantitativ, in den sauren Aether der Mesoxalsäure verwandelt wird, welcher leicht in Form seines Phenylhydrazons isolirt werden kann. Der Process verläuft am glattesten, wenn man concentrirte Salpetersäure als Oxydationsmittel anwendet. Mittels der letzteren lässt sich übrigens, wie hier nebenbei erwähnt sei, Acetondicarbonsäureäther direct in das genannte Derivat der Mesoxalsäure überführen, neben welchem unter diesen Bedingungen ein gut charakterisirter, in der 2. Mittheilung zu beschreibender Körper auftritt.

Die Spaltung des Isoxazolderivates kann auf zweierlei Weise stattfinden, wie in den folgenden Formeln durch punktirte Linien angedeutet ist:

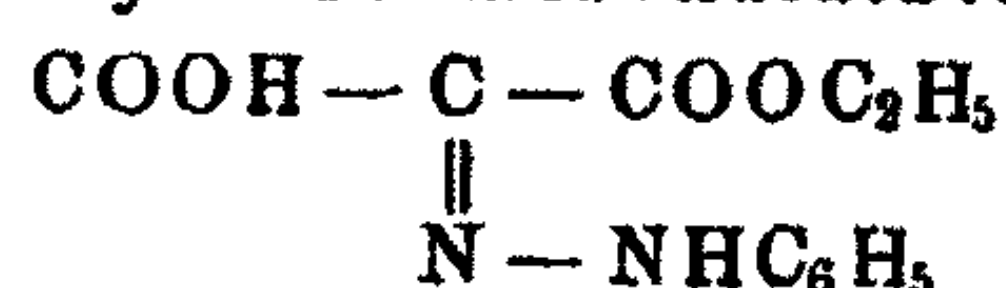


Folgende Beobachtungen machen es wahrscheinlich, dass der Zerfall im Sinne des ersten Schema's stattfindet. Es tritt nämlich als Nebenproduct stets Blausäure auf, wovon einmal 70 pCt. der theoretischen Menge nachgewiesen werden konnten. Wenn nun Salpetersäure als Oxydationsmittel angewendet wird, so wird in beiden Fällen sich diese Verbindung bilden müssen. Wählt man jedoch ein anderes Oxydationsmittel, z. B. Brom in alkalischer Lösung, so wird Cyanwasserstoff nur dann entstehen können, wenn die Spaltung in der bei der ersten Formel angedeuteten Weise erfolgt. Da nun bei der Oxydation mit

Brom Blausäure entsteht, so scheint die obige Annahme bewiesen, dass die Verbindung zwischen dem mit Stickstoff verbundenen und dem mit der Hydroxylgruppe verbundenen Kohlenstoffatom gespalten wird. Dafür spricht ferner, dass nach den Beobachtungen von Pröpper ¹⁾ der Acetessigäther sich gegen rauchende Salpetersäure analog verhielt, indem der dabei zunächst entstehende Nitrosoacetessigäther ebenfalls zwischen dem mit Stickstoff verbundenen und dem Ketonkohlenstoff, wie es die punktirte Linie andeutet, gesprengt wird:



Phenylhydrazonmesoxaläthersäure,



5 g Isoxazoläther werden mit einer Mischung von 5 g concentrirter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.40 und 15 g rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.52 übergossen, worin er sich schnell auflöst. Diese Lösung lässt man stehen, bis sie unter freiwilliger Erwärmung anfängt, gelinde zu moussiren. Dann stellt man so lange in kaltes Wasser, bis aus einer Probe durch kaltes Wasser nichts mehr gefällt wird. Das dann stark nach Blausäure riechende Product verdünnt man mit wenig Wasser, stumpft die Säure mit krystallisirter Soda (ca. 33 g) ab, so dass Tropäolinpapier noch eben violett gefärbt wird, fügt Harnstoff (5 g) zur Zerstörung der salpetrigen Säure hinzu, hierauf etwas essigsaures Natron und endlich 3 g in verdünnter Essigsäure gelöstes Phenylhydrazin. Die Mischung verwandelt sich beim Stehen in der Kälte in einen dicken, gelben Brei, welcher abgesaugt und zuerst aus Essigsäure, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Die Ausbeute beträgt 4.5 g oder 87 pCt. der Theorie. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber. für C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₄	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	55.93	55.81	55.98	— pCt.
H	5.09	5.12	5.13	— „
N	11.87	—	—	12.2 „

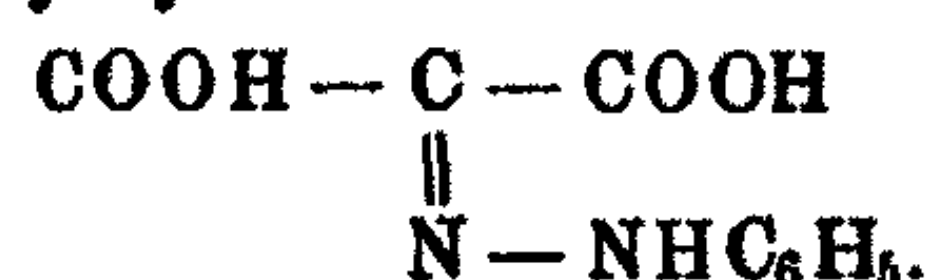
Verfilzte, schwefelgelbe Nadeln, die bei 115° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, weniger leicht in Ligroïn. Von Alkalien und kohlensauren Alkalien ohne Veränderung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 222, 46.

aufgenommen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid zuerst schmutziggelb, dann braunroth, durch Kaliumdichromat prächtig violett gefärbt.

Will man mit Brom oxydiren, so zerreibt man den Aether mit 10 Th. Wasser und 15 Th. verdünnter Sodalösung, bis alles gelöst ist, und versetzt so lange mit Bromwasser, bis dadurch keine vorübergehende Trübung mehr hervorgerufen wird. Dann lässt man einige Zeit stehen, wobei die Flüssigkeit den Geruch nach Blausäure annimmt, fügt Essigsäure und 1–2 Th. Phenylhydrazin hinzu, worauf das Hydrazon ausfällt.

Phenylhydrazonmesoxalsäure,



Wenn man die Lösung der vorbeschriebenen Verbindung in Natronlauge kurze Zeit kocht und nach dem Erkalten mit Schwefelsäure ansäuert, so entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher zweimal aus Alkohol umkrystallisirt wurde und sich als identisch mit der von E. Fischer ¹⁾ und Elbers ²⁾ aus Mesoxalsäure dargestellten Phenylhydrazonmesoxalsäure erwies. Gelbe Kryställchen, welche bei 163–164° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

Ber. für C ₇ H ₉ N ₃ O ₆		Gefunden
C	51.9	52.2 pCt.
H	3.9	4.0 „

Auf die theoretischen Betrachtungen über die Constitution der Acetondicarbonsäure, zu welchen die beschriebenen Versuche anregen, werde ich erst später an anderer Stelle eingehen.

Zum Schluss kann ich nicht umhin, Hrn. Dr. A. Jones und Hrn. E. Theobald, welche mich bei dieser Arbeit auf's Beste unterstützt haben, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 578.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 355.

152. Robert Otto und Julius Tröger: Zur Kenntniss des
Aethylsulfonacetons und Diäthylsulfonacetons.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der
technischen Hochschule zu Braunschweig.]

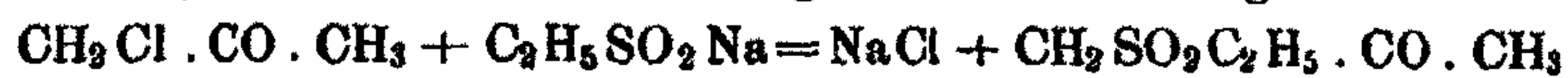
(Eingegangen am 19. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gemeinschaftlich mit Wilhelm Otto hat der Eine von uns bereits im Jahre 1887 als Prototypen der von ihnen Sulfonketone genannten Verbindungen das Monophenylsulfonacetone und das Diphenylsulfonacetone, wie auch die entsprechenden Paratolylverbindungen dargestellt und einer ausführlichen Untersuchung behufs Feststellung ihres wesentlichsten chemischen Charakters unterzogen¹⁾. Sulfonketone mit Sulfongruppen, welche der Reihe der aliphatischen Verbindungen angehören, sind bislang nicht beschrieben worden. Angeregt namentlich durch einen von W. Autenrieth erwähnten, aber erfolglos gebliebenen Versuch, ein derartiges Sulfonketone, das Aethylsulfonacetone, durch Oxydation aus dem Thioäthylacetone mittelst Kaliumpermanganat zu erhalten²⁾, haben wir dieses von dem Einen von uns schon gelegentlich seiner Arbeit über die genannten aromatischen Sulfonketone dargestellte, aber bis dahin nicht weiter verwerthete Sulfonketone so weit untersucht, dass sich die Frage entscheiden lässt, ob sich dasselbe im Wesentlichen den beschriebenen aromatischen Verbindungen analog verhält.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung, welche eine bejahende Antwort auf die Frage enthalten, mögen hier einen Platz finden.

Monoäthylsulfonacetone,
 $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Ist leicht nach der für die Darstellung der entsprechenden Phenylverbindungen angegebenen Methode, durch Einwirkung von Chloracetone auf äthylsulfinsaures Natrium, die gemäss der Gleichung:



ausnehmend schnell und anscheinend schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander reagiren, zu erhalten, und stellt ein gelbliches, mit Wasser, Spiritus und Benzol mischbares Oel dar, welches in Aether weit weniger löslich ist und sich mit Wasserdämpfen nicht verflüchtigen lässt. Beim Aufbewahren färbt es sich dunkler und nimmt einen eigenthümlichen, an Pyrotraubensäure erinnernden Geruch an. Das so veränderte Präparat löst sich nicht mehr klar in Wasser auf.

¹⁾ R. Otto und W. Otto, Beiträge zur Kenntniss der Sulfonketone. Journ. für prakt. Chem. 36, 401.

²⁾ Ueber einige Derivate des Acetals und Acetons, diese Berichte XXIV, 159.

Die Verbindung gleicht, so weit die angestellten Versuche dies ersehen lassen, in ihrem chemischen Verhalten durchaus der entsprechenden Phenylverbindung. Sie verbindet sich mit saurem schwefligsauren Natrium zu einer krystallinischen Verbindung, auch mit Hydroxylamin zu einem Körper, der weisse bei 101° schmelzende Krystalle darstellt, die in Aether, Benzol, Spiritus, wie auch in Wasser sich löslich zeigten. Durch Zink und Salzsäure wird das Sulfonketon schnell unter Bildung von Mercaptan zerlegt.

Wie das Phenylsulfonacetone durch Kalilauge in Essigsäure und Phenylmethylsulfon, so wird die entsprechende Aethylverbindung durch das Agens, gemäss der Gleichung:

$$\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} + \text{CH}_3\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$$

in Essigsäure und Methyläthylsulfon (Schmelzpunkt 36°) und zwar unschwer, gespalten.

Auch Kaliumpermanganat (eine 3 procentige wässrige Lösung) wirkte auf das Sulfonketon analog ein, wie auf die Phenylverbindung, d. h. zerlegte es nach Gleichung:

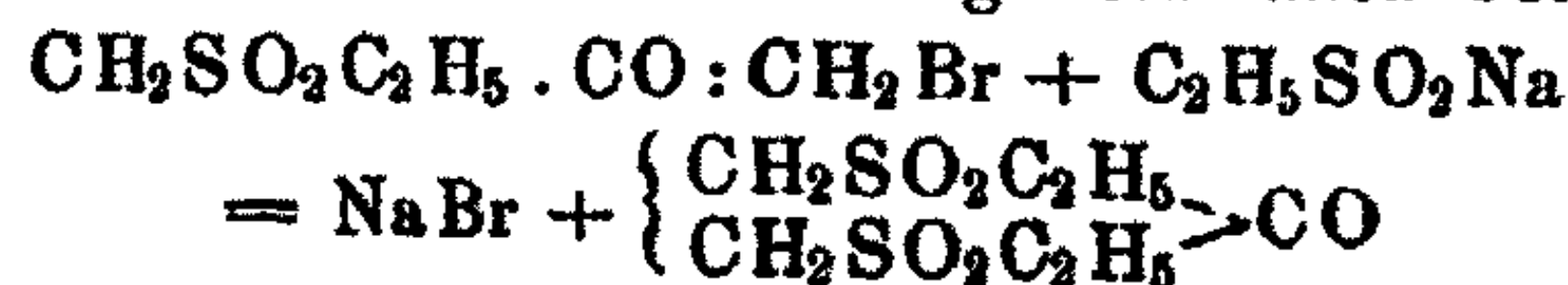
$$\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{O}_4 = \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{OH}$$

in Kohlendioxyd, Essigsäure und Aethylsulfonsäure. Letztere konnte mit völliger Sicherheit durch Ueberführung ihres in kleinen Blättchen aus Alkohol krystallisirenden Kaliumsalzes in das ölige, so charakteristisch nach Senföl riechende Chlorid nachgewiesen werden. Sulfat war bei der Reaction nicht gebildet.

Diäthylsulfonacetone,



Wie aus dem Phenylsulfonacetone durch Einwirkung einer Molekel Brom leicht ein Monobromsubstitut von der Struktur $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ entsteht, so entsteht ebenso leicht aus der Aethylverbindung die analoge Bromverbindung, wenn man beide Körper in Wasser auf einander einwirken lässt. Sie bildet in Wasser nur wenig, reichlich in Weingeist lösliche bei 80° schmelzende kleine Krystalle, aus welchen durch Einwirkung einer Molekel äthylsulfonsaurem Natrium in alkoholischer Lösung leicht nach Gleichung:



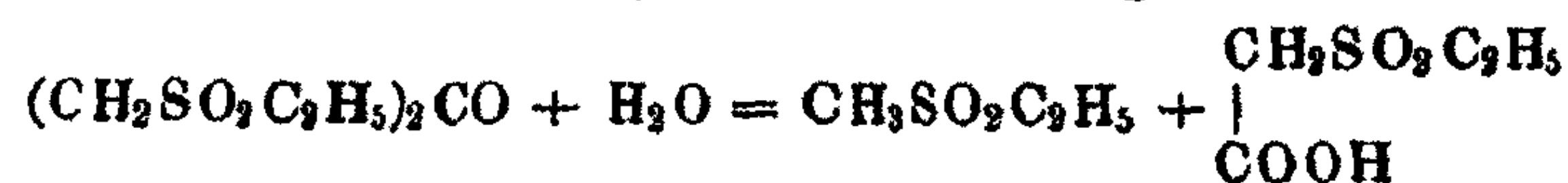
das symmetrische Diäthylsulfondimethylketone resultirt, wiederum in völliger Uebereinstimmung mit der entsprechenden Phenylverbindung.

Das Diäthylsulfonacetone bildet kleine, bei 119° schmelzende Blättchen, die sich bei gelindem Erwärmen leicht in Wasser und Weingeist lösen, schwer dagegen in Aether und Benzol löslich sind.

0.2449g der Verbindung gaben 0.4706 Baryumsulfat, entsprechend 26.4 pCt. Schwefel.

Die Formel $(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$ verlangt 26.45 pCt. Schwefel.

Durch Kali wird die Verbindung ähnlich der entsprechenden Phenylverbindung, zunächst gemäss der Gleichung:



in Methyläthylsulfon und Aethylsulfonacetsäuresalz verwandelt. Dadurch ist der Beweis für die symmetrische Struktur der Verbindung erbracht und auch dargethan, dass das Bromsubstitut des Monoäthylsulfonacetons, aus welchem jene durch Einwirkung von sulfonsaurem Salz sich bildete, die der Formel $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ entsprechende Constitution besitzt¹⁾.

Einige Gramm des Diäthylsulfonacetons wurden am Rückflusskühler einige Zeit mit concentrirter Kalilauge erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser entzog Benzol der alkalischen Flüssigkeit einen bei 36—37° schmelzenden Körper von den Eigenschaften des Methyläthylsulfons. Der Rückstand der alkalischen Lösung, welche mit Zink und Salzsäure Aethylmercaptan entwickelte, gab nach dem Erhitzen auf 110° an Benzol eine neue Menge von Methyläthylsulfon ab und enthielt reichlich Carbonat.

Er konnte also bei Lage der Sache nur Aethylsulfonacetsaures Kalium enthalten haben, welches unter den angegebenen Bedingungen Sulfonspaltung erleiden müsste.

Es möge bei dieser Gelegenheit schliesslich noch erwähnt werden, dass das Phenylsulfonaceton nach Untersuchungen, welche auf gütige Veranlassung des Hrn. Prof. Oscar Liebreich im Pharmakologischen Institute der Universität Berlin ausgeführt worden sind, sich als ein ganz indifferenten Körper erwiesen hat.

153. Hugo Schiff und A. Vanni: Ueber Amidotolyloxamsäure.

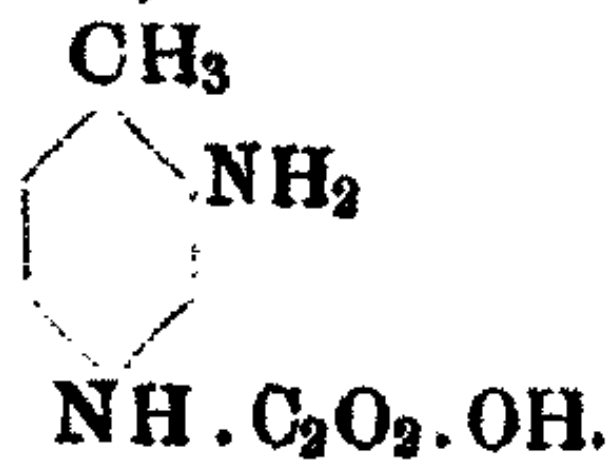
(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer letzthin in diesen Berichten XXIV, 687, mitgetheilten Notiz wurde festgestellt, dass Säureresidua bei ihrer Einwirkung auf Metatoluyldiamin zuerst in die zum Methyl in Parastellung sich befindende Amidogruppe substituierend eintreten. Das aus Toluylen-

¹⁾ Nicht etwa der Formel $\text{CHBrSO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ entspricht (vergl. d. a. A. S. 418 u. f.).

diamin und Oxaläther entstehende Amidotolyloxamäthan ist also der Aether der

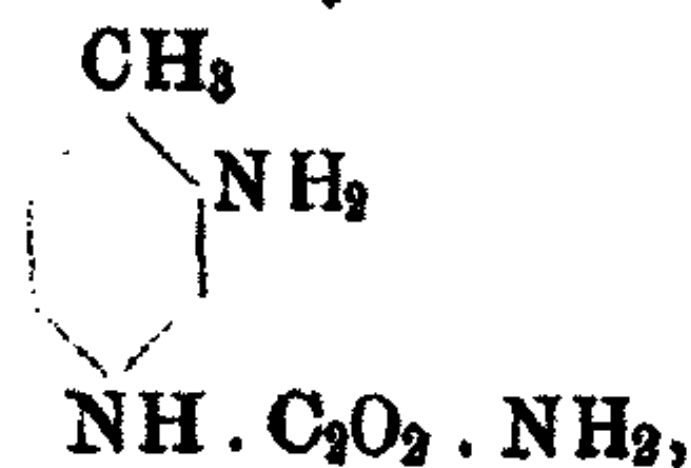
Amidotolyloxamsäure,



Diese Säure entsteht in erheblicher Menge neben dem entsprechenden Amidotolyloxamäthan, wenn man eine Lösung von Toluylendiamin und Oxaläther in 90—94procentigem Alkohol mehrere Tage rückfliessend kochen lässt. Beide Verbindungen werden durch Weingeist getrennt, worin die Säure nur wenig löslich ist. Sie bildet sich auch bei längerem Kochen einer weingeistigen Lösung von Diamin und entwässerter Oxalsäure. Man reinigt die Säure durch Lösen in verdünntem Ammoniak und Uebersättigen mit Essigsäure, wobei sich die Säure allmählich krystallinisch ausscheidet. In reinem Zustand ist sie farblos, nicht in Wasser, wenig in kochendem Weingeist löslich, leicht dagegen in verdünnten wässrigen Säuren und Alkalien. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 223°. Ihr Kaliumsalz, mittelst alkoholischen Kalis dargestellt, bildet fest farblose, leicht lösliche Schuppen. Beim Erwärmen ihrer Lösung erfolgt leicht Zersetzung in Oxalat und Toluylendiamin.

Das der Säure entsprechende

Amidotolyloxamid,

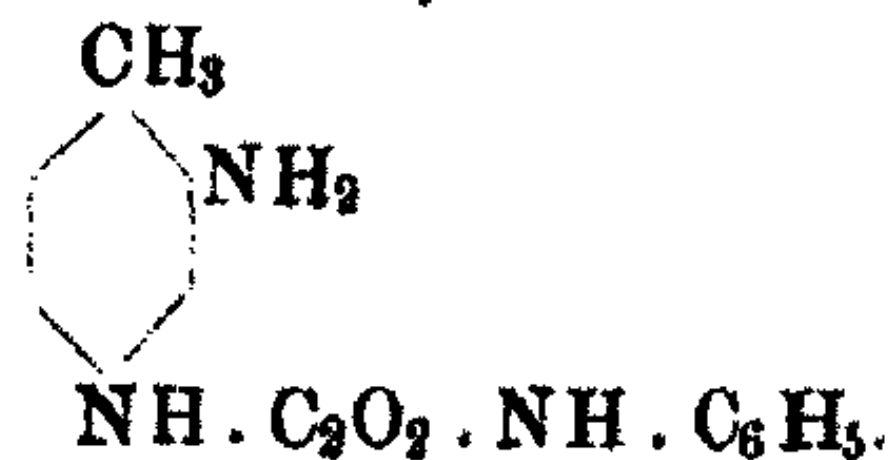


wird aus Amidotolyloxamäthan erhalten, wenn man dessen weingeistige Lösung kurze Zeit mit weingeistigem Ammoniak stehen lässt. Sie erstarrt dann zu einem Brei von wenig gefärbten kugeligen Krystallaggregaten, welche sich bei öfterem Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist in glänzenden Schuppen absetzen, welche, wie die Säure, bei 223° schmelzen. Das Amid löst sich leicht in Salzsäure und giebt mit Platinchlorid ein krystallisirtes Chloroplatinat.

Amidotolyloxamid bildet sich auch, unter Elimination von Weingeist, wenn man Toluylendiamin mit Oxamäthan (Aethyloxamat) einige Stunden bei 110—115° schmilzt. Es entsteht ferner, wenn man Toluylendiamin in verdünnter weingeistiger Lösung mit Oxamäthan kochen lässt. In concentrirter Lösung beider Substanzen wird dagegen grösstentheils Amidotolyloxamäthan gebildet.

Wird letztere Verbindung oder auch Amidotolyloxamid kurze Zeit mit Anilin gekocht, dann bildet sich das entsprechende

Amidotolyloxanilid,

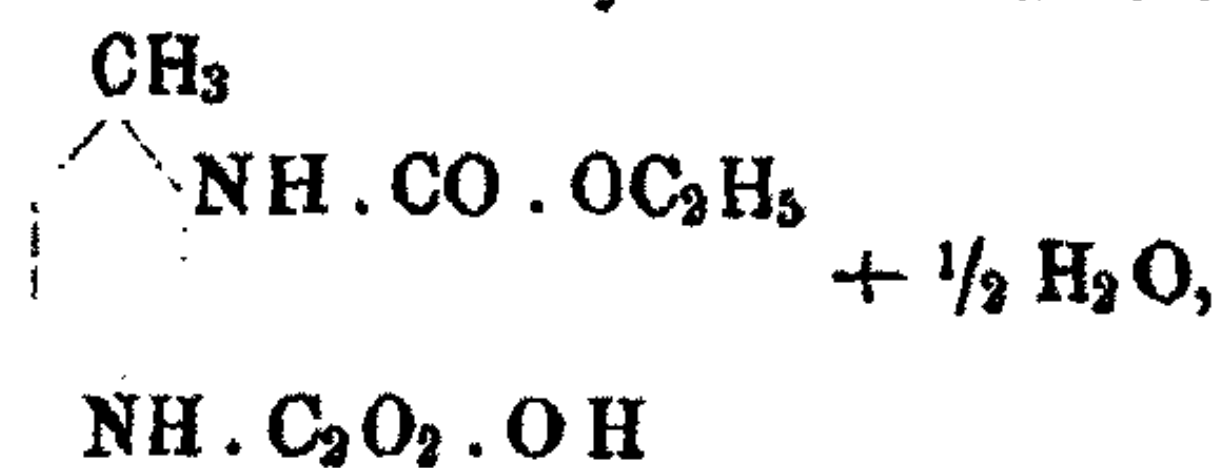


Direct erhält man diese Verbindung aus Toluylendiamin beim Schmelzen mit Phenylloxamäthan, $\text{C}_2\text{O}_2 < \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, unter Entweichen von Weingeist. Das stark gefärbte Rohproduct wird durch häufiges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist und schliesslich aus verdünnter Essigsäure, aber unter theilweiser Zersetzung, farblos erhalten und schmilzt dann bei 185—186°. Die Verbindung hat nur schwach basische Eigenschaften, und das Chlorhydrat verliert bereits beim Trocknen die Hälfte der Säure.

Amidotolyloxamsäure ist, wie viele Amidosäuren, eher als eine salzartige Verbindung zu betrachten, in welcher die Amidgruppe zum Theil durch die Säuregruppe neutralisirt ist. Die Amidgruppe ist auch der weiteren Einwirkung von Oxaläther nicht mehr zugänglich, selbst wenn man die weingeistigen Lösungen im Rohr auf 120° erhitzt. Wohl aber wirkt der Oxaläther auf die andere Amidgruppe, wenn man die Säure ätherificirt. In solcher Weise kann die Dioxalverbindung, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ leicht erhalten werden. Sie wird später nebst einigen Derivaten derselben beschrieben werden.

Auch Aethylcarbonat ist auf Amidotolyloxamsäure ohne Einwirkung; aber das Urethan dieser letzteren kann durch die Reaction von Chlorameisenäther auf Kaliumamidotolyloxamat unschwer erhalten werden, wenn man ersteren unter Aether auf das fein gepulverte Kaliumsalz wirken lässt. Die Reaction ist wenig energisch und sie muss durch Erhitzen am Rückflusskühler vervollständigt werden. Nach dem Abdestilliren des Aethers zieht man das Kaliumchlorid durch Wasser aus und krystallisirt mehrmals aus verdünntem Weingeist um.

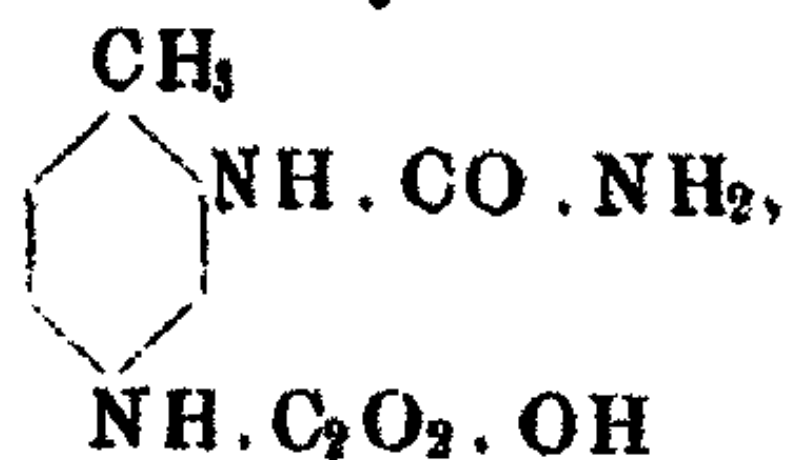
Urethanotolyloxamsäure,



enthält, über Schwefelsäure getrocknet, noch $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, welches sie bei 90—100° abgibt und sich dabei röthlich färbt. Die gewässerte Säure bildet kleine farblose Blättchen, welche bei 168—170° schmelzen, sich

sehr leicht in Weingeist, weniger in Wasser lösen. Die wässrige Lösung schmeckt schwach süß. — Durch Einwirkung von weingeistigem Ammoniak wird die Urethangruppe nicht in die Uramidgruppe übergeführt.

Uramidotolyloxamsäure,



kann aber leicht direct erhalten werden, wenn man fein gepulverte Amidotolyloxamsäure in Wasser suspendirt und etwas mehr als 1 Mol. Kaliumcyanat zufügt. Aus der Lösung des Kaliumsalzes scheidet Salzsäure die Uramidosäure ab, und durch Umkrystallisiren aus kochendem wässrigen Alkohol wird sie als farbloses, in Wasser wenig lösliches Krystallpulver erhalten. Sie schmilzt bei 203°. In gleicher Weise wird auch aus Amidotolyloxamäthan der Aethyläther der Uramidotolyloxamsäure erhalten.

Florenz. Universitätslaboratorium.

154. Clemens Winkler: Ueber die Reduction von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium.

[Vierte Abhandlung, Fortsetzung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

5. Cerium.

Die Fortsetzung der unter dem vorstehenden Titel erscheinenden Veröffentlichungen hat eine Verzögerung erfahren, weil das Studium der aus der Reduction des Ceroxyds durch Magnesium hervorgehenden Producte ganz ungewöhnliche Schwierigkeiten mit sich brachte. Und doch erschien dasselbe in Rücksicht auf die Stellung, welche das Gesetz der Periodicität dem Cerium in der Reihe der Elemente anweist, ganz besonders wichtig, denn mit seiner Hilfe musste sich feststellen lassen, ob zwischen dem Cerium und den verwandten Gliedern der vierten Gruppe ein Gleichverhalten oder doch eine Analogie derart bestehe, dass sich die Einreihung des Cers in das natürliche System in der jetzt gebräuchlichen, durch sein Atomgewicht bedingten Weise rechtfertigen lasse. Besonders galt es, zu ermitteln,

ob das Cerium befähigt sei, Wasserstoffverbindungen zu bilden, wie solche nicht allein Kohlenstoff und Silicium, sondern in gewissem Sinne auch Titan und Zirkonium liefern.

Das zu den nachbeschriebenen Versuchen verwendete Ceroxyd war nahezu, wenn auch nicht absolut, von einem Gehalte an Lanthan und Didym befreit worden und durfte jedenfalls als für seinen Zweck hinlänglich rein betrachtet werden. Dasselbe war lichtrefarbig und nahm beim Glühen im Wasserstoffstrom schmutzig graugrüne Farbe an. Die dabei eintretende Gewichtsabnahme betrug nur 0.93 pCt., was höchstens auf die Bildung eines intermediären Oxyds ($Ce_2O_3, 4 CeO_2$), keinesfalls aber auf diejenige von Ceresquioxid hindeutet, welche letztere einer Gewichtsabminderung um 4.63 pCt. gleichkommen würde. Nach Beringer¹⁾ beträgt die Abnahme, welche reines Ceroxyd beim Glühen im Wasserstoffstrom erfährt, 1.176 pCt., nach Rammelsberg²⁾ 4.70 pCt., nach Bunsen³⁾ vollzieht sich die Grünfärbung ohne Gewichtsabnahme.

Ohne auf das Widersprechende dieser Angaben näher einzugehen, kann ich nur die Beobachtung Rammelsberg's bestätigen, derzufolge das durch Reduction mit Wasserstoff erhaltene graugrüne Pulver ungemein empfindlich gegen die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs ist, denn es geht selbst nach längerem Verweilen in Kohlensäuregas an der Luft augenblicklich, unter deutlich wahrnehmbarer, wenn auch mässiger Erhitzung und unter Zurückerlangung des ursprünglichen Gewichtes in isabellgelbes Ceroxyd über, welches erst beim Glühen unter Luftzutritt Rehfärbung annimmt, ohne dass dabei eine weitere wesentliche Gewichtsvermehrung einträte.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass das Reductionsproduct, welches durch Erhitzung von Ceroxyd im Wasserstoffstrom bis zum Rothglühen erhalten wird, nicht das Sesquioxid ist, ja es erscheint fraglich, ob man diese von Beringer⁴⁾ als gelblich, von A. E. Nordenskjöld⁵⁾ als farblos beschriebene Verbindung in reinem Zustande überhaupt kennt.

An Stelle des Wasserstoffs kann man sich behufs Erlangung des vorerwähnten intermediären Oxyds auch des Magnesiums als Reductionsmittel bedienen. Ein feingeriebenes Gemenge von 1032 Gew.-Thln. (6 Mol.) Cerdioxyd und 24 Gew.-Thln. (1 At.) Magnesium geht beim Erhitzen in einem luftleer gepumpten Glasrohr unter ganz schwacher Glüherscheinung in das vorbeschriebene, graugrüne bis

¹⁾ Beringer, Gmelin, Handb., 5. Aufl., Bd. II, S. 239.

²⁾ Rammelsberg, Gmelin-Kraut, Handb., 6. Aufl., Bd. II, Abth. 1, S. 505.

³⁾ Bunsen, ebendas. S. 507.

⁴⁾ Beringer, Ann. Chem. Pharm. 42, 134.

⁵⁾ A. E. Nordenskjöld, Pogg. Ann. 114, 616.

graublau Pulver über, welches sich gleich diesem an der Luft unter Gelbfärbung und Erwärmung sofort wieder oxydirt.

Im Uebrigen war das Verhalten des Magnesiums dem Ceroxyd gegenüber das denkbar interessanteste, wenn auch sein Studium mit zahlreichen Irreführungen und recht viel vergeblicher Mühe verbunden gewesen ist, worüber in nachstehendem Berichte kurz hinweggegangen werden möge. Die Reduction des Ceroxyds durch Magnesium tritt schon bei mässigem Erhitzen ein und sie vollzieht sich, welches Mischungsverhältniss man auch — selbstverständlich innerhalb gewisser Grenzen — anwenden möge, unter lebhaftem Aufglühen, begleitet von starker Magnesiumverdampfung. Letztere pflegt in der Regel etwa 30 pCt. zu betragen, sie kann aber auch noch höher steigen. Man ermittelte sie in jedem einzelnen Falle auf die Weise, dass man sich zunächst der theoretischen Magnesiummenge zur Reduction bediente und sodann die Gewichtszunahme bestimmte, welche das Reductionsproduct beim hinterherigen Erhitzen an der Luft durch Oxydation zu Cerdioxyd erfuhr. Aber auch bei Anwendung eines der Magnesiumverdampfung entsprechenden Ueberschusses am Reductionsmittel wollte es, wenn man die Erhitzung des Gemenges in einem Wasserstoffstrom vornahm, in der Regel nicht gelingen, ein Product von gleichmässiger Beschaffenheit zu erhalten und ganz besonders dann nicht, wenn man, die Darstellung niederer Oxyde anstrebend, mit beschränktem Magnesiumzusatz arbeitete. Der Inhalt eines und desselben Schiffchens wies dann bisweilen die verschiedensten Farben auf, die zwischen leuchtendem Gelb, lebhaftem Olivengrün und dunklem Roth zu wechseln pflegten. Verstärkte man den Magnesiumzusatz so weit, dass er unter Berücksichtigung der Magnesiumverdampfung zur vollständigen Bindung des im Ceroxyd enthaltenen Sauerstoffs ausreichen musste, oder wendete man ihn im Ueberschuss an, so erhielt man allerdings ein gleichmässig braunroth gefärbtes Product, aber die Beschaffenheit desselben liess es in hohem Grade zweifelhaft erscheinen, dass hier das Element Cerium vorliege, vielmehr schien man es mit einem noch unbekanntem Oxyd desselben, vielleicht dem Monoxyd, zu thun zu haben. Um zunächst hierüber zur Klarheit zu gelangen, ging man von der Gleichung:



aus, bereitete sich demgemäss ein höchst inniges Gemenge von 172 Gew.-Thln. (1 Mol.) Ceroxyd und 48 Gew.-Thln. (2 At.) Magnesium und unterwarf dasselbe der Erhitzung im Wasserstoffstrom. Hierbei zeigte sich, dass das Magnesium nicht allein vollständig aufgebraucht wurde, sondern dass das Product beim Erwärmen mit Salzsäure auch noch einen beträchtlichen Antheil unveränderten Cerdioxyds hinterliess. Klare Lösung trat erst ein, wenn man den Magnesiumzusatz um etwa ein Drittel, also um den der Magnesiumverdampfung entsprechenden

Betrag oder auch noch weiter erhöhte, eine Wahrnehmung, welche die vermuthete Bildung von Monoxyd ausschloss und sichtlich auf die totale Reduction des Cerdioxyds hindeutete.

Die Erhitzung des Gemenges von Cerdioxyd und Magnesium darf, wenn die Heftigkeit der Reaction sich nicht bis zum theilweisen Fortschleudern der Masse steigern soll, in nicht zu grossem Maassstabe vorgenommen werden. Man vertheilt das Gemenge auf eine Anzahl Porzellanschiffchen, deren jedes etwa 5 g davon fasst, schiebt diese in eine Verbrennungsröhre und erhitzt sie zunächst gelinde in einem Strom von trockenem Wasserstoffgas. Anfänglich tritt unter Hellerfärbung geringe Wasserbildung ein; sobald diese vorüber ist, beginnt man bei sehr lebhaftem Wasserstoffstrom ein Schiffchen nach dem anderen mit voller Brennerflamme zu erhitzen, den Eintritt der Reaction jedesmal abwartend, bevor man mit der Erhitzung weiter vorwärts schreitet. Es äussert sich diese Reaction in einem lebhaften, rasch verlaufenden Aufglühen, begleitet von starker, die Schwärzung des Glasrohrs verursachender Magnesiumverdampfung.

Das so erhaltene Product musste man vollständig im Wasserstoffstrom erkalten lassen, weil es andernfalls zur Selbstentzündung neigte. Es besass tief braunrothe Farbe, derjenigen des geglühten Eisenoxyds vergleichbar, wurde durch kaltes Wasser nicht verändert, entwickelte aber beim Erwärmen damit lebhaft Wasserstoff und ging nach und nach in ein weisses Hydroxyd über. In Chlorwasserstoffsäure, auch in sehr verdünnter, löste sich die Substanz unter heftigster Wasserstoffentwicklung in kurzer Zeit und namentlich schnell beim Erwärmen, zu farblosem Ceresquichlorid. Gesättigte Salmiaklösung bewirkte ebenfalls Wasserstoffentwicklung, liess aber den rothen Körper anscheinend unverändert, sobald man für äusserliche Abkühlung sorgte. Es stand deshalb zu hoffen, dass es mit ihrer Hilfe gelingen werde, der hier vorliegenden Cerverbindung den Gehalt an beigemengter Magnesia zu entziehen und sie zu isoliren. Das Verfahren hierbei war im Allgemeinen derart, dass man die Salmiaklösung auf -15 bis -20° abkühlte und das braunrothe Pulver in kleinen Portionen unter stetem Umrühren in dieselbe eintrug. Unter gelinder Gasentwicklung vertheilte es sich darin zu einer dunkelrothen Emulsion, die sich nur langsam abklärte, sodass sie erst nach Ablauf mehrerer Stunden filtrirt werden konnte, während welcher Zeit sie fortwährend bei der niedrigen Anfangstemperatur erhalten wurde. Das Filtriren, welches von zeitweiligem Aufwallen von Glasblasen begleitet war, musste unter Anwendung der Luftpumpe geschehen; das Auswaschen erfolgte erst mit Eiswasser, dann mit abgekühltem Alkohol, zuletzt mit Aether. Als man aber hierauf versuchte, den Aether durch fortgesetztes Saugen zur Verdunstung zu bringen, gerieth der Trichterinhalt mit einem Male in blendendes

Glühen, welches mehrere Minuten lang anhielt, indem es sich durch die ganze Masse fortpflanzte, worauf sich diese in Cerdioxyd umgewandelt zeigte. Dem eigentlichen Erglühen ging deutlich sichtbar die Bildung einer nichtleuchtenden Wasserstoffflamme voraus, sodass die Erscheinung an die beim Zirkonium¹⁾ beobachtete gemahnte.

Man wiederholte jetzt die Bereitung in der gleichen Weise, unterliess aber das Auswaschen mit Alkohol und Aether und brachte nach möglichstem Absaugen des anhaftenden Wassers die schwach feuchte Substanz, deren Menge in diesem Falle etwa 15 g betrug, in einen mit Schwefelsäure beschickten Exsiccator, den man luftleer pumpte und in welchem man sie bei gewöhnlicher Temperatur der Trocknung überliess. Am nächsten Tage zeigte sich jedoch, dass der Deckel des Exsiccators mit Gewalt abgeschleudert und zertrümmert war, während das Pulver, wenigstens theilweise, Verbrennung zu Cerdioxyd erfahren hatte. Es lässt sich das nur durch die Annahme erklären, dass sich während des Trocknens Wasserstoff entwickelt hatte, durch dessen Druck der Exsiccatordeckel gehoben wurde, wobei Luft zu der bereits nahezu trockenen Substanz gelangte und deren theilweise Entzündung sowie die Entflammung des entstandenen Knallgases eintrat.

Man war deshalb gezwungen, bei späteren Bereitungen wieder zur Verdrängung des anhaftenden Wassers durch Alkohol und Aether zurückzukehren, nur mit der Abänderung, dass man den Aether nicht auf offenem Filter, sondern im geschlossenen, luftleer gepumpten Exsiccator zur Verdunstung brachte. Nach mehrtägiger Fortsetzung des Trocknens über Schwefelsäure liess man Kohlensäure in den Exsiccator treten und benahm auf diese Weise dem Präparate die Selbstentzündlichkeit. Versäumte man das, öffnete man vielmehr den Exsiccator unmittelbar, sodass Luft Zutreten konnte, so erhielt die Oberfläche der Substanz sofort grüne Flecken, die sich unter Erwärmung rasch ausbreiteten, wobei Wasserdampfbildung eintrat und in einem Falle sogar durch Entzündung frei werdenden Wasserstoffes eine kleine Explosion stattfand.

Die so erhaltene Substanz besass nach dem Trocknen nicht mehr die lebhaft dunkelrothe Farbe, die sie unter der Flüssigkeit und auch noch auf dem Filter gezeigt hatte, sondern sie erschien graubraun, was auf eine während des Trocknens eingetretene Veränderung hindeutete. Sie schäumte beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure unter heftiger Wasserstoffentwicklung auf und konnte beim Aufwerfen auf concentrirte Säure sogar zur Entzündung gelangen. Die entstehende Lösung enthielt das Cer als Sesquichlorid. In einem Porzellantiegel rasch erhitzt, gab das Pulver zunächst eine den

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2666.

Tiegel erfüllende Wasserstoffflamme und gleich darauf trat lebhaftes Verglimmen zu Cerdioxyd ein. Bei gelinder Erhitzung im Sauerstoffstrom entstand eine blendend leuchtende Flammerscheinung, die den über dem Schiffchen befindlichen Theil der Verbrennungsröhre völlig ausfüllte, worauf ruhiges, flammenloses, aber intensives Erglühen des Pulvers eintrat. Erhitzte man endlich die Substanz im einseitig geschlossenen Glasrohr, so beobachtete man ein so reichliches Entweichen von Wasserstoffgas, dass man Letzteres an der Rohrmündung entzünden konnte. Der verbleibende Rückstand war dunkelfarbig und verbrannte beim Ausschütten an der Luft mit hellem Funkensprühen. Beim längeren Aufbewahren des Pulvers im Exsiccator wurde seine Farbe durch Oxydation desselben immer heller und im gleichen Maasse schien sich sein Wasserstoffgehalt zu vermindern.

Das Wasserstoffvolumen, welches die Substanz beim Erhitzen unter Luftabschluss lieferte, pflegte demjenigen gleich zu sein, welches man durch deren Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure erhielt, aber es erwies sich bei der Untersuchung der von verschiedenen Bereitungen herrührenden Producte als ein überaus wechselndes und schwankte pro Gramm Substanz zwischen 45.90 und 71.61 ccm. Es war eben auf dem vorbeschriebenen Wege überhaupt nicht möglich, ein Product von constanter Zusammensetzung zu erhalten, offenbar weil schon während des Trockneus Veränderung eintrat. So wie der Wasserstoffgehalt variierte, war das Gleiche beim Gehalt an Cer und Magnesium der Fall. Aus diesem Grunde würde es zwecklos sein, das Ergebnis der in grosser Anzahl durchgeführten Analysen hier mitzutheilen, nur möge bezüglich des nie fehlenden Magnesiumgehaltes erwähnt werden, dass dieser, wie besondere Untersuchungen dargethan haben, immer nur in Gestalt von mechanisch beigemengtem Magnesiumoxyd, nicht aber als freies Magnesium, als Cermagnesium oder in Form einer salzartigen Verbindung, also eines cersauren Magnesiums, zugegen gewesen sein kann. Denn wenn auch geglähte Magnesia von kochender Salmiaklösung leicht gelöst wird, so greift kalte sie doch nur langsam und spärlich an und man darf sich deshalb nicht wundern, wenn ein grosser Theil des bei der Reduction entstandenen Magnesiumoxyds ihrer Einwirkung widerstanden hat. Verbindungen, welche man als cersaure Salze bezeichnen könnte, scheinen aber überhaupt nicht zu existiren, wenigstens verwandelten sich Niederschläge, die man nach dem den Formeln $MgCeO_3$ und Mg_2CeO_4 entsprechenden atomistischen Verhältniss durch gemeinsame Fällung gemischter Cer- und Magnesiumlösungen mit Kalilauge dargestellt hatte, beim Glühen in blosse Gemenge von Cerdioxyd und Magnesia, denen man letztere durch Salmiaklösung ganz oder auch nur theilweise zu entziehen vermochte, je nachdem man dieselbe in der Wärme oder in der Kälte einwirken liess. Was endlich die

Bildung von Cermagnesium anbetrifft, so erscheint diese um deshalb ausgeschlossen, weil, wenn sie eingetreten wäre, ein Theil des Ceroxyds wegen Mangel an Reductionsmittel unverändert hätte bleiben müssen, in welchem Falle das Product sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure nicht klar gelöst haben würde.

Wenn nun auch die im Vorstehenden mit möglichster Kürze beschriebenen, in Wirklichkeit sehr umfassenden und langwierigen Untersuchungen keine befriedigende Aufklärung über die Natur des in Rede stehenden Körpers gegeben hatten, so war doch durch sie dargethan worden, dass das Cerium im Stande sei, ähnlich dem Titan und dem Zirkonium eine wasserstoffhaltige Verbindung zu liefern. Es war bis dahin angenommen worden, dass der bei der Einwirkung von Salmiaklösung auf das rothe Reductionsproduct entstehende nascirende Wasserstoff durch Anlagerung zur Bildung jener Verbindung Anlass gegeben habe. Ob Letztere eine binäre, nur aus Cer und Wasserstoff bestehende, oder eine ternäre, auch Sauerstoff enthaltende sei, hatte sich, weil offenbar Veränderung durch Oxydation eingetreten war, wie bereits gesagt, nicht feststellen lassen. Befremdlich erschienen dabei die Eigenschaften und das Verhalten des Reductionsproducts, in welchem man, wenn vorstehende Auffassung zutreffen sollte, das Vorhandensein von elementarem Cerium hätte annehmen müssen. Das war aber um deshalb wenig glaubhaft, weil dem durch andere Reductionsmittel, z. B. Natrium, abgetrennten pulverförmigen Cerium graue, nicht aber die hier beobachtete auffallend rothe Farbe zukommt und weil sich Jenes fernerhin verhältnissmässig leicht in regulinische Form überführen lässt, während der hier vorliegende, allerdings mit Magnesia gemengte Körper, wenn man ihn unter einer Decke von Kochsalz oder Cyankalium im Windofen erhitzte, selbst bei Weissgluth keine Schmelzung erfuhr.

Nachdem alle Versuche, den mehrerwähnten braunrothen Körper von seinem Magnesiagehalte zu befreien und die bei seiner Behandlung mit Salmiaklösung anscheinend entstehende wasserstoffhaltige Verbindung unverändert zu isoliren, fehlgeschlagen waren, wurde bei der Reduction einer etwas grösseren Menge Ceroyd durch Magnesium die Wahrnehmung gemacht, dass im Augenblick der Reaction der Wasserstoffstrom ein sehr lebhafter sein müsse, wenn nicht vom offenen Ende des Verbrennungsrohres aus Luft in dasselbe schlagen sollte. Zündete man, um besser beobachten zu können, das entweichende Wasserstoffgas an, so dass es an der Rohrmündung eine grosse Flamme bildete, so verschwand diese Flamme regelmässig in dem Augenblicke, wo das Erglühen des Gemenges eintrat, um sich erst, wenn dieses vorüber war, allmählich wieder einzustellen. Im weiteren Verfolg dieser merkwürdigen Erscheinung ergab sich die gewiss sehr

interessante Thatsache, dass ein in der Reduction begriffenes Gemenge von Cerdioxyd und Magnesium mit grösster Begierde Wasserstoff absorbiert und dass der entstehende rothbraune Körper selbst schon die gesuchte Wasserstoffverbindung des Ceriums ist, diese also nicht erst bei der hinterherigen Behandlung mit Salmiaklösung entsteht.

Mit dieser Erkenntniss war nun ein vollkommen veränderter Standpunkt gewonnen worden; nicht der Wasserstoff, sondern das Cerium muss sich im Zustande des Freiwerdens befinden, wenn die chemische Vereinigung beider Elemente erfolgen soll. Sie vollzieht sich dann bei einer weit über dem Verdampfungspunkte des Magnesiums liegenden Temperatur, bei heller Glühhitze, und lässt sich sehr schön zur Anschauung bringen, wenn man verfährt, wie folgt:

Man bereitet sich ein inniges Gemenge von 172 Gew.-Thln. aus oxalsaurem Cer dargestellten Cerdioxyd und 64 Gew.-Thln. Magnesium, bringt davon etwa 20 g in die Mitte eines Rohrs aus strengflüssigem Glase und erhitzt dasselbe in einem trockenen Wasserstoffstrome zunächst solange gelinde, bis die Wasserbildung aufgehört hat und der anfänglich entstandene Wasserbeschlag vollkommen entfernt ist. Sodann verschliesst man das Ende der Röhre mit Kautschukpfropfen und Quetschhahn, öffnet aber dagegen den Hahn des Kipp'schen Apparates vollständig, wobei natürlich kein Gas entweichen kann. Nun lässt man rasch und plötzlich die volle Hitze eines einreihigen, mehrflammigen Gasbrenners auf den Röhreninhalt wirken, um die Reduction einzuleiten, und beobachtet dabei, wie in dem Momente, in welchem das Aufglühen erfolgt, trotz geschlossener Rohrmündung ein rapider Wasserstoffstrom aus dem Entwicklungsapparate durch die vorgelegten Wasch- und Trockenflaschen in das glühende Rohr stürzt, um von dessen Inhalt verschluckt zu werden. Diese Wasserstoffabsorption verlangsamt sich zwar sehr schnell, hält aber doch noch einige Zeit an, ja sie belebt sich, wenn man nach etwa fünf Minuten die Erhitzung abmindert und schliesslich unterbricht, im ersten Stadium der Abkühlung auf's Neue, ist aber dann bald beendet. Es absorbieren unter solchen Verhältnissen die angewendeten 20 g der oben genannten Mischung über $1\frac{1}{2}$ L Wasserstoffgas.

Wie bereits oben erwähnt worden ist, muss das Reductionsproduct vollkommen im Wasserstoff erkalten, bevor man es an die Luft bringt, weil es sich sonst freiwillig zu entzünden vermag. Es ist schwach gesintert, von tief braunrother Farbe und zeigt an der Oberfläche nicht selten tröpfchenartige Gebilde, deren Entstehung, da die Substanz selbst nicht schmelzbar ist, nur durch vorgängige Schmelzung eines Theiles des in der Reductionswirkung begriffenen Magnesiums erklärt werden kann. Dieser Körper ist nun, nachdem man ihn zerrieben und gemischt hatte, wiederholt und, wenn auch von verschie-

denen Bereitungen stammend, immer mit dem nämlichen Erfolge analysirt worden. Er enthält das Cer der Hauptsache nach in Gestalt von Cerwasserstoff, CeH_2 , gemengt mit wenig unverändert gebliebenem Ceroxyd und mit Magnesia, welche letztere man ihm nicht entziehen kann, ohne ihn selbst zu verändern. Bei der Analyse wurde die Substanz in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniumchlorid versetzt, das Cerium als oxalsaures Salz abgeschieden und dieses in Ceroxyd übergeführt. Das im Filtrat enthaltene Magnesium bestimmte man in bekannter Weise als Pyrophosphat. Der Gehalt an Wasserstoff wurde durch Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom bei vorgelegtem Kupferoxyd und Auf- fangung des gebildeten Wassers im Chlorcalciumrohr ermittelt, der Sauerstoffgehalt ergab sich aus der Differenz. Es möge genügen, das Ergebniss nur einer der durchgeführten Analysen anzuführen:

0.3806 g Substanz gaben 0.2832 g CeO_2 und 0.3964 g $Mg_2P_2O_7$.

1.6358 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.1093 g H_2O .

Ce	60.57
H	0.74
Mg	22.77
O	15.92
—————	
	100.00

Berechnet man die auf das durchweg als Oxyd vorhandene Magnesium entfallende Sauerstoffmenge und subtrahirt dieselbe vom gefundenen Gesamtsauerstoff, so ergibt sich der an das Cerium gebundene Sauerstoff und damit einestheils die Menge des unverändert verbliebenen Ceroxyds, andererseits die als Wasserstoffverbindung vorhandene Ceriummenge. So erhält man folgende Zusammen- setzung:

Ce	56.22	} = 57.06 CeH_2 .
H	0.74	
CeO_2	5.22	
MgO	37.72	
—————		
	100.00	

Bringt man ferner Cer- und Magnesiumoxyd als mechanische Beimengungen in Abzug, so ergibt sich die Zusammensetzung des Cerwasserstoffs, wie folgt:

		Berechnet	Gefunden
Ce	139.9	98.59	98.70 pCt.
2 H	2.0	1.41	1.30 >
—————			
	141.9	100.00	100.00 pCt.

Das rothe cerwasserstoffhaltige Reductionsproduct lässt sich schon durch ein brennendes Streichholz entzünden und verbrennt dann unter lebhaftem Erglühen und Bildung einer Wasserstoffflamme. Lässt man

es, nachdem man es in Pulvergestalt entzündet hatte, durch die freie Luft fallen, so entsteht eine helle Flammerscheinung. Wirft man einen Löffel voll des Pulvers in einen glühenden Porcellantiegel, so erfüllt sich dieser sofort mit einer nichtleuchtenden Wasserstoffflamme. Besonders anschaulich vollzieht sich die Verbrennungerscheinung, wenn man die lose gesinterten Stücke, wie die Reduction im Glasrohr sie liefert, nach Art der Holzscheite neben- und übereinander schichtet und sie sodann zur Entzündung bringt. Man erhält dann vollkommen den Eindruck eines im Niederbrennen begriffenen Holzfeuers mit seiner nur noch wenig leuchtenden Flamme und der ruhig verglimmenden Holzkohle. Nur sind es hier flammender Wasserstoff und verglimmendes Cerium, welche diese Erscheinung hervorrufen, und als hellbraune Asche verbleibt ein Gemenge von Cer- und Magnesiumoxyd.

Mit salpetersauren oder chlorsauren Salzen liefert der Cerwasserstoff Mischungen, die beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit und hellem Lichte verpuffen und auch beim Aufwerfen auf rauchende Salpetersäure giebt er eine blitzartige Flammerscheinung. In Chlorgas gebracht, entzündet er sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber beim Berühren mit einem erhitzten Drahte. Nimmt man die Erhitzung im Chlorstrom in einem Schiffchen vor, so zeigt sich mässiges Erglühen. Der Schiffcheninhalt zischt mit Wasser, giebt an dieses aber nur Chlormagnesium ab, während das Cer in Gestalt von Oxyd ungelöst zurückbleibt. Beim Kochen mit Wasser geht das braunrothe Pulver unter Wasserstoffentwicklung in weisses Hydroxyd über; Salmiaklösung entwickelt damit schon in der Kälte Wasserstoff und zeigt im Uebrigen das oben bereits beschriebene Verhalten. Chlorwasserstoffsäure bewirkt unter Aufbrausen, in der Kälte allmählich, beim Erwärmen sehr schnell, Lösung zu farblosem Ceresquichlorid; Salpetersäure verhält sich ähnlich, liefert aber einen unlöslichen Rückstand von Ceroxyd. Aus den Lösungen mehrerer Schwermetalle scheidet Cerwasserstoff das Metall ab.

Auffallend musste es erscheinen, dass der in hoher Temperatur entstandene Körper beim Erhitzen im einseitig geschlossenen Glasrohr so reichlich Wasserstoffgas abgab, dass man dasselbe an der Mündung des Rohrs entzünden konnte. Die Ursache hiervon ist in der Einwirkung des beigemengten und durch das vorausgegangene Zerreiben der Substanz in innige Berührung mit dem Cerwasserstoff gebrachten Ceroxyds auf Ersteren zu suchen und zwar vollzieht sich diese nach der Gleichung:



In der That erhält man, wenn man das rothe Pulver mit der berechneten Menge Ceroxyd innig zusammenreibt, das Gemenge sodann in einem mit Stickstoff gefüllten Rohre zum Glühen erhitzt und das entweichende Gas in einer Gasbürette auffängt, annähernd das aus

vorstehender Gleichung sich ergebende Volumen Wasserstoffgas, und zwar betrug die Ausbeute aus 1 g Substanz 72.70 ccm statt, wie berechnet, 74.86 ccm. Der verbliebene Rückstand besass indessen nicht die gelbe Farbe des Ceresquioxids, sondern erschien dunkel und entzündete sich an der Luft augenblicklich. In gleicher Weise vermögen auch andere Sauerstoffverbindungen, indem sie ihren Sauerstoff in erster Linie an das Cer abgeben, aus dem Cerwasserstoff Wasserstoff frei zu machen und bis zu gewissem Grade äussert diese Wirkung auch der freie Sauerstoff selbst bei gewöhnlicher Temperatur, woraus sich die Veränderung erklärt, welche das rothe Pulver bei der Aufbewahrung erfährt.

Es war nun noch die Frage offen, ob Cerdioxyd sich durch Magnesium zu metallischem Cerium reduciren lassen werde. Um das durch den Versuch zu entscheiden, musste die Anwendung eines Gasstroms überhaupt ausgeschlossen werden, denn es giebt kein Gas, welches in höherer Temperatur ohne Einwirkung auf im Freiwerden begriffenes Cer oder auf das als Reductionsmittel dienende Magnesium wäre. Anfänglich wurde versucht, das nach dem oben genannten Mischungsverhältniss bereitete Gemenge von Ceroxyd und Magnesium in einer luftleer gepumpten Röhre aus strengflüssigem Glase zu erhitzen, aber es ging diese hierbei in der Regel zu Bruch. Man bediente sich nun einer einseitig zugeschmolzenen Verbrennungsröhre von 25 cm Länge, deren offene Mündung mit einem einfach durchbohrten Kautschukpfropfen verschliessbar war und in welche die mit dem Gemenge beschickten Porcellanschiffchen eingeschoben wurden. In ihnen wurde sodann nach Verschluss der Oeffnung die Erhitzung unbekümmert um die kleine vorhandene Luftmenge vorgenommen. Anfänglich suchte man den Abschluss durch ein in den Pfropfen eingeschobenes, in Quecksilber tauchendes Knierohr zu bewirken, als aber die Erhitzung vorgenommen wurde, stürzte das Quecksilber mit Heftigkeit in die glühende Röhre, weil im Augenblick der Reaction Sauerstoff wie Stickstoff vom Magnesium aufgenommen wurden. Das aus dem hierbei zersprungenen Rohre abtropfende Quecksilber breitete sich auf der vorhandenen Schwarzblech-Unterlage gleich abtropfendem Zinnloth aus, ein Beweis dafür, dass es in ein Amalgam verwandelt worden war. An der Luft lief es glänzend gelb an, als wäre seine Oberfläche vergoldet, mit verdünnter Salzsäure entwickelte es Wasserstoff und die Untersuchung ergab, dass es kein Magnesium, sondern nur Cerium enthalte, dass somit ein Ceriumamalgam existire.

Man gab nun dem offenen Röhrenende einfach einen Quetschhahnverschluss, den man jedoch bis kurz vor Eintritt der Reaction offen liess, damit die Luft sich beim Erhitzen ungehindert ausdehnen könne. Auch hier vollzog sich, als die erforderliche Temperatur erreicht war, die Reduction unter lebhaftem Erglühen und sichtlicher Magnesium-

verdampfung. Nach dem Erkalten unter Luftabschluss liess man Kohlensäure in das Rohr treten und schliesslich den Schiffcheninhalt in ein ebenfalls mit Kohlensäure gefülltes Stöpselglas fallen.

Das erhaltene Product, zu nahezu gleichen Theilen aus Cerium und Magnesiumoxyd bestehend, besass nicht die braunrothe Farbe des in der Wasserstoffatmosphäre entstandenen, sondern es erschien fast schwarz mit einem schwachen Stich in's Grüne. Es liess sich ebenfalls auf das Leichteste entzünden, verbrannte aber ohne Flammenbildung und lieferte, eben entzündet, beim Ausschütten an der Luft einen weder von Rauch- noch von Flammenbildung begleiteten blitzenden Funkenregen. Mit salpetersauren und chlorsauren Salzen gab es Gemenge, die bei der Erhitzung mit intensivem Lichte verpufften. Mit kaltem Wasser entwickelte es spärlich, mit heissem lebhaft Wasserstoff, nach und nach in ein weisses Hydroxyd übergehend. Die gleiche Umwandlung bewirkte auch, jedoch ungleich rascher, Salmiaklösung. Uebergoss man das schwarze Pulver mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so trat Aufbrausen ein, gleichzeitig aber nahm dasselbe lebhaft braunrothe Farbe an, indem der nascirende Wasserstoff mit einem Theil des Ceriums zu Cerwasserstoff zusammentrat, ein Beweis dafür, dass die von Anfang an vermuthete Anlagerung von Wasserstoff in der That stattzufinden vermag. In Berührung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure entzündet sich das Pulver und ebenso erfolgt beim Aufwerfen auf rauchende Salpetersäure eine glänzende Verbrennung.

Um festzustellen, ob sich das auf solche Weise erhaltene Cerium hinterher noch mit Wasserstoff verbinden lasse, wurde ein Porcellanschiffchen mit dem schwarzen Pulver gefüllt und dasselbe unter Anwendung des oben beschriebenen Apparates in einer Wasserstoffatmosphäre zum starken Rothglühen erhitzt. Es erfolgte hierbei in der That eine zwar schwache aber doch unverkennbare Aufnahme von Wasserstoff und gleichzeitig ging die Farbe des Pulvers aus Schwarz in Dunkelbraun über. Da aber die Umsetzung zwischen Ceroxyd und Magnesium meist keine ganz vollständige ist und das Reductionsproduct von dem einen wie dem anderen Körper eine geringe Menge mechanisch beigemischt enthalten kann, so ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass diese beim Zerreiben der Substanz neue Berührungspunkte und damit bei hinterheriger Erhitzung in Wasserstoff Gelegenheit zur Bildung einer geringen Menge Cerwasserstoff gefunden haben. Jedenfalls ist ein deutlich ausgesprochenes Bestreben des bereits im freien Zustande befindlichen Ceriums, sich in höherer Temperatur mit Wasserstoff zu verbinden, nicht zu beobachten gewesen.

Die Darstellung von Ceresquioxid (Ceroxydul), Ce_2O_3 , lässt sich durch Erhitzen von 344 Gewichtstheilen (2 Mol.) Cerdioxyd mit 24 Gewichtstheilen (1 Atom) Magnesium unter Zugabe eines weiteren Drittels der berechneten Magnesiummenge bewirken. Die Erhitzung

kann ebensowohl im geschlossenen Rohr wie in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden, doch wird man sicherer gehen, letztere zu vermeiden. Die Reduction erfolgt unter ruhigem Erglühen, das erkaltete Product, ein Gemenge von Ceresquioxid mit Magnesia, besitzt lebhaft braungelbe Farbe, verglimmt beim Erhitzen an der Luft und giebt beim Einstreuen in eine Flamme einen schwachen Funkenregen. Durch Wasser wird es in der Kälte nicht verändert, beim Kochen damit geht es allmählich in weisses Hydroxyd über und rascher noch erfolgt diese Umwandlung durch kochende Salmiaklösung. Durch Chlorwasserstoffsäure wird es leicht und ohne Gasentwicklung zu farblosem Ceresquichlorid gelöst. Es reducirt die Lösungen der Edelmetalle und verwandelt sich beim Uebergiessen mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber in ein Gemenge von Silber und Cerdioxyd.

Ein Cermonoxyd, CeO , scheint nicht zu existiren. Versuche, es darzustellen, lieferten braungefärbte Producte, welche ihrem Verhalten nach Gemenge von Cer- und Ceresquioxid waren.

6. Thorium.

Die zu den nachstehenden Versuchen verwendete Thorerde war in bekannter Weise aus Orangit dargestellt worden. Man reinigte sie durch wiederholte Umkrystallisation ihres Sulfates in der Wärme, entfernte einen kleinen, hartnäckig anhaftenden Rest Eisen durch Vorfällung mit Ferrocyankalium und versetzte die Lösung des Sulfates schliesslich mit einer zur Ausfällung des Thoriums hinreichenden Menge Oxalsäure. Oxalsaures Thorium hat allerdings die unangenehme Eigenschaft, beim Auswaschen trübe durchs Filter zu geben, doch kann man diesem Uebelstande begegnen, wenn man als Waschflüssigkeit verdünnte Oxalsäurelösung anwendet. Dafür erreicht man den Vortheil, beim Glühen des oxalsauren Thoriums eine viel zartere, zur Bereitung von Gemischen geeignetere Thorerde zu erhalten, als das durch Ammoniak gefällte Hydroxyd sie liefert. Auch die durch heftiges Glühen von schwefelsaurem Thorium erhaltene Thorerde hat sich als brauchbar für den vorliegenden Zweck erwiesen.

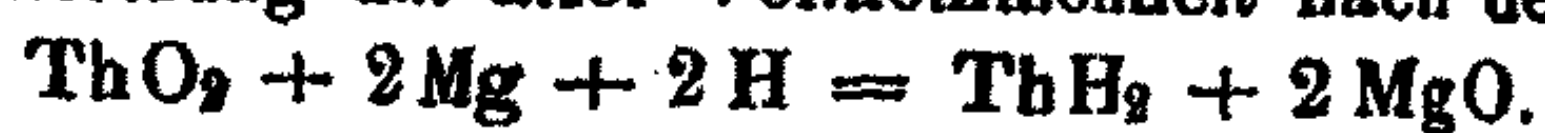
Durch Vorversuche war festgestellt worden, dass es am besten sei, dem Gemenge von 264 Gewichtstheilen (1 Mol.) Thoriumdioxyd und 48 Gewichtstheilen (2 At.) Magnesium etwa 20 pCt. Magnesiumüberschuss beizugeben, wobei allerdings nach vollzogener Reaction in der Regel etwas Magnesium übrig bleibt. Beschränkt man aber andererseits den Magnesiumzusatz auf die berechnete Menge, so entgeht ein beträchtlicher Theil Thorerde der Reduction, auch wenn man auf innigste Mischung der Substanzen bedacht gewesen war. Vollkommene Reduction ist überhaupt nicht zu erreichen, da sich das Oxyd des Thoriums bei Weitem nicht mit der Lebhaftigkeit mit Magnesium

umsetzt, wie die Oxyde der übrigen Elemente der vierten Gruppe. Die Reduction vollzieht sich unter sehr schwachem, manchmal kaum bemerkbarem Erglühen, ist aber trotzdem von deutlicher Magnesiumverdampfung begleitet. Nimmt man die Erhitzung in einer evacuirten oder Luft enthaltenden aber geschlossenen Röhre vor, so erhält man als Reductionsproduct ein dunkelgraues Pulver, ein Gemenge von Thorium und Magnesiumoxyd, mit wechselnden Mengen von Thorerde und wohl auch freiem Magnesium, welches mit Salzsäure lebhaft Wasserstoff entwickelt.

Vor allem erschien es wichtig, zu ermitteln, ob das in der Abscheidung begriffene Thorium im Stande sei, sich mit Wasserstoff zu verbinden, und der Versuch zeigte, dass dies in der That der Fall ist. Beim Erhitzen des oben erwähnten Gemenges in einem mit einem geöffneten Kipp'schen Wasserstoffentwicklungsapparate in Verbindung stehenden, am Ende verschlossenen Verbrennungsrohre zeigte sich mit dem Eintritt der Reduction lebhaftes, wenn auch nicht gerade stürmisches Nachströmen von Wasserstoff, welches sich bedeutend verstärkte, als die Temperatur abgemindert und einige Zeit bei dunkler Glühhitze erhalten wurde.

Der so erhaltene Körper besass bei Anwendung eines Ueberschusses von Magnesium grauschwarze Farbe und einen Gehalt von 0.50 pCt. Wasserstoff, während er bei Magnesiummangel hell bräunlich-grau erschien und nur 0.13 pCt. Wasserstoff enthielt. In beiden Fällen zeigte er sich leicht entzündlich und verbrannte unter Flammenbildung und äusserst lebhaftem Erglühen. Beim gelinden Erhitzen in Sauerstoff entstand zunächst eine das Rohr ausfüllende blendende Flammenerscheinung, dann folgte gleichmässig fortschreitendes, helles Verglimmen, begleitet von einer über der glimmenden Stelle schwebenden, schwachleuchtenden, grüngelbten Flamme. Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure entwickelte die Substanz lebhaft Wasserstoff, und es ging alles Magnesium, aber nur ein Theil des Thoriums in Lösung, während der andere als Oxyd im Rückstande blieb. Dieser Rückstand musste, wenn er nicht trübe durchs Filter gehen sollte, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden, worauf man ein Auswaschen mit Alkohol folgen lassen konnte.

Es konnte keinem Zweifel unterliegen, dass das so erhaltene Reductionsproduct das Thorium der Hauptmenge nach als Thorwasserstoff von der Formel ThH_2 enthalte, doch hatte die Feststellung dieser Thatsache auf dem Wege der Analyse insofern Schwierigkeiten, als neben gedachter Verbindung nicht nur noch Magnesiumoxyd, sondern auch freies Magnesium und unveränderte Thorerde zugegen waren. Wäre die Umsetzung mit aller Vollkommenheit nach der Gleichung:



verlaufen, so hätte das Product die unter A verzeichnete, durch Rech-

nung gefundene Zusammensetzung haben müssen. Dagegen wurde in Wirklichkeit (B) gefunden:

0.3446 g Substanz gaben 0.2856 g ThO_2 und 0.2769 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

1.8139 g Substanz gaben bei der Verbrennung in Sauerstoff 0.0820 g H_2O .

	A	B
Th	73.77	72.86 pCt.
H	0.63	0.50 »
Mg	15.45	17.57 »
O	10.15	9.07 »
	100.00	100.00 pCt.

Reiner Thorwasserstoff würde die Zusammensetzung haben.

		Berechnet	Gefunden
Th	232	99.16	99.32 pCt.
2 H	2	0.85	0.68 »
	234	100.00	100.00 pCt.

Die Existenz von Thoriummonoxyd konnte nicht nachgewiesen werden.

Nachtrag.

Das merkwürdige Verhalten des Ceriums und des Thoriums gegenüber dem Wasserstoff, deren Fähigkeit, sich im Momente des Freiwerdens, also bei Glühhitze, direct damit zu verbinden, liess es nöthig erscheinen, auch die übrigen, bereits besprochenen Elemente der vierten Gruppe nachträglich noch auf ein etwaiges Gleichverhalten zu prüfen.

Bei Kohlenstoff und Silicium, deren Wasserstoffverbindungen der Einwirkung hoher Temperatur nicht zu widerstehen vermögen, war im Voraus ein negatives Ergebniss zu erwarten und in der That liess sich, wenn man deren Sauerstoffverbindungen unter Anwendung des beim Cer beschriebenen Apparates, also in einem mit Wasserstoff gefüllten, am Ende geschlossenen, am anderen Ende mit einem geöffneten Kipp'schen Wasserstoffentwicklungsapparate verbundenen Rohre zum Glühen erhitzte, beim Vollzuge der Reaction auch nicht die mindeste Wasserstoffabsorption bemerken. Vielmehr trat die gegentheilige Erscheinung, ein Zurückdrängen der in den Waschflaschen befindlichen Flüssigkeiten, nach dem Entwicklungsapparate hin ein, offenbar, weil der Gasinhalt des Rohres in Folge der die Reduction begleitenden plötzlichen Temperaturerhöhung eine entsprechende Ausdehnung erfuhr. Bei der Reduction von 1 Molekül kohlensaurem Calcium mit 2 Atomen Magnesium ¹⁾ war der Rückstoss ein so bedeutender, dass er nicht durch blosse Ausdehnung,

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2646.

sondern nur durch die gleichzeitige Bildung eines gasförmigen Körpers erklärt werden konnte, doch war dieses Gas kein Kohlenwasserstoff, sondern es erwies sich als Kohlenoxyd. Dagegen erfolgte die Reduction eines mit der Hälfte seines Gewichts an gebrannter Magnesia verdünnten Gemenges von 1 Molekül Kieselsäure mit 2 Atomen Magnesium¹⁾ unter nur mässiger Rückstauung.

Titan lässt sich, wie frühere Versuche²⁾ gezeigt haben, durch Erhitzen seines Dioxydes mit Magnesium im elementaren Zustande überhaupt nicht darstellen, es entsteht hierbei nur Titanmonoxyd und dieser Umstand dürfte auch die durch das Experiment festgestellte Thatsache erklären, der zu Folge beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Molekül Titansäureanhydrid mit 2 Atomen Magnesium im vorgeannten Apparate nicht die mindeste Absorption von Wasserstoff eintritt, sich also auch kein Titanwasserstoff bildet.

Anders ist das Verhalten des Zirkoniums und zwar stellt sich dasselbe demjenigen des Ceriums vollkommen an die Seite. Ein Gemenge von 122 Gewichtstheilen (1 Molekül) Zirkoniumdioxyd und 48 Gewichtstheilen (2 Atomen) Magnesium, unter Anwendung des mehrerwähnten Apparates in einem mit Wasserstoff gefüllten Verbrennungsrohre erhitzt, gerieth in deutliches, sich mässig schnell fortpflanzendes Erglühen und im selben Augenblicke trat heftiges Zuströmen von Wasserstoff aus dem Entwicklungsapparate durch die Waschflaschen nach dem Rohre hin ein, von dessen Inhalt das Gas in der beim Cerium beschriebenen Weise verschluckt wurde. Die Operation ist gefahrlos; man kann ruhig mit 15–20 g des Gemenges, dem man zweckmässig 20 pCt. Magnesiumüberschuss beigegeben hatte, unmittelbar in der Verbrennungsrohre der Erhitzung unterwerfen.

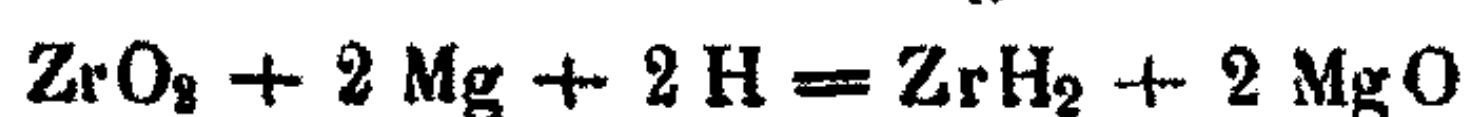
Das Product besass nahezu schwarze Farbe und verbrannte beim Erhitzen im Sauerstoffstrom unter anfänglicher Bildung eines die ganze Röhre erfüllenden Flammenblitzes, worauf ruhiges, in der Richtung des Sauerstoffstromes fortschreitendes Erglimmen eintrat, während gleichzeitig über der glimmenden Stelle eine prächtig grün gefärbte Flamme schwebte. Im Uebrigen war das Verhalten der Substanz ganz das der früher³⁾ beschriebenen, welche letztere offenbar ebenfalls schon bei der Reduction des Zirkoniumdioxydes durch Magnesium im Wasserstoffstrom und nicht erst bei der hinterherigen Behandlung des Reductionsproductes mit Salmiaklösung entstanden war und die nicht, wie dort geschehen, als eine ternäre, sauerstoffhaltige Verbindung, sondern als ein Gemenge von Zirkoniumwasserstoff, ZrH_2 , mit unverändert gebliebenem Zirkoniumdioxyd, vielleicht auch Zirkonium-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2656.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2659.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 2666.

monoxyd, anzusehen ist, denn es haben weitere Untersuchungen über die Reduction des Zirkoniamdioxyds durch Magnesium ergeben, dass diese niemals eine vollkommene ist, dass vielmehr von beiden aufeinander wirkenden Substanzen sich ein Theil der gegenseitigen Umsetzung entzieht. Könnte der Reduktionsvorgang sich mit theoretischer Vollkommenheit nach der Gleichung



vollziehen, so müsste das Glühproduct 53.44 pCt. ZrH_2 und dementsprechend 1.15 pCt. H enthalten, während in Wirklichkeit bei mehreren Bestimmungen ein Wasserstoffgehalt von 0.73 pCt. gefunden wurde. Sonach wäre reichlich ein Drittel des Zirkoniamdioxyds der Reduction entgangen gewesen und im gleichen Verhältniss musste Magnesium unverändert übrig geblieben sein. Dass dies wirklich der Fall war, zeigte die Behandlung des Glühproductes mit verdünnter Salzsäure, mit welcher es unter Wasserstoffentwicklung aufbrauste, wobei Magnesium und Magnesia in Lösung gingen und der Zirkoniamwasserstoff nahezu magnesiumfrei und nur noch gemengt mit Zirkoniamdioxyd als schwarzes, unangreifbares Pulver übrig blieb, welches sich zwar leicht abfiltriren liess, aber beim Auswaschen tintenartig durch's Filter ging und beim Trocknen zur Oxydation neigte.

Die im Anschluss an die Auffindung des Cerwasserstoffes nachzutragenden Untersuchungen hatten sich endlich noch nach einer anderen Richtung hin zu erstrecken. Es musste das Lanthan auf seine Fähigkeit, sich mit Wasserstoff zu verbinden, geprüft werden. Es war früher¹⁾ nur festgestellt worden, dass Lanthanoxyd beim Erhitzen mit Magnesium leicht und anscheinend vollständig Reduction erleide, doch war die Erhitzung nur im einseitig geschlossenen Glasrohr, nicht aber im Wasserstoffstrom vorgenommen worden. Nun steht aber, ganz abgesehen vom Zusammenvorkommen Beider, das Lanthan dem Cerium unverkennbar in vieler Hinsicht nahe; über sein Atomgewicht, seine Valenz, das atomistische Verhältniss, nach welchem es Verbindungen eingeht, sowie über seine Stellung im natürlichen System der Elemente haben die Ansichten vielfach gewechselt²⁾, bis man sich schliesslich namentlich auf Grund der Untersuchungen von Cleve und von L. F. Nilson unter Berücksichtigung der von Hillebrand bestimmten specifischen Wärme des metallischen Lanthans für das Atomgewicht $\text{La} = 138$ entschied, wonach dem Lanthan Dreiwertigkeit und seinem Oxyd die Formel La_2O_3 zukommen

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 787.

²⁾ vgl. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie, 6. Auflage, Bd. 2, Abth. 1, S. 531; Graham-Otto-Michaelis, Lehrb. d. anorg. Chem., 5. Aufl., 4. Abth., S. 531; B. Brauner, Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. LXXXIV, II. Abth., December-Heft.

würde. Dementsprechend hat man das Lanthan im natürlichen System der Elemente zwischen Baryum und Cerium eingereiht, während es nach Mendelejeff¹⁾, welcher seinem Oxyd die Formel LaO_2 zuschrieb, unter die vierwerthigen Elemente fallen und das ungefähre Atomgewicht 180 haben müsste.

Das Verhalten des Lanthans dem Wasserstoff gegenüber musste geeignet sein, zur Entscheidung der noch immer nicht endgiltig gelösten Frage über Atomgewicht und Werthigkeit dieses Elementes beizutragen und allerdings stellt dieses Verhalten, der vorherrschenden Ansicht entgegen, seine Vierwerthigkeit fast ausser Zweifel. Denn das in der Reduction begriffene Lanthan absorbiert Wasserstoff mit derselben Leichtigkeit wie das Cer und genau unter den bei diesem beobachteten Erscheinungen, damit einen Lanthanwasserstoff bildend, welcher die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Zirkoniums und namentlich des Ceriums aufweist.

Will man auf Grund dieser Wahrnehmung dem Lanthan Vierwerthigkeit zugestehen und ihm demgemäss im System der Elemente den unter dem Cerium offenen Platz anweisen, sodass es auf der Lothar Meyer- und Karl Seubert'schen Tafel zwischen Ytterbium und Tantal zu stehen kommt, so muss sein jetzt geltendes Atomgewicht mit $\frac{4}{3}$ multiplicirt werden. Das so erhaltene Product beträgt aber 184, ist also viel höher als die geforderte, ohnehin wohl schon reichlich gegriffene Zahl von 180. Es erscheint deshalb die Revision des Atomgewichtes des Lanthans sehr erwünscht, denn so vertrauenswürdig auch die Bestimmungen von Holzmann, Hermann, Marignac, Cleve, Brauner sind und so befriedigend sie übereinstimmen, so darf doch nicht ausser Acht gelassen werden, dass ihnen andere Bestimmungen gegenüberstehen, da, wie diejenigen von

$$\text{Rammelsberg } \left(133.17 \cdot \frac{4}{3} = 177.56 \right),$$

$$\text{Zschiesche } \left(135.21 \cdot \frac{4}{3} = 180.28 \right),$$

$$\text{Erk } \left(135.39 \cdot \frac{4}{3} = 180.52 \right)$$

bei der erwähnten Umschnung ein der von Mendelejeff angenommenen Zahl sehr nahekommendes Product geben.

Die Darstellung des Lanthanwasserstoffes gelingt am besten, wenn man, von dem Atomgewicht $\text{La} = 180$ ausgehend, 212 Gew.-Thl. (1 Mol.) Lanthandioxyd und 48 Gew.-Thl. (2 At.) Magnesium unter Zugabe des auch beim Cer angewendeten, ein Drittel betragenden Magnesiumüberschusses in der früher beschriebenen Weise in einer sich stetig ergänzenden Wasserstoffatmosphäre der Erhitzung

¹⁾ Mendelejeff, Ann. d. Chem. u. Pharm. VIII Suppl. 133.

unterwirft. Mit dem eintretenden Aufglühen erfolgt eine rapide Wasserstoffabsorption und man erhält ein dunkelgraues Pulver, ein Gemenge von Lanthanwasserstoff und Magnesiumoxyd, welches sich an der Luft unter Bildung einer Wasserstoffflamme entzünden lässt und die flammende Verbrennung ganz besonders schön beim Erhitzen im Sauerstoffstrom zeigt. Die Analyse des Glühproductes ergab folgende Daten:

1.4022 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.0920 g H_2O , sowie ferner 1.1272 g LaO_2 und 1.2194 g $Mg_2P_2O_7$.

La	68.28	} 69.01 LaH_2
H	0.73	
Mg	19.02	} 30.99 MgO
O	11.97	
	100.00	

Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung des rein gedachten Lanthanwasserstoffs zu:

La	180	98.90	98.94 pCt.
2 H	2	1.10	1.06 "
	182	100.00	100.00 pCt.

Die Reindarstellung des Lanthanwasserstoffs ist nicht möglich, weil derselbe schon durch die verdünntesten Säuren angegriffen und unter heftiger Wasserstoffentwicklung, ja bisweilen unter Entzündung in Lösung übergeführt wird. In einem Falle erfolgte die Entzündung unter Bildung einer lodernden Wasserstoffflamme schon beim blossen Befeuchten mit Wasser.

B. Nebengruppe.

1. Germanium.

Das verwendete Germaniumdioxyd war durch Zersetzung des Tetrachlorids mit Wasser dargestellt und nach dem Auswaschen stark geglüht worden. Es war vollkommen rein. 104 Gew.-Theile (1 Mol.) desselben wurden mit 48 Gew.-Theilen (2 At.) Magnesium innig zusammengerieben und von dem Gemenge zunächst eine kleine Probe im einseitig geschlossenen Glasrohre vorsichtig erhitzt. Schon bei Anwendung von nur 0.3 g des Gemenges erfolgte ein ziemlich starker Knall und aus der Rohrmündung schoss ohne bemerkbare Feuererscheinung eine weisse Dampf Wolke. Der Inhalt des Glasrohres war bis auf einen kleinen Rest verschwunden, die Rohrwandung zeigte sich ihrer ganzen Länge nach mit einem tiefbraunen Beschlage von Germaniumoxydul bedeckt, das schwach gesinterte Reductiionsproduct selbst besass dunkle Farbe, entwickelte bei Behandlung mit Salzsäure keinen Wasserstoff und hinterliess, während die Magnesia in Lösung ging, graues staubförmiges Germanium. Als der Magnesiumzusatz auf

die Hälfte verringert wurde, schien vorwiegend braunes Germaniumoxydul zu entstehen, doch war die Heftigkeit der Reaction noch immer zu gross, um den Ausfall mit Sicherheit beurtheilen zu können.

2. Zinn.

Auch bei der Reduction der Zinnoxyds mit Magnesium darf man nur mit kleinen Mengen arbeiten, weil sich dieselbe mit grosser Energie vollzieht. Beim Erhitzen von nur 0,5 g eines Gemenges von 148 Gew.-Theilen (1 Mol.) Zinnoxyd und 48 Gew.-Theilen (2 At.) Magnesium im einseitig geschlossenen Glasrohr erfolgte unter Feuererscheinung und starkem Geräusch, wenn auch nicht unter eigentlichem Knall, eine kurze, schussartige Verpuffung, bei welcher der Rohrinhalt davongeschleudert, das Rohr selbst aber mit ziemlicher Gewalt zertrümmert wurde. Wenn das Rohr erhalten blieb, so zeigte sich seine Innenwandung der ganzen Länge nach grau beschlagen, während der Rest des Reductionsproductes sich als eine graue, gesinterte Masse darstellte, die aus einem innigen Gemenge von staubförmigem Zinn und Magnesiumoxyd bestand. Ob bei Abminderung des Magnesiumzusatzes Zinnoxydul entstehe, liess sich nicht bestimmt feststellen.

3. Blei.

Die Reduction sämtlicher Oxyde des Bleis wird durch Magnesium schon bei mässigem Erhitzen mit gefahrvoller Heftigkeit herbeigeführt, so dass sie mit Vorsicht vorgenommen werden muss. Wirft man ein Gemenge von 238 Gew.-Theilen (1 Mol.) Bleidioxid und 48 Gew.-Theilen (2 At.) Magnesium in einen erhitzten Tiegel, so entsteht ein heller Lichtblitz, begleitet von einer Dampf Wolke. Nimmt man die Erhitzung in einem einseitig geschlossenen Glasrohr vor, so entsteht schon bei Anwendung von nur 0,5 g der Mischung ein Knall von der Stärke eines Pistolenschusses, und das Rohr wird entweder zertrümmert oder, wenn es sehr starkwandig ist, mit Gewalt aus dem Stativ herausgeschleudert. Das Reductionsproduct ist verschwunden, doch zeigt sich die Innenwandung des Rohres mit einem sich in dünnen, glatten Krusten ablösenden Beschlag bedeckt, der aus einem Gemenge von Magnesium und Magnesia besteht, der sich demgemäss in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung löst und auffallenderweise kein Blei zu enthalten pflegt. Grössere Mengen als 0,5 g des erwähnten Gemenges im Glasrohre zu erhitzen, dürfte bei der Gewalt der Wirkung bedenklich sein.

Im Nachstehenden möge nun eine gedrängte Zusammenstellung der wesentlichsten Ergebnisse, welche die Versuche über die reducirende Einwirkung des Magnesiums auf die Oxyde der Elemente der vierten Gruppe geliefert haben, folgen:

Hauptgruppe.

Oxyde RO_2 .

Nebengruppe.

Oxyde RO_2 .

C 11.97. Magnesium vermag bei Glühhitze unter je nach Umständen mehr oder minder vollständiger Abscheidung von amorphem Kohlenstoff in Kohlenensäuregas mit Glanz zu verbrennen, im Gemenge mit kohlen-sauren Salzen aber zu ver-puffen. Die Reduction ist in der Regel begleitet von der Bildung von Kohlenstoffmagnesium und derjenigen von Kohlenoxyd-gas in wechselndem Verhältniss. Kohlenoxyd wird in höherer Temperatur durch Magnesium ebenfalls, jedoch unter wesentlich abgeminderter Glüherschei-nung, zu Kohle reducirt. Aller auf solche Weise zur Abschei-dung gebrachte Kohlenstoff be-sitzt auch nach andauernder Be-handlung mit Chlorwasserstoff-säure einen beträchtlichen, je-denfalls als Kohlenstoffmagne-sium vorhandenen Magnesium-gehalt. Kohlenstoff und Magne-sium zeigen ausgesprochene Nei-gung, sich zu verbinden, aber ihre chemische Vereinigung er-folgt bei der gemeinsamen Er-hitzung beider Elemente ohne auffallende Erscheinungen und pflegt sich nur auf die Oberfläche des Magnesiums zu erstrecken. Kohlenstoffmagnesium entwik-kelt mit Chlorwasserstoffsäure ein mit leuchtender Flamme brennbares Kohlenwasserstoff-gas; ob der dabei verbleibende schwarze Rückstand ausser Koh-lenstoff und dem nie darin feh-

Hauptgruppe.

Oxyde RO_2 .

lenden Magnesium auch Sauerstoff als chemisch zugehörigen Bestandtheil enthält, hat nicht mit Sicherheit festgestellt werden können. Der in der Abscheidung begriffene Kohlenstoff vermag sich bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasserstoff nicht mit diesem zu verbinden.

Si 28.30. Magnesium und Silicium zeigen ausgesprochene Neigung sich chemisch zu verbinden. Die Vereinigung beider Elemente erfolgt bei gemeinsamem Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung. Siliciumdioxid wird beim Erhitzen mit Magnesium unter lebhafter Feuererscheinung und theilweisem gewaltsamen Fortschleudern des Gemenges in ein ungleichartiges Reductionsproduct verwandelt, welches an den kühler gebliebenen Stellen die blaugraue Farbe des Siliciummagnesiums, an den höher erhitzt gewesenen die braune des amorphen Siliciums aufweist, nach dem Zerreiben und nochmaligen Erhitzen unter Umsetzung des Siliciummagnesiums mit der noch vorhanden gewesenen Kieselsäure aber vollkommen in mit Magnesia gemengtes braunes Silicium übergeht. Bei Anwendung von überschüssiger Kieselsäure tritt keine Bildung von Siliciummagnesium, sondern nur diejenige von Silicium ein. Kieselsaure Salze werden durch Magnesium ebenfalls reducirt, wobei ausser dem

Nebengruppe.

Oxyde RO_2 .

Hauptgruppe.

Oxyde RO_2 .

Silicium auch das Metall in Freiheit gesetzt werden kann. Silicium ist in hoher Temperatur ohne Wirkung auf Kieselsäure, ein Siliciummonoxyd scheint nicht zu existiren. Das in der Abscheidung begriffene Silicium vermag sich bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasserstoff nicht mit diesem zu verbinden.

Ti 48.00. Titandioxyd wird durch Erhitzung mit einer zur Reduction eben ausreichenden oder auch überschüssigen Menge Magnesium nicht in Titan, sondern unter lebhafter aber ruhiger Glüherscheinung in ein Gemenge von Titanmonoxyd und titansaurem Magnesium verwandelt, welches letztere weiterer Reduction nicht fähig ist. Bei beschränktem Magnesiumzusatz können neben titansauren Salzen andere Titanoxyde entstehen. Die Bildung von Titanmagnesium lässt sich auch bei Anwendung eines Magnesium-Ueberschusses nicht beobachten, wohl aber giebt ein solcher bei der darauffolgenden Behandlung des Glühproductes mit Salzsäure Anlass zur Entstehung der wasserstoffhaltigen Verbindung, Ti_3HO_4 , welche beim Erhitzen in Wasserstoff und Ti_3O_4 zerfällt und demgemäss mit Flamme brennbar ist. Eine Verbindung des Titans mit Wasserstoff scheint nicht zu existiren.

Nebengruppe.

Oxyde RO_2 .

Hauptgruppe.
Oxyde RO_2 .

Nebengruppe.
Oxyde RO_2 .

Zr 90.40. Die Reduction des Zirkoniodioxyds durch Magnesium verläuft in höherer Temperatur unter mässiger Glüherscheinung, ist aber in der Regel keine vollkommene. Nimmt man die Erhitzung in Wasserstoff vor, so wird dieser im Augenblick der Reaction mit Lebhaftigkeit absorbiert unter Bildung von schwarzem, durch Säuren nicht angreifbarem, mit Flamme brennbarem Zirkoniumwasserstoff, ZrH_2 . Die Untersuchungen über die anscheinende Existenz eines Zirkoniummonoxydes bedürfen der Wiederholung. Zirkoniummagnesium konnte nicht erhalten werden.

Ge 72.80. Heftig verlaufende, von Knall, Rauchbildung und Fortschleudern der Masse begleitete Reduction zu staubförmigem Germanium.

Sn 118.80. Reduction zu Zinn unter schussartiger Verpuffung, begleitet von Feuererscheinung und starkem Geräusch, sowie von Fortschleudern der Masse unter gewaltsamer Zertrümmerung des Glasrohrs.

Ce 139.90. Cerdioxyd wird in höherer Temperatur durch Magnesium je nach dem angewendeten Mengenverhältniss zu Cer oder Ceresquioxyd reducirt, wobei lebhaftere Glüherscheinung eintritt. Cermonoxyd und Cer-magnesium scheinen nicht zu existiren. Erfolgt die Erhitzung des Gemenges in einer Wasser-

Hauptgruppe.**Oxyde RO_2 .**

stoffatmosphäre, so vollzieht sich mit dem Eintritt der Reduction in rapider Weise die Absorption von Wasserstoff unter Bildung von braunrothem, durch Säuren zersetzbarem, mit Flamme brennbarem Cerwasserstoff, CeH_2 . Gleiches Verhalten zeigt auch das Lanthan, was darauf hindeutet, dass demselben Vierwerthigkeit und somit eine andere Stellung im natürlichen System der Elemente als die jetzt angenommene zukommt.

Nebengruppe.**Oxyde RO_2 .**

Pb 206.40. Mit gefahrvoller Heftigkeit verlaufende, von Feuererscheinung, lautem Knall, Rauchbildung und vehementem Fortschleudern der Masse begleitete Reduction zu Metall.

Th 232.00. Thoriumdioxyd wird beim Erhitzen mit Magnesium unter sehr schwacher Glühercheinung zu Thorium reducirt, doch ist die Reduction eine unvollkommene. Erfolgt die Erhitzung des Gemenges Beider in einer Wasserstoffatmosphäre, so vollzieht sich unter Absorption von Wasserstoff die Bildung von Thorwasserstoff, ThH_2 . Ein Monoxyd des Thoriums scheint nicht zu existiren.

Das bemerkenswertheste Ergebniss der im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchungen besteht in dem Nachweis, dass gleich Kohlenstoff und Silicium, deren Wasserstoffverbindungen bereits bekannt waren, auch alle anderen, der Hauptgruppe der vierwerthigen Elemente angehörenden Glieder Wasserstoffverbindungen zu bilden vermögen. Beim Titan ist diese Fähigkeit noch nicht genügend dargethan worden,

dagegen zeigen Zirkonium, Cerium und Thorium ein geradezu überraschendes Gleichverhalten insofern, als sie sich im Reductionsmomente bei hoher Temperatur direct und mit grösster Begierde mit Wasserstoff vereinigen. Das Nämliche ist der Fall beim Lanthan, dem deshalb wahrscheinlich Vierwerthigkeit und eine andere Stellung im natürlichen System der Elemente zukommt, als bisher angenommen wurde. Das Didym, dessen Einfachheit bezweifelt wird, soll nach dieser Richtung hin noch besonders auf sein Verhalten geprüft werden, sobald die Darstellung des erforderlichen Materials beendet ist.

Während der Kohlenstoff neben zahlreichen anderen Wasserstoffverbindungen auch die gesättigte Verbindung Methan, CH_4 , das Silicium aber ausschliesslich eine solche, den Siliciumwasserstoff, SiH_4 , bildet, entspricht die Zusammensetzung der Wasserstoffverbindungen der übrigen vierwerthigen Elemente derjenigen der Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n} , deren Reihe mit dem Anfangsgliede CH_4 , dem noch unbekanntem zweiwerthigen Radical Methylen, beginnt. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass sich von diesen Verbindungen, insbesondere von dem bequem zu handhabenden Cerwasserstoff, andere werden ableiten lassen, die nach Zusammensetzung und Verhalten mit den Derivaten der Kohlenwasserstoffe, also mit sogenannten organischen Verbindungen, correspondiren, in welchem Falle sich ein neues, sicherlich höchst aussichtsvolles Forschungsgebiet eröffnen würde.

Ueberhaupt berechtigt die Thatsache, dass eine Anzahl vierwerthiger Elemente sich direct mit dem Wasserstoff zu vereinigen vermag und dass diese Vereinigung in hoher Temperatur stattfindet, zu weitgehenden Speculationen. Sie lässt bis zu gewissem Grade, wenn auch zur Zeit noch ganz unbestimmt, den Chemismus ahnen, der sich auf anderen Himmelskörpern abspielt und der sicherlich ganz anderer Art ist, als derjenige, welchen man auf der im Zustande weit vorgeschrittener Abkühlung befindlichen Erde beobachtet. Ist es hier namentlich der Einfluss äusserer Wärme und äusseren Lichtes, welcher, indem er das Entstehen und Vergehen organisirter Wesen vermittelt, Anlass zur Bildung von chemischen Verbindungen giebt, unter denen diejenigen des Kohlenstoffs eine hervorragende Rolle spielen, so kann man sich eine glühende Welt denken, auf welcher andere der Kohlenstoffgruppe angehörige Elemente, wie z. B. das Cerium oder das Zirkonium, unter dem Antrieb der Wärme in directe chemische Action dem Wasserstoff gegenüber treten und wo der durch unbekannte Anlässe, etwa durch das Hinzukommen von Sauerstoffverbindungen herbeigeführte Wiederzerfall so entstandener Producte Gasausbrüche von so grossartigem Maassstabe verursacht, wie sie uns beispielsweise in den Sonnenprotuberanzen vor Augen treten. Derartige Vorstellungen

sind auch insofern keine Phantasiegebilde, als Wasserstoff wie Magnesium thatsächlich zu den wesentlichen Bestandtheilen vieler Fixsterne gehören und Lockyer¹⁾ das Vorhandensein von Magnesiumdampf in den Protuberanzen, sowie dasjenige von Cer im Sonnenkörper mit Sicherheit nachgewiesen hat.

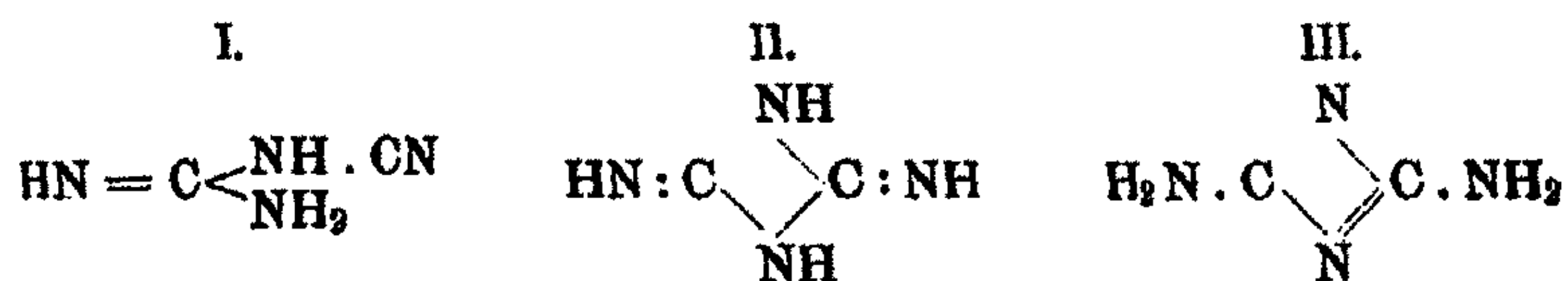
Freiberg (Sachsen), den 22. März 1891.

Laboratorium der Königlichen Bergakademie.

155. Eug. Bamberger und L. Seeberger: Beiträge zur Kenntniss des Dicyandiamids.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München; vorgetragen von Hrn. Bamberger.]

Man benutzt gegenwärtig drei Formeln für das Dicyandiamid:

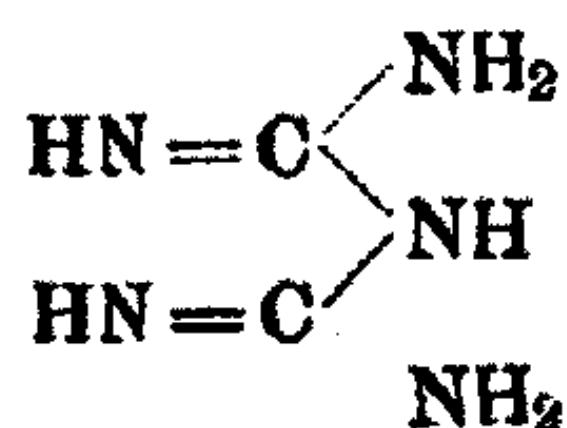


in welchen die Mehrzahl der bisher bekannten Dicyandiamidreactionen auf gleich befriedigende Weise verbildlicht wird.

Es ist daher nöthig, neue Eigenschaften des Dicyandiamids aufzusuchen, welche sich nicht mehr zwanglos in den Rahmen eines jener drei Formelbilder einfügen lassen.

Zur Lösung dieser Aufgabe hilft folgende Ueberlegung:

Dicyandiamid nimmt — eine lang bekannte Thatsache — die Elemente des Ammoniaks auf²⁾, mit denselben Biguanid bildend; die Formel des letzteren



— so sicher begründet, dass niemals Zweifel an derselben laut geworden sind — leitet sich von jeder der oben benutzten Dicyandiamidformeln in gleich ungezwungener Weise ab. Das Nämliche gilt von den Formeln der verschiedenen substituirten Biguanide, welche

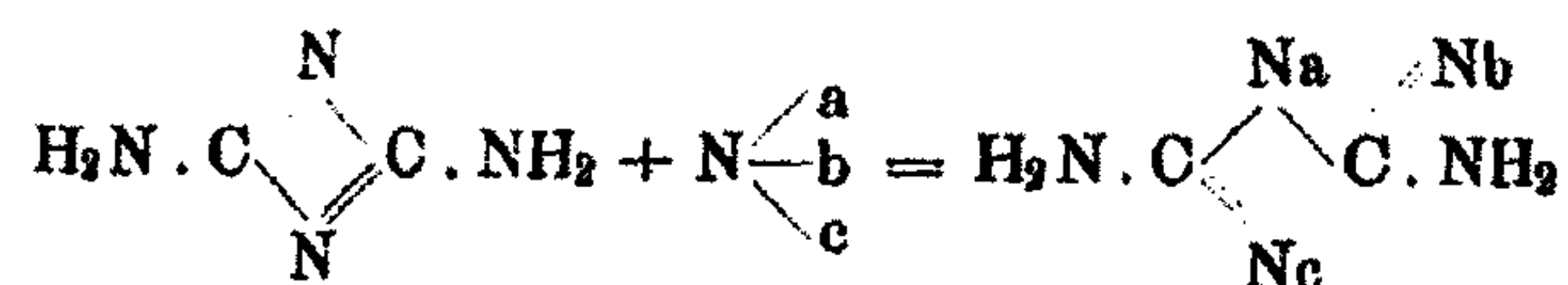
¹⁾ Vergl. H. E. Roscoe, die Spectralanalyse 230, 233, 243, 334.

²⁾ Herth, Monatshefte für Chemie I (1880), S. 88.

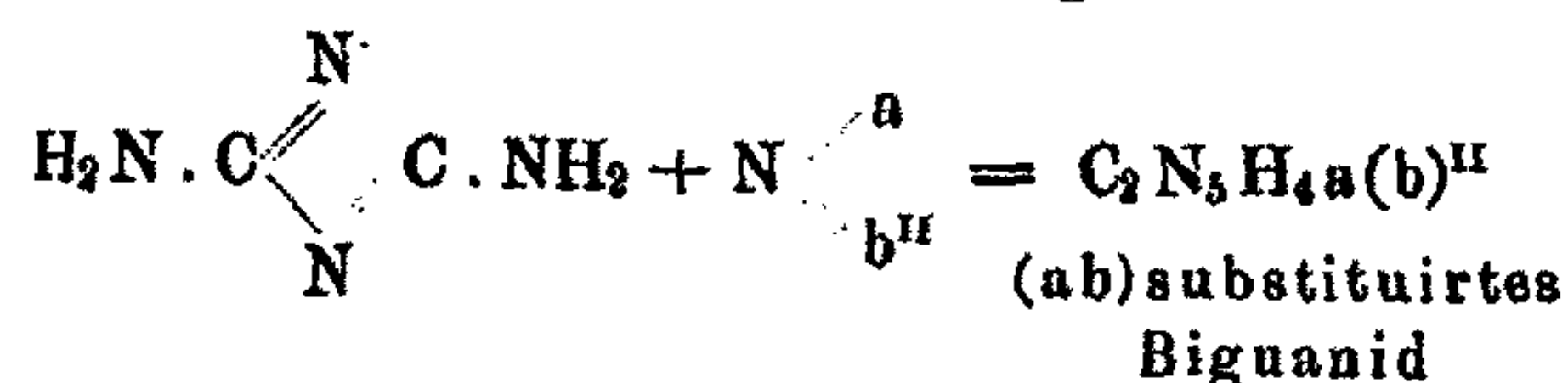
sich ähnlich wie ihre Muttersubstanz durch Vereinigung von Dicyandiamid mit alkylirten Ammoniaken herstellen lassen¹⁾).

Die Gleichberechtigung jener drei Symbole würde aber aufhören, wenn sich das Dicyandiamid befähigt zeigen sollte, auch eine Ammoniakbase vom Typus $N \begin{smallmatrix} a \\ b \end{smallmatrix}$ additionell unter Biguanidbildung zu fixiren.

Das Biguanid nämlich — und seine Substitutionsproducte dergleichen — ist dadurch gekennzeichnet, dass seine zwei Kohlenstoffatome lediglich mit Amid- und Imidgruppen verbunden sind. Dasselbe kann daher aus einem Dicyandiamid der Formel III nur dann (ohne Atomverschiebungen) hervorgehen, wenn die sich anlagernde Basis am Stickstoffatom drei differente, selbständig auftretende Radicale enthält:



Entspricht aber die als Additionsobject gewählte Basis dem Typus $N \begin{smallmatrix} a \\ b \end{smallmatrix}$, d. h. enthält sie ein zweiwerthiges, nicht in einwerthige mit selbständigen Functionen ausgerüstete Radicale zerlegbares Fragment, so ist die Realisirbarkeit der Gleichung



und damit die Dicyandiamidformel III — wenigstens für die hier in Betracht kommende Reaction — ausgeschlossen.

Wir haben nun gefunden, dass sich Dicyandiamid in der That mit einer — den genannten Forderungen genügenden — Basis, nämlich mit Piperidin $N \begin{smallmatrix} H \\ C_5H_{10} \end{smallmatrix}$ vereinigen lässt und zwar so leicht, dass die Addition unter richtig gewählten Bedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt.

¹⁾ Reibenschuh, Monatshefte für Chemie IV, 388.

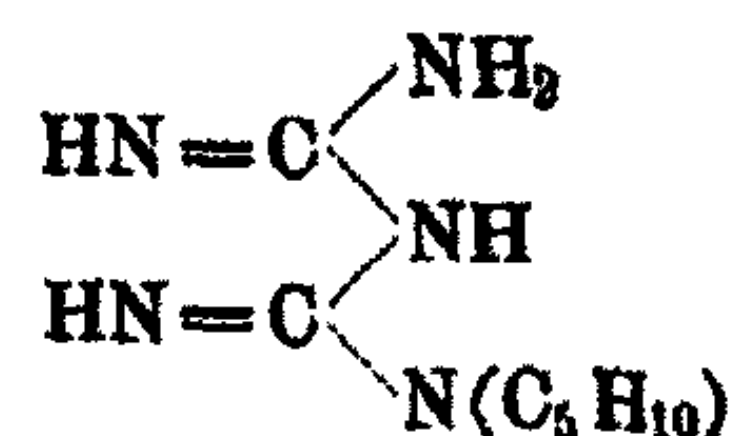
Emich, Monatshefte für Chemie IV, 395.

Smolka, Monatshefte für Chemie IV, 829.

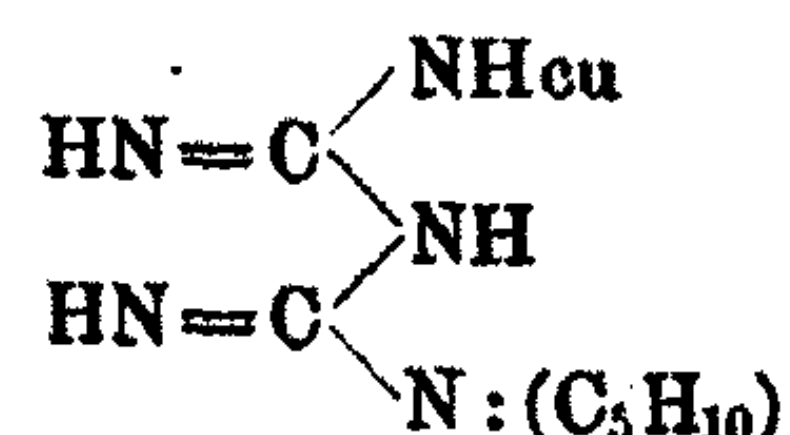
Smolka, Monatshefte für Chemie VIII, 379.

Smolka, Monatshefte für Chemie IX, 227.

Das Additionsproduct erweist sich in jeder Beziehung als echter Biguanidabkömmling¹⁾; wir bezeichnen es daher als Piperylbiguanid und geben ihm die Formel

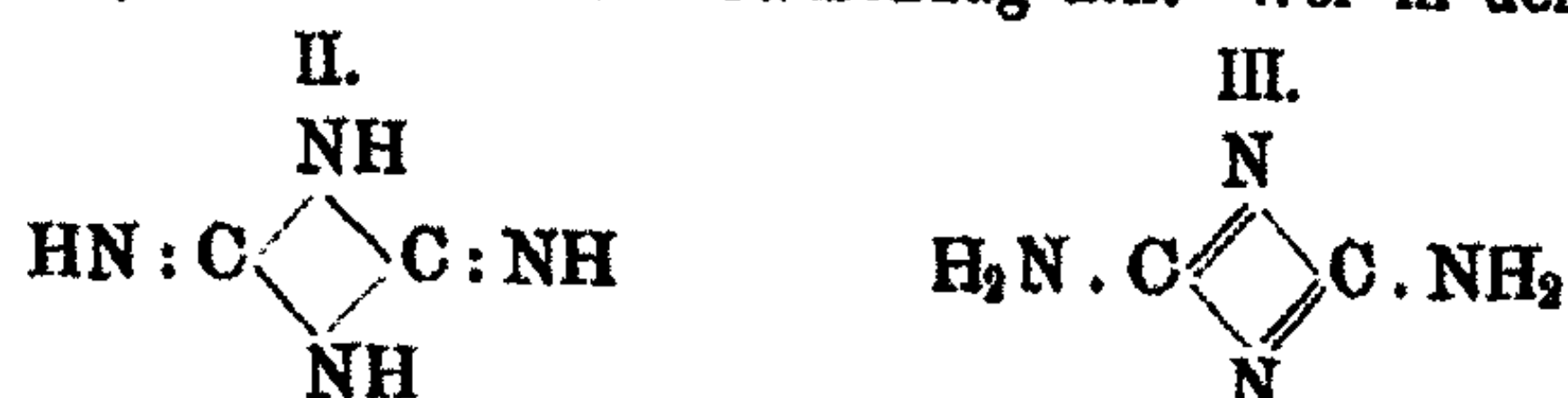


Wie seine Muttersubstanz, ist es eine äusserst kräftige, leicht in Wasser lösliche Base; wie diese bildet es zwei Reihen schön krystallisirender Salze $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_5$, R und $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_5$, 2R — neutrale und saure — und wie das Biguanid lässt es den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch das einwerthige Kupferatom zu, indem es eine metallhaltige, einsäurige Basis



erzeugt, welche auch hier durch prächtig rosenrothe Farbe ausgezeichnet ist. Diese Basis wird wie Biguanidkupfer nicht durch Alkalien, wohl aber durch Mineralsäuren in Piperylbiguanid und Kupferoxyd zerlegt.

Wir geben uns in Bezug auf die Bedeutung, welche die Entstehungsweise des Piperylbiguanids für die Frage der Dicyandiamidformel besitzt, durchaus keiner Täuschung hin. Wer in den Formeln



die Symbole zweier verschiedener Individuen von selbständiger Existenz erblickt, wird allerdings durch die Synthese des Piperylbiguanids veranlasst werden, das Schema III zu verlassen. Betrachtet man indess mit uns diese Bilder lediglich als zwei Gruppierungszustände des nämlichen Moleküls²⁾, so ist aus dem Inhalt der nachfolgenden Mittheilung nichts Anderes zu folgern, als dass das Dicyandiamid in diesem besonderen Falle nicht im Sinne der Diamidformel reagirt.

¹⁾ Piperidin könnte sich ja mit einem Dicyandiamid vom Schema III zu einer Base $\text{NH}=\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{N} \\ \text{NH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{10}) \end{array} \end{array}$ vereinigen. Dies wäre aber kein Substitutionsproduct des Biguanids.

²⁾ Bamberger, diese Berichte XXIII, 1868.

Jedenfalls ist in der Bildung des Piperylbiguanids eine Thatsache aufgefunden, welche — im Gegensatz zu den bisher bekannten — in einer der drei concurrirenden Formeln keinen Ausdruck findet.

Dass Formel III selbst als desmotrope Form von No. II nicht in Betracht kommt, glauben wir deshalb annehmen zu dürfen, weil das Dicyandiamid nicht nur keine basischen, sondern im Gegentheil schwach saure Eigenschaften besitzt.

Im Uebrigen scheint uns der eleganteste und der sich an analoge Erscheinungen¹⁾ am besten anschmiegende Ausdruck für sämtliche Eigenschaften des Dicyandiamids noch immer in der Cyanguanidin-formel (I)



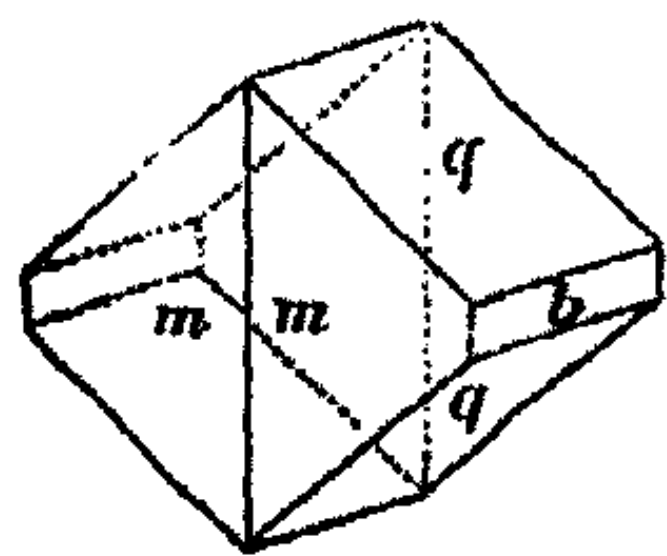
enthalten zu sein.

Da das Dicyandiamid — obwohl seit Jahrzenten bekannt — niemals krystallographisch untersucht worden zu sein scheint, so haben wir dasselbe zur Ausfüllung dieser Lücke Hrn. Dr. de Neufville zur Verfügung gestellt. Derselbe hatte die Güte, uns folgende Daten darüber mitzuthellen:

Kleine gelbliche Krystalle mit den Flächen $m = \infty P \{110\}$; $q = \check{P} \infty \{011\}$; $b = \infty \check{P} \infty \{010\}$; meistens tafelförmig nach dem Brachydoma, während b stets untergeordnet auftritt und manchmal ganz fehlt.

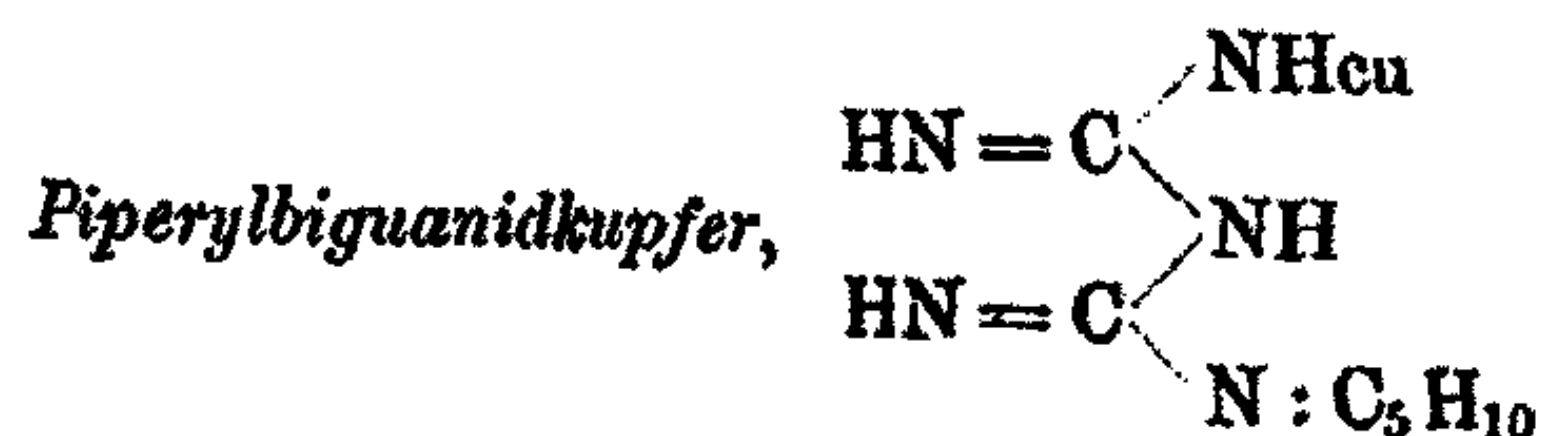
Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.9980 : 1 : 0.6875.$$



	Gemessen	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$89^\circ 49'$	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}\bar{1}) =$	$51^\circ 56'$	—
$q : m = (011) : (110) =$	$72^\circ 4'$	$72^\circ 1'$

Vollkommene Spaltbarkeit nach dem Brachydoma.



1.7 g Dicyandiamid und 2.5 g Kupfervitriol werden mit 2 g Piperidin und 10 ccm Wasser einige Stunden auf $100-120^\circ$ erhitzt. Nach dem Erkalten bemerkt man das Piperylbiguanidkupfer — ver-

¹⁾ l. c. 1863—1868.

mischt mit Kupferoxyd — in prachtvoll rothen, atlasglänzenden Blättchen an der Rohrwandung abgeschieden. Die Flüssigkeit selbst ist weinroth gefärbt. Sollte sich am Boden des Gefässes noch eine blaue Schicht von Kupferverbindungen zeigen, so ist der Inhalt des Rohres nach hinreichendem Umschütteln abermals zu erhitzen.

Zur Reinigung der Base wird die abfiltrirte und mit kaltem Wasser sorgfältig gewaschene Masse in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Weinsäure und darauf mit Natronlauge versetzt; die Kupferbase scheidet sich dann als glänzender, rosenrother Krystallniederschlag aus.

Zweckmässiger ist es aber, die Vereinigung von Dicyandiamid und Piperidin bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen. Auf Grund vergleichender Versuche¹⁾ können wir folgende Vorschrift empfehlen:

1 g Dicyandiamid und 1.47 g Kupfervitriol werden in fein gepulvertem Zustande mit 1.76 g Piperidin und 9 g Wasser in einer Stöpselflasche angesetzt; operirt man mit grösseren Mengen, so beugt man der in diesem Falle eintretenden Selbsterwärmung durch Kühlung mit kaltem Wasser vor. Schon nach kurzer Zeit geht die Farbe der Lösung von Dunkelblau durch Violett in Weinroth über und nach mehreren Stunden pflegt der Gefässinhalt zu einem Magma erstarrt zu sein, welches bereits sehr beträchtliche Mengen der Kupferbase umschliesst. Beendet ist die Einwirkung erst nach Verlauf einiger Tage; man bemerkt dann ein feines, rosenrothes Krystallpulver, über welchem eine rein weinroth gefärbte Flüssigkeit steht. In einem speciellen Falle überzeugten wir uns durch Ausführung einer Stickstoffbestimmung, dass das so erhaltene Product nach genügendem Auswaschen mit Wasser chemisch reines Piperylbiquanidkupfer darstellte:

0.1602 g (100^o tr.) gaben 49.7ccm Stickstoff, Tem. = 10^o, Barom. = 711 mm.

Ber. für C ₇ H ₁₄ N ₅ Cu	Gefunden
N 35.08	34.73 pCt.

Das Filtrat enthält ausser nicht unbeträchtlichen Mengen der Kupferbase, welche sich erst nach längerem Stehen in glänzenden Nadeln an der Gefässwandung abscheiden, unverändertes Dicyandiamid und Piperidin, welche natürlich zurückgewonnen werden können. Letzteres z. B. in der Weise, dass man das Piperidin nach vorherigem Zusatz von viel Kali ansäthert, die wässrige Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, zur Trockne verdampft und dem Rückstande das Dicyandiamid durch kochenden absoluten Alkohol entzieht.

Wir haben das unmittelbare Product der Reaction in der Mehrzahl der Fälle durch Lösen in weinsäurehaltiger Schwefelsäure und

¹⁾ Näheres darüber in der demnächst erscheinenden Inauguraldissertation von L. Seeberger.

Ausfällen mit Alkalien gereinigt, da die schwefelsaure Lösung bisweilen nach kurzem Stehen schwerlösliche, glänzende, feine Nadeln einer noch ununtersuchten Kupferverbindung absetzte, welche erst durch Filtration entfernt wurde, bevor wir das Piperylbiquanidkupfer mit Natronlauge niederschlugen.

Piperylbiquanidkupfer ist in kaltem Wasser sehr wenig, etwas leichter in kochendem löslich und scheidet sich als fein vertheiltes, rosenrothes Krystallpulver ab; lässt man ihm hinreichend Zeit, so nimmt es die Form glänzender, wohlausgebildeter Nadelchen oder Blättchen an. Unlöslich in Benzol, Ligroin und Aether, löst es sich ziemlich leicht in kochendem Aethylalkohol, Aceton und namentlich Amylalkohol auf, um indess beim Erkalten erst nach Entfernung der Hauptmenge des Lösungsmittels wieder auszufallen. Kochendes Chloroform löst wenig, kaltes nur Spuren. Die Lösungsfarbe ist weinroth.

Die Base bräunt und zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen.

- I. 0.2262 g (vacuumtrocken) gaben 0.0444 g Kupferoxyd = 0.0354 g Kupfer.
- II. 0.1275 g (vacuumtrocken) gaben 0.1964 g Kohlensäure und 0.0895 g Wasser.
- III. 0.1262 g (vacuumtrocken) gaben 40.5 ccm Stickstoff, Temp. = 17°, Barom. = 720 mm.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
	für $C_7H_{14}N_5Cu$	I.	II.	III.	
Cu	15.79	15.65	—	—	
C	42.10	—	42.01	—	,
H	7.02	—	7.76	—	,
N	35.08	—	—	35.23	,

Die Ausbeute an chemisch reinem Piperylbiquanidkupfer beträgt 65 pCt. der Theorie; in Wirklichkeit jedoch erheblich mehr, da sich — wie bereits bemerkt — ein Theil des Ausgangsmaterials der Reaction entzieht, welcher gesammelt und bei Bestimmung des Ertrages in Abrechnung gebracht werden kann.

Schwefelsaures Piperylbiquanidkupfer, ($C_7H_{14}N_5$)₂Cu, H₂SO₄,

wird erhalten, indem man äquimoleculare Mengen von Base und Säure zusammenbringt; ein Ueberschuss an Säure ist zu vermeiden, da er die Substanz in die Sulfate des Piperylbiquanids und des Kupfers zerlegt (s. unten).

3 g der Kupferbase wurden mit 15.04 ccm Normalschwefelsäure und etwas Wasser in einer Reibschale möglichst fein zerrieben und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit

verschwunden und die ganze Masse in einen Krystallbrei feiner, rosenrother Nadelchen verwandelt war. Zum Zweck der Reinigung wurden sie aus kochendem Wasser umkrystallisirt; derjenige Theil, welcher sich der dabei stattfindenden und sogleich zu besprechenden Zersetzung entzieht, krystallisirt beim Erkalten in Form glänzender, hellrother Nadeln aus, welche sich, ohne zu schmelzen, bei etwa 160° schwarz färben. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem erheblich mehr — mit weinrother Farbe — löslich.

0.1878 g Substanz gaben 0.09246 g Baryumsulfat.

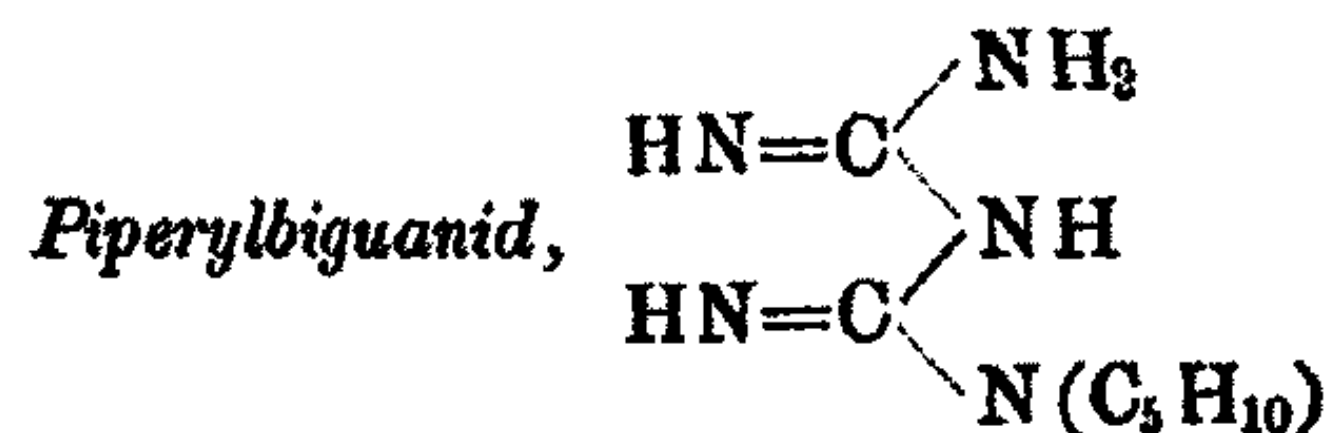
Ber. für $C_7H_{14}N_5Cu, \frac{H_2SO_4}{2}$	Gefunden
SO_3 16.09	16.90 pCt.

(Das geringe Plus ist auf einen kleinen Chlorbaryumgehalt des schwefelsauren Baryums zurückzuführen.)

Das Salz zersetzt sich mit kochendem Wasser in Kupferoxyd und Piperylbiquanidsulfat:



Dieses Sulfat findet sich daher in der Mutterlauge des umkrystallisirten und vom Kupferoxyd filtrirten Kupferpiperylbiquanidsulfats in erheblichen Mengen vor neben geringen Quantitäten des letzteren. Zur Trennung beider dampft man die Flüssigkeit zur Trockne und nimmt den Rückstand mit etwas kaltem Wasser auf. Das Sulfat der Kupferbase bleibt dabei zurück, während das Piperylbiquanidsalz durch Einengen des Filtrats gewonnen werden kann.



Zum Zwecke der Entkupferung der oben beschriebenen Base wird dieselbe in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure gelöst und durch Schwefelwasserstoff vom Metall befreit. Das Filtrat vom Schwefelkupfer scheidet das Piperylbiquanid auf Zusatz von viel concentrirter Natronlauge in weissen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln ab, welche, sofort auf Porzellan gegeben, den Schmelzpunkt 163° zeigten. In Folge von Carbonatbildung geht er indess schnell in die Höhe. Aus diesem Grunde legen wir auch keinen Werth auf diese Schmelzpunktsangabe.

Piperylbiquanid ist eine in prächtigen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Base, welche stark alkalisch reagirt und mit Begierde Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. In Wasser ist sie leicht löslich, ebenso in Chloroform, schwer in Natronlauge, Aether und Benzol;

Alkohol nimmt sie kochend unschwer auf und setzt sie beim Erkalten in glänzenden Prismen wieder ab.

Zur Darstellung der Salze wurde das Filtrat des Schwefelkupfers mit sehr viel überschüssiger Natronlauge versetzt und — ohne dass die reichlich ausfallende Base abfiltrirt wurde — häufig auschloroformirt. Die Chloroformlösung wird durch ein ungenässtes Filter gegossen, durch Destillation vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in absolut alkoholischer Lösung mit der betreffenden Säure versetzt, bis Lakmus deutlich geröthet wird.

Saures salzsaures Piperylbiguanid, $C_7H_{15}N_5, 2HCl$,

scheidet sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in dicken, aus Nadeln zusammengesetzten Krystallkrusten ab. Dieselben lösen sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol auf und scheiden sich bei vorsichtigem Zusatz von Aether in feinen weissen Nadelchen ab, welche bei 217° schmelzen und saure Reaction besitzen.

0.1688 g gaben — vacuumtrocken — 0.1990 g Chlorsilber = 0.04923 g Chlor.

Ber. für $C_7H_{17}N_5Cl_2$		Gefunden
Cl	29.33	29.16 pCt.

Saures schwefelsaures Piperylbiguanid, $C_7H_{15}N_5, H_2SO_4$,

fällt beim Versetzen der alkoholischen Basenlösung mit verdünnter Schwefelsäure bald als voluminöser, krystallinischer Niederschlag aus, welcher — sobald soviel Säure hinzugefügt ist, dass die Lösung sauer reagirt — den Gefässinhalt in einen dicken Krystallbrei verwandelt. Letzterer wurde abgesaugt, mit etwas absolutem Alkohol gewaschen, in möglichst wenig Wasser gelöst und durch tropfenweisen Zusatz von Alkohol in Form eines aus weissen Nadelchen bestehenden Krystallpulvers wieder zur Abscheidung gebracht.

Das Salz schmilzt bei 173° unter Blasenbildung und Trübung, reagirt sauer, löst sich sehr leicht in Wasser, schwierig in Alkohol und zeigt sich beim Reiben mit dem Achatpistill stark elektrisch.

Nachdem es im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet war, verlor es noch beim Erhitzen auf 100° 10.53 pCt. Wasser, denn

0.4541 g nahmen ab um 0.04785 g.

Ber. für $C_7H_{17}N_5SO_4 + 1\frac{3}{4}H_2O$		Gefunden
H_2O	10.55	10.53 pCt.

Das Salz ist nach dem Trocknen bei 100° oder auch im Vacuum stark hygroskopisch.

0.14725 g gaben — 100° trocken — 0.1294 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_7H_{17}N_5SO_4$		Gefunden
SO_3	29.96	30.15 pCt.

Neutrales Piperylbiguanidsulfat, $(C_7H_{15}N_5)_2, H_2SO_4$.

Das Filtrat des durch Zusatz von Schwefelsäure abgeschiedenen Salzes schied beim Verdunsten des Alkohols prachtvoll glasglänzende, wasserhelle, kurze, dicke Prismen ab, welche sich durch ihre neutrale Reaction, durch ihren höheren — bei 219° liegenden — Schmelzpunkt, durch ihre leichtere Löslichkeit in Alkohol, und vor allem durch das grössere Krystallisationsvermögen von dem eben beschriebenen Salz unterscheiden. Auch sie sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich.

Sie verlieren schon im Vacuum an Gewicht und verwittern.

0.61975 g — vacuumtrocken — verloren, auf 100° erhitzt, 0.0525 g.

Ber. für $(C_7H_{15}N_5)_2H_2SO_4 + 1\frac{1}{8}H_2O$	Gefunden
H_2O 9.01	8.47 pCt.

0.1015 g — 100° trocken — gaben 0.05535 g Baryumsulfat = 0.0189 g Schwefelsäureanhydrid.

Ber. für $(C_7H_{15}N_5)_2H_2SO_4$	Gefunden ¹⁾
SO_3 18.35	18.63 pCt.

Chloroplatinat des Piperylbiguanids, $C_7H_{15}N_5, 2HCl, PtCl_4$.

Beim Verdunsten der wässrigen mit etwas Salzsäure und Platinchlorid versetzten Lösung des Chlorhydrats scheidet sich das Doppelsalz allmählich in herrlichen, glasglänzenden, rhomboëderähnlichen Prismen von orangerother Farbe aus, welche in Wasser leicht löslich sind und bei 252° unter Aufblähen und Gasentwicklung schmelzen. Bereits einige Grade vorher schwärzen sie sich.

0.1640 g gaben — vacuumtrocken — 0.05525 g Platin.

Ber. für $C_7H_{17}N_5Cl_6Pt$	Gefunden
Pt 33.62	33.68 pCt.

Chloraurat des Piperylbiguanids, $C_7H_{15}N_5, 2HCl, AuCl_3$.

Dasselbe wurde wie das vorhergehende Salz bereitet. Die stark eingeeengte Lösung setzte beim Reiben mit dem Glasstab einen goldgelben, aus kleinen Prismen bestehenden, glänzenden Niederschlag ab, welcher, im Vacuum bis zur Constanz getrocknet, beim Erhitzen auf 100° nicht an Gewicht verlor.

0.1640 g — 100° trocken — gaben 0.0587 g Gold.

Ber. für $C_7H_{17}N_5Cl_3Au$	Gefunden
Au 36.05	35.8 pCt.

Ueber die merkwürdige Veränderung, welche das Piperylbiguanid durch die gemeinsame Einwirkung von Chloroform und Alkalien erleidet, hoffen wir in kurzer Zeit berichten zu können.

¹⁾ Das geglühte Baryumsulfat musste mit kochendem Wasser extrahirt werden, um etwas Chlorbaryum daraus zu entfernen.

156. Th. Zincke und Fr. Küster: Ueber Propyliden-
essigsäure aus Malonsäure und aus *o*-Amidophenol.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 25. März.)

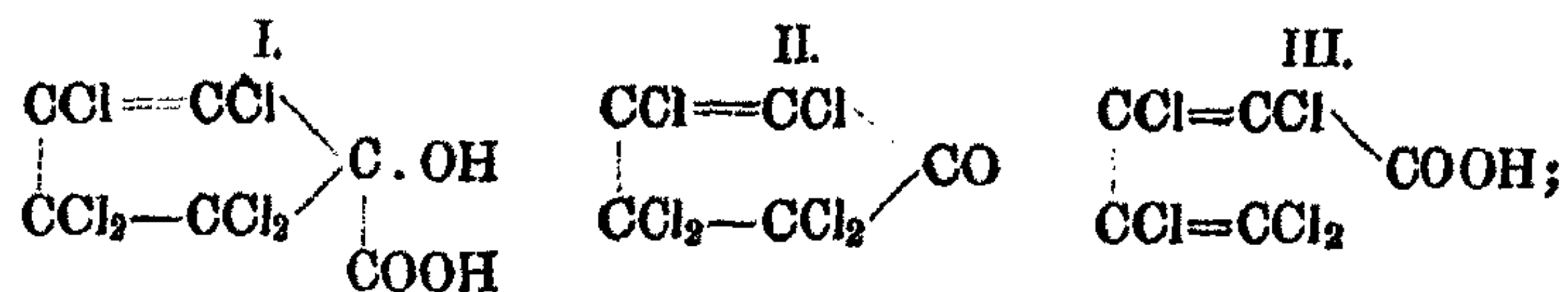
Zu den nachfolgenden Versuchen sind wir durch eine Bemerkung von Fittig und Fränkel veranlasst worden: die genannten Chemiker halten es für möglich¹⁾, dass die von uns aus Brenzcatechin resp. *o*-Amidophenol dargestellte Säure $C_5H_8O_2$, welche wir für Propylidenessigsäure: $CH_3-CH_2-CH=CH-COOH$ ansprechen, identisch sein könne mit der Aethylidenpropionsäure, $CH_3-CH=CH-CH_2-COOH$, aus Acetaldehyd und Bernsteinsäure.

Nun haben wir seiner Zeit unsere Säure für Propylidenessigsäure gehalten, weil sie sich als identisch erwies mit der von Komenos²⁾ aus Propionaldehyd und Malonsäure dargestellten Säure; beide Säuren haben wir neben einander untersucht, ohne eine Verschiedenheit beobachten zu können. Ist unsere Säure Aethylidenpropionsäure, so muss also auch die aus Malonsäure und Propionaldehyd dargestellte Verbindung Aethylidenpropionsäure sein. Bei der Darstellung oder Reinigung derselben müsste also eine Umlagerung eingetreten sein oder die Propylidenessigsäure ist an und für sich nicht beständig, sie geht sofort in Aethylidenpropionsäure über. Dass dies möglich ist, kann im Hinblick auf das eigenartige Verhalten der ungesättigten Säuren nicht absolut in Abrede gestellt werden.

Für uns hat aber die Frage: ob die aus Brenzcatechin und *o*-Amidophenol erhaltene Säure Aethylidenpropionsäure oder Propylidenessigsäure ist, eine weitere Bedeutung. Auf Grund der Bildung von Propylidenessigsäure haben wir für die Umwandlungsproducte des Brenzcatechins Constitutionsformeln abgeleitet, dem zuerst entstehenden Hexachlordiketon, $C_6Cl_6O_2$, die Formel:



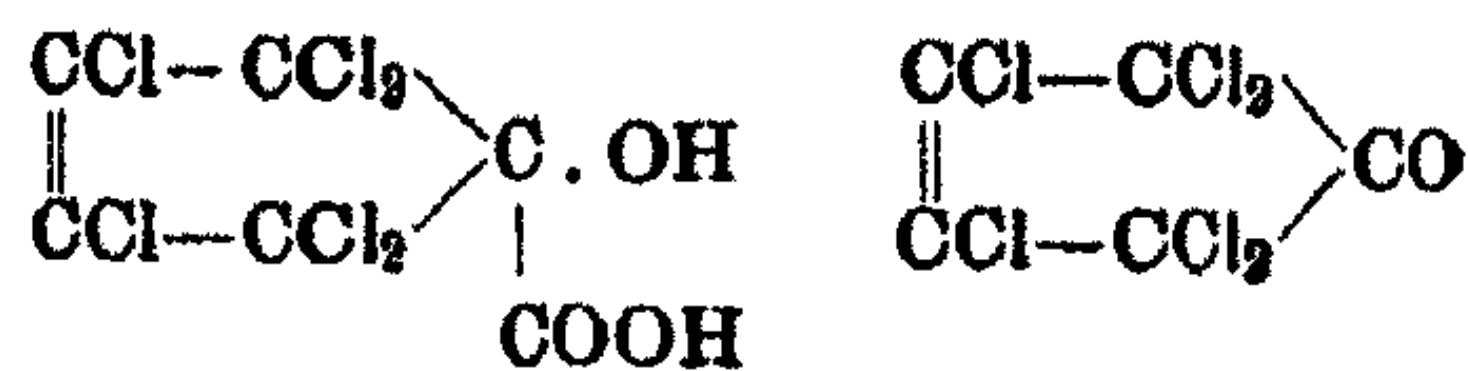
gegeben und die Verbindungen $C_5Cl_6OHCOOH$, CCl_2-CCl_2-CO
 C_5Cl_6O , C_4Cl_5COOH dementsprechend ausgedrückt



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 255, 33.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 218, 166.

während wir für die Umlagerungsproducte von I und II die symmetrischen Formeln



für die richtigen hielten ¹⁾).

Stellt sich nun nachträglich heraus, dass die durch Reduction der Säure $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{COOH}$ (III) erhaltene Säure Aethylidenpropionsäure ist, so müssen die obigen Formeln geändert werden, die erste Reihe muss dann durch die symmetrischen Formeln ausgedrückt werden.

Glücklicherweise ist es jetzt nach den Untersuchungen von Fittig sehr leicht, zu entscheiden, ob eine Säure Aethylidenpropionsäure oder Propylidenessigsäure ist; man braucht dieselbe nur mit Bromwasserstoff zu verbinden und dann mit Wasser zu kochen. Bildet sich Valerolacton, so liegt Aethylidenpropionsäure vor, andernfalls Propylidenessigsäure.

Diesen Versuch haben wir nun mit beiden Säuren — der aus Malonsäure dargestellten und der durch Reduction aus $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{COOH}$ (III) erhaltenen — ausgeführt und dabei gefunden, dass beide Säuren sich völlig gleich verhalten. Aus beiden entsteht in minimaler, aber doch noch erkennbarer Menge Valerolacton neben grösseren Mengen einer bromfreien Säure, welche wohl eine Oxysäure sein wird.

Die Bildung dieser kleinen Menge von Valerolacton ist merkwürdig, sie deutet vielleicht darauf hin, dass unter dem Einfluss von Bromwasserstoff eine Umlagerung in umgekehrter Richtung wie durch Natronlauge ²⁾ bewirkt wird, oder dass bei häufigem Destilliren von Propylidenessigsäure sich kleine Mengen von Aethylidenpropionsäure bilden.

Die experimentellen Details der Untersuchungen lassen wir hier folgen.

Propylidenessigsäure aus Malonsäure.

Wir haben im Wesentlichen nach den Angaben von Fittig und Fränkel ³⁾ gearbeitet und 4—5 g der Säure, welche zwischen 193°

¹⁾ Diese Berichte XXII, 486 und XXIII, 812.

²⁾ Nach den Untersuchungen von Fittig (diese Berichte XXIV, 82) ist zu erwarten, dass beim Kochen mit Natronlauge Allylessigsäure in Aethylidenpropionsäure und diese weiter in Propylidenessigsäure übergeht.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 255, 30.

und 196° kochte und welche wiederholt destilliert war, angewandt. Unter Kühlung mit Eis wurde etwas mehr als das gleiche Volum bei 10° gesättigter Bromwasserstoffsäure zugesetzt; starke Erwärmung war nicht wahrnehmbar. Unter häufigem Umschütteln blieb die Mischung einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, dann wurde etwas Eiswasser zugesetzt, die entstandene Bromvaleriansäure abgehoben, wiederholt mit kleinen Mengen Eiswasser gewaschen und schliesslich im Exsiccator neben Kalihydrat und Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was ziemlich lange Zeit in Anspruch nahm.

0.1248 g der so behandelten Säure lieferten 0.1277 g Bromsilber.

Ber. für $C_5H_9BrO_2$	Gefunden
Br 44.18	43.54 pCt.

Die erhaltene Säure ist demnach nahezu reine Bromvaleriansäure. Sie wurde jetzt mit etwa 500 ccm Wasser einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann mit Soda übersättigt und die alkalische Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung, sorgfältig mit etwas Potasche getrocknet, hinterliess beim Abdestilliren eine kleine Menge — 2 bis 3 Tropfen — einer öligen Flüssigkeit, welche mit Wasser mischbar war, auf Zusatz von Potasche aber wieder abgeschieden wurde und im Capillarrohr bei 201.5—202° kochte. Sie besitzt also alle Merkmale, welche dem Valerolacton zukommen, und wir zweifeln auch nicht, dass dasselbe hier vorliegt.

Was aus der Hauptmenge der Bromvaleriansäure geworden ist, haben wir nicht feststellen können, wahrscheinlich ist eine Oxysäure entstanden, mit Aether liess sich dieselbe schlecht ausziehen.

Propylidenessigsäure aus *o*-Amidophenol.

Der Versuch, zu welchem eine bei 192—195° siedende Säure diente, wurde mit denselben Mengen und unter sonst ganz gleichen Verhältnissen ausgeführt. Beim Trocknen im Exsiccator wollte sich lange Zeit kein constantes Gewicht einstellen, auch hat die Analyse kein so günstiges Resultat ergeben wie die der ersten Säure.

0.1940 g lieferten 0.1834 g Bromsilber.

Ber. für $C_5H_7BrO_2$	Gefunden
Br 44.18	40.25 pCt.

Ein Fehler in der Analyse dürfte kaum vorliegen, wahrscheinlich ist noch etwas der ursprünglichen Säure beigemischt gewesen. Da das Endresultat hierdurch nicht beeinträchtigt werden konnte, so haben wir die Säure wie oben mit Wasser gekocht, mit Soda übersättigt und mit Aether ausgezogen. Auch hier wurden einige Tröpfchen

einer indifferenten, mit Wasser mischbaren Flüssigkeit erhalten, welche bei 201.5—202° kochte, in Potaschelösung war sie unlöslich.

Die Hauptmenge der Umsetzungsproducte war also genau wie bei der Säure aus Malonsäure an Natron gebunden in der wässrigen Lösung geblieben.

An der Identität der beiden untersuchten Säuren kann nach obigen Resultaten wohl nicht gezweifelt werden, und ebenso wenig daran, dass dieselben keine Aethylidenpropionsäure sind. Die Bildung der kleinen Menge von Lacton bleibt freilich noch aufzuklären; hätte nur die Säure aus *o*-Amidophenol das Lacton geliefert, so könnte man vermuthen, dass bei der Reduction der Säure C_4Cl_2COOH zunächst Aethylidenpropionsäure entstanden sei und diese sich dann theilweise umgelagert habe, da sie einige Zeit im Wasserbade mit Natriumamalgam in Berührung gelassen wurde. Da aber die Säure aus Malonsäure sich genau so verhält, so darf eine derartige Annahme nicht ohne Weiteres gemacht werden. Immerhin ist es aber möglich, dass das Erwärmen bei der Reduction eine Umlagerung herbeigeführt hat, und wir wollen deshalb, so mühevoll es auch ist, unsere Versuche unter Vermeidung jeder Erwärmung wiederholen. Wir warten nur noch die Resultate der Reduction der isomeren leicht zersetzlichen Säure C_4Cl_2COOH ¹⁾ ab, welche wir noch nicht beenden konnten, die erhaltene, schon früher (diese Berichte XXIII, 821) erwähnte Säure, welche der Propylidenessigsäure sehr ähnlich war, zeichnete sich durch stark reducirende Eigenschaften aus, welche auch in die Salze übergingen. Wir sind aber jetzt, wo wir grössere Mengen der Säure in Händen haben, zu der Ueberzeugung gelangt, dass diese Eigenschaft der reinen Säure nicht mehr zukommt und versuchen nun letztere darzustellen, was aber noch nicht gelungen ist, die Säure hält hartnäckig etwas Chlor zurück.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2208.

157. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole.

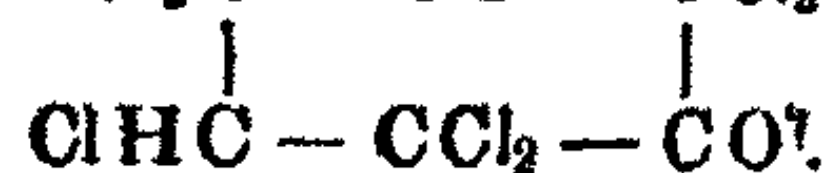
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 25. März.)

[Sechste Mittheilung.]

Ueber die Einwirkung von Chlor auf Resorcin
von Th. Zincke und S. Rabinowitsch ¹⁾.Heptachlor-*m*-diketo-*R*-hexylen

(Heptachlorresorcin),



Das Pentachlorresorcin nimmt, in $\frac{1}{2}$ Chloroform- oder Eisessig-
lösung längere Zeit mit Chlor behandelt, noch zwei Atome Chlor auf
und geht in die Heptachlorverbindung über. Zur Darstellung
derselben ist es aber nicht nöthig, das Pentachlorderivat zu isoliren,
man leitet, ohne die Abscheidung des Pentachlorresorcins abzuwarten
(vergl. diese Berichte XXIII, 3777), weiter Chlor ein, wendet aber
zweckmässig von vornherein mehr Chloroform an (auf 1 Theil Re-
sorcin 10 Theile Chloroform). Die stark chlorhaltige Lösung bleibt,
mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen, einige Tage stehen, riecht sie
dann noch nach Chlor und giebt eine Probe, auf dem Uhrschildchen ver-
dunstet, einen öligen Rückstand, welcher auch bei Zusatz von etwas
Pentachlorresorcin keine Spur von Krystallisation zeigt, so ist die
Einwirkung beendet, andernfalls leitet man nochmals Chlor ein, lässt
wieder einige Zeit stehen und prüft von Neuem.

Am besten verbindet man die Darstellung der Heptachlorverbin-
dung mit derjenigen des Pentachlorresorcins. Man verfährt so wie
bei letzterem angegeben, giesst die Mutterlauge von dem ausgeschiede-
nen Pentachlorderivat ab und leitet weiter Chlor ein, bis eine Probe
beim Verdampfen keine Spur von Krystallisation mehr erkennen lässt.
Nun wird das Chloroform abdestillirt und der ölige gelbe Rückstand
wiederholt im luftverdünnten Raum destillirt und das unter 25—30 mm
Druck bei 170—180° Uebergehende für sich aufgefangen.

Das Heptachlor-*m*-diketo-*R*-hexylen bildet frisch destillirt
ein farbloses dickes Oel, welches allmählich zu einer harten krystalli-
nischen Masse erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 50°, einmal
geschmolzen, wird es nur sehr langsam wieder fest, erstarrt aber so-
fort nach Zusatz einer kleinen Menge der festen Substanz. Der Siede-

¹⁾ Fortsetzung von S. 3784, Bd. XXIII.

punkt liegt bei 25 mm Druck zwischen 170° und 175°. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ist die Verbindung leicht löslich.

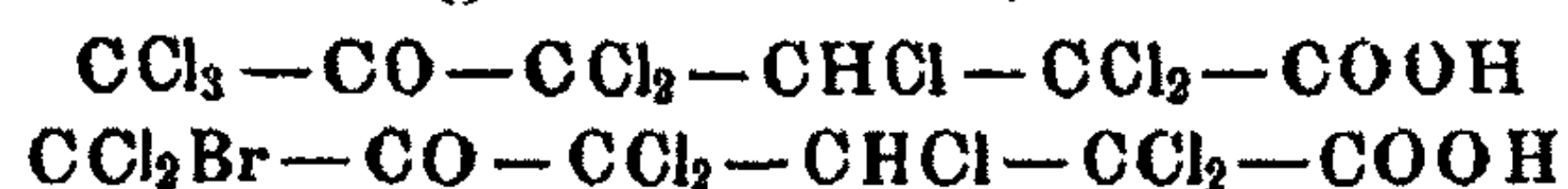
I. 0.5488 g lieferten 0.4206 g Kohlensäure und 0.0207 g Wasser.

II. 0.1691 g lieferten 0.477 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_6Cl_7HO_2$	I.	II.
C	20.38	20.90	— pCt.
H	0.28	0.42	— »
Cl	70.27	—	69.75 »

Zinnchlorür und schwefligsaures Salz reduciren die Heptachlorverbindung zu Trichlorresorcin, $C_6HCl_3(OH)_2$, Tetrachlorresorcin entsteht nicht. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure tritt Abspaltung von Salzsäure ein, die Zersetzung ist aber keine glatte, eine Verbindung $C_6Cl_6O_2$ war nicht aufzufinden. Wasser wirkt zersetzend ein, zunächst scheint wie bei der Pentachlorverbindung Hydratbildung einzutreten, dann bilden sich ölige Producte. Von Natriumacetat und ebenso von Natriumcarbonat wird die Heptachlorverbindung gelöst, augenscheinlich unter Bildung von Säuren, welche aber ölig waren und vorläufig nicht untersucht worden sind. Auch durch Einwirkung von Ammoniak in Benzollösung wurden unerquickliche harzige Producte erhalten. Die Heptachlorverbindung giebt meist grade mit denjenigen Agentien, welche bei dem Pentachlorresorcin zu gut charakterisirten Verbindungen führen, keine bemerkenswerthen Producte. Dagegen liefert sie unter dem gleichzeitigen Einfluss von Wasser und Halogen sehr charakteristische Zersetzungsproducte, was bei der Pentachlorverbindung nicht der Fall ist.

Bei der Einwirkung von Halogen und Wasser wird Halogenoxyl (ClOH, BrOH) addirt unter gleichzeitiger Spaltung des sechsgliedrigen Ringes, es entstehen Ketosäuren von der Formel: $C_6H_2Cl_5O_3$ und $C_6H_2Cl_7BrO_3$. Die Constitution derselben kann, wie in der Einleitung auseinander gesetzt worden ist, durch die Formeln:



ausgedrückt werden.

Einwirkung von Chlor und Brom bei Gegenwart von Wasser auf Heptachlorresorcin.



Zur Darstellung dieser Säure haben wir uns anfangs des Chlorhydrats bedient. 5 g der Heptachlorverbindung wurden in 10 g Eisessig gelöst, dann abgepresstes Chlorhydrat in grösserem Ueberschuss zugefügt und nach einigem Stehen gelinde auf dem Wasserbade bis

zur beginnenden Trübung erwärmt. Beim Stehen in der Kälte scheidet sich jetzt die Säure als farbloses, bald erstarrendes Öl ab.

Die Ausbeute an roher lufttrockener Säure ist nahezu die berechnete.

Ohne die Ausbeute sehr zu beeinträchtigen, kann man die Anwendung des Chlorhydrats umgehen, man sättigt die essigsaure Lösung mit Chlor und fügt nun, während weiter Chlor eingeleitet wird, nach und nach kleine Stückchen Eis hinzu, im Ganzen etwa doppelt soviel als Eisessig angewendet wurde. Es bildet sich dann reichlich Chlorhydrat; man lässt wieder stehen und leitet, wenn der Geruch nach Chlor rasch verschwinden sollte, unter Zusatz von Eis nochmals Chlor ein.

Das zu diesen Versuchen dienende Heptachlorid braucht nicht durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt zu werden, man kann direct das Rohproduct, wie es durch Abdestilliren des Chloroforms gewonnen wird, anwenden.

Noch einfacher und bequemer ist es, von vornherein in essigsaurer Lösung zu chloriren. Man löst das Resorcin in der zehnfachen Menge Eisessig und leitet einen kräftigen Strom von trockenem Chlor ein, die Flüssigkeit erwärmt sich bedeutend, wodurch das zunächst entstehende Trichlorresorcin am Auskrystallisiren verhindert wird und nun leicht durch das weitere Chlor in Pentachlorresorcin übergehen kann. Man hört mit dem Einleiten von Chlor erst auf, wenn die erkaltete Flüssigkeit vollständig mit Chlor gesättigt ist, verschliesst das Gefäss lose und lässt bei mittlerer Temperatur stehen; nach 24—36 Stunden wird von Neuem Chlor eingeleitet und dieses so oft wiederholt, bis eine Probe beim Verdunsten einen Rückstand giebt, welcher keine Spur von Krystallisation zeigt.

Leitet man nicht ausreichend Chlor ein, so bleibt ein Theil des Pentachlorresorcins unverändert und die Ausbeute ist eine geringere, im Uebrigen schadet letzteres nicht.

Die essigsaure, mit Chlor gesättigte Lösung wird nun wie oben behandelt, man setzt Eisstücke und Wasser — zusammen etwa 20 Theile — zu und leitet weiter Chlor ein, bis reichlich Chlorhydrat entstanden ist. Das Ganze bleibt dann stehen bis ein Theil der Säure $C_6H_2Cl_5O_3$ sich abgeschieden hat, diese wird abfiltrirt und das chlorhaltige Filtrat nach dem Verdünnen mit Wasser auf 50—60° erwärmt, wodurch der Rest zur Ausscheidung kommt.

100 g Resorcin lieferten auf diese Weise behandelt 240—260 g der rohen Säure.

Zur Reinigung krystallisirt man aus heissem Benzol um.

Die Säure $C_6H_2Cl_5O_3$ bildet dicke, glänzende, meist zu Warzen vereinigte farblose Nadeln, welche bei 139—140° schmelzen. In Al-

kohol, Aether, heissem Benzol ist sie leicht löslich, viel weniger löst sie sich in Benzin.

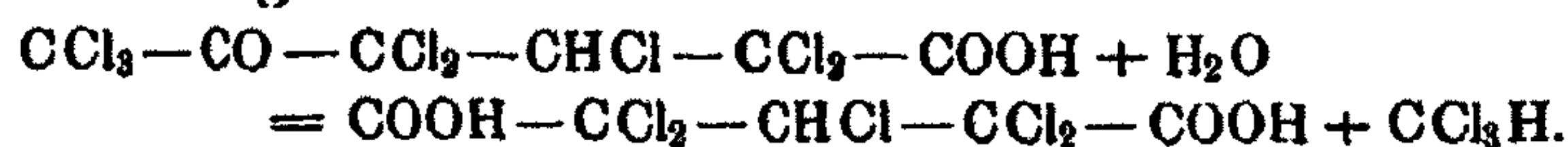
I. 0.1298 g lieferten 0.0848 g Kohlensäure und 0.0082 g Wasser.

II. 0.1224 g lieferten 0.3462 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_6H_2Cl_8O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	17.74	17.81	— pCt.
H	0.45	0.70	— »
Cl	69.92	—	69.94 »

Die Säure ist leicht zersetzbar; aus Jodkalium macht sie Jod frei; erwärmt man sie mit Wasser, so geht zunächst ein Theil in Lösung, dann tritt plötzlich Trübung ein, Kohlensäure entweicht und die unten näher beschriebene Verbindung $C_6Cl_4O_3$ scheidet sich ab.

Beim Lösen der Säure in Aetznatron oder kohlen-saurem Natron spaltet sich Chloroform ab und es entsteht eine Verbindung C_6HClO_4 , welche das Verhalten einer 2basischen Säure zeigt¹⁾. Die Bildung dieser Säure und das gleichzeitige Auftreten von Chloroform beweist, dass die von uns aus andern Gründen für die Säure $C_6Cl_8H_2O_3$ hergeleitete Formel die richtige ist; die Spaltung verläuft entsprechend der Gleichung:



Methyläther. Derselbe entsteht leicht, wenn die Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure erwärmt wird. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure wird er gereinigt. Perlmutterglänzende Blättchen, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in Benzol und Benzin schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 68°. Von kohlen-saurem Natron wird der Aether nicht gelöst.

I. 0.270 g lieferten 0.2014 g Kohlensäure und 0.0312 g Wasser.

II. 0.0974 g lieferten 0.266 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_7H_4Cl_8O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	20.01	20.34	— pCt.
H	0.95	1.28	— »
Cl	67.59	—	67.53 »

Dichlorbromacetyl-pentachlorbuttersäure,
 $CCl_2Br-CO-CCl_2-CHCl-CCl_2-COOH.$

Diese Säure lässt sich noch leichter darstellen als die entsprechende Trichlorverbindung. Man löst das Heptachlorresorcin in

¹⁾ Der Verlauf der Reaction ist jetzt von Hr. v. Lohr sicher festgestellt worden und die Säure $C_6HCl_5O_4$ näher untersucht; dieselbe entspricht jedenfalls der oben gegebenen Formel. Ganz ebenso verhält sich die Verbindung $C_6H_2Cl_7BrO_3$ gegen Alkali.

4—5 Theilen Eisessig, fügt überschüssiges Brom hinzu und verdünnt dann allmählich mit dem mehrfachen Volum Wasser, beim Stehen oder bei gelindem Erwärmen scheidet sich die Säure als rasch erstarrendes Oel ab.

Auch hier ist es nicht nöthig, von dem reinen Heptachlorresorcin auszugehen; man kann die Chlorirung des Resorcins von Anfang an in Eisessiglösung vornehmen, muss aber, wenn dieselbe beendet ist, dafür Sorge tragen, dass das überschüssige Chlor abgedunstet ist, ehe Brom und Wasser zugefügt wird.

Aus 20 g Resorcin wurden auf diese Weise 75 g rohe Säure erhalten.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt, bildet die Säure schöne glänzende Prismen, welche bei 149° schmelzen; in Aether und Alkohol ist sie leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

I. 0.2174 g lieferten 0.1282 g Kohlensäure und 0.0166 g Wasser.

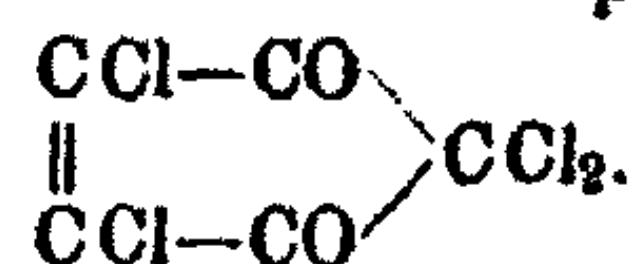
II. 0.2188 g lieferten 0.5702 g Halogensilber, welche im Chlorstrom erbitat 0.54942 g Chlorsilber lieferten.

	Ber. für $C_6H_2Cl_7BrO_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	15.99	16.03	— pCt.
H	0.44	0.84	— „
Cl	55.10	—	54.52 „
Br	17.75	—	17.08 „

Im Verhalten gleicht die Säure durchaus der vorhin beschriebenen Säure $C_6H_2Cl_6O_3$; in alkoholischer Lösung macht sie aus Jodkalium Jod frei; beim Kochen mit Wasser wird sie zersetzt, wobei ein Gemenge von $C_3Cl_4O_2$ mit $C_3Cl_3BrO_2$ entsteht, was leicht verständlich ist. Kohlensaures Natron, sowie Aetznatron wirken spaltend ein, es entsteht¹⁾, wie Hr. v. Lohr neuerdings nachgewiesen hat, $CHCl_2Br$ und die schon oben erwähnte Säure $C_5HCl_3O_4$, was durchaus beweisend für die Constitution der Säure $C_6H_2Cl_7BrO_3$ ist.

Verhalten der Säure $C_6H_2Cl_6O_3$ gegen Wasser.

Tetrachlordiketo-R-penten,



Wie schon erwähnt wurde, zersetzt sich die Säure $C_6H_2Cl_6O_3$ beim Erhitzen mit Wasser und zwar im Sinne der folgenden Gleichung:



Die Verbindung $C_3Cl_4O_2$ ist mit Wasserdämpfen flüchtig und leicht zu isoliren. Man übergiesst die Säure in einem Destillirapparat mit

¹⁾ Vergl. die Anmerkung auf S. 915.

der 20—25fachen Menge Wasser und leitet Wasserdampf ein; sobald die Flüssigkeit ins Sieden kommt, tritt die Reaction ein, und das Diketon $C_5Cl_4O_2$ destillirt in reinem Zustand über. Die Ausbeute beträgt etwa 28 pCt. der angewandten rohen Säure, also etwa die Hälfte der berechneten. In welcher Weise sich aber der andere Theil der Säure zersetzt, hat noch nicht ermittelt werden können; flüchtige Producte entstehen ausser der Verbindung $C_5Cl_4O_2$ nicht, wohl aber eine nichtflüchtige, in Wasser leicht lösliche Säure, welche dem Destillationsrückstande mit Aether entzogen werden kann. Ein Zwischenproduct, welches Licht auf den Verlauf der Reaction werfen könnte, wird diese Säure schwerlich sein, und haben wir deshalb die Untersuchung noch hinausgeschoben.

Das Tetrachlordiketo-R-penten besitzt grosses Krystallisationsvermögen; es kann aus Benzin in klaren, dicken, rhombischen Tafeln erhalten werden, deren Flächen meist etwas gekrümmt erscheinen. Im Habitus erinnern die Krystalle an die des γ : γ -Hexachlorketo-R-pentens C_5Cl_6O , mit welcher Verbindung wir die vorliegende auch in nahen Zusammenhang bringen (vergl. die Einleitung XXIII, 3773). Der Schmelzpunkt des Diketons liegt bei 75—76°, es ist leicht flüchtig und verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur in geringer Menge, sein Geruch ist eigenartig stechend, doch weniger intensiv als der des Ketons C_5Cl_6O . In Wasser ist es kaum löslich, in Aether, Alkohol, Benzol und heissem Benzin leicht löslich.

Zur Analyse wurde Material von verschiedenen Darstellungen verwandt und dasselbe im Vacuum getrocknet.

- I. 0.1616 g lieferten 0.1536 g Kohlensäure und 0.007 g Wasser.
 II. 0.2874 g » 0.2230 g » » 0.005 g »
 III. 0.1207 g » 0.2966 g Chlorsilber.
 IV. 0.1080 g » 0.2644 g »

	Berechnet für $C_5Cl_4O_2$	Gefunden				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
C	25.65	25.92	25.62	—	—	
H	0.00	0.48	0.23	—	—	
Cl	60.66	—	—	60.75	60.53	

Das Diketon $C_5Cl_4O_2$ reagirt leicht mit Ammoniak, mit Anilin und mit Alkali. Letzteres spaltet es in Dichloressigsäure und Dichloracrylsäure, ein Verhalten, durch welches, wie schon in der Einleitung hervorgehoben wurde, die Constitution der Verbindung aufgeklärt wird. Die beiden Ketogruppen befinden sich nicht in benachbarter Stellung, sie sind durch die CCl_2 -Gruppe getrennt und die doppelte Bindung befindet sich zwischen zwei CCl -Gruppen. In der That reagirt das Diketon nicht mit *o*-Toluylen-diamin, auch mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin konnten keine Verbindungen erhalten werden. Zinnchlorür wirkt ebenfalls

nicht ein, aus Jodkalium wird in alkoholischer Lösung nur langsam Jod frei gemacht. Sehr eigenartig ist die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid, welches zunächst chloraddirend wirkt und im Ueberschuss angewendet zu Hexachloräthan C_2Cl_6 führt; gleichzeitig entsteht eine Verbindung, welche der Formel C_3Cl_4O zu entsprechen scheint.

Einwirkung von Alkali auf die Verbindung $C_3Cl_4O_2$. Bildung von α - β -Dichloracrylsäure und Dichloressigsäure.

Wässrige 10procentige Natronlauge wirkt nur langsam auf die Verbindung $C_3Cl_4O_2$ ein, sobald aber etwas Alkohol zugesetzt wird, tritt unter Erwärmung rasch Lösung ein. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure schüttelt man wiederholt mit Aether aus und lässt den ätherischen Auszug verdunsten; es hinterbleibt ein farbloses Oel von stark sauren Eigenschaften, welches beim Stehen im Exsiccator bald Krystalle der Dichloracrylsäure ausscheidet. Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Benzin lassen sich dieselben reinigen.

α - β -Dichloracrylsäure, $CClH=CCl-COOH$, bildet, in der angegebenen Weise gereinigt, schöne weisse Krystallnadeln, welche bei $87-88^\circ$ schmelzen. In Wasser, Alkohol, Aether ist sie leicht löslich, beim Erhitzen verflüchtigt sie sich leicht.

I. 0.1594 g lieferten 0.1515 g Kohlensäure und 0.0256 g Wasser.

II. 0.130 g lieferten 0.2658 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_3H_2Cl_2O_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	25.54	25.80	—	
H	1.42	1.78	—	
Cl	50.33	—	50.56	

Das Baryumsalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in perlmutterglänzenden rhombischen Blättchen, welche sich in viel heissem Alkohol lösen.

0.168 g lufttrockenes Salz lieferten 0.0903 g $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_3HCl_2O_2)_2Ba, H_2O$	Gefunden
Ba	31.53	31.61 pCt.

Das Silbersalz krystallisirt in feinen, weissen, langen Nadeln; in heissem Wasser löst es sich ohne Zersetzung auf.

0.1730 g lieferten 0.0994 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_3HCl_2O_2Ag$	Gefunden
Ag	43.54	42.75 pCt.

Mit dem, was bis jetzt durch die Untersuchungen von Bennet und Hill¹⁾, sowie von Ciamician²⁾ über die α - β -Dichloracryl-

¹⁾ Diese Berichte XII, 657.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2392.

säure bekannt geworden ist, stimmen unsere Beobachtungen, soweit es die Salze angeht, gut überein. Der Schmelzpunkt der Säure ist von den genannten Forschern bei 85—86° gefunden worden, auch wird angegeben, dass die Säure beim Liegen an der Luft sich rasch verflüchtigt, was wir von unserer Säure nicht eigentlich sagen können. Am auffälligsten erscheint aber die Angabe von Hill, dass die Säure beim Kochen mit Barytwasser in Kohlensäure, Monochloracetylen und Malonsäure zerfällt. Diese Zersetzung haben wir nicht beobachtet und so schien uns nöthig, um Irrthümer zu vermeiden, die α - β -Dichloracrylsäure zum Vergleich darzustellen. Wir haben nach den Angaben von Ciamician gearbeitet, und zuerst aus Succinimid Dichlormaleinimid dargestellt, was recht gut gelang, und letzteres dann durch Erhitzen mit Wasser zersetzt. Die auf diese Weise erhaltene und durch Umkrystallisiren aus Benzin gereinigte Säure zeigte vollkommene Uebereinstimmung mit der von uns aus dem Resorcin dargestellten, sie war auch keineswegs so flüchtig, als sie nach den älteren Angaben sein soll; beim Kochen mit Barytwasser trat keine augenfällige Zersetzung ein. Näher studirt haben wir das Verhalten der Säure gegen Barytwasser nicht; für uns war es ausreichend, die Identität unserer Säure mit der aus dem Dichlormaleinimid erhaltenen zu constatiren.

Die neben der Dichloracrylsäure aus der Verbindung $C_5Cl_4O_2$ sich bildende Dichloressigsäure lässt sich schwierig in reinem Zustande abscheiden. Man muss das Gemenge der Säuren an Baryt binden, und die trockenen Baryumsalze mit Alkohol ausziehen, welcher den dichloressigsäuren Baryt leicht löst. Man fällt dann den Baryt mit Schwefelsäure aus, entzieht der wässrigen Lösung die Säure mit Aether und verwandelt in das charakteristische Kalksalz. Dasselbe ist sorgfältig mit dem dichloressigsäuren Kalk verglichen worden, es ist analysirt und endlich durch den Aethyläther hindurch in Dichloracetamid verwandelt.

Einwirkung von Ammoniak und von Anilin auf die Verbindung $C_5Cl_4O_2$.

Mit Ammoniak verbindet sich das Diketon $C_5Cl_4O_2$ direct und ebenso mit Anilin bei Gegenwart von Eisessig; ein Austritt von Salzsäure findet nicht statt. Die entstehenden Verbindungen sind wahrscheinlich nichts anderes als Amid und Anilid der Säure



Dass diese Säure bei der Einwirkung von Alkali nicht entsteht,

beruht wohl darauf, dass das Diketon $C_5Cl_4O_2$ $\begin{matrix} \text{CO}-\text{CCl} \\ \parallel \\ \text{CO}-\text{CCl} \end{matrix}$ gleichzeitig

an zwei Stellen angegriffen wird, während die schwächeren Basen den Ring nur an einer Stelle — zwischen CO und CCl_2 — zu spalten

vermögen. Die Einwirkung von Ammoniak muss ausserdem in Benzol-lösung vorgenommen werden und dann scheidet sich das Product sofort aus, entzieht sich also der weiteren Einwirkung von Ammoniak; lässt man letzteres aber in alkoholischer Lösung einwirken, so tritt das Amid nicht auf, man erhält schlecht charakterisirte Producte.

Ob es möglich sein wird, aus dem Amid oder Anilid zu der obigen Säure zu gelangen, erscheint noch fraglich.

Sehr bemerkenswerth ist, dass Anilin in alkoholischer Lösung anders reagirt, es findet jetzt ein Austausch von 1 Atom Cl gegen NHC_6H_5 statt. Die entstehende Verbindung hat die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{Cl}_3(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{O}_2$ und ihre Constitution entspricht vielleicht auch dieser Formel; es kann aber auch sein, dass zunächst eine Sprengung des Ringes unter Aufnahme von Anilin erfolgt und dann Salzsäure austritt. Auf diese Weise würde ein Pyridinderivat entstehen. Eine Ueberführung des ersteren Anilids in das zweite ist noch nicht gelungen.

Einwirkung von Ammoniak.

Amid: $\text{CCl}_2\text{H}-\text{CO}-\text{CCl}=\text{CCl}-\text{CONH}_2$? Man löst das Diketon in der zehnfachen Menge Benzol und leitet trockenes Ammoniak ein, sehr bald erfolgt die Abscheidung einer festen Verbindung und der Kolbeninhalt verwandelt sich schliesslich in einen dicken Brei von weissen Nadeln. Man saugt ab und krystallisirt aus Aether-Benzin um.

Die Verbindung bildet schöne, klare, prismatische Krystalle, welche bei 190° schmelzen; in Alkohol und Aether ist sie leicht, in Benzol und Benzin schwerer löslich. Von wässriger Natronlauge wird sie fast farblos gelöst, Salzsäure scheidet aus dieser Lösung das Amid unverändert ab; bleibt die alkalische Lösung bei mittlerer Temperatur stehen, so färbt sie sich gelblich, und Ammoniak wird frei. Die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit giebt an Aether einen weissen Körper ab, welcher aber nicht die zu Grunde liegende Säure zu sein scheint.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Amids ergab:

- I. 0.2134 g lieferten 0.1888 g Kohlensäure und 0.031 g Wasser.
- II. 0.1170 g lieferten 0.2680 g Chlorsilber.
- III. 0.360 g lieferten 19 ccm Stickstoff bei 744 mm Druck und 18° .

	Berechnet für $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_2\text{NH}_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	23.91	24.13	—	— pCt.
H	1.19	1.61	—	— „
Cl	56.57	—	56.64	— „
N	5.59	—	—	5.93 „

Einwirkung von Anilin in essigsaurer Lösung.

Anilid: $\text{CCl}_2\text{H}-\text{CO}-\text{CCl}=\text{CCl}-\text{CONHC}_6\text{H}_5$? Man löst das Diketon in warmem Eisessig und fügt Anilin in geringem Ueberschuss hinzu; nach kurzem Stehen fällt man mit Wasser und krystallisiert die ausgeschiedene voluminöse Masse aus verdünnter Essigsäure um. Feine, weisse, bei 162° schmelzende Nadeln, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Auch in Natronlauge löst sie sich auf und ebenso in heisser Salpetersäure (1.4 spec. Gew.).

I. 0.1264 g lieferten 0.1880 g Kohlensäure und 0.028 g Wasser.

II. 0.1550 g lieferten 0.2720 g Chlorsilber.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{H}_7\text{N}$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	40.38	40.56	—	
H	2.14	2.45	—	»
Cl	43.38	—	43.39	»

Einwirkung von Anilin in alkoholischer Lösung.

Verbindung $\text{C}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}_6\text{N}$. Man löst das Diketon in Alkohol, fügt einen Ueberschuss von Anilin hinzu und lässt einige Stunden stehen; es scheiden sich dann kleine gelbe Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden können. Die anilin-haltige alkoholische Flüssigkeit enthält noch ziemlich viel der Verbindung gelöst, durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure kann die Abscheidung erreicht werden, die vorhandenen Verunreinigungen bleiben dann gelöst.

Die Verbindung $\text{C}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}_6\text{N}$ krystallisiert aus heissem Alkohol in langen, schönen, gelben Nadeln, welche bei 149° schmelzen; in Aether und Chloroform ist sie leicht, in Benzol, Benzin und kaltem Alkohol schwer löslich. Von verdünnter Natronlauge wird sie nicht gelöst, auf Zusatz von etwas Alkohol tritt Lösung ein, doch wird durch Wasser die Verbindung unverändert ausgefällt.

I. 0.2128 g lieferten 0.3522 g Kohlensäure und 0.0465 g Wasser.

II. 0.0886 g lieferten 0.1280 g Chlorsilber.

III. 0.5056 g lieferten 21.5 ccm Stickstoff bei $+13^\circ$ und 739.5 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}_6\text{N}$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	45.45	45.13	—	—	
H	2.07	2.42	—	—	»
Cl	36.62	—	35.66	—	»
N	4.84	—	—	4.98	»

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Verbindung C₅Cl₄O₂.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid hat nicht das Resultat geliefert, welches wir glaubten erwarten zu dürfen. Entspricht die Verbindung C₅Cl₄O₂ thatsächlich der gegebenen Formel, so ist sie

ein Derivat des R-Pentens $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$, leitet sich also von

demselben Kohlenwasserstoff ab, wie die beiden Ketone C₅Cl₄O,

welchen Küster und Zincke die Formeln $\begin{array}{c} \text{CCl}-\text{CCl}_2 \\ \parallel \\ \text{CCl}-\text{CCl}_2 \end{array} \text{CO}$ und

$\begin{array}{c} \text{CCl}=\text{CCl} \\ | \\ \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \end{array} \text{CO}$ geben. Eins von diesen beiden Ketonen oder doch

den aus denselben dargestellten Chlorkohlenstoff $\begin{array}{c} \text{CCl}-\text{CCl}_2 \\ \parallel \\ \text{CCl}-\text{CCl}_2 \end{array} \text{CCl}_2$

hofften wir mit Hülfe von Phosphorpentachlorid erhalten zu können und damit auch einen weiteren wichtigen Beweis für die Constitution des Diketons beizubringen.

Jene Ueberführung ist aber nicht gelungen; das Phosphorpentachlorid ersetzt nicht allein den Sauerstoff, es wirkt auch zugleich chloraddirend, es scheint sogar, als ob diese letztere Reaction leichter eintrete als die erstere. Bei Anwendung von 1 Molekül PCl₅ auf 1 Molekül C₅Cl₄O₂ bleibt daher stets ein Theil des letzteren unverändert, und neben Phosphoroxychlorid lässt sich eine grössere Menge von Phosphortrichlorid nachweisen. Erst wenn 2 Moleküle PCl₅ angewendet werden, geht die Reaction — man muss einige Stunden auf 160—170° erhitzen — zu Ende und man erhält nun neben PCl₅ und POCl₃ eine Verbindung C₅Cl₈O, welche ein stark lichtbrechendes wasserhelles Oel von charakteristischem Geruch bildet, unter 25—30 mm Druck siedet dasselbe bei 165—170° unzersetzt.

I. 0.1584 g lieferten 0.0978 g Kohlensäure und 0.0028 g Wasser.

II. 0.2134 g lieferten 0.6769 g Chlorsilber.

III. 0.2604 g lieferten 0.8238 g Chlorsilber.

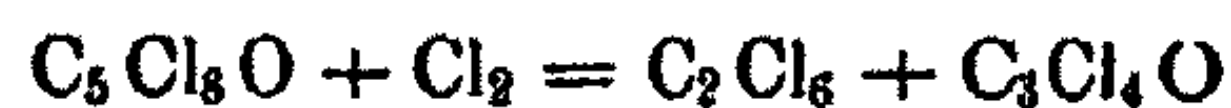
	Ber. für C ₅ Cl ₈ O	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	16.88	16.83	—	— pCt.
H	0.00	0.19	—	— „
Cl	78.86	—	78.28	78.23 „

Die Chlorbestimmungen sind etwas zu niedrig ausgefallen, doch kann an dem Vorliegen einer Verbindung C₅Cl₈O nicht gezweifelt werden.

Was die Constitution dieser Verbindung angeht, so liegt es sehr nahe, dieselbe durch die Formel: $\begin{array}{c} \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \end{array} \text{CO}$ auszudrücken,

deren Bildung leicht verständlich sein würde. Ein Molekül Phosphor-pentachlorid hätte 2 Atome Chlor zur Lösung der doppelten Bindung abgegeben und das zweite Molekül PCl_5 die eine CO-Gruppe in CCl_2 verwandelt. Mit dieser Auffassung steht aber das Verhalten der betreffenden Verbindung durchaus nicht im Einklang; sie ist beständig gegen Alkali, wenigstens ist es nicht gelungen, unter Bedingungen, bei welchen sonst leicht Spaltung von Ketonchloriden eintritt, eine Zersetzung herbeizuführen.

Auch das weitere Verhalten gegen Phosphor-pentachlorid spricht dagegen, dass noch ein Ketonchlorid vorliegt; ein solches sollte in C_5Cl_{10} oder in das von Zincke und Küster dargestellte C_5Cl_8 umgewandelt werden können, was aber hier nicht der Fall ist. Lässt man PCl_5 bei 300° auf die Verbindung $\text{C}_5\text{Cl}_8\text{O}$ einwirken, so bilden sich zwei Verbindungen; die eine ist unschwer durch ihre charakteristischen Eigenschaften als Perchloräthan, C_2Cl_6 , zu erkennen, die andere, welche ölig ist, ergab Zahlen, welche annähernd für die Formel $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{O}$ sprechen. Die stattfindende Reaction würde also durch die Gleichung:



ausgedrückt werden können; sie ist nur dann verständlich, wenn in der Verbindung $\text{C}_5\text{Cl}_8\text{O}$ der Sauerstoff in derselben Form wie im Aethylenoxyd enthalten ist.

Ein gleiches Resultat — Bildung von Perchloräthan neben einer öligen Verbindung — erhält man, wenn das Diketon $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_2$ von vornherein mit 3 Molekülen PCl_5 auf 300° erhitzt wird.

Die Constitution der Verbindung $\text{C}_5\text{Cl}_8\text{O}$ sowie die des zweiten Oxyds ($\text{C}_3\text{Cl}_4\text{O}$?) ist also noch aufzuklären und sind dahin zielende Versuche bereits in Angriff genommen¹⁾.

¹⁾ Einiges aus dieser Untersuchung, welche ich mit Hrn. v. Lohr zusammen ausführe, will ich hier kurz mittheilen. An Stelle von PCl_5 haben wir einerseits freies Chlor, andererseits Chlor im Entwicklungszustand (MnO_2 und Salzsäure) auf das Diketon einwirken lassen. Freies Chlor führt dasselbe bei höherer Temperatur leicht in eine Verbindung $\text{C}_5\text{Cl}_8\text{O}_2$ über und diese scheint sich analog dem Diketon zu verhalten, sie wird von Alkali angegriffen und wir erwarten als Spaltungsproducte Trichloracrylsäure und Dichlor-essigsäure zu erhalten. Nascirendes Chlor dagegen sprengt augenscheinlich den Pentenring im Diketon, es bildet sich ein Chlorid $\text{CCl}_3 - \text{CO} - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{COCl}$, welches aber durch die wässrige Salzsäure in die zugehörige Säure übergeht. Letztere scheint flüssig zu sein, giebt aber mit Wasser ein festes Hydrat, dessen Analyse noch aussteht. Beim Lösen in Alkali tritt sofort Spaltung in Chloroform und Dichlormaleinsäure ein, mit welcher Spaltung die Auffassung der Säure durchaus im Einklang steht. Th. Zincke.

158. Th. Zincke und Fr. Küster: Ueber das Verhalten von Hexachlor-*o*-diketo-R-hexen beim Erhitzen und gegen Phosphorpentachlorid.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 25. März.)

Wir haben das schon früher beschriebene¹⁾, aus Brenzcatechin und *o*-Amidophenol dargestellte Hexachlor-*o*-diketo-R-hexen, $C_6Cl_6O_2, 2H_2O$, der Einwirkung von Wärme und von Phosphorpentachlorid unterzogen und dabei einige Beobachtungen gemacht, welche uns der Mittheilung werth erscheinen.

Das Erhitzen des Diketons, $C_6Cl_6O_2$, wurde in der Hoffnung unternommen, hier eine ähnliche Umwandlung zu erreichen,

wie wir sie bei dem Ketopentenderivat, $\begin{array}{c} CCl_2 - CCl_2 \\ | \\ CCl = CCl \end{array} \rangle CO$, erreicht

haben, welches seiner Hauptmenge nach in die isomere Verbindung

$\begin{array}{c} CCl - CCl_2 \\ | \\ CCl - CCl_2 \end{array} \rangle CO$ übergeführt werden konnte.

Das Diketohexenderivat, $\begin{array}{c} CCl = CCl - CO \\ | \\ CCl_2 - CCl_2 - CO \end{array}$, hätte bei gleichem

Verhalten die Verbindung $\begin{array}{c} CCl - CCl_2 - CO \\ || \\ CCl - CCl_2 - CO \end{array}$ geben müssen, aus welcher

durch Reduction ein zweites Tetrachlorbrenzcatechin entstehen konnte.

Die Versuche haben aber ein ganz anderes Resultat ergeben, es tritt allerdings eine Veränderung ein, aber dieselbe ist tiefgreifend, es bildet sich in grösseren Mengen Hexachlorbenzol, C_6Cl_6 , neben den beiden Ketonen, C_6Cl_6O .

Phosphorpentachlorid wurde einwirken gelassen, um ein oder auch beide Atome Sauerstoff durch Chlor zu ersetzen und die Verbindungen C_6Cl_8O und C_6Cl_{10} zu erhalten. Es entsteht aber keine derselben; bei energischer Einwirkung bildet sich nur Hexachlorbenzol, C_6Cl_6 , neben freiem Chlor und Phosphoroxychlorid. Das Ketochlorid, $C_6Cl_6O_2$, aus Brenzcatechin verhält sich also ebenso wie die Verbindung $C_6Cl_6O_3$ aus Phloroglucin und wie die beiden aus Resorcin darstellbaren Ketochloride, $C_6Cl_5HO_2$ und $C_6Cl_7HO_2$, aus welchen auch nur Hexachlorbenzol, nicht aber eine chlorreichere Verbindung erhalten werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2719.

Lässt man die Einwirkung des Phosphorpentachlorids weniger energisch vor sich gehen, so ist neben dem Hexachlorbenzol eine Chlorphosphorverbindung vorhanden, welche mit Wasser in einen Phosphorsäureäther, $C_6Cl_5OPO(OH)_2$, übergeht und die also wohl nach der Formel $C_6Cl_5OPCl_4$ zusammengesetzt sein dürfte.

Diese Beobachtungen haben dann noch einige Versuche über das Verhalten des Tetrachlor-*o*-Benzochinons gegen Phosphorpentachlorid veranlasst; dasselbe liefert ebenfalls Perchlorbenzol, C_6Cl_6 , und den oben erwähnten Phosphorsäureäther.

Verhalten des Hexachlor-*o*-diketo-R-hexens beim Erhitzen.

Zu diesen Versuchen konnte das Hydrat der Verbindung $C_6Cl_6O_2$, welches wir bislang allein in Händen hatten, nicht benutzt werden; das Diketon musste im wasserfreien Zustand dargestellt werden. Es hat dieses keine besonderen Schwierigkeiten, durch mehrmaliges Destilliren bei möglichst niedrigem Druck kann alles Wasser entfernt werden.

Man erhält das Hexachlordiketon alsdann in Form eines dicken, röthlich gefärbten Oels, welches unter 60 mm Druck bei 199° kocht. Bei längerem Aufbewahren erstarrt es krystallinisch, an der Luft zieht es Wasser an und geht wieder in das Hydrat über. Die rothe Farbe scheint übrigens der Verbindung nicht eigenthümlich zu sein, sondern von einer Spur Tetrachlor-*o*-Benzochinon herzurühren, welches bei der Destillation entstanden ist.

Die Analyse des Oels ergab:

- I. 0.8867 g lieferten 0.3220 g Kohlensäure und 0.0025 g Wasser.
- II. 0.1776 g lieferten 0.480 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_6Cl_6O_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	22.73	22.71	—	>
H	0.00	0.05	—	>
Cl	67.17	—	66.83	>

Das Erhitzen des Oels wurde in einer zugeschmolzenen Röhre vorgenommen; nach dreistündigem Erhitzen auf 240° war noch keine Veränderung eingetreten, erst bei 300° machte sich dieselbe bemerkbar, beim Erkalten schieden sich in der Flüssigkeit farblose Nadeln aus, deren Menge zunahm, als noch einige Stunden auf $300-310^\circ$ erhitzt wurde. Der flüssige Antheil der Röhre war nur noch schwach gefärbt und weniger dick als vor dem Erhitzen. Beim Oeffnen der Röhre entwich eine Menge Gas, in welchem kein Chlor nachzuweisen war, der Hauptsache nach bestand es aus Kohlensäure, ein glimmender Span erlosch sofort.

Die ausgeschiedenen Nadeln liessen sich leicht reinigen, sie schmolzen bei 224° und zeigten alle Eigenschaften des Perchlor-

benzols. Die abgetropfte Flüssigkeit enthielt noch etwas Perchlorbenzol gelöst, sie wurde mit Benzin versetzt, wodurch dasselbe zur Ausscheidung kam. Bei längerem Stehen des Filtrats setzten sich dicke farblose Krystalle ab, welche bei 93° schmolzen. Sie gaben sich durch Geruch, Flüchtigkeit und Verhalten gegen Alkali als γ : γ -Hexachlor-

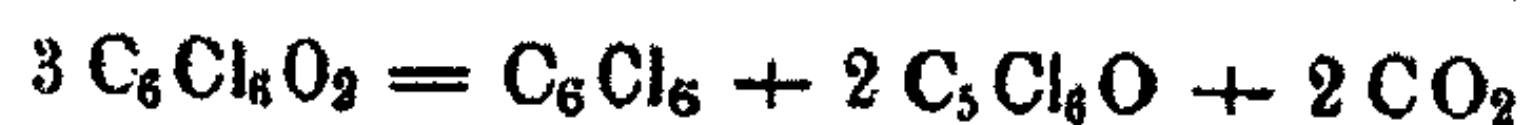
keto-R-penten, $\begin{array}{c} \text{CCl}-\text{CO} \\ \parallel \\ \text{CCl}-\text{CO} \end{array} \text{CCl}_2$, zu erkennen. Der nicht kristal-

lisirende Theil des Reactionsproductes, welcher noch stark nach dem Keton, $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$, roch, wurde im Vacuum destillirt und das erhaltene, fast farblose Oel mit Alkali zusammengebracht, es entstand die bei 127° schmelzende Säure $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{COOH}$, wodurch der Beweis geliefert

ist, dass auch das β : γ -Keton, $\begin{array}{c} \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{array} \text{CO}$, entstanden ist, was

auch der Fall sein muss, da die Ketone, $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$, bei höherer Temperatur in einander übergehen.

Die stattfindende Reaction kann durch die Gleichung:



ausgedrückt werden. Die Menge des entstandenen Perchlorbenzols entspricht annähernd dieser Voraussetzung.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hexachlordiketo-R-benzen.

Erhitzt man das Diketon mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid auf 250°, so verläuft die Reaction sehr glatt, es wird Alles in Perchlorbenzol übergeführt, während zugleich Chlor frei wird.

Das Perchlorbenzol, durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, schmolz bei 223—224°.

0.2824 g lieferten 0.2586 g Kohlensäure und 0.0063 g Wasser.

	Ber. für C_6Cl_6	Gefunden
C	25.29	24.99 pCt.
H	0.00	0.24 „

Bei 200—210° geht die Einwirkung weniger weit, es entsteht zwar auch eine Menge Perchlorbenzol, gleichzeitig aber noch eine zweite Verbindung, welche wir aber nur durch ihr Zersetzungsproduct mit Wasser nachweisen konnten. Wir erhielten, als das Waschwasser vom Perchlorbenzol mit viel Salzsäure versetzt wurde, weisse silberglänzende Flitterchen, welche in Aether löslich waren, aber auf Zusatz von Benzin wieder ausfielen. Von Natriumcarbonat wurde die Verbindung sofort gelöst und durch Salzsäure aus dieser Lösung unverändert wieder abgeschieden. Der Schmelzpunkt lag bei 203°, doch trat bei dieser Temperatur auch Schwärzung ein. Qualitative Proben ergaben das Vorhandensein von Phosphor.

Grössere Mengen dieser Verbindung waren schwer zu erhalten; sie ist augenscheinlich das erste Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid, geht aber leicht weiter in C_6Cl_6 über.

Beim Erhitzen in offenen Gefässen lässt sie sich nicht erhalten.

Um nicht zu viel von dem wasserfreien Diketon, $C_6Cl_6O_2$, anwenden zu müssen, haben wir versucht, dieselbe Verbindung aus dem leicht zugänglichen Tetrachlor-*o*-Benzochinon darzustellen, was in der That auch gelungen ist.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Tetrachlor-*o*-Benzochinon.

Auch hier erhält man, wenn man nicht vorsichtig arbeitet, vorzugsweise Perchlorbenzol, welches leicht rein erhalten werden kann. Man darf nur etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf $200-210^\circ$ erhitzen und wendet zweckmässig etwas mehr als 2 Moleküle Phosphorpentachlorid an. Das Rohr enthält dann neben freiem Chlor eine fast farblose Flüssigkeit und einige gelbliche Krystalle. Man versetzt mit Wasser, wodurch eine milchige Flüssigkeit entsteht, welche bald eine Menge feiner glänzender Blättchen abscheidet. Nach dem Abfiltriren und Trocknen werden dieselben mit Benzol ausgekocht, um Perchlorbenzol zu entfernen, dann in Aether gelöst und mit Benzin ausgefällt.

Weisse silberglänzende Blättchen, welche unter Schwärzung bei 203° schmelzen, in Aether leicht löslich, durch Benzin ausfällbar. Auch in Wasser etwas löslich, durch concentrirte Salzsäure wieder fällbar. In Soda ohne Veränderung löslich.

Die Analyse führte zu der Formel: $C_6Cl_5OPO(OH)_2$.

I. 0.2840 g lieferten 0.2155 g Kohlensäure und 0.0198 g Wasser.

II. 0.1698 g lieferten 0.3503 g Chlorsilber und 0.0560 g $Mg_2P_2O_7$.

	Ber. für $C_6Cl_5PO_4H$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	20.79	20.70	—	
H	0.58	0.78	—	>
Cl	51.19	—	51.02	>
P	8.96	—	9.20	>

Die Verbindung ist identisch mit der aus dem Hexachlordiketon-R-hexen erhaltenen, sie lässt sich auch, wie O. Fuchs¹⁾ gefunden, aus den *p*-Derivaten, $C_6Cl_6O_2$ und $C_6Cl_4O_2$, darstellen und bildet auch hier ein Zwischenproduct zum Perchlorbenzol.

Um die stattfindenden Reactionen vollständig aufklären zu können, müsste man das erste Product der Einwirkung von Phosphorpen-

¹⁾ Inauguraldissertation. Marburg 1891.

chlorid auf die Chinone kennen. Jedenfalls ist dasselbe eine Phosphorchlorverbindung, welche durch Addition entstanden sein kann,

z. B. $\begin{array}{c} \text{CCl}=\text{CCl}-\text{COPCl}_4 \\ \text{CCl}=\text{CCl}-\text{C}=\text{O} \end{array}$. Diese wird sich aber schwerlich rein darstellen lassen, sie wird sofort durch unverändertes Phosphorpentachlorid übergehen in $\begin{array}{c} \text{CCl}=\text{CCl}-\text{COPCl}_4 \\ \text{CCl}=\text{CCl}-\text{C}=\text{O} \end{array}$, welche bei Ausschluss von Feuchtigkeit beständig sein wird.

Die Reaction könnte aber auch so erfolgen, dass als erstes Product

eine Verbindung $\begin{array}{c} \text{CCl}=\text{CCl}-\text{C}-\text{O} \\ \text{CCl}=\text{CCl}-\text{C}-\text{O} \end{array} \text{P} \text{Cl}_3$ sich bildet, welche dann

weiter mit Chlorphosphor reagirt und die obige Verbindung erzeugt.

Wahrscheinlich entstehen derartige Phosphorverbindungen sehr häufig, wenn Chlorphosphor auf Ketone und Diketone, resp. Chinone einwirkt, entziehen sich aber leicht der Beobachtung. Dass sie sich aus Oxysäuren leicht bilden können, hat vor einiger Zeit Anschütz gezeigt.

159. Marco T. Lecco: Zur Kenntniss der Quecksilber-Nachweisung bei toxikologischen Untersuchungen.

(Eingegangen am 23. März.)

Es wird allgemein angenommen, dass sich das Quecksilber in Salzsäure bei Zusatz von Kaliumchlorat leicht löst. Ebenso erwartet man bei der Zerstörung quecksilberhaltiger organischer Substanzen durch Salzsäure und Kaliumchlorat mit Bestimmtheit, dass auch die ganze vorhandene Menge von Quecksilber in die Lösung übergehen wird. Mit dieser Annahme aber stehen Beobachtungen, welche ich gelegentlich der Untersuchung eines quecksilberhaltigen menschlichen Magens machte, im Widerspruch.

In dem untersuchten Magen konnte man sehr deutlich die kleinen Metallkugeln sehen, welche, isolirt, sich mit Sicherheit als Quecksilber erkennen liessen.

Um den erwähnten Magen weiter auf andere mineralische Gifte zu prüfen und die Menge des gefundenen Quecksilbers quantitativ zu bestimmen, wurde derselbe der Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat ausgesetzt. Nach der Zerstörung der organischen Materie wurde das Reactionsproduct wie gewöhnlich weiter verarbeitet. Bei

der Prüfung der so erhaltenen Lösung war es indessen kaum möglich, die geringste Spur von Quecksilber nachzuweisen. In Folge dessen wurde der in Salzsäure und Kaliumchlorat ungelöst gebliebene Rückstand näher untersucht, und dabei constatirte ich, dass das gesuchte Quecksilber in dem unlöslichen Rückstand zurückgeblieben war.

Nun wurde eine neue Probe des quecksilberhaltigen Magens der Einwirkung der Salzsäure und des Kaliumchlorates ausgesetzt. Diese Operation führte ich aber in einer Glasschale aus. Am Boden derselben setzten sich nach kurzer Zeit kleine Quecksilberkügelchen ab, die man deutlich sehen konnte. Nach der Zerstörung der organischen Materien und nach der Abtreibung von Chlor durch Erhitzung im Wasserbade waren die am Boden der Glasschale gesammelten Quecksilberkügelchen noch nicht verschwunden, man sah sie unverändert am Boden der Glasschale liegen.

Von der Schwerlöslichkeit des Quecksilbers bei der Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat überzeugte ich mich auch mit reinem Quecksilber. Diese Proben wurden mit concentrirter und verdünnter Salzsäure, bei gewöhnlicher Temperatur und längerer Einwirkung, wie auch auf dem Wasserbade ausgeführt, und in allen Fällen kam ich zum Resultate, dass Quecksilber in Salzsäure und Kaliumchlorat schwer löslich ist.

Es ist also unbedingt nothwendig, bei der Zerstörung der organischen Substanzen durch Salzsäure und Kaliumchlorat die eben erwähnte Eigenschaft des metallischen Quecksilbers nicht ausser Acht zu lassen, und nicht nur bis zur Zerstörung der organischen Materien, sondern mehrere Stunden weiter die Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat unter Erwärmen und öfterem Umrühren fortzusetzen.

Belgrad, im Februar 1891. Königl. serbisches Staatslaboratorium.

160. J. Kondakoff: Bemerkung zu Carl Hell und M. Wildermann's Abhandlung: »Ueber Halogenderivate des Amylens«.

(Eingegangen am 2. März.)

In der im zweiten Hefte dieser Berichte erschienenen Abhandlung »Ueber Halogenderivate des Amylens« (pag. 216—223) behaupten die Verfasser derselben, C. Hell und M. Wildermann, dass »seit den sechziger Jahren . . . bis auf die neueste Zeit über diese Verbindungen so gut wie gar nichts mehr veröffentlicht worden« sei. Diese Behauptung ist jedoch nicht richtig, indem vom Jahre 1885 an bis auf

die jüngst verflossene Zeit über den betreffenden Gegenstand eine Reihe von Arbeiten, und zwar von mir, publicirt worden sind. Diese Arbeiten sind im Journal der Russ. Chem. Ges. [XVII, 290; XIX 337, 619; XX, 141, 148] erschienen und Referate derselben in diesen Berichten [XVIII, 660; XXI, 183, 439, 440]. Da nun die Autoren hiervon augenscheinlich keine Kenntniss haben, so sehe ich mich veranlasst, sie auf meine Arbeiten aufmerksam zu machen und damit zugleich meine Ansprüche auf das Recht der Ausarbeitung jener Frage zur Geltung zu bringen. Bei dieser Gelegenheit kann ich jedoch nicht umhin, auch einige weitere Thatsachen mitzuthellen, welche in den erwähnten Referaten noch nicht enthalten sind.

Das gewöhnliche Amylen¹⁾, mit welchem, wie aus der Abhandlung hervorgeht, Hell und Wildermann operirt haben, besteht nach den Untersuchungen von Flawizky, Wyschnjegradsky, Eltekoff u. a. aus dem Isopentan und, nach Wyschnjegradsky²⁾ wenigstens, aus den drei folgenden Amylenen: dem Trimethyläthylen, dem asymmetrischen Methyläthyläthylen und dem Propyläthylen, nach Eltekoff³⁾ dagegen ausser dem Isopentan noch aus vier Substanzen, nämlich dem Trimethyläthylen, dem asymmetrischen Methyläthyläthylen, dem symmetrischen Methyläthyläthylen und dem Isopropyläthylen.

Mit einem derartigen Gemenge von Kohlenwasserstoffen hatten Gutrie und Bauer gearbeitet, woher denn auch ihre Resultate keineswegs als endgültige betrachtet werden können. Ebendasselbe lässt sich über die Arbeit von Hell und Wildermann sagen. Bei meinen Untersuchungen bin ich dagegen von verschiedenen Amylenen von durchaus bestimmter Structur ausgegangen.

Aus Trimethyläthylen⁴⁾ und gasförmigem Chlor erhält man bei $+16^{\circ}$ und -20° ausser den Producten C_5H_9Cl und $C_5H_{11}Cl$ noch Trimethyläthylenchlorid mit dem Siedepunkt $133-135^{\circ}$ und einer Dampfdichte von 4.92. Für $C_5H_{10}Cl_2$ ergibt sich aus der Berechnung 4.88. Die Bestimmung des Chlors ergab Zahlen, welche der Formel $C_5H_{10}Cl_2$ entsprechen, indem 0.152 g desselben 0.3095 g Clorsilber lieferten.

Gefunden wurde 50.32 pCt. Chlor, berechnet 50.35 pCt. Chlor.

¹⁾ Dieser von der Kahlbaum'schen Fabrik hergestellte Kohlenwasserstoff pflegt seinen Bestandtheilen nach sehr verschieden zu sein, da sich von einigen Präparaten nur der dritte Theil, von anderen die Hälfte, wieder andere aber sich fast vollständig in Schwefelsäure auflösen. Die Autoren haben jedenfalls eines der besten Präparate in Händen gehabt.

²⁾ Journ. Russ. Chem. Ges. 1877, pag. 218.

³⁾ Dasselbst 1877, pag. 197.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, Ref. 660.

Ausser diesen Producten erhält man noch andere mit hohem Siedepunkte, wenn Chlor im Ueberschuss genommen wird, oder wenn man das vermittelt Chlorcalcium und Schnee abgekühlte Trimethyläthylen mit flüssigem Chlor chlorirt. In letzterem Falle verläuft die Reaction unter Zischen und Erhitzung, mit einem Worte ganz ähnlich wie bei der Einwirkung von Brom. Wenn sich mit flüssigem Chlor ebenso bequem operiren liesse wie mit Brom, so würde man sicher blos Additionsproducte erhalten; so aber sind die erzielten Verbindungen sowohl in Bezug auf ihren Siedepunkt als auf ihre Zusammensetzung verschieden. Abgesehen von einer unbedeutenden Menge C_5H_9Cl und $C_5H_{11}Cl$ bestehen die Producte aus $C_5H_{10}Cl_2$, $C_5H_9ClCl_2$ und $C_5H_8Cl_4$.

Isopropyläthylen¹⁾ giebt mit gasförmigem Chlor fast ausschliesslich Isopropyläthylenchlorid mit dem Siedepunkt 143 bis 144.5° und nur eine ganz geringe Menge α -Aethylallylchlorid:



Das gemischte Amylen²⁾, welches bekannter Weise hauptsächlich aus Isopropyläthylen und dem asymmetrischen Methyläthyläthylen besteht, giebt mit gasförmigem Chlor zwei Producte, wovon das eine Isopropyläthylenchlorid, das andere aber ein ungesättigtes, bei 101–103° siedendes Monochlorid ist und ein Substitutionsproduct des asymmetrischen Methyläthyläthylens vorstellt. Dieses Monochlorid liefert beim Erwärmen mit wässriger Potaschelösung einen ungesättigten, primären Alkohol, welcher, wie sich bei Oxydation vermittelt übermangansauren Kalis herausstellt, aus einem Gemenge von α -Aethylallylalkohol:



und wahrscheinlich



besteht.

Das symmetrische Methyläthyläthylen³⁾ giebt mit gasförmigem Chlor hauptsächlich als Additionsproduct Methyläthyläthylenchlorid,



welches bei 138–139.5° siedet, und ein wenig des ungesättigten Monochlorids



Das letztere verwandelt sich bei Behandlung mit Wasser in den entsprechenden ungesättigten secundären Alkohol



¹⁾ Diese Berichte XXI, Ref. 439.

²⁾ Diese Berichte XXI, Ref. 440.

³⁾ Journ. d. Russ. Chem. Ges. 1887, p. 337.

mit dem Siedepunkt 117 — 118°, welcher sich mit Brom zu einem dickflüssigen Bromür, $C_5H_{10}Br_2O$, verbindet und unter Einwirkung von Mineralsäuren sich zum Methylpropylketon isomerisirt.

Mit der Chlorirung des beim Behandeln von käuflichem Amylen mit Schwefelsäure zurückbleibenden Kohlenwasserstoffs bin ich gegenwärtig noch beschäftigt und werde nächstens die diesbezüglichen Ergebnisse mittheilen ¹⁾.

Die dargestellten Resultate der Chlorirung verschiedener Amylene führten mich zum Schluss, dass der Unterschied zwischen der Reaction des Chlors und des Broms nur ein scheinbarer sei und hauptsächlich von den verschiedenen Temperaturverhältnissen herrühre, sowie ferner durch den ungleichen Aggregatzustand dieser beiden Halogene verursacht würde. Um die Richtigkeit dieser Voraussetzungen zu prüfen, unternahm ich Bromirungen der verschiedenen Amylene mit gasförmigem und flüssigem Brom unter variirten Bedingungen.

Bei Durchströmen des trockenen, gasförmigen Broms über der Oberfläche des gemischten Amylens in Kohlensäureatmosphäre und bei einer Temperatur von 20° erhielt ich die Bromproducte:

- 1) 80—110°; 2) 110—120°; 3) 120—180°;

sie gaben bei Zersetzung durch Wasser:

1) Dimethyläthylcarbinol; 2) den ungesättigten α -Aethylallylalkohol, welcher sich zum Aldehyd isomerisirt; 3) einen ungesättigten Alkohol, der sich zum Keton isomerisirt; 4) ein bei 207—212° siedendes Glycol und 5) Bromhydrin des obigen Glycols.

Fügt man sehr allmählich trockenes Brom zum trockenen, durch Schnee und Salz abgekühlten Trimethyläthylen hinzu, so entsteht, wie überhaupt bei den Amylenen und den anderen Olefinen, das entsprechende Additionsproduct ohne bemerkbare Beimengung der übrigen Producte und ohne sichtbare Ausscheidung von Bromwasserstoff. Werden jedoch die angeführten Bedingungen nicht eingehalten, so verläuft die Bromirung mit starker Erhitzung, Ausscheidung von Bromwasserstoffsäure und Bildung von C_5H_9Br und $C_5H_{10}Br_2$, von welchen sich das erste durch Addition in $C_5H_9BrBr_2$ und dann weiter durch Substitution in $C_5H_8Br_2Br_2$ verwandelt.

Auf Grund aller im Obigen dargelegten Thatsachen lässt sich die Chlorirung der Amylene durch die folgenden Gleichungen versinnlichen:

- 1) $C_5H_{10} + Cl_2 = C_5H_{10}Cl_2$,
 2) $C_5H_{10}Cl_2 - HCl = C_5H_9Cl$,
 3) $C_5H_{10} + HCl = C_5H_{11}Cl$.

¹⁾ Eine vorläufige Mittheilung hierüber befindet sich im Journ. d. Russ. Chem. Ges. 1887, p. 337.

Hierbei stellt sich heraus, dass diejenigen Amylene, und überhaupt Olefine, welche sich mit Mineralsäuren leicht verbinden, hauptsächlich ungesättigte Monochloride geben, diejenigen aber von ihnen, welche mit jenen Säuren schwer eine Verbindung eingehen, mit Chlor ausschliesslich Additionsproducte liefern.

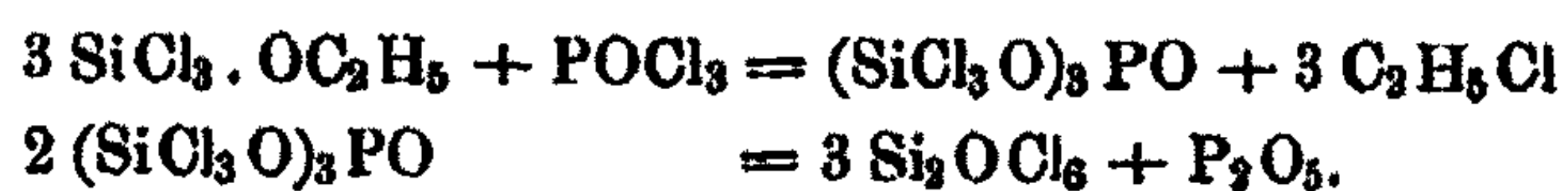
In Bezug auf alle übrigen Schlussfolgerungen muss ich auf meine im Vorhergehenden citirten Arbeiten verweisen. Was nun aber die Arbeit von Hell und Wildermann und ihre Schlüsse betrifft, so sind sie nichts mehr als eine Wiederholung der von mir bereits vor fünf Jahren abgeschlossenen Arbeit.

Warschau, $\frac{15.}{27.}$ Februar 1891. Laboratorium d. Medicin. Chemie.

161. H. N. Stokes: Ueber die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Kieselsäureäther und deren Chlorderivate.

(Eingegangen am 25. März.)

Phosphoroxychlorid wurde zur Einwirkung auf das Trichlorhydrin des Orthokieselsäureäthers, $\text{SiCl}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, gebracht in der Hoffnung, dass auf diesem Wege das Siliciumoxychlorid Si_2OCl_6 erhalten werden könnte, welches von Friedel und Ladenburg entdeckt worden ist (Ann. Chem. Pharm. 147, 355):



Die Reaction verlief jedoch in einem anderen Sinne.

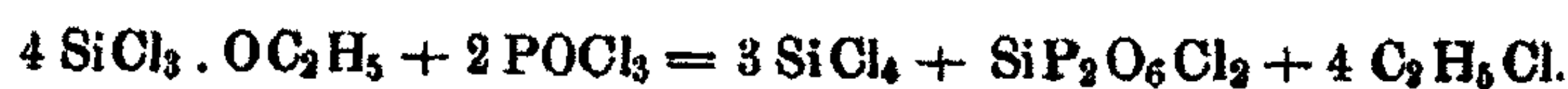
Beim Erhitzen des Trichlorhydrins im geschlossenen Rohre mit einem Ueberschuss von Phosphoroxychlorid begann die Reaction bei 180° und war in ungefähr zwei Stunden vollendet; die Reactionsproducte waren Aethylchlorid, ein weisser, amorpher Körper und Siliciumtetrachlorid, welches isolirt und am Siedepunkte als solches erkannt wurde, desgleichen auf Grund einer Analyse und der Ueberführung in den Aethyläther. Siliciumoxychlorid konnte unter den Reactionsproducten nicht gefunden werden.

Der amorphe Körper wurde vom Ueberschuss an Phosphoroxychlorid durch Erhitzen auf $150\text{--}200^\circ$ in einem Strome trockner Luft befreit; seine Analyse ergab Zahlen, die auf die Formel $\text{SiP}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$

stimmen. Dieser Körper hat eine staubförmige Consistenz und besitzt Aehnlichkeit mit der leichtesten Varietät der amorphen Kieselsäure; er ist ausserordentlich hygroskopisch, leicht und vollständig in absolutem Alkohol löslich, wodurch die Abwesenheit freier Kieselsäure bewiesen ist. Noch leichter ist dieser Körper in Wasser löslich; gewöhnlich jedoch scheidet sich hierbei mehr oder weniger Kieselsäurehydrat ab. Eine klare wässerige Lösung kann erhalten werden, wenn der Körper in ein wenig Alkohol gelöst und diese Lösung sodann mit Wasser verdünnt wird. Beim Erhitzen unter 200° giebt er sehr langsam Dämpfe von Phosphoroxchlorid ab; schnell dagegen bei einer höheren Temperatur. Bei Rothgluth entweicht Phosphorsäureanhydrid und ein durchsichtiges Glas bleibt zurück; dieses Glas umhüllt undurchsichtige Klumpen Kieselsäure und ist wahrscheinlich die Verbindung $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$, welche Hautefeuille und Margottet (Compt. rend. 96, 1052) beschrieben haben.

Auf Grund dieser Daten kann man den weissen amorphen Körper als das Chlorid einer Silicophosphorsäure ansprechen. Die Säure selbst jedoch und ihre Salze konnten nicht dargestellt werden, da sogar kaltes Wasser dieselben zersetzt. Fügt man einen Ueberschuss von Silbernitrat zu der kalten wässerigen Lösung des Silicophosphorsäurechlorides, die man wie oben angegeben darstellt säuert man dieselbe mit Salpetersäure an und filtrirt vom Silberchlorid ab, so erhält man eine klare Lösung, in welcher ein tropfenweiser Zusatz von Ammoniak erst einen Niederschlag von Silberpyrophosphat, sodann von etwas Silberorthophosphat und endlich von Kieselsäure erzeugt. Die Verbindung ist also streng genommen Silicopyrophosphorsäurechlorid.

Die Entstehung dieser Verbindung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

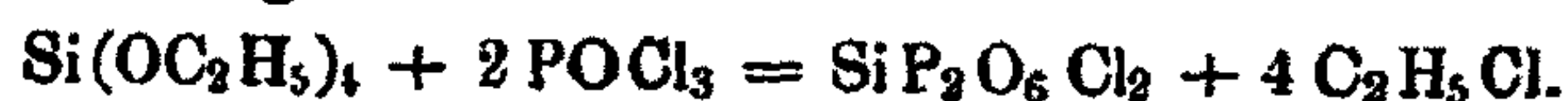


Phosphorpentachlorid führt die Verbindung leicht bei 100° in Siliciumtetrachlorid und Phosphoroxchlorid über.

Die Einwirkung des Phosphoroxchlorides auf die Mono- und Dichlorhydrine des Orthokieselsäureäthers verläuft unter denselben Bedingungen in folgender Weise:

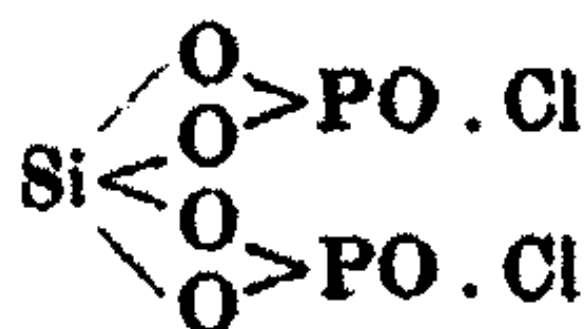


Orthokieselsäureäthyläther wird bei 180° durch Phosphoroxchlorid in folgender Weise zersetzt:

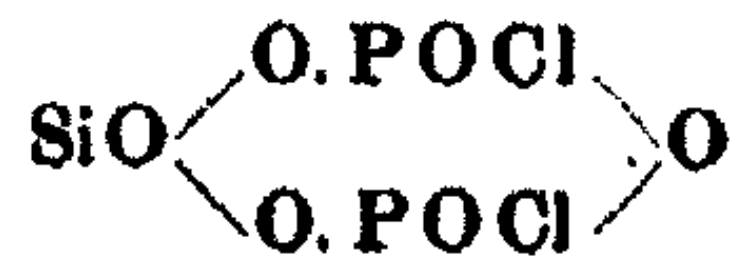


Siliciumtetrachlorid entsteht hierbei nicht. Der feste Körper, welcher in jedem Falle gebildet wird, ist identisch mit dem oben beschriebenen Silicophosphorsäurechlorid.

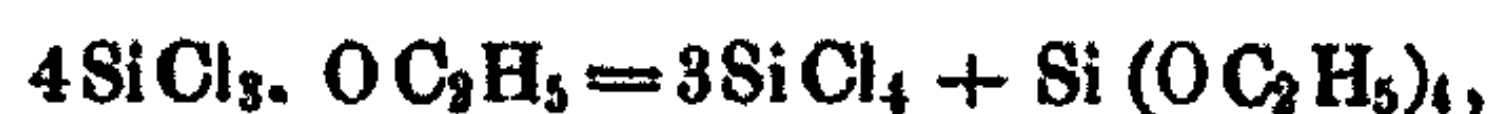
Was die Constitution des Silicophosphorsäurechlorides anbetrifft, so kann dieselbe auf Grund der letzten Gleichung am einfachsten durch die folgende Formel ausgedrückt werden:



Die Bildung von Pyrophosphorsäure jedoch bei der Zersetzung durch Wasser wird durch diese Formel nicht veranschaulicht, wohl aber durch die folgende:



Die Entstehung von Siliciumtetrachlorid aus den Chlorhydrinen ist vielleicht einer Reaction zuzuschreiben, welche die umgekehrte von derjenigen ist, welche bei der Bildung der letzteren stattfindet. Die Chlorhydrine nämlich entstehen (Friedel und Crafts, Ann. chim. phys. [4] 9, 11, 14, 15), wenn man Siliciumtetrachlorid mit Orthokieselsäureäther erhitzt. Zweifelsohne kann auch die umgekehrte Reaction stattfinden, nämlich z. B.:



und wenn der Aether ebenso rasch beseitigt wird, als er gebildet wird, was, wie soeben gezeigt wurde, durch die Einwirkung des Phosphoroxchlorides geschieht, so muss zuletzt Siliciumtetrachlorid allein zurückbleiben.

Dikieselsäurehexaäthyläther, $\text{Si}_2\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$, wird leicht von Phosphoroxchlorid bei 180° angegriffen. Die Reactionsproducte sind Aethylchlorid und ein Silicophosphorsäurechlorid, welches dem oben beschriebenen ähnlich ist, jedoch eine verschiedene Zusammensetzung besitzt. Es ist in Alkohol vollkommen löslich und enthält folglich keine freie Kieselsäure. Phosphorpentachlorid verwandelt dasselbe bei 100° leicht in Siliciumtetrachlorid und Phosphoroxchlorid. Siliciumoxchlorid konnte unter den Reactionsproducten nicht nachgewiesen werden. Wurde ein Ueberschuss des Silicophosphorsäurechlorides angewandt, so blieb ein Theil desselben anscheinend unverändert.

Da die Orthochlorhydrine mit Phosphoroxchlorid Siliciumtetrachlorid geben, so wurde erwartet, dass man das gewünschte Siliciumoxchlorid auf einem ähnlichen Wege aus Dikieselsäureätherchlorhydrinen erhalten könnte, z. B.



unter der Annahme, dass der Kieselsäureäther im Entstehungszustande durch das Phosphoroxchlorid zerstört wird.

Die Chlorhydrine wurden durch Erhitzen des Dikieselsäureäthyläthers mit einem Ueberschusse von Siliciumtetrachlorid auf 200°—230° erhalten. Die Reaction verläuft in der Weise, dass Orthotrichlorhydrin und ein Gemisch von Dikieselsäurechlorhydrinen entstehen. Das Orthotrichlorhydrin wurde durch fractionirte Destillation beseitigt. Die Dikieselsäurechlorhydrine dagegen wurden nicht getrennt, weil dieses für den Zweck des Versuches nicht nöthig war, sondern deren Gemenge, welches bei 170°—220° siedete, wurde direct mit einem Ueberschuss von Phosphoroxychlorid bei 180° behandelt. Die Untersuchung der Reactionsproducte zeigte, dass kein Siliciumoxychlorid gebildet war. Das feste Product, welches hierbei entstanden war, löste sich nur theilweise in Alkohol unter Zurücklassung eines Rückstandes von freiem Kieselsäureanhydrid, dessen Menge einer äquivalenten Quantität Siliciumtetrachlorid im Destillate entsprach. Daraus kann gefolgert werden, dass das Oxychlorid, wenn es überhaupt entsteht, sofort zersetzt wird:



Ob die Reaction wirklich in diesem Sinne verläuft, ist zweifelhaft, da das Oxychlorid keine Zersetzung sogar bei Temperaturen, die weit höher als 180° liegen, erleidet. Auch liegt kein plausibler Grund vor, weshalb Phosphoroxychlorid eine derartige Zersetzung hervorrufen sollte.

Ein ausführlicher Bericht über diese Untersuchung wird demnächst im American Chemical Journal erscheinen.

Washington, im März 1891.

Laboratorium des U. S. Geological Survey.

162. Carl Hell und Christo Jordanoff: Ueber neue Derivate der Palmitinsäure.

(Eingegangen am 1. April.)

Während bei den niederen Gliedern der Fettsäurereihe die verschiedenartigsten Abkömmlinge, welche durch Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Halogene, Amido-, Hydroxylgruppen u. s. w. entstehen, ziemlich vollständig dargestellt und untersucht sind, treten bei den höheren Gliedern dieser Reihe zahlreiche Lücken auf und selbst bezüglich der einfachsten Halogensubstitutionsproducte ist ausser einigen durch Anlagerung von Brom resp. Jod an die um

2 Wasserstoffatome ärmeren Säuren der Oelsäurereihe, so gut wie gar nichts bekannt.

Eine vereinzelte Angabe von Oudemans aus dem Jahre 1863 bezieht sich auf eine Monobromstearinsäure, welche derselbe durch Erhitzen der Stearinsäure mit Brom und Wasser auf 140° erhalten hat.

Erst vor einigen Jahren wurde in dem hiesigen Laboratorium mit Versuchen¹⁾ begonnen, welche bezweckten, diese Lücke auszufüllen. In Fortsetzung dieser Versuche über Brom-, Oxy-, Amido- und Anilidomyristinsäure haben wir nun auch die Palmitinsäure einem analogen Studium unterworfen.

Das Ausgangsmaterial, die reine Palmitinsäure, verschafften wir uns zunächst durch Verseifen von reinem Palmöl, von dem uns eine grössere Quantität zur Verfügung stand. Das Fett wurde mit wässriger Natronlauge (auf 1 Theil Palmöl $\frac{1}{4}$ Theile Natronhydrat) verseift, die Seife ausgesalzen, abgepresst, wieder in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt. Der nach dem Erkalten abgeschiedene Fettsäurekuchen wurde abgehoben und wiederholt mit warmem Wasser umgeschmolzen, schliesslich zur möglichsten Beseitigung der Oelsäure mit kaltem Alkohol verrieben und scharf abgepresst. Die so erhaltene halbhart körnige Fettsäure wurde nach dem Vorgang von Krafft der Destillation im Vacuum mit eingesetzter Capillare unterworfen. Es geschah dies zuerst in Retorten von ca. $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt, deren oberer Theil mit Asbestpapier umwickelt war und die in einem Graphitbad erhitzt wurden. Retorten von grösserem Inhalt anzuwenden, erwies sich als unzweckmässig, da dieselben gewöhnlich gleich beim Beginn der Destillation zersprangen und erheblichen Verlust an Material verursachten. Später wandten wir statt der Retorte gewöhnliche Destillirkolben von $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt mit angeblasener, kurzer und nicht zu enger Röhre an, welche sowohl dem Druck als auch der Temperatur besser widerstanden. Auch empfiehlt es sich, die zu einer Capillaren ausgezogene Röhre, welche auch zur Aufnahme des Thermometers dienen kann, durch eine besondere Klammer festzuhalten, indem es uns wiederholt vorgekommen ist, dass die Glasröhre während der Destillation in Folge des Erweichens des Kautschukkorkes in die Retorte hineingepresst wurde, wodurch die Capillare abgebrochen und die im schönsten Gange befindliche Destillation auf das Störendste unterbrochen wurde.

Die Destillation wurde zuerst unter einem Druck von 95—97 mm vorgenommen, weil hierbei das Aufschäumen und Uebersteigen geringer ist; bei der späteren Rectification, nachdem die Oelsäure grössten-

¹⁾ Hell und Twerdomedoff, Ueber einige neue Derivate der Myristinsäure, diese Berichte XXII, 1745.

theils beseitigt ist, kann die Destillation auch bei niederem Druck vorgenommen werden.

Durch 4 malige fractionirte Destillation wurde so eine zwischen 262—265° unter 97 mm Druck übergehende, ganz farblose, in perlmutterglänzenden Schuppen erstarrende Säure erhalten, welche bei 61.5° schmolz, und somit den für die Palmitinsäure gewöhnlich angegebenen Schmelzpunkt von 62° nicht ganz erreichte. Die Elementaranalyse der freien Säure sowie der Silbergehalt eines Silbersalzes gaben jedoch so befriedigende Resultate, dass an der Reinheit dieser Säure nicht gezweifelt werden konnte.

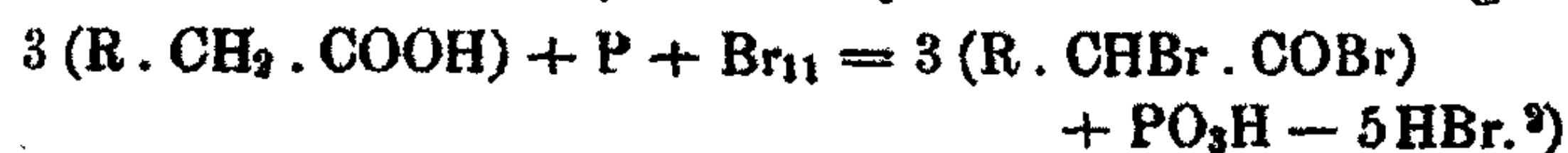
0.2620 g Säure gaben 0.7206 g Kohlensäure und 0.2955 g Wasser.

	Berechnet für C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Gefunden.
C	74.97	75,01 pCt.
H	12.52	12.54 »

Das Silbersalz durch Fällen einer heissen mit etwas Ammoniak versetzten alkoholischen Lösung der Palmitinsäure mit Silbernitrat, Auswaschen des Niederschlags zuerst mit heissem Alkohol und dann noch mit heissem Wasser dargestellt, ergab 30.23 pCt. Silber statt der für C₁₆H₃₁O₂Ag berechneten 29.8 pCt. Silber. Da die Darstellung der Palmitinsäure aus dem Palmöl wegen der vorhandenen grossen Menge von Oelsäure ziemlich umständlich ist und die Ausbeute an reiner Palmitinsäure nicht befriedigte, so wandten wir das von Krafft und Schmidlin¹⁾ zur Darstellung von Palmitinsäure empfohlene japanesische Wachs an, deren Angaben wir in jeder Weise bestätigen können. Das erste, unter einem Druck von 18 mm bei 223° übergehende Destillat schmolz schon bei 60°, und nach nochmaliger Destillation unter demselben Druck konnte eine Säure von genau dem Schmelzpunkt 62° erhalten werden. Aus 1000 g japanesischem Wachs erhielten wir fast 500 g reine Palmitinsäure, während dieselbe Menge Palmöl kaum 200 g einer weniger reinen Palmitinsäure lieferte.

α-Brompalmitinsäure.

Die Einführung eines Bromatoms in die Palmitinsäure gelingt leicht unter Anwendung von amorphem Phosphor nach der Gleichung:



Auf 175 g Palmitinsäure wurden 7.1 g Phosphor und 65 cem Brom angewandt. Nachdem die Bromdämpfe verschwunden waren, wurde das dunkel rothbraune, flüssige Reactionsproduct in kaltes

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2265.

²⁾ Die von Volhard Ann. Chem. Pharm. 242, 61 angegebene Gleichung $3 \text{RCH}_2 \cdot \text{COOH} + \text{P} + \text{Br}_2 = 3 \text{RCHBr} \cdot \text{COBr} + 2 \text{HBr}$ ist nicht ganz richtig, sie enthält zu wenig Brom.

Wasser gegossen und nachdem die ziemlich energische Einwirkung vorüber war, durch Dekantiren mit Wasser möglichst säurefrei gewaschen. Dabei bemerkt man, dass die zuerst bewegliche, schwere Flüssigkeit unter Emulgirung mit viel Wasser und starker Volumenvermehrung in eine undurchsichtig gelbliche Masse von salbenartiger Consistenz sich verwandelt. Bei Anwendung von eiskaltem Wasser ist die Aufnahmefähigkeit für das Wasser nicht so bedeutend, wie bei Anwendung von lauem Wasser, von welchem, wie ein directer Versuch ergab, von 175 g Brompalmitinsäure ca. 2300 com aufgenommen wurden. Durch blosses Absaugen oder Abpressen ist man nicht im Stande, dieses mechanisch gebundene Wasser zu entfernen. Leicht gelingt dies jedoch durch Anwendung von Aether oder Ligroin. Erwärmt man die voluminöse Masse mit etwa $\frac{2}{10}$ ihres Volumens Ligroin, so löst sich die Brompalmitinsäure darin vollständig auf, und diese Lösung schwimmt als klares gelbes Liquidum auf dem gleichfalls klar ausgeschiedenen Wasser, von dem sie mit Hilfe des Scheidetrichters getrennt werden kann. Die Ligroinlösung überlässt man nach vorhergehendem Filtriren durch Papier der freiwilligen Verdunstung, wobei sich die Brompalmitinsäure in glänzenden Krystallschuppen abscheidet, die bei $51.5-52^{\circ}$ schmelzen und beim Erstarren in strahlig angeordneten schönen Prismen oder Pyramiden erstarren. Die Brompalmitinsäure ist unlöslich in Wasser und besitzt, einmal im reinen Zustand abgeschieden, nicht mehr die Fähigkeit, Wasser aufzunehmen und damit die oben erwähnte Emulsion zu geben. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Sie wirkt nicht reizend auf die Haut, wie die Bromsubstitutionsproducte der niederen Fettsäuren.

Zwei Brombestimmungen ergaben 24.02 und 24.05 pCt. Brom die Formel $C_{16}H_{31}BrO_2$ verlangt 23.87 pCt.

Der Aethylester, besser und reiner durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der reinen Säure, als durch Zersetzen des Products der Einwirkung von Brom und Phosphor auf die Palmitinsäure zu erhalten, ist eine röthlich gefärbte, fruchtartig riechende Flüssigkeit, welche unter 18 mm Druck bei 221.5 , unter 38 mm bei 241.5° unter geringer Zersetzung siedet, und dann nur noch schwach gelblich gefärbt ist.

Brombestimmung:

Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{31}BrO_2$
21.72	22.02 pCt.

α -Oxypalmitinsäure.

Kocht man Brompalmitinsäure mit überschüssiger weingeistiger Kalilauge, so scheidet sich nach einiger Zeit das Kalisalz der Oxypalmitinsäure am Boden aus, das man durch Abgiessen der alkalischen

Lösung und Waschen mit Weingeist ziemlich rein erhalten kann. Aus der Mutterlauge lässt sich nach Abdestilliren des Weingeistes und Zersetzen mit Säure noch eine weitere Menge Oxypalmitinsäure erhalten, die durch Auskochen mit Wasser gereinigt wird. Hierbei bemerkt man dieselbe auffallende Erscheinung, wie bei der Oxymyristinsäure, nämlich, dass die Säure beim gelinden Erwärmen mit dem Wasser eine Emulsion bildet, die mit Erhöhung der Temperatur in eine auf dem Wasser schwimmende, gelbliche, durchsichtige, gallertige Masse übergeht und nach dem Abkühlen erstarrt. Durch Lösen in Aether und Umkrystallisiren des nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibenden pulverigen Rückstandes aus Alkohol erhält man sie in kleinen schuppigen, glänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 82 bis 83°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und anderen organischen Lösungsmitteln.

I. 0.3568 g Substanz gaben 0.9190 g Kohlensäure und 0.3742 g Wasser.

II. 0.2798 g Substanz gaben 0.7174 g Kohlensäure und 0.2982 g Wasser.

	Ber. für $C_{16}H_{31}O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	70.58	70.16	69.91 pCt.
H	11.73	11.65	11.84 »

Von Salzen der Oxypalmitinsäure wurden die folgenden näher untersucht:

Das Kupfersalz wurde durch Fällen einer alkoholischen Lösung der freien Säure mit einer heissen alkoholischen Lösung von Kupferacetat als grüner Niederschlag erhalten, der, getrocknet, ein gelbgrünes Pulver darstellt. Kupfergehalt: Berechnet für $(C_{16}H_{31}O_3)_2Cu = 10.42$ pCt., gefunden wurde 10.14 pCt. Kupfer.

Das Bleisalz wurde in analoger Weise als weisser, pulveriger Niederschlag erhalten. Bleigehalt: Berechnet für $(C_{16}H_{31}O_3)_2Pb = 27.62$ pCt. Gefunden wurde 27.42 pCt. Blei.

Das Baryumsalz fällt aus einer heissen alkoholischen Lösung des oxypalmitinsauren Ammons beim Versetzen mit Chlorbaryum in undeutlich krystallinischen Flocken aus. Der Niederschlag, mit Wasser und heissem Alkohol gewaschen, ist getrocknet ein weisses, krystallinisches Pulver.

Baryumgehalt: Berechnet für $(C_{16}H_{31}O_3)_2Ba = 20.19$ pCt., gefunden wurde 20.41 pCt. Barium.

Das Acetylderivat, $C_{16}H_{31}O_3 \cdot C_2H_3O$, wurde durch längeres Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid, bis vollständige Lösung eingetreten war, erhalten. Nachdem das überschüssige Acetylchlorid abdestillirt war, wurde das zurückbleibende Reactionsproduct in Wasser gegossen und die sich abscheidenden kleinen Oeltröpfchen mit Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaction mehr zeigte. Die ausgeschiedene Säure wurde mit Aether aufgenommen,

nach dessen Verdunsten sie als harzige Masse zurückblieb. Aus Alkohol krystallisirte sie in weissen Schuppen, welche leicht in Aether, schwerer in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln sich lösen. Sie schmolz bei 62.5° und erstarrte zu einer etwas gelblich gefärbten, harten, porzellanartigen Masse.

Zwei Elementaranalysen lieferten gut übereinstimmende Resultate.

I. 0.2498 g Substanz gaben 0.6824 g Kohlensäure und 0.2502 g Wasser.

II. 0.2698 g Substanz gaben 0.6794 g Kohlensäure und 0.2656 g Wasser.

$C_{18}H_{34}O_4$ verlangt	Gefunden	
	I.	II.
C 68.76	69.02	68.68 pCt.
H 10.85	11.12	10.92 »

Zur weiteren Feststellung ihrer Zusammensetzung haben wir eine abgewogene Menge mit überschüssiger Natronlauge verseift.

Die nach der Gleichung $C_{18}H_{34}O_4 + 2NaOH = C_{18}H_{31}O_3Na + C_2H_3O_2Na + H_2O$ verlangte Menge NaOH ist 25.54 pCt., gefunden wurden 26.46 pCt.

α -Amidopalmitinsäure.

Erhitzt man α -Brompalmitinsäure mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak einige Stunden im geschlossenen Rohr im Wasserbade, so wandelt sich schliesslich die ganze Brompalmitinsäure in eine krystallinische Masse um. Wird nun der Röhreninhalt mit Wasser versetzt und, da sich in Folge des überschüssigen Ammoniaks eine schleimige, nicht filtrirbare Lösung des Ammoniumsalzes gebildet hatte, mit Schwefelsäure neutralisirt, so bleibt schliesslich ein weisses, krystallinisches Pulver zurück, das von der unverändert gebliebenen Monobrompalmitinsäure durch Auskochen und Auswaschen mit heissem Alkohol, von beigemengtem schwefelsaurem Ammon durch Wasser befreit und schliesslich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig und Waschen mit Alkohol und Aether gereinigt werden kann.

Eine bessere Ausbeute erzielt man, wenn man die Lösung der Monobrompalmitinsäure im alkoholischen Ammoniak auf $130-140^{\circ}$ erhitzt und, statt das überschüssige Ammoniak mit Schwefelsäure abzustumpfen, durch Destillation im Wasserbade vom überschüssigen Ammoniak und Alkohol befreit und hierauf die Amidosäure durch Wasser vollends abscheidet. Durch Waschen mit Wasser, hierauf mit Alkohol und Aether, wird der grösste Theil des Bromammoniums und etwa noch vorhandene unveränderte Brompalmitinsäure beseitigt. Da sich das so gereinigte Product immer noch halogenhaltig erwies, so wurde es noch mit verdünnter Natronlauge behandelt, wodurch die letzten Spuren von Halogen beseitigt werden konnten.

Die so erhaltene reine Amidopalmitinsäure ist ein weisses, krystallinisches Pulver, in Alkohol, Aether, Benzol und ähnlichen Lösungs-

mitteln unlöslich, schwer in kaltem, leicht in heissem Eisessig löslich, woraus sie auch undeutlich krystallisirt erhalten werden kann. Sehr leicht löst sie sich auch in einer alkoholischen Lösung der Alkalihydrate auf. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Stehen schöne fettglänzende Blättchen ab, welche aus dem Alkalisalz der Amidopalmitinsäure bestehen, bis jetzt jedoch noch nicht näher untersucht worden sind.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat.

0.3124 g Substanz gaben 0.8094 g Kohlensäure und 0.3552 g Wasser.

0.3522 g Substanz gaben bei 731.4 mm Bar. u. 19.5° 15.4 ccm Stickstoff.

C ₁₈ H ₃₃ NO ₂ verlangt		Gefunden
C	70.81	70.67 pCt.
H	12.20	12.63 >
N	5.18	4.94 >

Das Acetylderivat wurde auf dieselbe Weise dargestellt wie das der Oxypalmitinsäure. Nach 3—4stündigem Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid war die im Acetylchlorid unlösliche Amidopalmitinsäure verschwunden, wodurch die stattgehabte Umsetzung angezeigt wurde. Das Acetylchlorid färbte sich hierbei röthlich, und nach dem Abdestilliren des Ueberschusses blieb im Kolben ein dunkelrothes, dickes Liquidum zurück, welches mit Wasser ausgewaschen und mit Aether ausgezogen wurde. Die Acetylverbindung ist im Gegensatz zu der freien Amidosäure in Aether und Alkohol löslich, konnte jedoch bis jetzt nur als harzige Masse erhalten werden.

α-Anilidopalmitinsäure.

Die Darstellung dieser Säure lässt sich sehr leicht bewerkstelligen, wenn man Brompalmitinsäure mit überschüssigem Anilin 3—4 Stunden lang zum Kochen erhitzt. Nach der Abkühlung erstarrt die Mischung zu einer festen grauen Masse, aus welcher das überschüssige Anilin mittelst verdünnter Salzsäure entfernt werden kann. Die hinterbleibende unreine Anilidosäure scheidet sich aus siedender alkoholischer Lösung als pulveriger Niederschlag aus, der keine eigentlich krystallinische Form erkennen lässt. Leichter als in Alkohol löst sie sich in Aether und Benzol, aber auch aus diesen Lösungsmitteln konnte sie nicht krystallisirt erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 141—142°.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0.3024 g Substanz gaben 0.8406 g Kohlensäure und 0.2944 g Wasser.

0.6290 g Substanz gaben bei 739.5 mm Bar. und 16° 21.6 ccm Stickstoff.

Die Formel C ₂₃ H ₃₇ NO ₂ verlangt		Gefunden wurde
C	76.05	75.80 pCt.
H	10.68	10.82 >
N	4.03	3.97 >

Palmitinsäureanilid.

Zum Vergleich mit der Anilidosäure haben wir auch noch das Palmitinsäureanilid, das bis jetzt noch nicht bekannt zu sein scheint, durch längeres Kochen der Palmitinsäure mit überschüssigem Anilin dargestellt. Man fährt mit dem Erhitzen so lange fort, bis die Mischung ein ganz gleichförmiges Aussehen angenommen hat, und beim Herausnehmen kleiner Proben der Mischung nicht mehr die schuppenförmigen Krystalle der Palmitinsäure wahrzunehmen sind, auch die bei der Umsetzung auftretenden Wasserdämpfe sich nicht mehr bemerklich machen, was nach unseren Beobachtungen nach etwa 5stündigem Kochen der Fall ist.

Der Ueberschuss von Anilin wurde wieder mit Salzsäure entfernt und die zurückbleibende graue Masse gut mit Wasser ausgewaschen und, da es durch Umkrystallisiren nicht ganz weiss erhalten werden konnte, der Destillation unter 17 mm Druck unterworfen. Hierbei ging es ohne Zersetzung zwischen 282—284° über und sammelte sich in der Vorlage als wasserklare, farblose Flüssigkeit an, die nach dem Erkalten strahlig krystallinisch erstarrte. Aus alkoholischer Lösung wird es in langen, zarten, seideglänzenden Nadeln erhalten, welche bei 90.5 schmelzen, leicht löslich in Alkohol sind, noch leichter in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff sich lösen.

Die Elementaranalyse führte zu dem Resultat:

0.3492 g Substanz gaben 1.0192 g. Kohlensäure und 0.3544 g Wasser.
0.3326 g Substanz gaben unter 737.5 mm Bar. und 17° 13.4 ccm Stickstoff.

Die Formel $C_{29}H_{37}NO$ verlangt		Gefunden wurde
C	79.72	79.61 pCt.
H	11.20	11.08 »
N	4.24	4.62 »

Ueber die durch Einwirkung von Cyankalium auf die α -Brompalmitinsäure entstehenden Verbindungen werden wir demnächst berichten.

Stuttgart. im März 1891.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

168. A. Schleiermacher: Siedepunktsbestimmung mit kleinen Substanzmengen.

(Eingegangen am 25. März.)

Es kommt häufig vor, dass der Siedepunkt einer Substanz nicht bestimmt werden kann, weil die zu Gebot stehende Menge zu klein ist, um die Messung in der üblichen Weise durch Destillation zu erlauben. Nun giebt es aber eine Methode der Siedepunktsbestimmung, welche nur ganz geringer Mengen (0.1 g etwa) bedarf: man ermittelt nämlich die Temperatur, bei welcher die Spannkraft des gesättigten Dampfes der Substanz gerade gleich dem Atmosphärendruck ist, die so bestimmte Temperatur ist der Siedepunkt.

Auf diesem Princip beruhende Methoden der Siedepunktsbestimmung sind mehrfach in Vorschlag gebracht worden¹⁾, ohne jedoch zu allgemeiner Anwendung zu gelangen. Vielleicht, weil die Ausführung und die erforderlichen Hilfsmittel zu complicirt erschienen, vielleicht auch, weil diese Vorschläge nicht von belegenden Beobachtungen begleitet waren, aus denen ein Urtheil über die Sicherheit und Leichtigkeit der Anwendung hätte gewonnen werden können.

Die im Folgenden mitgetheilte Methode ist anwendbar auf bei gewöhnlicher Temperatur feste und flüssige Körper und bedarf zur Ausführung nur ganz einfacher Hilfsmittel; sie gestattet mit mindestens gleicher Sicherheit zu beobachten, wie nach der üblichen Bestimmungsweise, und die Substanz kann unversehrt wiedergewonnen werden.

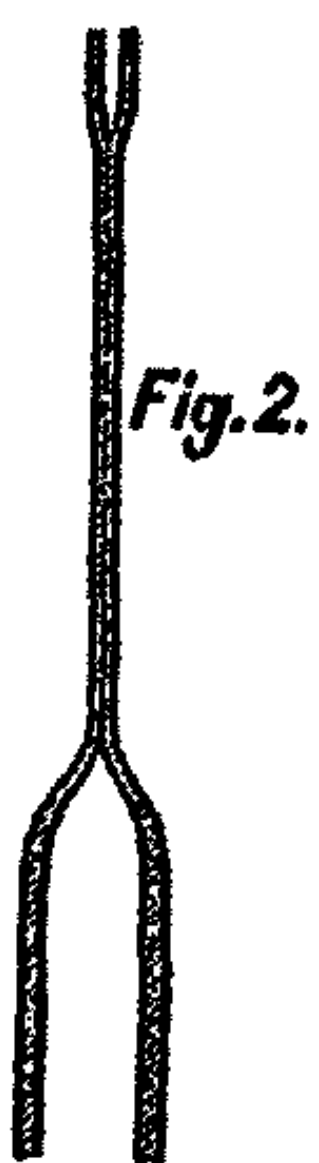
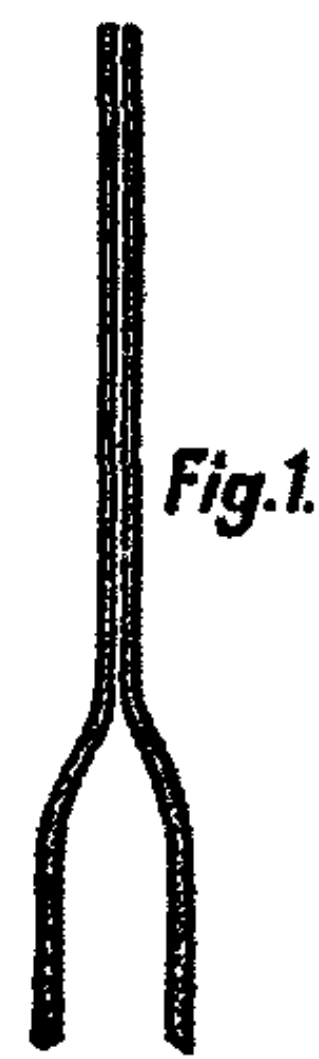
Im Wesentlichen gestaltet sich die Ausführung folgendermassen. Die Substanz befindet sich im geschlossenen Schenkel eines U-Rohres, der ausserdem vollständig mit Quecksilber erfüllt ist. Der offene Schenkel bleibt bis auf seinen untersten, ebenfalls von Quecksilber erfüllten Theil leer und nimmt das Thermometer auf. Erhitzt man das U-Rohr in einem Flüssigkeitsbade, bis sich Dampf aus der Substanz entwickelt, und liest in dem Moment, wo die Quecksilberkuppen in beiden Schenkeln gleich hoch stehen, der Dampf also gerade Atmosphärendruck hat, das Thermometer ab, so erhält man die gesuchte Siedetemperatur.

Um das U-Rohr herzustellen und luftfrei mit der Substanz und Quecksilber zu füllen, zieht man ein ca. 50 cm langes Stück eines gewöhnlichen, 6–8 mm weiten Biegerohres, das rein und trocken sein muss, an einem Ende zu einer etwa 1–2 mm weiten Capillare aus (selbstverständlich so, dass kein Wasserdampf aus der Flamme in das Rohr hineingelangt). (Fig. 1.)

¹⁾ Vgl. A. Handl und R. Pribram. Repert. d. Physik 14, p. 103. 1878. A. van Hasselt. Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, p. 251, 1879.

Die Capillare wird da, wo sie an das weitere Rohr ansetzt, zu einer haarfeinen, etwa 50 mm langen Capillare nochmals ausgezogen und das weitere Ende bis auf ein kurzes Stück abgeschnitten. (Fig. 2.) Das Rohr wird nun zum U gebogen, so dass der offene Schenkel etwa doppelt so lang ist als der geschlossene, letzterer also ca. 15 cm lang wird. Hierzu lässt man an der bezeichneten Stelle das Rohr vor der Flamme auf ungefähr halbe Weite einsinken und biegt um. Die Schenkel sollen alsdann parallel stehen und sich fast berühren. Nun wird das Rohr gefüllt, indem man die Substanz in den offenen Schenkel eintropft oder eventuell als Pulver einschüttet und durch die Biegung in den geschlossenen Schenkel überführt. Hierauf lässt man in den offenen Schenkel Quecksilber einfließen (am bequemsten aus einer Hahnbürette oder Papiertrichter), bis dasselbe in beiden Schenkeln etwa 2 cm unter dem geschlossenen Ende steht. Ist die Substanz flüssig, so hat sie sich von selbst im geschlossenen Schenkel über dem Quecksilber gesammelt. Ist sie fest und theilweise an der Wand des geschlossenen Schenkels hängen geblieben, so bringt man sie leicht durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Schmelzen nach oben. Etwa im offenen Schenkel zurückgebliebene Theile der Substanz schaden keineswegs. Nunmehr bringt man die Substanz im geschlossenen Schenkel zum schwachen Sieden und erreicht dadurch, dass Luft, die in ihr oder an der Rohrwand absorbirt ist, durch die feine Capillare entweicht. Dann lässt man vorsichtig soviel Quecksilber zufließen, dass das obere Ende des geschlossenen Schenkels bis in die weitere Capillare hinein mit der flüssigen oder flüssig erhaltenen Substanz erfüllt ist, und schmilzt die feine Capillare mit einer kleinen Stichflamme in der Mitte ab. Bei richtiger Ausführung bleibt in der capillaren Spitze nur eine minimale Luftblase (oder Blase eines gasförmigen Zersetzungsproductes) zurück, die auf die Genauigkeit der Bestimmung ohne allen Einfluss ist und durch Verhinderung eines Siedeverzugs im Gegentheil vortheilhaft wirkt. Endlich entleert man den offenen Schenkel bis zum Beginn der Biegung von Quecksilber, indem man das U-Rohr, den geschlossenen Schenkel nach abwärts, bis zur Horizontalen neigt. Die Verengerung an der Biegung verhindert dabei das Austreten des Flüssigkeitstropfens und den Eintritt einer Luftblase in den geschlossenen Schenkel (vergl. Fig. 3).

Nachdem so das Rohr zum Versuch fertiggestellt ist, bringt man es in das Heizbad. Für Substanzen, die unterhalb 100° sieden, dient Wasser, für höher siedende Paraffin oder Schwefelsäure als Heizflüssigkeit. Als Gefäss kann man ein nicht zu enges Heizrohr



des V. Meyer'schen Dampfdichteapparates verwenden. Das U-Rohr wird darin mit seinen Schenkeln symmetrisch zur Axe und annähernd vertical befestigt, etwa an einem darum geschlungenen Draht aufgehängt, so dass es sich mit seinem unteren Ende ca. 10 cm vom



Fig. 3.

Boden des Gefäßes und mit seiner capillaren Spitze ca. 5 cm unterhalb des Flüssigkeitsspiegels befindet. Das offene Ende ragt aus der Heizflüssigkeit heraus. In dieses wird das Thermometer eingehängt, so dass sein Reservoir in der halben Höhe des vom Dampf erfüllten, geschlossenen Rohrendes steht. Durch die Einführung des Thermometers in das offene Rohr erhält man die Temperatur des Dampfes sicherer, als wenn man dasselbe in die Heizflüssigkeit eintauchen würde, weil so der Dampf und die Luft, deren Temperatur das Thermometer anzeigt, nahe unter gleichen Heizverhältnissen stehen. Die ganze Anordnung zeigt Fig. 3.

Sobald sich eine Dampfblase gebildet hat, reguliert man die Heizung so, dass das Quecksilber im geschlossenen Schenkel möglichst langsam sinkt; in dem Augenblick, wo die Quecksilberkuppen in beiden Schenkeln die gleiche Höhe haben, giebt das Thermometer die Siedetemperatur für den herrschenden Barometerstand an. Den »normalen Siedepunkt« unter 760 mm Druck kann man ebenso leicht bestimmen, auch wenn der augenblickliche Barometerstand nicht der normale ist. Ist derselbe z. B. 750 mm, so wartet man, bis das Quecksilber im offenen Schenkel 10 mm höher steht, als im geschlossenen, dann ist der Druck des Dampfes gerade 760 mm und seine Temperatur der normale Siedepunkt. Es genügt dabei, die Höhendifferenz nach dem Augenmaass oder nach rohen Marken (Tintenstriche, Papierstreifen), welche man am Heizgefäss anbringt, abzuschätzen, da z. B. für Wasser eine Druckdifferenz von 3 mm einer Temperaturdifferenz von nur 0.1° ($14 \text{ mm} = 0.5^\circ$) entspricht¹⁾. Genauer erhält man die Siedetemperatur, wenn man durch abwechselndes, geringes Steigern oder Erniedrigen der Temperatur der Heizflüssigkeit die Quecksilberkuppen bald in der einen und bald in der andern Richtung bewegt und jedesmal das Thermometer abliest, sobald die richtige Einstellung erreicht ist. Man erhält dann eine Reihe wenig schwankender Zahlen, als deren Mittelwerth sich die gesuchte Siedetemperatur ergibt.

¹⁾ Auf den höchstens einige Millimeter hohen Flüssigkeitstropfen braucht bei der Beurtheilung der Druckdifferenz keine Rücksicht genommen zu werden.

Wie die Dampfspannungsmethode der Destillationsmethode in Bezug auf die Leichtigkeit, mit der der normale Siedepunkt bestimmt werden kann, überlegen ist, so bietet sie noch einen weiteren Vortheil hinsichtlich einer Fehlerquelle, welche wohl nicht immer berücksichtigt wird.

Wenn der Quecksilberfaden eines Thermometers zum Theil aus dem Raume, dessen (höhere) Temperatur bestimmt werden soll, herausragt, zeigt dasselbe bekanntlich zu niedrig. Der Betrag der anzubringenden Correction ist nicht immer mit Sicherheit anzugeben. Bei der Siedepunktsbestimmung durch Destillation liegt in der Regel (bei höheren Temperaturen) ein grosser Theil des Fadens ausserhalb des Destillationsgefässes, während bei der beschriebenen Methode der Faden durchweg nahe dieselbe Temperatur wie die zu bestimmende besitzt in Folge der hinreichenden Höhe des Heizgefässes. Dass die erwähnte Correction unter Umständen nicht unerheblich ist, darf vielleicht durch ein Beispiel gezeigt werden. Das Anilin, welches in der weiter unten angeführten Beobachtung benutzt ist, ging im Destillationskolben bei 179.5° über. Dasselbe Thermometer ergab aus der Dampfspannung den Siedepunkt zu 181.7° . Die Differenz von 2.2° kommt allein auf Rechnung der gedachten Correction, die sich aus der Formel $0.000156 \cdot a \cdot (t - t_0)$ berechnen lässt, wenn a die Länge des herausragenden Fadens in Graden, t die Siedetemperatur und t_0 die Temperatur des herausragenden Fadens bedeuten. 0.000156 ist die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in Glas.

Beiden Methoden gemein ist die Bedingung der Reinheit und Unveränderlichkeit der Substanz und der Richtigkeit des Thermometers. Die Dampfspannungsmethode ist natürlich beschränkt auf Substanzen, die auch bei ihrer Siedetemperatur durch Quecksilber nicht zersetzt werden. Sie ist ferner beschränkt auf Temperaturen, bei welchen sich die eigene Spannung des Quecksilberdampfes noch nicht bemerklich macht. Für sehr hohe Temperaturen könnte man das Quecksilber durch leichtflüssige Legirungen, die freilich schwieriger zu behandeln sind, ersetzen. Uebrigens wurde bis zu Temperaturen von $250^{\circ 1)$ und selbst 300° ein Einfluss der Dampfspannung des Quecksilbers nicht beobachtet, und es scheint also der über dem Quecksilber liegende Flüssigkeitstropfen dasselbe längere Zeit am Verdampfen zu hindern.

Das geringste Quantum Substanz, welches zur Bestimmung erforderlich ist, ergibt sich aus der Bedingung, dass der Dampf gesättigt sein muss, dass also, sobald er den gegebenen Raum einnimmt,

¹⁾ Der Siedepunkt einer kleinen Quantität Diphenyl wurde aus der Spannung zu 251° bestimmt, also in genügender Uebereinstimmung mit den zwischen 250 und 255° liegenden Angaben verschiedener Beobachter.

noch eine Spur der Substanz in flüssiger Form vorhanden ist. Ist v das Volumen des Dampfraumes in Cubikcentimetern, d die Dampfdichte der Substanz, l das spezifische Gewicht der Luft bei der Siedetemperatur (rund 0.0012), so ist die erforderliche Menge mindestens $v \cdot d \cdot l$. Bei den oben angeführten Dimensionen des Rohres ist der Dampfraum mindestens 2 ccm. Für Wasser wären also beispielsweise 2 mg erforderlich. Da ein Ueberschuss nicht schadet, so empfiehlt es sich, stets etwas mehr als die eben erforderliche Menge zu nehmen, es kommen dann zufällige Verunreinigungen weniger in Betracht.

Bei der folgenden Zusammenstellung einiger Beobachtungen an Substanzen, die leicht rein zu erhalten waren, sei zuvor erwähnt, dass das Quecksilber nur durch Papiertrichter filtrirt, sonst weder besonders gereinigt noch getrocknet war.

Die Glasröhren waren nur durch trockenes Auswischen mit Baumwolle gereinigt. Die Temperaturen bis 110° sind mit einem corrigirten Thermometer bestimmt, die höheren mit einem uncorrigirten. Letztere machen also keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, doch sind die Siedepunkte aus der Destillation und aus der Dampfspannung unter sich genau vergleichbar, da beide mit demselben Thermometer bestimmt sind. Die am Destillationspunkt angebrachte Correction wegen des herausragenden Fadens ist stets in Klammern beigesetzt. Von den Einzelbeobachtungen der Siedepunkte aus der Dampfspannung entsprechen die in der oberen Reihe angeführten steigender Temperatur, die der unteren Reihe sinkender Temperatur des Heizbades. Als Heizflüssigkeit wurden Wasser und Paraffin benutzt, nur für das Wasser selbst Kochsalzlösung, da im Paraffinbade wegen der hohen Verdampfungswärme des Wassers im Vergleich zur specifischen Wärme des Paraffins die Ablesungen stärker schwankten.

Die Vergleichung der nach beiden Methoden erhaltenen Zahlen dürfte die Zuverlässigkeit der Dampfspannungsmethode zur Genüge darthun.

I. Schwefelkohlenstoff, durch mehrmalige Destillation über Wachs und Quecksilber gereinigt. Destillationspunkt: 46.8° .

Nach der Dampfspannung:

46.7 ^o	46.4 ^o	46.8	}	Mittel: 46.8 ^o
47.1 ^o	47.1 ^o	46.9 ^o		

II. Wasser.

Dampfspannung: 99.8 ^o	100.1 ^o	}	Mittel: 100.0 ^o .
100.2 ^o	100.0 ^o		

III. Toluol, »chemisch rein«. Destillationspunkt angegeben zu 110.0° .

Dampfspannung: 110.3 ^o	110.6 ^o	110.2 ^o	}	Mittel: 110.8 ^o .
109.9 ^o	110.4 ^o			

IV. Amylalkohol, zweimal destillirt.

Destillationspunkt: 130.1° (+ 0.7°).
 Dampfspannung: 130.3° 130.2° 129.9° 130.0° } Mittel
 130.2° — 130.3° } 130.2°

V. Anilin, zweimal destillirt.

Destillationspunkt: 181.7° (+ 2.2°).
 Dampfspannung: 181.7° 181.8° 181.6°
 181.5° 181.9° 181.6° } Mittel: 181.7°.

VI. Naphtalin, zweimal destillirt.

Destillationspunkt: 214.6° (+ 3.6°).
 Dampfspannung: 215.0° 214.7° 214.6°
 215.5° 214.9° 214.9° } Mittel: 214.9°.

Karlsruhe, März 1891.

164. B. Abegg: Ueber einige neue Chrysenderivate.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCXXII].

(Eingegangen am 25. März.)

Im Anschluss an das vor einiger Zeit beschriebene Amidochrysen¹⁾ habe ich auf Veranlassung von Herrn Geh. Rath Prof. Dr. A. W. v. Hofmann einige neue Derivate des Chrysens dargestellt.

Durch Reduction des Nitrochrysens mit Zinn und Salzsäure haben Bamberger und Burgdorf²⁾ ebenfalls ein Amidochrysen erhalten, dessen Schmelzpunkt zu 199° angegeben wurde, während ich 201 — 203° gefunden; ich hatte die Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure ausgeführt. Die kaum zweifelhafte Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Producte zeigte sich sowohl aus der Gleichheit des Schmelzpunkts (201 — 203°) — die geringe Differenz rührt wohl von Verschiedenheiten der Thermometer her —, ferner aus der genau gleichen Löslichkeit, der gleichen Krystallform und der Gleichheit der weiter unten zu beschreibenden Acetylderivate.

Somit dürfte die Behauptung der Herren Bamberger und Burgdorf (loc. cit.): »Amidochrysen ist vor uns noch nicht erhalten worden« nicht zutreffen.

¹⁾ Abegg, diese Berichte XXIII, 792.

²⁾ Bamberger und Burgdorf, diese Berichte XXIII, 2445.

Im Interesse der einfacheren Nomenclatur der nun zu beschreibenden Derivate erlaube ich mir den Rest $\text{C}_{18}\text{H}_{11}$ mit »Chrysyl« zu bezeichnen, wonach dem Amidochrysen der Name Chryslamin zukommen würde.

Benzoylamidochrysen, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NHC}_7\text{H}_5\text{O}$,

entsteht nach der Schotten'schen Methode durch Schütteln von in verdünnter Natronlauge vertheiltem Chryslamin mit Benzoylchlorid. Es stellt einen gelbbraunen Körper vom Schmelzpunkt 248° dar, der in Benzol, Toluol und den höheren Homologen in der Kälte mässig, in der Wärme entsprechend dem Siedepunkte des Lösungsmittels reichlicher löslich ist. Zur Analyse wurde der Körper aus Cumol umkrystallisirt:

	Berechnet		Gefunden	
	für $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{NO}$		I.	II.
C	86.45		86.00	— pCt.
H	4.90		5.27	— »
N	4.04		—	4.47 »

Auf demselben Wege lieferte Chlorkohlensäureäther:

Chryslurethan, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NHCOOC}_2\text{H}_5$,

einen weissen, nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 214° schmelzenden Körper von ähnlichen Lösungsverhältnissen, wie das Benzoylderivat.

	Berechnet		Gefunden	
	für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_2$		I.	II.
C	80.00		79.63	— pCt.
H	6.75		6.77	— »
N	4.45		—	4.95 »

Ein Versuch, aus diesem Urethan durch Alkoholabspaltung mittelst P_2O_5 das Isocyanat zu gewinnen, war vergeblich, indem beim Schmelzen sofort Verkohlung eintrat.

Mit Phosgen in Toluollösung ergibt in Natronlauge suspendirtes Chryslamin ein graues Pulver, dessen Schmelzpunkt oberhalb 280° liegt. Da es sämtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln vollkommen unzugänglich ist, musste es in der ursprünglichen Form analysirt werden.

Während Unlöslichkeit, Bildungsweise und Schwerschmelzbarkeit den Körper als Dichrysylharnstoff zu charakterisiren scheinen, deuten die analytischen Zahlen jedoch eher auf das Isocyanat hin:

	Berechnet		Gefunden	
	für $\text{C}_{37}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$	für $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}$	I.	II.
C	86.72	84.76	84.57	84.20 pCt.
H	4.69	4.10	4.93	4.92 »

Zur Entscheidung, ob das Isocyanat oder der Harnstoff vorliege, wurde der Körper mit alkohol. Ammoniak während 10 Std. im Rohr auf 160° erhitzt, wobei der Harnstoff, wenn überhaupt eine Einwirkung stattfand, Chryslamin liefern musste, während das Isocyanat sich mit Ammoniak zu einem Monochryslharnstoff kombinieren würde.

Der Versuch ergab jedoch, dass gar keine Reaction eingetreten war, sodass weitere Versuche zur Entscheidung dieser Frage erforderlich sind.

Die Acetylierung des Chryslamins führt zu zwei Körpern:

Chryslacetamid, $C_{18}H_{11}NHC_2H_3O$,

entsteht, wenn man das Amin mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid (je 1 Mol.) zusammenbringt und soviel Eisessig zusetzt, dass das Reaktionsgemisch einen dünnen Brei darstellt. Nach einmaligem Aufkochen ist die Acetylierung vollendet, indem ein grünlicher Körper entstanden ist. Derselbe krystallisirt aus siedendem Eisessig oder Amylalkohol in feinen grünlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 285°. In Alkohol löst er sich wenig:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{20}H_{15}NO$	I.	II.
C	84.21	84.18	— pCt.
H	5.26	5.54	— „
N	4.91	—	5.37 „

Wendet man statt des verdünnenden Zusatzes von Eisessig reines Essigsäureanhydrid im Ueberschuss an und kocht das Chryslamin darin, bis es völlig gelöst ist, so krystallisirt bei geeigneter Concentration nach dem Erkalten ein dem vorigen äusserlich ganz ähnlicher Körper vom Schmelzpunkt 206 — 208° aus, der das

Chrysyldiacetamid, $C_{18}H_{11}N(C_2H_3O)_2$

darstellt.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{22}H_{17}NO_2$	I.	II.
C	80.73	81.03	— pCt.
H	5.20	5.46	— „
N	4.28	—	4.18 „

In ähnlich leichter Weise ist, meines Wissens, die zweifache Acetylierung eines Amins noch nicht gelungen. *p*-Nitro- α -Naphtylamin ¹⁾ geht z. B. nur durch Einschliessen im Rohr in die Diacetverbindung über.

Durch Einwirkung von Brom oder Salpetersäure gelangt man vom Chryslamin zu substituirten Chryslaminen.

¹⁾ Lellmann, diese Berichte XIX, 807.

Bromchrysylacetamid, $C_{18}H_{16}BrNHC_2H_5O$,

entsteht, wenn man Chrysylacetamid mit Bromwasser schüttelt, wobei es sich unter Gelbfärbung zusammenballt. Es löst sich gut in Eisessig beim Sieden und scheidet sich beim Erkalten in anscheinend amorphen braunen Flocken ab. Gegen 180° backt es, ohne eigentlich zu schmelzen, zusammen und bläht sich oberhalb 215° unter Zersetzung auf.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{20}H_{14}BrNO$	I.	II.
C	65.94	66.30	— pCt.
H	3.85	3.95	— „
N	3.85	—	3.35 „

Da es mir nicht gelang, den Körper krystallisirt zu erhalten, so verzichtete ich auf seine weitere Bearbeitung.

Dinitrochrysylacetamid, $C_{18}H_9(NO_2)_2NHC_2H_5O$.

In eiskalter rauchender Salpetersäure löst sich Chrysylacetamid mit dunkelrother Farbe auf. In Eiswasser gegossen scheidet diese Lösung je nach ihrer Concentration gelbe bis chromrothe Flocken eines Körpers ab, der vollständig in Aceton, unter Hinterlassung eines amorphen Rückstandes in fast allen Solventien ausser Ligroïn mit tiefrother Farbe löslich ist und in amorphen Flocken abgeschieden wird. Er schmilzt bei 160° unter Verfärbung und Zersetzung und erfordert zufolge seiner grossen Neigung zum Verharzen namentlich beim Trocknen viel Vorsicht. Die Unschärfe der analytischen Zahlen darf wohl der Unkrystallisirbarkeit des Körpers beigemessen werden.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{20}H_{13}N_3O_5$	I.	II.
C	64.00	63.03	— pCt.
H	3.45	4.18	— „
N	11.20	—	11.56 „

Zur Verseifung wurde der Körper mit conc. Salzsäure bei 120° im Rohr behandelt: Es resultirte eine schwarze, glasige Masse, welche nach dem Waschen und Pulvern gegen Wärme und Lösungsmittel sich der Acetylverbindung vollkommen gleich verhielt, jedoch am Kupferdraht Chlorreaction gab. Die Analyse bestätigte, dass das erwartete

Dinitrochrysylamin-Chlorhydrat, $C_{18}H_9(NO_2)_2NH_2HCl$, vorlag.

	Ber. für $C_{18}H_{12}N_2O_4Cl$	Gefunden	
		I.	II.
C	58.46	58.25	58.56 pCt.
H	3.25	3.16	3.12 „

Mit Platinchlorid wurde kein Doppelsalz erhalten. Es krystallisirt ebenso wenig, wie die Acetylverbindung.

In der Absicht, zu einem Mononitrochryslamin zu gelangen, wurde statt rauchender Salpetersäure solche vom spez. Gew. 1.25 angewandt, wie sie zur Darstellung von Mononitrochrysen dient. Unter Entwicklung nitroser Dämpfe verwandelt sie beim Erwärmen das Chryslacetamid in einen prächtig rothen Körper, welcher sich gut in siedendem Eisessig und Amylalkohol, weniger in Alkohol mit rother Farbe löst und beim Erkalten in dicht verwachsenen Nadeln krystallisirt, die beim Trocknen etwas heller werden. Die Analysen ergaben, dass sich statt der erwarteten Nitroamidverbindung das Nitrochrysochinon gebildet hatte. Die verhältnissmässig grossen Differenzen zwischen der Theorie und den gefundenen Werthen erklären sich wohl aus der Beimengung kleiner Mengen höher nitrirter Producte, die wegen gleicher Löslichkeit durch Umkrystallisiren nicht zu trennen sind. Zur Analyse wurde der Körper wiederholt dargestellt und mehrfach aus Eisessig und Amylalkohol umkrystallisirt, trotzdem deutete ein schon 10° unterhalb des Schmelzpunkts 252° beginnendes Sintern auf die Anwesenheit von Verunreinigungen:

Ber. für $C_{18}H_9O_2NO_2$	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C 71.29	—	—	72.12	—	71.67	—
H 2.97	3.63	—	3.65	—	3.49	—
N 4.63	—	5.98	—	6.47	—	5.84.

Das nach Bamberger und Burgdorf dargestellte¹⁾ Nitrochrysochinon zeigte den scharfen Schmelzpunkt 252° , welcher von jenen Forschern noch nicht angegeben war.

Sowohl diese Uebereinstimmung des Schmelzpunkts, als die That- sache, dass beide Körper der conc. Schwefelsäure genau die gleiche Blauviolett- färbung mittheilen, die bald in Braun übergeht, rechtfertigen die Annahme der Identität zur Genüge. Auch die Ergebnisse der Reductionsversuche stehen damit im Einklang:

Durch kurzes Kochen des mit rothem Phosphor gemischten Körpers in Jodwasserstoffsäure (1.7) bildete sich unter Entfärbung ein in überschüssiger Säure lösliches Jodhydrat, welches sich beim Abdunsten in gelben Krystallen ausschied. Sie sind in Alkohol leicht, nicht aber in Wasser löslich. Beim Trocknen färbten sie sich dunkel- braun und ergaben danach eine schöne tief rothviolette Lösung, die auch beim Stehenlassen der ursprünglich hellgelben Lösung an der Luft entstand. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfärbte sich dieselbe bis zu einem gewissen Grade, um an der Luft schnell wieder

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2444.

dunkler zu werden. Es lag daher auf der Hand, das Reactionsproduct als

Amidochrysohydrochinonjodhydrat, $C_{18}H_9(OH)_2NH_2HJ$, anzusprechen, welches leicht in das Amidochrysochinonsalz übergeht.

Ber. für $C_{18}H_9O_2NH_3J$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	53.86	—	—	51.44 pCt.
H	2.99	—	—	3.59 »
N	3.49	3.95	—	— »
J	31.67	—	34.15	— »

Da der Jodgehalt ebenso viel zu hoch gefunden wurde, als der Kohlenstoffgehalt zu gering, so lässt sich vielleicht annehmen, dass in Folge der ungemein schwer zu entfernenden Jodwasserstoffsäure geringe Mengen eines Perjodids dem Jodhydrat beigemischt waren.

Durch Digestion der alkoholischen Lösung des Jodhydrats mit Chlorsilber erhält man das Chlorhydrat, von gleichen Eigenschaften, wie das vorige. Es bildet ein Platindoppelsalz:

0.0710 g gaben 0.0145 Pt = 20.42 pCt.

Berechnet für $2 C_{18}H_9O_2NH_3Cl, PtCl_4$
Pt 20.46 pCt.

Bei der Reduction des Nitrochinons in essigsaurer Lösung mit Zinn und Salzsäure färbt sich die Lösung erst tiefdunkel: es entsteht das Amidochinonderivat, welches bei weiterer Reduction unter Entfärbung in das Hydrochinonderivat übergeht. Analytisch lässt sich dieser Uebergang wegen der minimalen Differenz der procentischen Zusammensetzung nicht wohl verfolgen. Aus der resultirenden Lösung lässt sich das Zinn nach Verdünnen mit Alkohol durch Schwefelwasserstoff ausfällen, und man erhält so genau dasselbe Chlorhydrat, wie vorher.

Behandelt man Chrysyldiacetamid mit Salpetersäure 1.25, so entsteht ebenfalls das Nitrochrysochinon. Die Stellung der Nitrogruppe ist in Folge seiner Identität mit dem Nitrochinon Bamberger's und Burgdorf's, dieselbe wie im Nitrochrysen und es müsste sich daher durch Oxydation des (acetylrten) Chrysylamins dasselbe Amidochinon ergeben, wie das durch Reduction des Nitrochinons erhaltene, eine Frage, welcher ich in der Folge näher zu treten gedenke. Die vorliegende Bildung des Nitrochrysochinons bildet eine gewisse Analogie zu der Entstehung von Chinon durch Oxydation von Anilin, doch mit dem Unterschiede, dass im vorliegenden Falle der Sauerstoff der Chinongruppe nicht an die Stelle der Amidogruppe tritt, Erwägungen, welche vielleicht bei der weiteren Erforschung der Constitution des Chrysens und der Stellung der Substituenten in seinen Derivaten von Nutzen sein werden.

Chrysylenföhl, $C_{18}H_{11}NCS$.

Schwefelkohlenstoff wirkt auf Chrysylamin auch beim Erhitzen im Rohre lediglich als Lösungsmittel, eine Methode, um schöne grosse Krystalle des Amins zu erhalten. Auch ein Zusatz von festem Kalihydrat allein ist nicht im Stande, eine Reaction einzuleiten.

Kocht man jedoch das Amin mit einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von Kalihydrat und soviel Alkohol, als zur Lösung desselben erforderlich ist¹⁾, unter Rückflusskühlung, so zeigt eine langsame Entwicklung von Schwefelwasserstoff das Eintreten einer Reaction, welche auch bei gewöhnlicher Temperatur beim längeren Durchschütteln des Gemisches, hier jedoch ohne Schwefelwasserstoff-Entbindung, stattfindet. Nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffes resultirt ein grünlich grau gefärbtes Product, welchem durch warmes Wasser xanthogensaures und Schwefelkalium, durch siedenden Eisessig ein Körper entzogen wird, der nach einmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 176° zeigt und durch die Analyse als Chrysylenföhl gekennzeichnet wurde.

Ber. für $C_{19}H_{11}NS$		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	80.00	80.78	—	—	pCt.
H	3.86	4.39	—	—	»
N	4.91	—	5.02	—	»
S	11.23	—	—	10.93	»

Das Chrysylenföhl ist ein in Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff gut, in Alkohol, Aether wenig, in Ligroin kaum löslicher, in feinen Nadeln krystallisirender Körper von hellgrünlicher bis bräunlicher Farbe.

Der in Eisessig unlösliche Rückstand des Reactionsproductes ist ein graues Pulver, welches in sämmtlichen, selbst hochsiedenden Solventien, wie Xylol, Cumol, so gut wie unlöslich ist, in heissem Nitrobenzol jedoch — unter momentaner schwacher Schwefelwasserstoff-Entwicklung — fast unbegrenzt löslich ist. Sehr concentrirte Lösungen erstarren beim Erkalten zu einer zähen, amorphen Masse, minder gehaltreiche liefern jedoch einen braunen dicken Krystallbrei, dem man am besten durch Aufstreichen auf Thon die Mutterlauge entzieht. Man erhält so ein grünliches Pulver vom constanten Schmelzpunkt 225° , welches vermöge seiner Bildungsweise, wie infolge seiner Schwerlöslichkeit als Dichrysylthioharnstoff anzusprechen wäre. Die Analysen ergaben jedoch, beeinflusst durch einen nicht zu entfernenden Aschengehalt, keine stimmenden Zahlen. Der Körper bildet sich ungefähr in gleicher Menge, wie das Senföhl.

¹⁾ Vgl. Eisenberg, diese Berichte XV, 1012.
Hofmann, diese Berichte XVIII, 1827.

Versuche, einen Dichrysylothioharnstoff durch Kochen der Cumolösung molecularer Mengen von Chrysylamin und Chrysylenföls zu erhalten, schlugen fehl: es schieden sich aus der längere Zeit gekochten Lösung nach längerem Stehen nur Krystalle des Senföls ab. Auch Zusammenschmelzen beider Componenten führte nicht zum gewünschten Ziel.

Monochrysylothioharnstoff, $C_{18}H_{11}NH-CS-NH_2$.

erhält man durch Einleiten von Ammoniak in eine kalt gesättigte benzolische Lösung des Chrysylenföls. Es scheiden sich alsbald fast weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 238° ab, die in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether, sowie den übrigen Lösungsmitteln fast völlig unlöslich sind, von kochendem Nitrobenzol jedoch unter Ammoniak-Entwicklung als Chrysylenföls aufgenommen werden, welches durch den Schmelzpunkt nachzuweisen ist. Beim Schmelzen erleidet der Harnstoff dieselbe Zerlegung.

Die Analysen ergaben die merkwürdige Thatsache, dass der Thioharnstoff ein Mol. Benzol enthält, welches weder im Vacuum, noch bei Wasserbadtemperatur verloren geht.

		Berechnet					
		für $C_{19}H_{14}N_2S$		für $C_{19}H_{14}N_2S + C_6H_6$			
	C	75.50		78.95	pCt.		
	H	4.64		5.26	›		
	N	9.27		7.37	›		
	S	10.59		8.42	›		
		Gefunden					
C	79.05	79.19	—	—	—	—	— pCt.
H	5.55	5.61	—	—	—	—	›
N	—	—	7.95	7.92	7.65	—	›
S	—	—	—	—	—	8.58	8.13 ›

Als Gegenversuch wurde in einem mit Gaszuleitungsrohr gewogenen Gefäss eine gewogene Menge Chrysylenföls in Benzol gelöst, längere Zeit Ammoniak eingeleitet und dann das Benzol durch einen warmen Luftstrom abgeblasen, wobei sich ergab, dass hierbei der Chrysylothioharnstoff wesentlich ohne Benzol zurückblieb:

0.4301 g Senföls ergaben 0.4640 g Harnstoff.

Die Gewichtszunahme betrug also: 7.88 pCt.

Die Addition von NH_3 verlangt: 5.97 ›

Die von NH_3 und C_6H_6 : 33.33 ›

In Verfolgung dieser bemerkenswerthen Thatsache war die Beantwortung folgender Fragen von Interesse:

1. Welchen Körper bildet Ammoniak in einer Toluollösung des Chrysylenföls?

2. Geben andere Senföle in benzolischer Lösung ebenfalls benzolhaltige Thioharnstoffe?

3. Liefert Methylamin mit einer benzolischen Chrylsenföllösung ebenfalls einen benzolhaltigen Thioharnstoff?

ad 1. Löst man Chrylsenföl in Toluol, so scheiden sich beim Einleiten von Ammoniak genau dieselben Krystalle, wie aus Benzol, vom gleichen Schmelzpunkt 238° ab, deren Analyse ergibt, dass der Chrylthioharnstoff ohne Toluol entstanden ist¹⁾:

Ber. für $C_{19}H_{14}N_2S$		Gefunden	
		I.	II.
C	75.50	75.70	— pCt.
H	4.64	5.02	— „
N	9.27	—	9.25 „

ad 2. Aus einer Mischung von Phenylsenföl und Benzol scheidet Ammoniakgas, weisse Krystalle aus, deren Schmelzpunkt wie Stickstoffgehalt zeigen, dass sich der Phenylthioharnstoff ohne Benzol gebildet hat. Vielleicht liefern die Senföle des Naphtalins, Anthracens oder Phenanthrens benzolhaltige Thioharnstoffe; da mir dieselben jedoch nicht zugänglich waren, konnte ich diese Versuche leider nicht anstellen.

ad 3. Methylamin bringt in einer benzolischen Chrylsenföllösung eine Krystallabscheidung hervor. Der entstandene

Methylchrylthioharnstoff, $CH_3NH-CS-NHC_{18}H_{11}$,

ist äusserlich, wie in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem Monochrylthioharnstoff sehr ähnlich. Sein Schmelzpunkt ist 231° .

Die Stickstoffbestimmung zeigt, dass er kein Benzol enthält:

Ber. für $C_{20}H_{16}N_2S + C_6H_6$	für $C_{20}H_{16}N_2S$	Gefunden
N	7.11	8.86
		8.80 pCt.

Nach vorstehenden Versuchen scheint also der Monochrylthioharnstoff sowohl in der Reihe der Chryl- wie der monosubstituirten Thioharnstoffe allein die Fähigkeit zu besitzen, sich mit Benzol, aber nur mit diesem, zu verbinden.

Wie der Methylchrylthioharnstoff würden sich aus Chrylsenföl und anderen Aminen weitere gemischte Thioharnstoffe ergeben, von denen ich jedoch nur den

Phenylchrylthioharnstoff, $C_{18}H_{11}NH-CS-NHC_6H_5$, dargestellt habe.

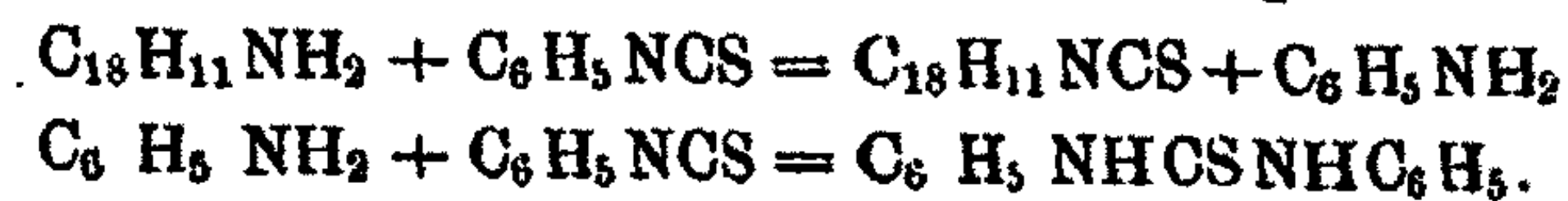
Man erhält denselben, wenn man in die benzolische Lösung des Chrylamins oder -Senföls die berechnete Menge Phenylsenföl resp.

¹⁾ Ebenso bildet Triphenylmethan eine Benzol-, aber keine Toluolverbindung.

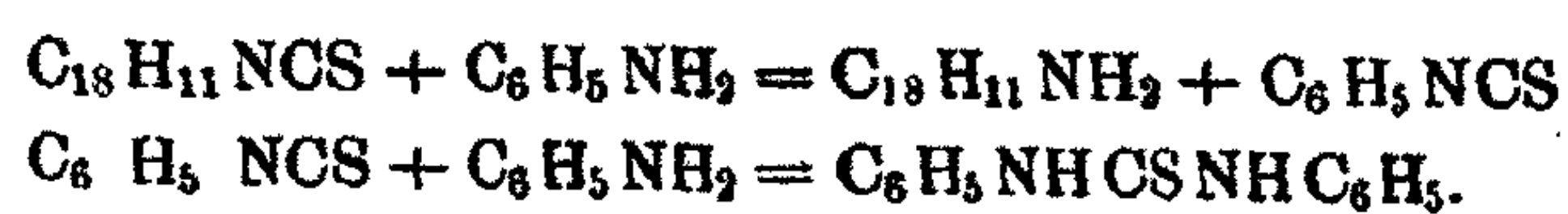
Anilin giebt. Nach 1—3tägigem Stehen haben sich gelblichweisse Krystalle vom Schmelzpunkt 186° ausgeschieden, welche sogleich analysenrein sind und die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die vorerwähnten Thioharnstoffe besitzen.

Ber. für $C_{25}H_{18}N_2S$		Gefunden
C	79.37	79.34 pCt.
H	4.76	4.95 „

Man erhält diesen Harnstoff jedoch nur aus Lösungen des Chrysylderivats. Kocht man jedoch Chrysylamin direct mit Phenylsenfö, worin es sich auflöst, so sublimiren nach kurzer Zeit rein weisse Krystalle, deren Reactionen und Schmelzpunkt sie als Diphenylthioharnstoff zu erkennen geben. Nach dem Erkalten findet sich am Boden des Gefässes eine Krystallmasse, welche nach Entfernung des Phenylsenföls durch Waschen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Benzol sich mit dem Chrysylenfö, identisch erweist. Die Reaction hat demnach im Sinne folgender Gleichungen stattgefunden:



Sie erklärt sich aber nicht sowohl aus einer Neigung des »Chrysyls« zur Senfölbildung, als vielmehr aus einer solchen des »Phenyls« zur Bildung von Thiocarbanilid. Kocht man nämlich eine Lösung von Chrysylenfö mit Anilin, so scheiden sich nach kurzem Stehen gelbliche Krystalle von Chrysylamin ab, die durch den Schmelzpunkt charakterisirt werden, während sich wiederum in der Flüssigkeit Thiocarbanilid vorfindet. Hier verläuft also die Reaction in folgender Weise:



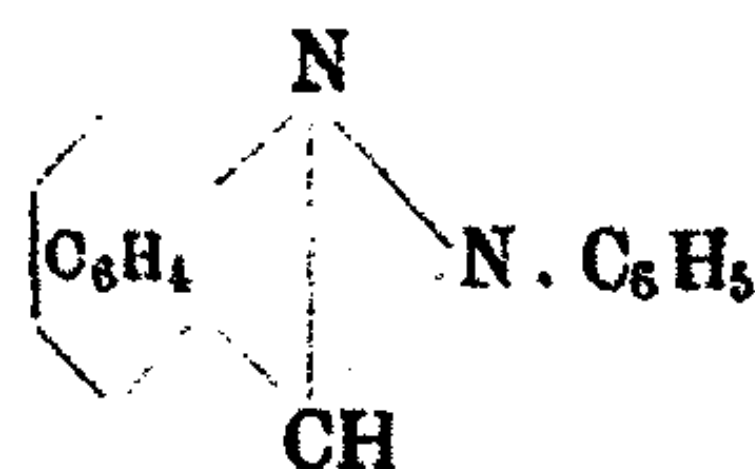
Zur Darstellung des Chrysylenföls ist die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Chrysylamin, trotz der Bildung des erwähnten Nebenproductes, vorzuziehen. Das mit Phenylsenfö entstandene Product ist sehr schwer vom anhängenden Phenylsenfö zu trennen und die dazu nöthigen vielfachen Krystallisationen bedingen eine weit schlechtere Ausbente, als die erstere Methode ergiebt.

185. C. Paal: Ueber eine neue Synthese von Indazolderivaten.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 25. März).

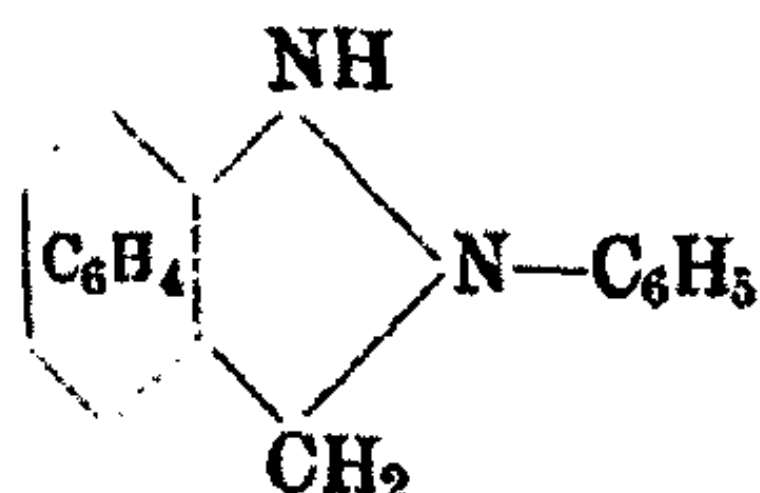
In unserer Mittheilung: Zur Kenntniss der Dihydrochinazoline¹⁾ erwähnten Fr. Krecke und ich eine Base von der empirischen Formel $C_{13}H_{10}N_2$, welche bei der Reduction von *o*-Nitrobenzylanilin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \cdot NH \cdot C_6H_5$, mit Zinn und Salzsäure entsteht. Ueber die Constitution der neuen Base blieben wir damals noch im Unklaren. Die nähere Untersuchung ergab aber bald Aufschluss über die chemische Natur der fraglichen Verbindung. Es stellte sich heraus, dass sie als ein Abkömmling des Indazols²⁾ und zwar als Phenylindazol



aufzufassen sei.

Die Bestimmung des Moleculargewichtes nach der kryoskopischen Methode von Raoult ergab, dass der Base wirklich die einfache Formel $C_{13}H_{10}N_2$ und nicht etwa ein Vielfaches derselben zukomme, worauf übrigens auch schon der verhältnissmässig niedrige Schmelzpunkt und die Destillirbarkeit hinwiesen. Da weder salpetrige Säure noch Essigsäureanhydrid die neue Verbindung irgendwie veränderten und es gelang, ein Jodmethylat derselben darzustellen, so mussten die beiden Stickstoffatome in tertiärer Bindung im Molekül enthalten sein.

Bei der Reduction mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung addirt der Körper glatt zwei Atome Wasserstoff, aber unter keinen Umständen mehr, und geht dabei in Phenylidihydrindazol

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2634.²⁾ E. Fischer und Kužel, Ann. Chem. Pharm. 221, 261; E. Fischer und J. Tafel, ebend. 227, 303; Witt, Nölting und Grandmougin, diese Berichte XXIII, 3635.

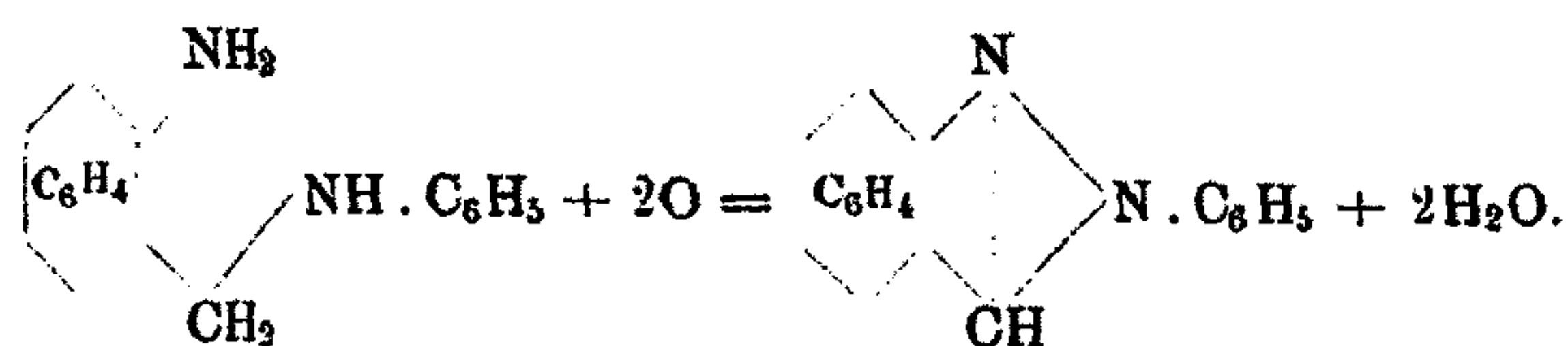
über, aus dem durch Oxydation mit Eisenchlorid quantitativ die ursprüngliche Base regeneriert wird.

Von den meisten Oxydationsmitteln wird das Phenylindazol nur schwierig angegriffen. Chromsäure in Eisessiglösung erzeugt aus demselben eine Säure, die ihrem Verhalten nach als Azobenzolmonocarbonsäure anzusehen ist.

Diese vorstehend angeführten Reactionen begründen wohl hinreichend meine Auffassung der Verbindung $C_{13}H_{10}N_2$ als einen Abkömmling des Indazols.

Dass durch Reduction des *o*-Nitrobenzylanilins mit Zinn und Salzsäure statt des erwarteten *o*-Amidobenzylanilins $C_{13}H_{14}N_2$ das wasserstoffärmere Phenylindazol $C_{13}H_{10}N_2$ entsteht, ist jedenfalls eine bemerkenswerthe und auffallende Thatsache, aus welcher man schliessen darf, dass die Tendenz zur Bildung des Indazolringes (bei nur einigermaßen günstiger Atomgruppierung) in besonderem Maasse vorhanden sein muss. Das geht auch schon aus den ersten Arbeiten E. Fischer's und seiner Mitarbeiter Kužel und Tafel über die Synthese des Indazols (loc. cit.) deutlich hervor: Aus den *o*-Hydrazinen der Zimmtsäure und des Acetophenons entstehen glatt Indazol bezw. Indazol-essigsäure und Methylindazol unter Versuchsbedingungen, die sehr wohl auch die Synthese von ringförmigen Verbindungen anderer Constitution begünstigen konnten.

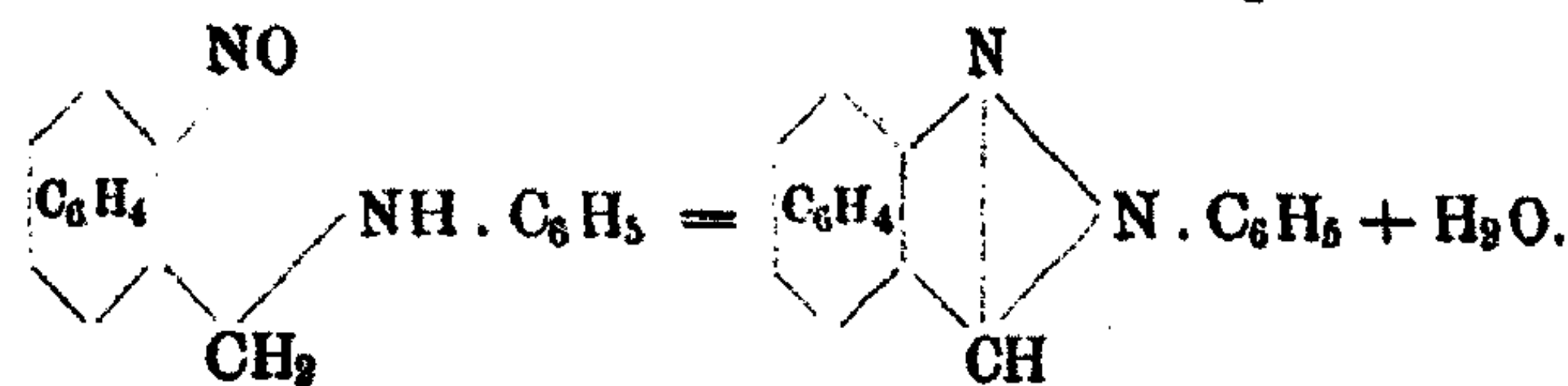
Auch die in neuester Zeit gemachten Beobachtungen von Witt, Noeltling und Grandmougin über die Umlagerung des *p*-*o*-Nitrodiazotoluols in Nitroindazol (loc. cit.) weisen darauf hin, wie leicht sich in einer Verbindung mit labilem Molekül die Atome zum stabileren Indazolring gruppieren. Zu einer sicheren Deutung des Reactionsverlaufs bei der Synthese des Phenylindazols aus *o*-Nitrobenzylanilin bin ich bis jetzt nicht gelangt. Man kann die Annahme machen, dass dem bei der Reduction anfangs entstehenden *o*-Amidobenzylanilin durch die oxydirende Wirkung der Nitrogruppe von noch unangegriffenem *o*-Nitrobenzylanilin vier Atome Wasserstoff entzogen werden und auf diese Weise die Ringschliessung zu Stande kommt:



Gegen diese Auffassung spricht, dass es mir bis jetzt nicht gelungen ist, *o*-Amidobenzylanilin durch Oxydation in Phenylindazol überzuführen.

Es ist aber auch denkbar, dass die Nitrogruppe des *o*-Nitrobenzyl-

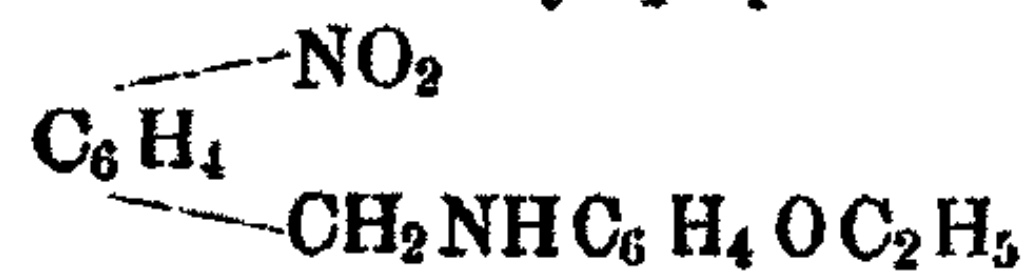
aniline zur Nitrosogruppe reducirt wird und das *o*-Nitrosobenzylanilin unter Wasserabspaltung in das Indazolderivat übergeht:



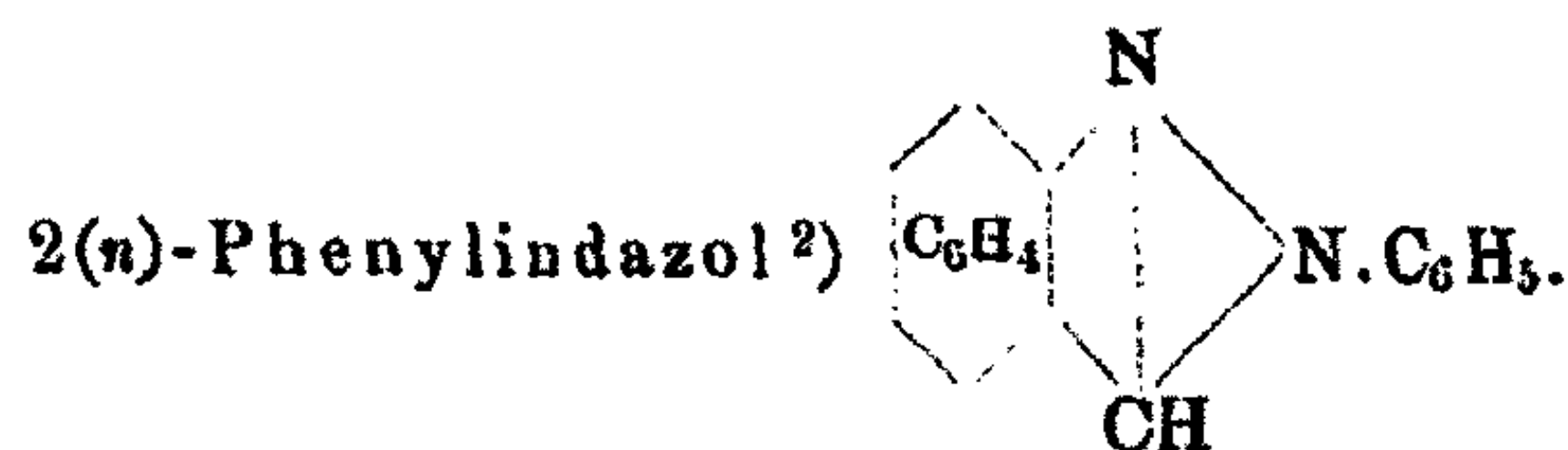
Welche der beiden Annahmen die richtige ist, wird sich voraussichtlich durch das Studium der bei der Synthese stets in nicht unbeträchtlicher Menge auftretenden basischen Nebenproducte entscheiden lassen.

Ausser dem *o*-Nitrosobenzylanilin wurden auch einige Substitutionsproducte desselben der Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen, wobei dieselben ebenfalls die entsprechenden Indazolderivate lieferten.

So wurde aus *o*-Nitrosobenzyl-*p*-chloranilin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_2 \text{NH} \text{C}_6\text{H}_4 \text{Cl} \end{array}$, *p*-Chlorphenylindazol, aus *o*-Nitrosobenzyl-*p*-bromanilin *p*-Bromphenylindazol, aus *o*-Nitrosobenzyl-*p*-phenetidid



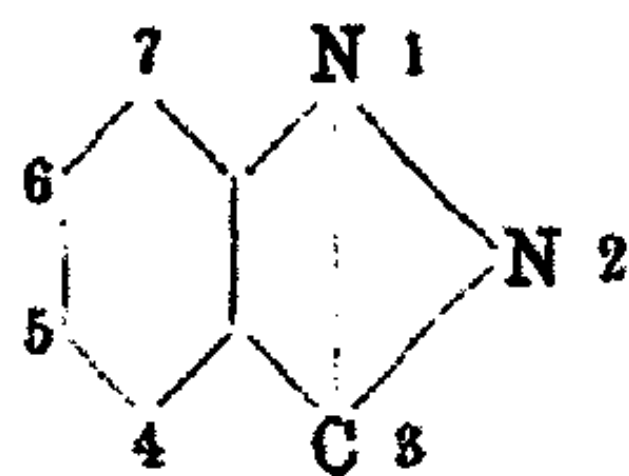
p-Phenetylindazol und aus diesem durch Abspaltung der Aethylgruppe *p*-Oxyphenylindazol erhalten¹⁾.



Ueber die Darstellungsweise dieser Verbindung ist schon in einer früheren Mittheilung (loc. cit.) berichtet worden. In der Folge hat

¹⁾ *o*-Nitrosobenzyl-*p*-chloranilin, *o*-Nitrosobenzyl-*p*-bromanilin und *o*-Nitrosobenzyl-*p*-phenetidid wurden im hiesigen Laboratorium durch Einwirkung von *o*-Nitrosobenzylchlorid auf die entsprechenden primären Amine dargestellt. Diese Verbindungen dienten in Gestalt ihrer Formylderivate zum Aufbau einiger Dihydrochinazoline und sollen gelegentlich der Veröffentlichung dieser Synthesen näher beschrieben werden.

²⁾ Zur Bezeichnung der Stellung der Substituenten im Indazol bediene ich mich folgenden Schemas:



es sich als zweckmässig erwiesen, das Zinndoppelsalz des Phenylindazols aus der Reductionsflüssigkeit krystallisiren zu lassen und dasselbe von der Mutterlauge, die noch beträchtliche Mengen davon gelöst enthält, durch Filtration zu trennen. Das Doppelsalz verreibt man hierauf mit überschüssigem, gelben Schwefelammon und lässt die Mischung einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann verdünnt man mit Wasser und filtrirt. Der gut ausgewaschene Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht und von geringen unlöslichen Beimengungen abfiltrirt. Aus der vorsichtig mit Wasser verdünnten, alkoholischen Lösung krystallisirt das Indazol in reinem Zustande aus. Der Mutterlauge vom auskrystallisirten Zinndoppelsalz kann nach der schon erwähnten Methode der Fällung mit concentrirter Kalilauge und nachfolgende Extraction des Niederschlages mit Alkohol noch etwas Phenylindazol entzogen werden. Dasselbe muss aber durch Lösen in concentrirter Salzsäure und Fällen mit Wasser gereinigt werden. Im salzsauren Filtrat sind die bei der Reduction entstandenen, basischeren Nebenproducte, die zur Zeit noch nicht näher untersucht worden sind, enthalten.

Das Phenylindazol siedet unzersetzt bei $344 - 345^{\circ}$ (uncorr.). Der Schmelzpunkt der destillirten und umkrystallisirten Verbindung liegt bei $83 - 84^{\circ}$.

Die Bestimmung des Moleculargewichtes nach der Raoult'schen Methode ergab Zahlen, die mit Sicherheit darauf hinweisen, dass die Verbindung keine andere als die aus der Analyse und Bildungsweise abgeleitete Zusammensetzung, $C_{13}H_{10}N_2$, besitzt.

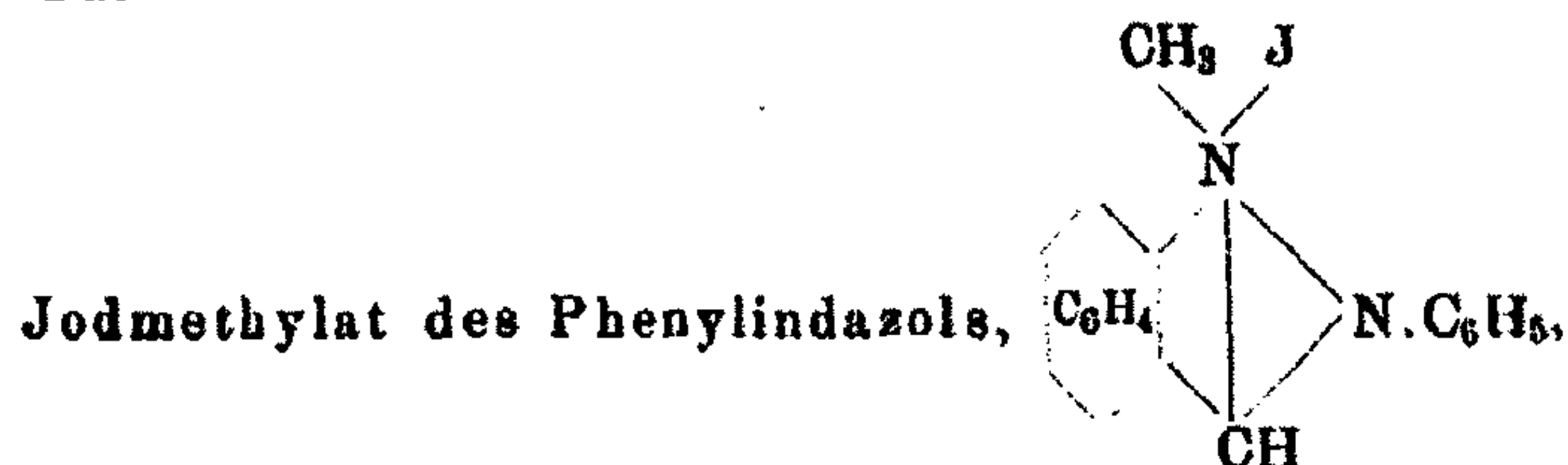
Als Lösungsmittel diene Benzol.

	Gewicht des Benzols	Gewicht der Substanz	Depression	Moleculargewicht	
				Gefunden	Berechnet
I.	17.853 g	0.1605 g	0.24°	188	
II.	17.853 »	0.237 »	0.37°	179	194

Phenylindazol wird durch salpetrige Säure nicht verändert. Als in die concentrirte salzsaure Lösung desselben Natriumnitrit im Ueberschuss eingetragen und dann die Lösung mit Wasser verdünnt wurde, fiel die Base quantitativ als rasch krystallinisch erstarrendes Oel aus, das nach dem Umkrystallisiren den unveränderten Schmp. $83 - 84^{\circ}$ zeigte.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, mit und ohne Zusatz von entwässertem Natriumacetat, blieb die Verbindung ebenfalls unverändert. Auch über schwachglühenden Zinkstaub lässt sie sich ohne Zersetzung destilliren. Nur ein minimaler Theil verkohlte in Folge von Ueberhitzung.

Das

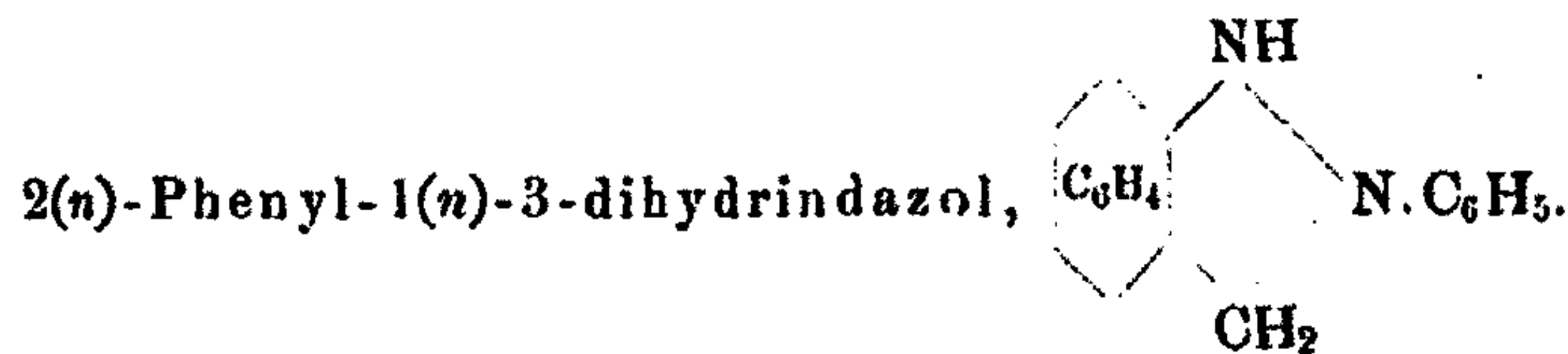


entsteht durch zweistündiges Erhitzen von Phenylindazol mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 100°. Nach dem Erkalten hat sich der grösste Theil des Jodmethylats als krystallinische Masse im Rohr abgeschieden. Ein geringer Theil konnte durch Verdunsten der Mutterlauge gewonnen werden. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol, in dem die Verbindung in der Wärme sich leicht löst, erhält man sie in Form feiner, weisser, zu Kügelchen gruppirter Nadeln vom Schmp. 188°, die durch Natronlauge nicht zersetzt werden.

0.258 g Substanz = 0.1734 g Jodsilber.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{J}$
J 36.32	37.79 pCt.

Der Analyse zufolge hat sich nur ein Molekül Jodmethyl angelagert. Man darf annehmen, dass diese Anlagerung an dem dem Benzolring benachbarten Stickstoffatom stattgefunden hat, da erfahrungsgemäss der acide Phenylrest, welcher mit dem zweiten Stickstoffatom verbunden ist, die Basicität desselben und damit auch das Additionsvermögen für Halogenalkyle abschwächt bzw. vernichtet. Aus diesem Grunde spricht auch die Thatsache, dass sich nur ein Molekül Jodmethyl angelagert hat, nicht gegen die tertiäre Natur des zweiten Stickstoffatoms.



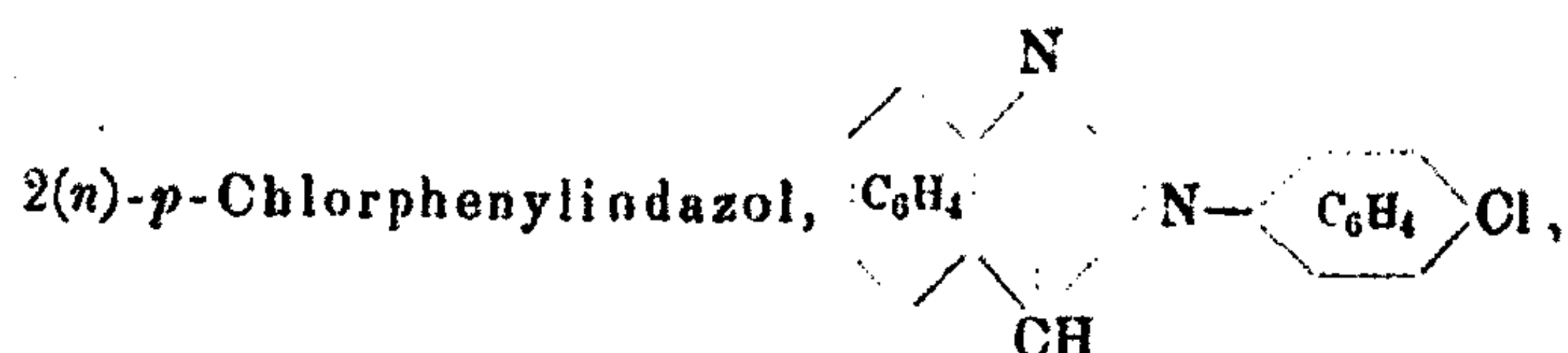
Phenylindazol (1 Theil) in absolutem Alkohol gelöst, addirt bei der Reduction mit metallischem Natrium (3 Theile) zwei Atome Wasserstoff.

Die Reaction wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Versetzt man das Reactionsproduct mit Wasser, so fällt die neue Verbindung in krystallinischen Flocken aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande erhalten werden. Der Process verläuft meist nicht ganz quantitativ, indem ein geringer Theil

des Indazols sich der Reduction entzieht. Das Gemenge ist aber infolge der verschiedenen Löslichkeit der beiden Körper in Alkohol leicht trennbar. Das in diesem Lösungsmittel sehr leicht lösliche Phenylindazol bleibt vollständig in der Mutterlauge zurück. Das Phenylindazol krystallisirt aus Alkohol, in welchem es sich auch in der Wärme nur mässig löst, in schönen, perlmutterglänzenden Blättern, die nicht ganz scharf bei 98° schmelzen. In heissem Eisessig löst es sich leicht und fällt beim Verdünnen mit Wasser in schimmernden Flittern aus, die sich bei längerem Stehen oberflächlich gelb färben. Concentrirte Salzsäure nimmt die Base ebenfalls auf unter Bildung eines unbeständigen Salzes, das durch Wasserzusatz in seine Componenten gespalten wird. Setzt man zu einer alkoholischen Lösung der neuen Substanz Eisenchlorid in geringem Ueberschuss und erwärmt, so wird sie quantitativ zu Phenylindazol oxydirt.

0.235 g Substanz = 0.6847 g Kohlensäure und 0.1347 g Wasser.

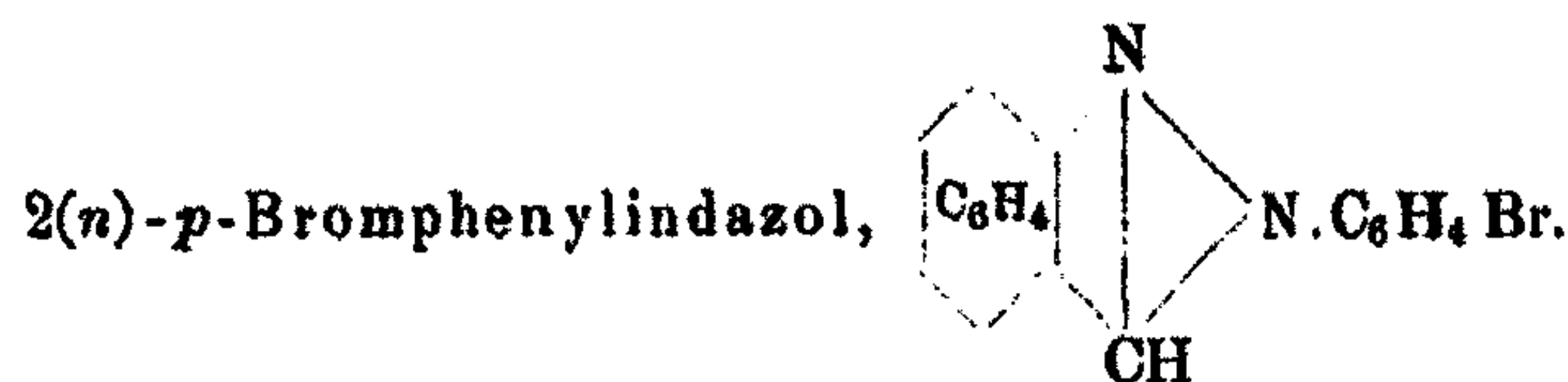
	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2$
C	79.46	79.59 pCt.
H	6.37	6.12 »



entsteht durch Reduction von *o*-Nitrobenzyl-*p*-chloranilin in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem aus weissen, verfilzten Nadeln bestehenden Krystallbrei des Zinndoppelsalzes, $C_{13}H_9N_2Cl \cdot HCl \cdot SnCl_2$. Das Salz wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen, wobei es zum Theil in freie Base, Salzsäure und Zinnchlorür zerfällt. Behufs vollständiger Zerlegung wurde die Masse mit gelbem Schwefelammon digerirt und der weisse Rückstand, der aus fast reiner Base besteht, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Chlorphenylindazol wird so in Form glänzender Blätter vom Schmp. 138° erhalten, die sich leicht in heissem Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in siedendem Ligroin lösen. Aus letzteren Lösungsmitteln krystallisirt die Substanz entweder in flachen Nadeln, oder in grossen, in einander verwachsenen Blättern.

0.224 g Substanz = 0.5612 g Kohlensäure und 0.0894 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_9N_2Cl$
C	68.32	68.27 pCt.
H	4.43	3.94 »

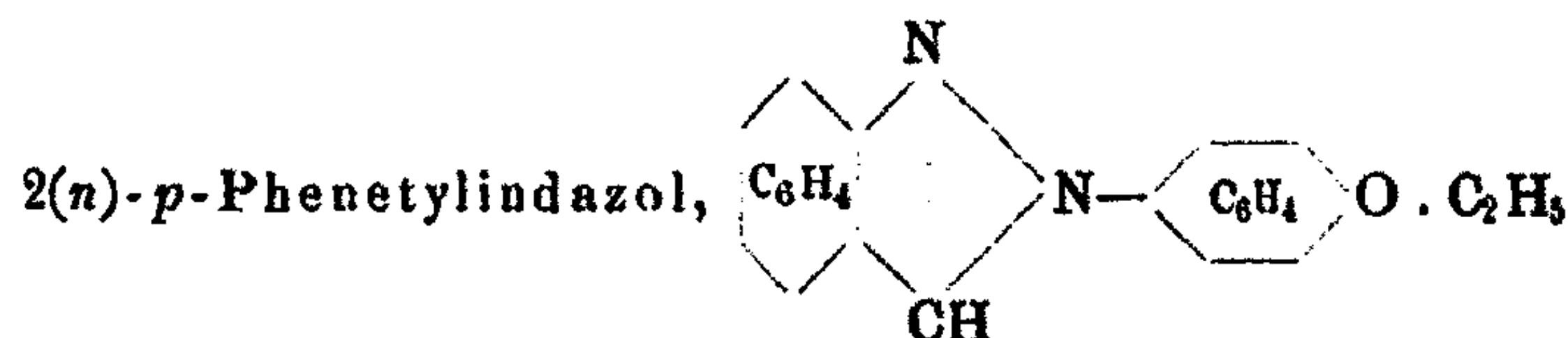


Erhitzt man eine concentrirte alkoholische Lösung von *o*-Nitrobenzyl-*p*-bromanilin mit Zinn und Salzsäure, so scheidet sich nach beendigter Reaction aus der erkaltenden Lösung das *p*-Bromphenylindazol in Gestalt flacher, weisser Nadeln ab. Dasselbe ist infolge seiner geringen Basicität nicht mehr im Stande, mit Zinnchlorür ein Doppelsalz zu bilden. Im Filtrat vom ausgeschiedenen Indazol ist dagegen das Zinnsalz eines basischen Nebenproductes enthalten, das mit der Zeit krystallinisch erstarrt, vorläufig aber nicht weiter untersucht wurde.

Das Bromphenylindazol ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in heissem Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Ligroïn. Es krystallisirt aus den genannten Lösungsmitteln in weissen atlasglänzenden Blättern, die bei 147° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

0.2646 g Substanz = 0.5554 g Kohlensäure und 0.089 g Wasser.

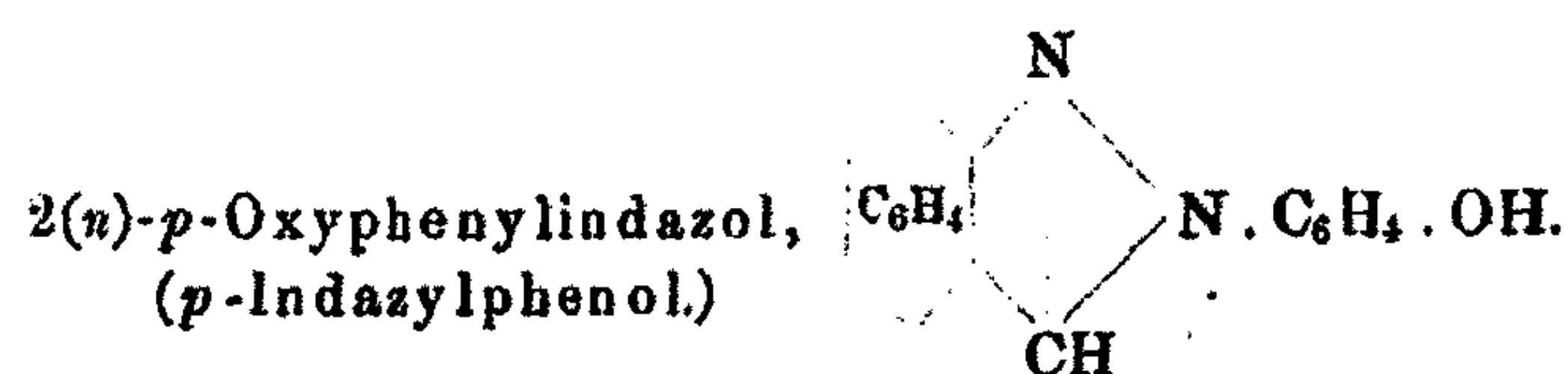
	Gefunden	Ber. für C ₁₃ H ₉ BrN ₂
C	57.24	57.14 pCt.
H	3.73	3.29 »



wurde wie die vorstehend beschriebenen Indazolderivate aus *o*-Nitrobenzyl-*p*-phenetidin dargestellt. Aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten das Zinndoppelsalz des Phenetylindazols in gelblich gefärbten Tafeln vom Schmp. 138°. Uebergiesst man dasselbe mit Wasser, so tritt, besonders rasch beim Erwärmen, vollständige Dissociation ein, wobei sich das freie Phenetylindazol in weissen, krystallinischen Flocken absetzt, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden. Die Base ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in heissem Wasser und Ligroïn. Aus Alkohol krystallisirt sie in perlmutterglänzenden Blättern, aus verdünnter Essigsäure in Form flacher Nadeln und aus Benzol-Ligroïn in kurzen, weissen Prismen. Das Phenetylindazol schmilzt bei 118° und destillirt unzersetzt. In concentrirten Mineralsäuren löst es sich und bildet damit unbeständige Salze, die durch Wasser zerlegt werden.

0.1886 g Substanz = 0.5238 g Kohlensäure und 0.1016 g Wasser.
 0.2039 g Substanz = 21.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 18° und Barom.
 = 733 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O$
C	75.74	75.63 pCt.
H	5.98	5.88 „
N	11.73	11.76 „



Uebergiesst man Phenetylindazol mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so verwandelt es sich in eine krystallinische, voluminöse Masse des durch Wasser dissociirbaren Jodhydrats. Erhitzt man die Mischung unter Zusatz von wenig amorphem Phosphor in einem mit eingeschliffenem Steigrohr versehenen Kolben 2—3 Stunden zum Sieden, so wird die Base vollständig in Jodäthyl und Oxyphenylindazol gespalten. Beim Erkalten krystallisirt das jodwasserstoffsäure Salz der neuen Verbindung in grossen, gelblichen Blättern aus, die bei 200° unter Schwärzung schmelzen und durch Wasser eine theilweise Spaltung in Säure und Base erleiden.

Zur Reinigung wurde das Salz in verdünnter Natronlauge gelöst, filtrirt und hierauf vorsichtig unter Kühlung mit verdünnter Essigsäure versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Das Indazylyphenol fällt in weissen, krystallinischen Flocken aus, die man zweckmässig aus verdünntem Alkohol, in dem sie sich leicht lösen, umkrystallisirt. Man erhält so kurze, weisse, zu Büscheln vereinigte, beiderseits zugespitzte Säulen, die bei 195° schmelzen. Die neue Base ist leicht in Mineralsäuren, ätzenden Alkalien, Alkohol und Eisessig, schwer in Aether löslich.

Aus der alkalischen Lösung wird sie durch Verdünnen mit Wasser nicht gefällt, wohl aber beim Einleiten von Kohlensäure. Concentrirte Natron- oder Kalilauge fällen die betreffenden Alkalisalze als voluminöse krystallinische Niederschläge.

0.2293 g Substanz = 0.6224 g Kohlensäure und 0.101 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O$
C	74.03	74.29 pCt.
H	4.89	4.76 „

166. C. Graebe und A. Eichengrün: Ueber Oxyketonfarbstoffe und ein neues Dioxyxanthon.

(Eingegangen am 1. April.)

Dass ein einziges Carbonyl schon im Stande ist, das Gefärbtsein aromatischer Verbindungen zu bedingen, geht aus der Thatsache hervor, dass verschiedene Oxybenzophenone wie Benzobrenzkatechin, das aus Xanthon entstehende Dioxybenzophenon, das Salicylresorcin und die Euxanthonsäure deutlich gelb gefärbt sind und meist intensiv gelb gefärbte Salze liefern. Vor zwei Jahren hat die Bad. Anilin- und Soda-Fabrik¹⁾ durch ihre Patente auf Beizen färbende Oxyketonfarbstoffe gezeigt, dass sich mit Hülfe der Pyrogallussäure oder Gallussäure Oxyketone erhalten lassen, welche in ähnlicher Weise Verwendung finden wie Alizarin. Mit der gütigen Erlaubnis der genannten Fabrik unternahmen wir die Untersuchung einiger dieser Farbstoffe, um namentlich einerseits ihren Gesamtcharakter mit dem der Anthrachinonderivate zu vergleichen und um vor Allem zu ermitteln, ob Beziehungen zur Euxanthongruppe bei einigen derselben vorhanden sind.

Wir haben bisher nur drei von den fünfzehn in den Patenten angeführten Farbstoffen untersucht:

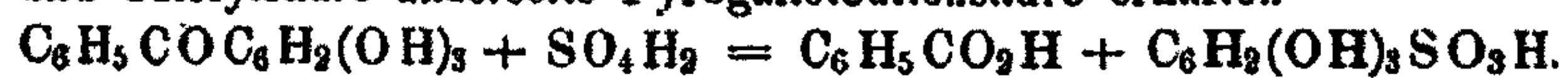
1. Das Trioxybenzophenon aus Benzoësäure und Pyrogallol, welches unter dem Namen Alizarin gelb in den Handel kommt.
2. Das Tetraoxybenzophenon aus Salicylsäure und Pyrogallol.
3. Das Tetraoxyphenylnaphtylketon aus Gallussäure und Naphtol, dessen Handelsbezeichnung Alizarin W. ist.

Die Analysen dieser Farbstoffe selbst wie der Aether bestätigen vollkommen die von der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik aufgestellten Formeln. Dass Ketone vorliegen, geht aus der Bildung der Acetoxime und Hydrazone hervor, welche wir am leichtesten aus den Acetylverbindungen erhalten haben.

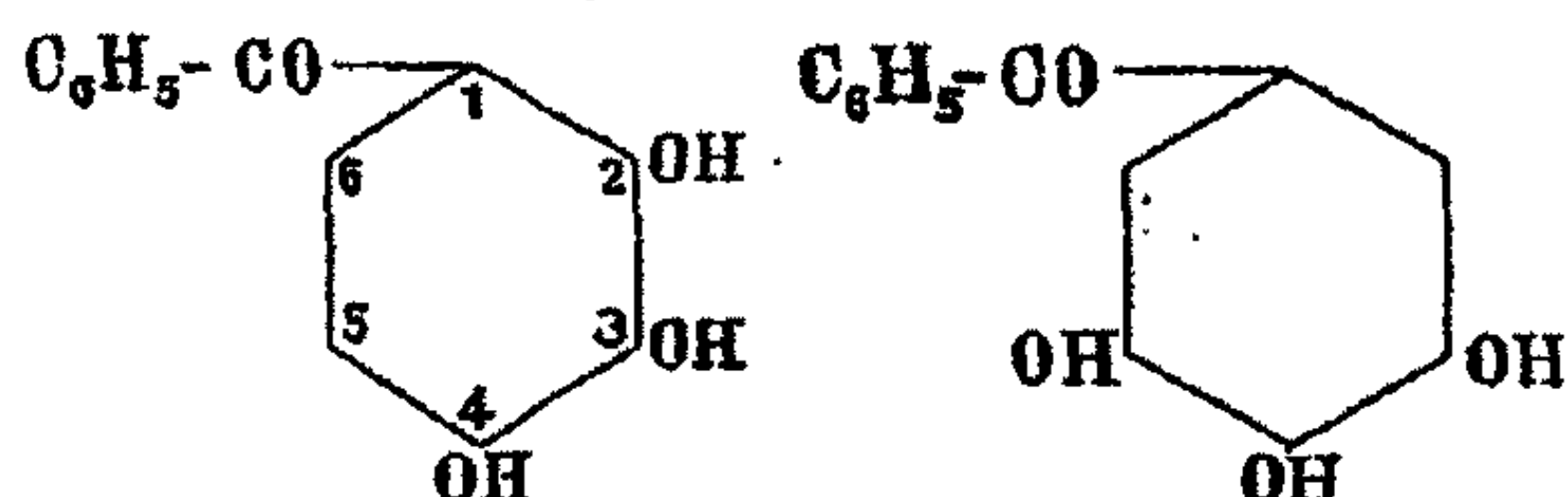
Von den Salzen lassen sich am besten diejenigen darstellen, welche nur 1 Aequ. Metall enthalten. In Betreff der Aetherbildung fanden wir dieselbe Erscheinung, wie sie bei einigen höher hydroxylierten Anthrachinonen beobachtet wurde, dass sich nur schwierig alle Hydroxylwasserstoffe durch Methyl oder Aethyl ersetzen lassen. Aus Trioxybenzophenon erhielten wir je nach den Versuchsbedingungen den Monomethyl- oder den Dimethyläther. Letzterer löst sich nur schwierig in der Kälte in Natronlauge. Dagegen liefert er ein schön krystallisirendes Acetylderivat, dessen Zusammensetzung der Formel, $C_6H_5CO C_6H_2(OCH_3)_2OCOCH_3$, entspricht, wodurch gleichfalls das Vorhandensein von drei Hydroxylen bestätigt wird.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3, 43 und 188.

Charakteristisch für obige Ketonfarbstoffe ist die Spaltung durch Schwefelsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure erfolgt dieselbe schon in kurzer Zeit bei Wasserbadtemperatur oder durch Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt ist, bei 130—140°. Es wurde aus Tri- und Tetraoxybenzophenon einerseits Benzoëssäure und Salicylsäure andererseits Pyrogallolsulfonsäure erhalten

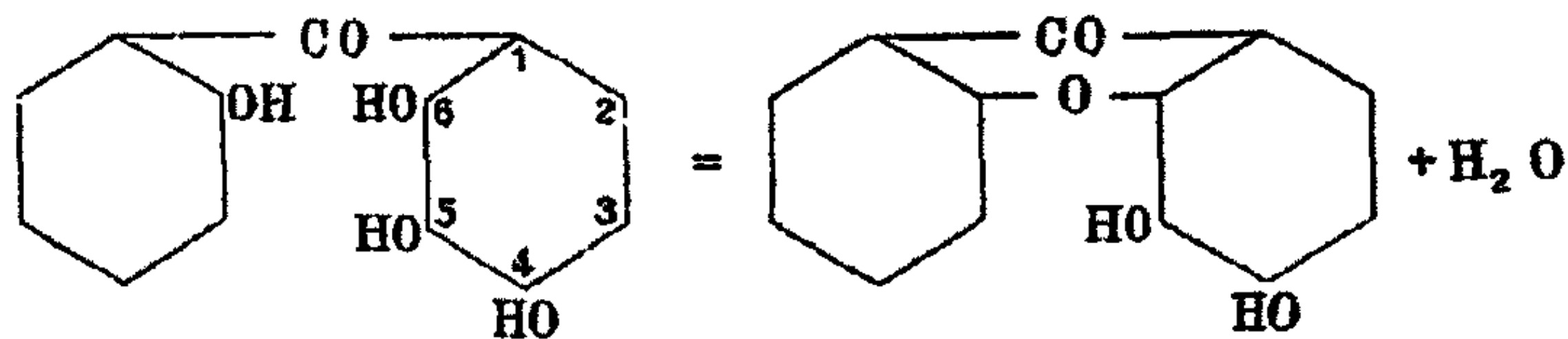


In Betreff der Constitution dieser Farbstoffe bleibt noch die Frage zu beantworten, in welche relative Stelle das Carbonyl in das Pyrogallol eintritt und zwar bleibt die Wahl zwischen zwei Formeln. Die Hydroxyle im Trioxybenzophenon und die drei vom Pyrogallol herkommenden im Tetraoxybenzophenon können die Stellungen 2, 3, 4 oder 3, 4, 5 einnehmen.

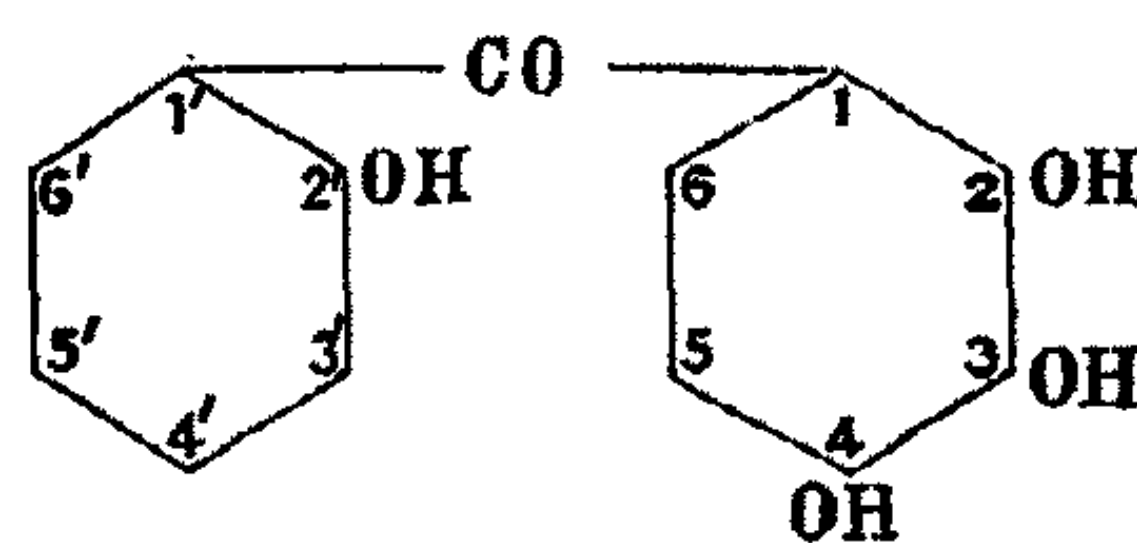


Für das Trioxybenzophenon ist es uns bisher nicht gelungen, diese Frage experimentell bestimmt zu entscheiden. Doch halten wir die erste Formel für die wahrscheinlichere, da in dem aus Salicylsäure und Pyrogallol entstehenden Farbstoff die drei Hydroxyle die Stellung 2, 3, 4 einnehmen und da ferner die erste Formel besser wie die zweite erklärt, dass ein Hydroxyl wesentlich saurere Eigenschaften besitzt wie die beiden andern.

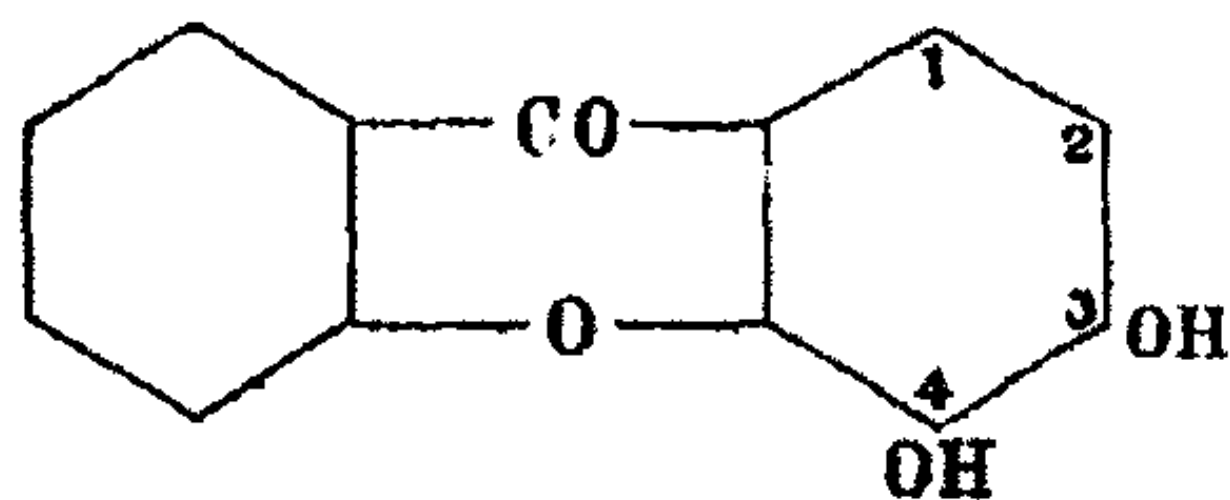
Dass in dem Tetraoxybenzophenon das Carbonyl in das Pyrogallol in eine dem einen Hydroxyl benachbarte Stellung eintritt, geht aus dem Uebergang dieses Körpers in ein Xanthonderivat hervor. Dabei darf man wohl die Stellungen 2, 3, 4 mit 4, 5, 6 als identisch ansehen.



Das Tetraoxybenzophenon aus Salicylsäure und Pyrogallol kann man demnach, um es von den Isomeren zu unterscheiden, als 2, 3, 4, 2' Tetraoxybenzophenon bezeichnen.



3,4-Dioxyxanthon,



Für dieses neue Isomere des Euxanthons wählen wir die Benennung 3,4-Dioxyxanthon, welche derjenigen entspricht, die der eine von uns allgemein für die Xanthonderivate ¹⁾ angenommen hat. Wir haben dieses Dioxyxanthon aus dem Tetraoxybenzophenon am Besten durch Erhitzen mit Wasser auf 180—220° erhalten. Die Umwandlung erfolgt dann fast quantitativ. Durch Erhitzen in trockenem Zustande im offenen Gefäss oder auch um die Luft abzuschliessen im geschlossenen Rohr wurde auch Dioxyxanthon gebildet, doch verlief die Reaction nicht so glatt. Auffallender Weise geht das Tetraoxybenzophenon nicht beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° in das Xanthonderivat über, während unter diesen Bedingungen die isomere Euxanthonsäure in Euxanthon verwandelt wird. Dass gerade beim Erhitzen mit Wasser die Wasserabspaltung so leicht erfolgt, ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass nur bei der in Lösung gegangenen Substanz die beiden Benzolkerne leicht eine solche relative Stellung einnehmen, dass die Ringbildung eintreten kann.

Das 3,4-Dioxyxanthon wird aus seiner alkalischen Lösung als nur schwach gelb gefärbter Niederschlag erhalten, der aus mikroskopischen Nadeln besteht, aus verdünntem Alkohol erhält man es gleichfalls in hellgelben Nadeln. Diese Krystalle enthalten drei Moleküle Krystallwasser, welche bei 100° leicht weggehen. Es schmilzt wie Euxanthon bei 240° und sublimirt weniger leicht wie letzteres in nur schwach gefärbten Nadeln. Seine Lösungen in Alkalien sind aber intensiver gefärbt wie die des Euxanthons, und zwar blutroth. In Alkohol ist es leicht und nur sehr wenig in Wasser löslich. Durch Essigsäureanhydrid wurde ein bei 161° schmelzendes Acetylderivat erhalten, welches der Formel $C_{13}H_6O_2(OCH_3CO)_2$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Beim Erhitzen dieses neuen Isoeuxanthons mit Zinkstaub bildete sich wie beim Euxanthon nur sehr wenig Reductionsproduct. Aus Alkohol krystallisirt wurden Blättchen erhalten, die etwas über 90° schmolzen, sich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz in Schwefelsäure lösen, also wohl als Diphenylenmethanoxyd angesehen werden dürfen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 254, 267.

Mit Thonerde gebeizte Baumwolle wurde gelb gefärbt. Der Eisenlack ist grauschwarz.

Zwei Bromderivate dieses Dioxyxanthons haben wir direct aus dem Tetraoxybenzophenon durch Erwärmen mit Brom in Eisessig erhalten und zwar ein Bromdioxyxanthon $C_{13}H_7O_4Br$ und ein Tribromderivat $C_{13}H_5Br_3O_4$. In der Kälte entstand dagegen ein Bromtetraoxybenzophenon.

Alle diese Derivate sollen in Kürze in einer ausführlichen Abhandlung genauer beschrieben werden, in welcher wir auch unsere Beobachtungen über Brom- und Nitroderivate des Trioxybenzophenons sowie über das Tetraoxyphenylnaphtylketon mittheilen werden.

Genf. Universitätslaboratorium.

167. Richard Meyer: Zur Geschichte des Cymols.

(Eingegangen am 23. März.)

Im IV. Hefte dieser Berichte (S. 439) hat O. Widman eine höchst interessante Abhandlung über die Constitution des Cymols veröffentlicht, in welcher er die älteren Angaben über die Synthese des *p*-Propyl- und des *p-i*-Propyltoluols in sehr wesentlichen Punkten berichtigt.

Obwohl meine Untersuchungen über Hydroxylierung durch directe Oxydation die Frage nach der Constitution des Cymols nur gestreift haben, bin ich doch in der Nothlage, zur Sache das Wort zu nehmen, weil Widman, dessen Arbeiten sonst stets Bestätigungen und Erweiterungen meiner eigenen Beobachtungen brachten, meine Arbeiten ohne jeden Anlass in die Frage hineingezogen hat. Nach seinen Ausführungen muss jeder ferner stehende Leser den Eindruck gewinnen, ich hätte die früheren Arbeiten wiederholt, um sie zu controliren, und sie bestätigt. Nun habe ich aber von älteren Synthesen nur diejenige des *i*-Propyltoluols nach Jacobsen wiederholt, aber nur, weil ich den Körper für meine Untersuchung brauchte. Ich habe nie versucht, die Richtigkeit von Jacobsen's Angaben zu prüfen, da ich keine Ursache hatte, an ihnen zu zweifeln. Den Kohlenwasserstoff habe ich überhaupt niemals in reinem Zustande darzustellen versucht, ebensowenig Sulfamide desselben, deren Schmelzpunkt ich bestimmen und mit Jacobsen's Angaben hätte vergleichen können, wie es nach Widman den Anschein hat. Nur ein Baryumsalz der *p-i*-Propyltoluol-sulfosäure habe ich analysirt und fand allerdings, in Uebereinstimmung mit Jacobsen, darin 1 Mol. H_2O . Nach Widman enthält es 3 H_2O .

Dies ist die einzige Differenz zwischen Widman's und meinen Angaben. Trotz ihrer Geringfügigkeit werde ich zur Aufklärung der Sache meine, vor etwa 10 Jahren angestellten Versuche wiederholen, umso mehr, als der in erster Linie angegriffene O. Jacobsen leider nicht mehr unter den Lebenden ist.

Wenn sich, wie ich nicht zweifle, Widman's Beobachtungen bestätigen, so würde dadurch die ganze Chemie der Cymol- und Cuminreihe in höchst erfreulicher Weise vereinfacht sein. Auch die Schlüsse, zu denen ich durch meine Arbeiten über Hydroxylierung gelangte, werden dadurch in einer, für meine Hypothese sehr günstigen Weise berührt. Wenn Cymol nicht normales, sondern *i*-Propyl enthält, so fällt nämlich die einzige scheinbare Ausnahme von der Regel, dass nur tertiäre Wasserstoffatome direct in Hydroxyl übergeführt werden, fort, und die Oxydation des Cymols und seiner Sulfosäure zu Oxypropylbenzoëssäure, $C_6H_4 \cdot COOH \cdot C \cdot OH (CH_3)_2$ resp. Oxypropylsulfobenzoëssäure, $C_6H_3 \cdot SO_3H \cdot COOH \cdot C \cdot OH (CH_3)_2$ vollzieht sich ohne Umlagerung.

Techn. Hochschule Braunschweig, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

168. J. V. Janovsky: Ueber eine Reaction der Dinitrokörper.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. April).

In einer Arbeit über Nitrokörper¹⁾, die in der Wiener Monatschrift erschienen ist, habe ich angeführt, dass die Nitrokörper des Azobenzols mit Aceton und Kalilauge charakteristische Färbungen liefern. Weitere Versuche über diese Farbenreaction wurden damals nicht ausgeführt, weil ich keine Zeit hatte den Gegenstand zu untersuchen. Neuere Versuche haben gezeigt, dass die Reaction auch mit den Dinitrosubstitutionsproducten des Benzols, Toluols etc. durchführbar ist und zum qualitativen Nachweis der Dinitrokörper neben Mononitrokörpern sich eignet.

Behufs Ausführung der Reaction löst man einige Milligramme des zu untersuchenden Dinitrokörpers in reinem Aceton, fügt nach und nach tropfenweise 10procentige, wässrige Kalilauge hinzu, schüttelt durch und lässt stehen. Es treten charakteristische Färbungen auf, die an Intensität zunehmen je mehr von Kalilauge hinzugefügt wird.

¹⁾ Wiener Monatsh. 1886 u. diese Berichte XIX, 2158.

Mononitrokörper geben dieselben nur dann, wenn sie Spuren von Dinitrokörpern enthalten.

Nachstehende Reactionen, die mit Dinitrobenzol (aus Theerbenzol), Dinitrotoluol und α -Dinitronaphtalin ausgeführt wurden, beziehen sich auf reine, möglichst thiophenfreie Producte des Handels.

Metadinitrobenzol (von C. A. Kalbaum, sowie von mir aus thiophenfreiem Benzol der Firma Kalbaum bereitet), giebt mit Aceton gelöst und mit Kalilauge versetzt eine rothviolette Färbung; nach und nach wird die Flüssigkeit dunkel wie eine Permanganatlösung und ändert sich während mehreren Stunden nicht merklich. Mit Essigsäure wird dieselbe dunkelroth — mit Salzsäure gelb ¹⁾. Kalilauge restaurirt die Farbe nicht vollkommen, sondern giebt eine dunkelrothe Lösung.

Es wurde ein zweiter Versuch mit Methylalkohol, sowie Aethylalkohol und Kalilauge gemacht — diese Reagentien erzeugten eine äusserst schwache Rosafärbung (was auf Spuren von Dinitrothiophen deutet).

Thiophenhaltiges Dinitrobenzol färbt sich bekanntlich mit Methylalkohol (oder Aethylalkohol) und Kalilauge schön roth und ist diese Reaction äusserst empfindlich, so dass nicht anzunehmen ist, dass obige Reaction nicht dem Dinitrobenzol, sondern einem es begleitenden Körper zugehöre.

Dinitrotoluol (1,2—4-Meta) giebt mit Aceton und Kalilauge eine schöne königsblaue Färbung, die durch Essigsäure violettroth wird. Auch nach mehrstündigem Stehen wird die Lösung violett.

α -Dinitronaphtalin (aus α -Mononitronapht.) giebt über gleichen Umständen eine schöne blautichige Rothfärbung.

Essigsäure färbt eosinroth — Kalilauge restaurirt die Farbe vollkommen.

Wenn diese angeführten Reactionen sich auch bei Dinitrokörpern anderer Stellung bewähren, so wäre durch sie ein qualitativer Nachweis der Dinitrokörper möglich. Mononitrobenzol Ortho- und Paranitrotoluol, α -Nitronaphtalin geben, wenn sie rein sind, die Reaction nicht.

Ob ein ähnlicher Vorgang wie bei der Dinitrothiophenreaction stattfindet oder ob Condensation und Reductionen entstehen, ist bis jetzt nicht constatirt worden und kann ich die oben angeführten Reactionen vorläufig nur als empirische hinstellen, doch sind Versuche über die Art der Reaction im Gange.

Reichenberg, 24. März 1891.

Laboratorium der kaiserl. königl. Staatsgewerbeschule.

¹⁾ Aehnlich wie der aus Dinitrothiophen mit Alkohol und Kalilauge entstehende Körper, diese Berichte XVII, p. 2780.

169. I. Bewad: Ueber tertiäre Nitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe.

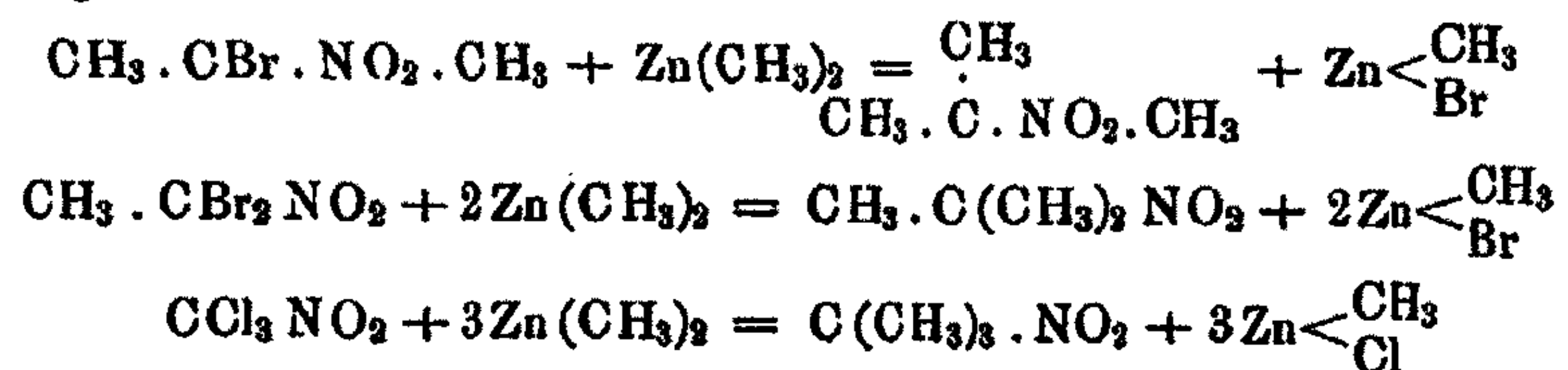
(Eingegangen am 1. April.)

Bis jetzt ist keine tertiäre Nitroverbindung in reinem Zustande dargestellt; es ist nur ein Versuch zur Darstellung derartiger Verbindungen bekannt geworden. Tscherniak¹⁾ versuchte nämlich, nach V. Meyer's Methode aus tertiärem Butyljodid und Silbernitrit tertiäres Nitrobutan zu bekommen; er erhielt ausser tertiärem salpetrigsaurem Butyläther eine kleine Menge einer bei 110—130° siedenden Flüssigkeit, deren niedrigere unter 100° (90—100°) siedende Portion bei der Analyse für Kohlenstoff und Wasserstoff Zahlen gab, die mit der Formel C₄H₉NO₂ stimmten (Stickstoff war gar nicht bestimmt), und bei der Reduction ausser Ammoniak eine Base C₄H₉NH₂ gab. Tscherniak hat diese Substanz, ohne genügende Gründe dazu zu haben, für tertiäres Nitrobutan gehalten. Ueber andere tertiäre Nitroverbindungen ist bis jetzt garnichts bekannt.

Indessen haben diese Verbindungen grosse Wichtigkeit für die Theorie der Nitroverbindungen von V. Meyer; sie sollen den primären und secundären Nitroverbindungen gegenüber nicht die für diese charakteristischen Reactionen mit Aetzkali, salpetriger Säure und Brom geben und sich ganz wie aromatische Nitroverbindungen, die auch tertiäre Nitroverbindungen sein müssen, verhalten.

Ich unternahm die Untersuchung dieser Verbindungen, um die Richtigkeit der V. Meyer'schen Theorie der Nitroverbindungen zu prüfen und für diese Theorie noch festere Anhaltspunkte zu bekommen.

Da die V. Meyer'sche Methode nicht zum Ziele führte, versuchte ich, diese Verbindungen nach der früher von mir gegebenen Methode darzustellen, nach welcher es möglich ist, in Haloïdnitroverbindungen das Haloïd bei Einwirkung von Zink-organischen Verbindungen durch Radicale zu ersetzen; zum Beispiel war tertiäres Nitrobutan bei folgenden Reactionen zu erwarten:



Die letzte Reaction konnte bis jetzt leider nicht geprüft werden, doch sind die zwei ersteren gut untersucht; sie vollziehen sich nach obigen Gleichungen und geben ausser anderen Producten, von denen unten die Rede sein wird, tertiäres Nitrobutan.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 155.

Unten werde ich den Versuch mit secundärem Bromnitropropan ausführlicher beschreiben, weil es die grösste Ausbeute und das reinste Product giebt.

Bromnitropropan war aus nach V. Meyer's Methode gewonnenem secundärem Nitropropan, das Zinkmethyl nach der gewöhnlichen Methode aus Jodmethyl und Zink im grossen kupfernen Digestor mit aufwärts gerichtetem Kühler unter Zufügen von kleinen Mengen von Essigsäureäthylester und unter dem Druck von $\frac{1}{2}$ Atmosphäre beim Erwärmen während einiger Tage, bis kein Gas mehr ausgeschieden wird, dargestellt. Auf jedes Haloïdatom nahm ich ein wenig mehr als eine Molekel Zinkmethyl.

Man fügt zu der etwa 50procentigen ätherischen Lösung von Zinkmethyl die berechnete Menge einer 60procentigen ätherischen Lösung von secundärem Bromnitropropan portionenweise unter Abkühlen mit kaltem Wasser. Die Flüssigkeit färbt sich dabei schwach gelb und lässt keine anderen Veränderungen bemerken. Der Kolben, mit einem Quecksilberventil zur Ausscheidung der Gase versehen, wurde während einiger Wochen (ein Mal sogar drei Monate) stehen gelassen, bis der Inhalt beim Umschütteln nicht mehr rauchte. Sobald alles Zinkmethyl in die Reaction eingetreten ist, giesst man die dicke Flüssigkeit portionenweise in mit Eis gekühltes Wasser, wobei sich ein brennbares Gas entwickelt und ein unlöslicher Niederschlag von Zinkhydroxyd ausscheidet. Nach dem Auflösen des Zinkhydroxydes in verdünnter Schwefelsäure verbleibt auf dem Wasser eine schwach blau oder grün gefärbte ätherische Schicht, herrührend von Propylpseudonitrol, welches durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf bei der Reaction gebildetes secundäres Nitropropan entsteht. Die ätherische Schicht wird abgehoben, Aether von Neuem zugefügt und mit der wässrigen Lösung gut geschüttelt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operationen werden die ätherischen Auszüge gesammelt, mit Calciumchlorid getrocknet und fractionirt. Der grösste Theil siedete bis 50° (Aether), dann stieg schnell das Thermometer auf 120° und beinahe die ganze Menge ging bis 130° über, nur eine kleine Portion siedete höher. Der bei $120-130^{\circ}$ siedende Theil wurde mit concentrirtem wässrigem Aetzkali gut geschüttelt; dabei verringert sich die Schicht unter Erwärmen. Hierauf hebt man das Oel von der alkalischen wässrigen Lösung ab, trocknet es mit Calciumchlorid und fractionirt. Beinahe die ganze Menge geht nunmehr bei 127 bis $127\frac{1}{2}^{\circ}$ über, sie wird bei gewöhnlicher Temperatur fest, enthält aber noch eine flüssige Beimengung, von der sie aber leicht zu befreien ist: die geschmolzene Masse bringt man in Scheidetrichter, lässt sie in der Kälte (bei -10°) erstarren und saugt ab. Nach mehrmaligem Schmelzen, Erstarren und Absaugen erhält man eine von Flüssigkeit völlig freie, feste, krystallinische Masse, welche bei 24°

schmilzt und bei $23\frac{1}{2}^{\circ}$ fest wird und bei $126-126\frac{1}{2}^{\circ}$ bei 748 mm Barometerstand siedet; sie löst sich in allen Verhältnissen in Aether, Alkohol und Benzol und ist in Wasser unlöslich; sie ist leichter als Wasser, hat einen scharfen ätzenden Geschmack und riecht eigenthümlich säuerlich; ihre Dämpfe reizen die Augen.

Die Analyse und Dampfdichtebestimmung haben folgende Zahlen gegeben:

	Gefunden		Ber. für $C_4H_9NO_2$
	I.	II.	
C	46.97	46.74	46.6 pCt.
H	8.88	8.86	8.73 »
N	13.53	—	13.59 »

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer in Anilindampf.

0.0474 g Substanz gaben 11 ccm bei 16° und 749 mm, gefunden 3.64 (auf Luft).

0.0619 g Substanz gaben 14.4 ccm bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ und 750 mm, gefunden 3.66 (auf Luft).

Für $C_4H_9NO_2$ berechnet 3.57.

Also besitzt die dargestellte Nitroverbindung die Formel $C_4H_9NO_2$, sie unterscheidet sich aber sehr scharf von den drei bis jetzt gut untersuchten Nitrobutanen (zwei primären und einem secundären) nach Siedepunkt, specifischem Gewichte, ihrem festen Zustande wie auch nach ihren chemischen Eigenschaften: sie löst sich selbst in concentrirtem Aetzkali nicht auf und reagirt nicht mit Brom und salpetriger Säure, verhält sich aber ganz wie aromatische Nitroverbindungen und tertiäre Nitroverbindungen entsprechend der V. Meyer'schen Theorie. Sie ist ein wahres tertiäres Nitrobutan, denn sie giebt beim Reduciren mit Zinn und Salzsäure Butylamin mit den Eigenschaften eines Amins mit tertiärer Butylgruppe; sein salzsaures Salz schmilzt wie jenes etwa bei 270° und krystallisirt in charakteristischen Tafeln.

0.1453 g des Salzes gaben 0.1886 g Chlorsilber.

Cl	Gefunden		Ber. für $C_4H_9NH_2 \cdot HCl$
	I.	II.	
	32.11	—	32.42 pCt.

I. 0.1 g des Chlorplatinats gaben 0.035 g Platin.

II. 0.063 g des Chlorplatinats gaben 0.0222 g Platin.

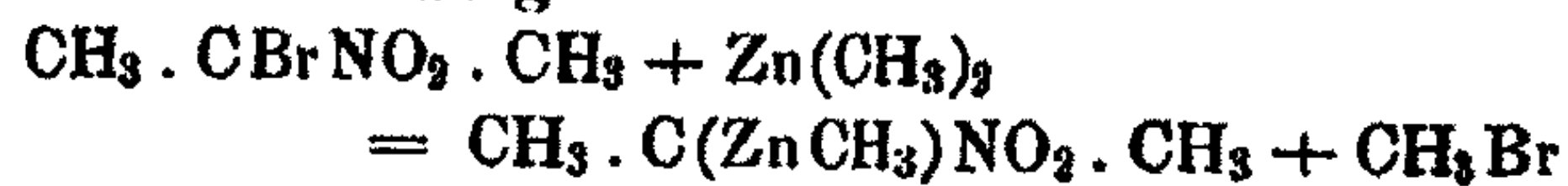
Pt	Gefunden		Berechnet für $(C_4H_9NH_2HCl)_2PtCl_4$
	I.	II.	
	35.0	34.8	35.07 pCt.

Also ist es das niedrigste Glied der tertiären Nitroverbindungen, unter welchen es dieselbe Stelle einnimmt, wie der einfachste tertiäre Alkohol, das Trimethylcarbinol, unter den Alkoholen; es existirt ebenso wie jener in festem Zustande, was in beiden durch Anhäufung von drei Methylgruppen bedingt wird. Es hat das niedrigste specifische

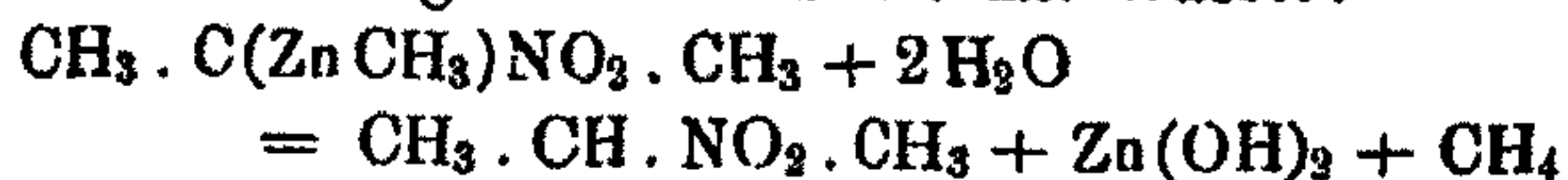
Gewicht und den niedrigsten Siedepunkt unter allen seinen Isomeren, wie man auch erwarten konnte, und giebt im Unterschiede von primären Nitroverbindungen mit Salzsäure kein Hydroxylamin, da es kein Wasserstoffatom an dem mit der Nitrogruppe verbundenen Kohlenstoffatom besitzt, welches in primären Nitroverbindungen an der Bildung des Hydroxylamins theilnimmt.

Die Ausbeute ist klein: aus 76 g Bromnitropropan habe ich 6 g ganz reines Product bekommen; wenn man bedenkt, dass ca. 10 g des Bromnitropropans nicht in Reaction getreten waren und dass neben der Bildung des tertiären Nitrobutans noch eine andere Reaction statt hat, bei welcher sich secundäres Nitropropan bildet (ca. 5 g), so berechnet sich die Ausbeute auf 20 pCt. der theoretischen.

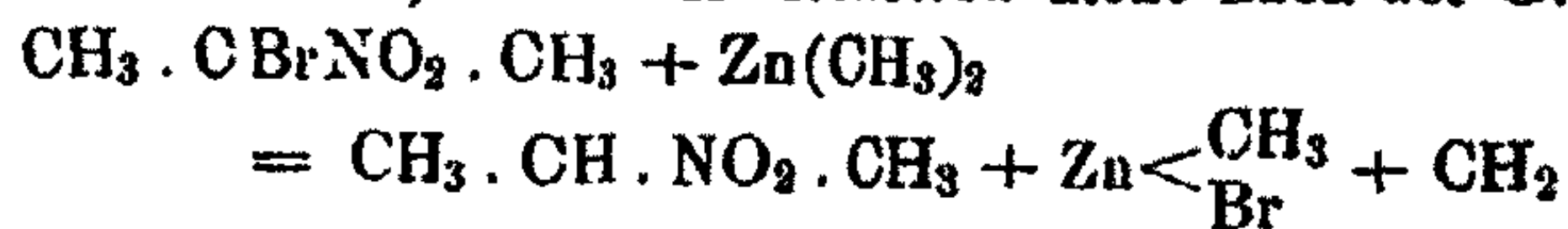
Die Bildung des secundären Nitropropans bei dieser Reaction erfolgt nach der Gleichung:



und weiter beim Zerlegen des Productes mit Wasser:

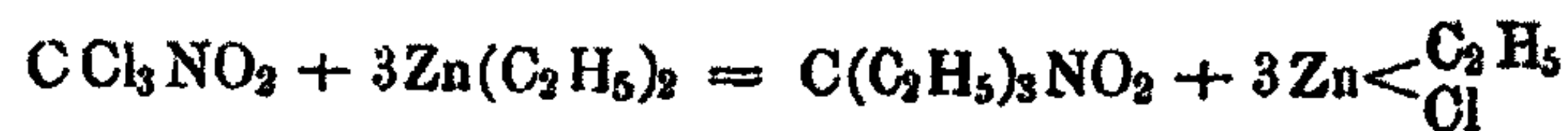
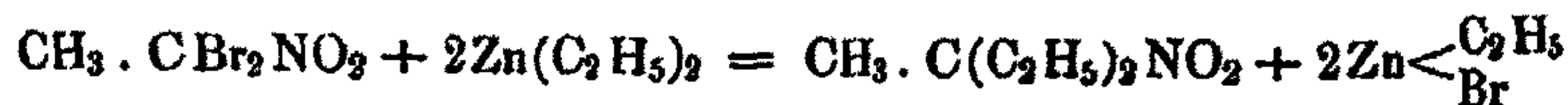
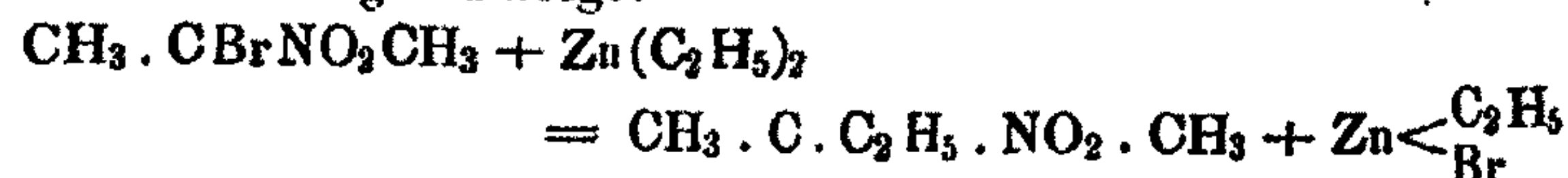


Dafür spricht die Abwesenheit ungesättigter Gase unter den bei der Reaction entstandenen, sodass die Reaction nicht nach der Gleichung:



(oder durch Polymerisation C_2H_4) verlaufen sein kann. Bei der Behandlung der oben erwähnten bei 120—130° siedenden Portion mit Aetzkali bleibt das tertiäre Nitrobutan ungelöst, das secundäre Nitropropan aber geht in Lösung, aus welcher Kaliumnitrit und verdünnte Schwefelsäure Propylpseudonitrol ausscheiden mit dem Schmelzpunkt 67°. (Nach V. Meyer soll es bei 76° schmelzen, ich habe aber für aus reinem secundärem Nitropropan dargestelltes Propylpseudonitrol den Schmelzpunkt niedriger gefunden, bei 70°.) Mit Brom giebt die alkalische Lösung secundäres Bromnitropropan.

Nimmt man anstatt des Zinkmethyls Zinkäthyl, so kann man eine Reihe von Homologen des tertiären Nitrobutans darstellen; so habe ich tertiäres Nitropentan, Nitrohexan und Nitroheptan dargestellt folgenden Gleichungen zufolge:



Alle diese Verbindungen sind flüssig, in Aetzalkalien unlöslich, mit Brom und salpetriger Säure reactionsunfähig. Die Ausbeute an diesen Substanzen ist sehr klein und die Reinigung sehr schwierig. Die Untersuchung dieser Nitrokörper ist noch nicht beendet.

Nowaja-Alexandria (Russland), den $\frac{12.}{24.}$ März 1891.

170. Karl Heumann: Ueber Diäthylindigo und o-Toluolindigo.
(Eingegangen am 3. April.)

Nach Auffindung der Indigosynthese¹⁾ mittelst Phenylglycooll¹⁾ prüfte ich selbstverständlich alsbald auch das Verhalten der Homologen des Phenylglycoolls und anderer Substitutionsproducte und Analoga desselben. Hierbei ergab sich der Erwartung entsprechend, dass in der That viele aromatische Glycine beim Erhitzen mit Alkalien oder alkalischen Erden Leukokörper liefern, die bei ihrer Oxydation durch Luft oder andere Oxydationsmittel in Homologe resp. Analoge des gewöhnlichen Indigos übergehen.

Die erhaltenen Resultate der ziemlich umfangreichen Arbeit beabsichtige ich später im Zusammenhang zu publiciren und habe mir das durch die erwähnte Reaction aufgeschlossene Untersuchungsgebiet in üblicher Weise vorbehalten²⁾. Um noch etwas näher den Umfang meiner Arbeiten kenntlich zu machen, seien von den zahlreichen Indigokörpern, welche sich aus aromatischen Glycinen durch Schmelzen mit Alkalien erhalten lassen, einstweilen nur folgende zwei Repräsentanten³⁾ näher erwähnt.

Diäthylindigo.

Aromatische Glycine, deren Imidwasserstoff durch Alkyle ersetzt ist, lassen sich im Allgemeinen analog dem Phenylglycin durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf secundäre Amine erhalten. Eine andere Darstellungsweise besteht im Erhitzen von Phenyl-, Toly- u. s. w. Glycin mit Haloïdalkylen, am besten unter Zusatz von Natriumcarbonat.

¹⁾ D. Pat. No. 54626 vom 5. Mai 1890. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen.

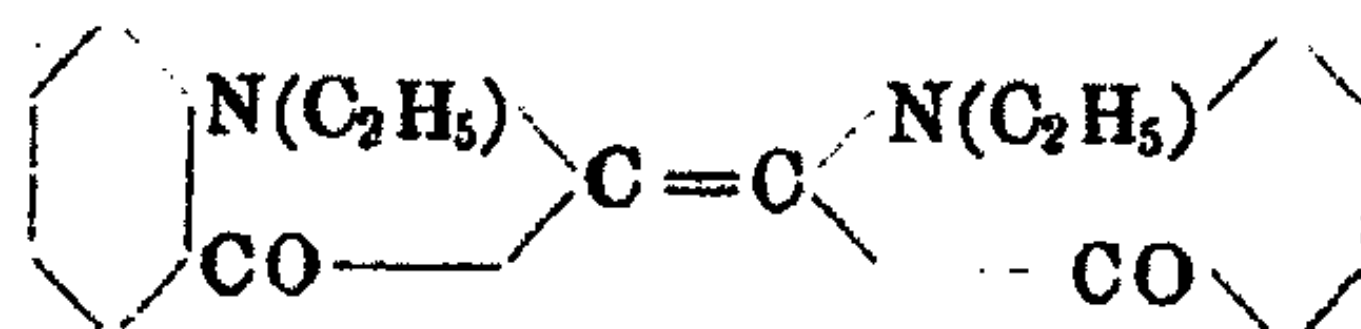
²⁾ Diese Berichte XXIII, 3045 und 3435.

³⁾ D. Pat. Anm. B. 10998 vom 14. Aug. 1890. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen.

Aethylphenylglycin, $C_8H_9N(C_2H_5).CH_2COOH$, aus Monoäthylanilin und Chloressigsäure gewonnen, bildet ein dickes gelbes, in Wasser etwas lösliches Oel. Aus ihm kann ein Indigokörper erhalten werden, welcher wahrscheinlich identisch ist mit dem von A. von Baeyer¹⁾ durch Reduction des Pseudoisatin- α -Oximdiäthyläthers dargestellten Diäthylindigo.

Wird das Aethylphenylglycin mit Aetzkali genau in der für Phenylglycin früher angegebenen Weise verschmolzen, dabei rasch die Temperatur auf etwa 360° gesteigert und dann nur einige Minuten auf dieser Höhe gehalten, so liefert die abgekühlte braunrothe Schmelze nach dem Auflösen in Wasser und Oxydiren durch Luftinleiten ein dunkelblaues Pulver, welches sich vom gewöhnlichen Indigo schon dadurch unterscheidet, dass es in heissem Alkohol etwas löslich ist und dass die Lösung in siedendem Anilin eine blaugrüne Farbe besitzt. Die mit der Küpe zu erzielende Färbung ist ebenfalls grüner als diejenige des Indigos. Auch die Sulfosäure des Farbstoffes liefert eine grünstichigere Nüance als gewöhnlicher Indigocarmin.

Seiner Bildung nach wird diesem Diäthylindigo folgende Formel zukommen:



Hält man bei dem erwähnten Schmelzen des Aethylphenylglycins mit Alkali die Temperatur 15 — 20 Minuten bei $280 - 330^\circ$, so entsteht, wohl in Folge von Abspaltung der Aethylgruppe, beim Auflösen und Oxydiren auch ein Product, welches den Eigenschaften nach gewöhnlicher Indigo zu sein scheint.

o-Toluolindigo.

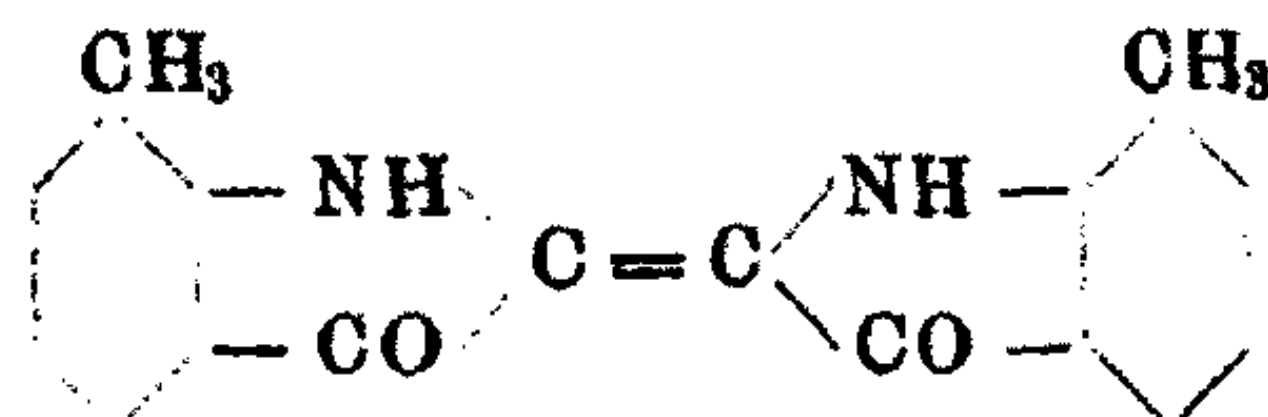
Wird *o*-Tolylglycin (nach Staats²⁾ aus *o*-Toluidin und Monochloressigsäure darzustellen) mit Alkali (am besten etwa 2 Theile Aetzkali) erhitzt, so bildet sich bei $300 - 350^\circ$ eine orangerothe Masse, welche beim Lösen in Wasser und Oxydiren durch Luftinblasen oder Zusatz von Oxydationsmitteln einen dunkelblauen Indigokörper abscheidet. Derselbe ist in Alkohol selbst in der Siedhitze sehr schwer löslich, färbt denselben aber tiefblau; in kaltem Anilin ist er auch nur schwer löslich, leichter in heissem Anilin und krystallisirt beim Erkalten aus dieser Lösung in feinen, kupferrothen Prismen. Wie gewöhnlicher Indigo liefert er eine Küpe und lässt sich durch Sulfuriren in wasserlösliche Form bringen. Die Sulfosäure kann aus der wässrigen Lösung durch Kochsalz abgeschieden werden.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2201.

²⁾ Diese Berichte XIII, 137.

Die Färbung, welche auf Baumwolle bei Anwendung der Küpe erzielt wird, ist ein wenig grünlicher als bei gewöhnlicher Indigoküpe; die Sulfosäure färbt dagegen Wolle aus saurem Bade mit weit rötherer Nüance, wie dies bei Indigcarmin der Fall ist.

Vielleicht ist der erwähnte Farbstoff identisch mit dem sogenannten Metamethylindigo der Firma Meister, Lucius & Brüning in Höchst, welcher aus Nitrometatoluyaldehyd und Aceton erhalten wurde¹⁾. Dem aus *o*-Tolylglycin gewonnenen Körper kommt seiner Bildung nach wohl die Formel zu:



Um sonst nicht zu vermeidende Verwechslung mit einem Indigokörper, dessen Imidwasserstoffatome substituiert sind, unmöglich zu machen, schlage ich vor, den aus *o*-Tolylglycin erhaltenen Farbstoff *o*-Toluolindigo zu nennen, die in den Imidgruppen substituirten Indigokörper aber nach dem Vorgang von Baeyer's als Dimethyl-, Diäthyl- etc. -indigo zu bezeichnen.

Nur durch eine analog und streng durchgeführte Namengebung wird es möglich sein, die grosse Reihe der nach meinem Verfahren darstellbaren Indigofarbstoffe und deren Derivate leicht und übersichtlich zu unterscheiden.

Zürich, techn.-chem. Laboratorium des Polytechnikums.

171. Carl Hell und Chuna Kitrosky: Ueber die Bildung von Nitrilen bei der Oxydation mit Salpetersäure.

(Eingegangen am 3. April.)

Vor kurzer Zeit machte Wahlforss²⁾ einige Mittheilungen über das Auftreten von Nitrilen in den Oxydationsproducten des Ricinusöls. Wir waren zu derselben Zeit mit der Oxydation grösserer Mengen von Ricinusöl zum Zwecke der Darstellung der höheren Dicarbonsäuren beschäftigt und hatten dabei auch die bei der Oxydation entstehenden flüchtigen Producte mit berücksichtigt, wobei wir zu ganz ähnlichen

¹⁾ D. Pat. No. 21683 vom 2. Juli 1882.

²⁾ Diese Berichte XXIII, Ref. 404.

Resultaten gelangt sind wie Wahlfors. Ausser einer Reihe von Fettsäuren, unter denen vorwiegend Oenanthylsäure und Capronsäure sich vorfinden, erhielten wir ein neutrales Oel, welches stickstoffhaltig sich erwies und aus einem Gemenge der von Wahlfors untersuchten Nitrile bestand. Prof. Wahlfors in Helsingfors hatte die Güte, uns seine ausführlichen Mittheilungen, welche in den Verhandlungen der finnischen Gesellschaft¹⁾ erschienen sind, zu übersenden, und wir entnehmen daraus, dass wir den daselbst verzeichneten Beobachtungen nicht mehr viel Neues hinzuzufügen haben. Da wir jedoch bezüglich der Bildung dieser Nitrile zu eigenthümlichen Resultaten gelangt sind, so dürfte es nicht überflüssig sein, in aller Kürze über die Verarbeitung der aus dem Ricinusöl entstehenden flüchtigen Oxydationsproducte, des sogenannten Tilley'schen Oels, zu berichten.

Bekanntlich entstehen bei der Oxydation des Ricinusöls mit starker Salpetersäure einerseits eine ganze Reihe zweibasischer Säuren neben einem nicht flüchtigen stickstoffhaltigen Oel, andererseits eine Reihe flüchtiger Producte, in denen schon von Tilley als wesentlicher Bestandtheil Oenanthylsäure nachgewiesen wurde. Werden diese Letzteren mit Sodalösung neutralisirt und dann einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen, so erhält man ein auf dem Wasser schwimmendes Oel von eigenthümlichem, etwas an Bittermandelöl erinnernden Geruch, welches völlig neutral reagirt und die Lassaigne'sche Stickstoffreaction in ausgezeichneter Weise zeigt. Wird das Oel mit Chlorcalcium getrocknet und für sich der fractionirten Destillation unterworfen, so beginnen die ersten Antheile schon bei 130° überzugehen und der Siedepunkt steigt fortwährend gleichmässig bis 210°, bei welcher Temperatur beinahe alles bis auf einen unbedeutenden dickflüssigen Rückstand übergegangen ist, der nur noch schwach die Stickstoffreaction zeigt. Durch öfters wiederholte fractionirte Destillation gelang es uns, ausser den von Wahlfors aufgefundenen Nitrilen, dem Capronitril, Oenanthonitril und Caprylonitril, auch das Valeronitril und wahrscheinlich auch das Butyronitril zu isoliren. Das Letztere haben wir allerdings nicht genauer untersuchen können, da es in sehr untergeordneter Menge auftritt. Durch fractionirte Destillation haben wir folgende Producte abgeschieden.

- I. Fraction: eine sehr geringe Menge eines bei 120 — 130° siedenden Oels, wahrscheinlich das (Butyronitril).
- II. Fraction: eine verhältnissmässig immer noch geringe Menge vom Siedepunkt 140 — 143° (Valeronitril).
- III. Fraction: Hauptmenge vom Siedepunkt 164 — 165° (Capronitril).

¹⁾ Öfvers. Finska Vetensk. Soc. Förhandl. T. XXXII.

IV. Fraction: gleichfalls bedeutende Menge vom Siedepunkt 180 bis 185° (Oenanthonitril).

V. Fraction: eine geringe Menge vom Siedepunkt 200 — 205° (Caprylonitril).

Die nähere Untersuchung dieser Producte bewerkstelligten wir in folgender Weise.

Die Fraction vom Siedepunkt 140 — 143° gab bei der Elementaranalyse folgendes Resultat:

1) 0.285 g Substanz verbrannten zu 0.7502 g Kohlensäure und 0.2673 g Wasser.

2) 0.302 g Substanz liefern 41.8 ccm Stickstoff bei 20° und Wasserstoff = 742 mm.

	Gefunden	Berechnet.
C ₅	71.8	72.3 pCt.
H ₉	10.4	10.8 >
N	17.2	16.8 >
	99.4	100 pCt.

Beim Kochen mit alkoholischem Natronhydrat und Zersetzen des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure geht bei der Destillation mit den Wasserdämpfen eine Säure über, die schon am Geruch als Valeriansäure sich erkenntlich macht. Ein mit dieser Säure dargestelltes Silbersalz ergab folgendes Resultat:

0.1841 g Silbersalz gaben nach dem Glühen 0.095 g Silber, entsprechend 51.8 pCt.; das valeriansaure Silber verlangt 51.7 pCt.

Es ist ausser Zweifel, dass wir es hier mit dem wahrscheinlich normalen Valeronitril zu thun haben.

Bei den übrigen Nitrilen, welche schon von Wahlforss genauer untersucht worden sind, beschränkten wir uns auf eine Stickstoffbestimmung des Nitrils und auf die Ermittlung des Silbergehalts im Silbersalz der durch Verseifen daraus gewonnenen Säure. Die Verseifung selbst führten wir in diesen Fällen nicht mehr durch Kochen mit alkoholischem Kali, sondern durch Erhitzen mit starker Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° aus.

Die III. Fraction vom Siedepunkt 164 — 165° gab bei der Stickstoffbestimmung folgendes Resultat:

0.2865 g Substanz gaben 36.0 ccm Stickstoff bei t° = 20 und b = 737 mm.

	Gefunden	Ber. für C ₅ H ₁₁ N
N	14.9	14.4 pCt.

Ein anderer Theil wurde mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt, wobei eine reichliche Ausscheidung von Salmiak stattfand. Die durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser von Salzsäure befreite Säure siedete bei 206 — 207°. Ihr Silbersalz erwies sich als capronsaures Silber.

0.2464 g Silbersalz hinterliessen nach dem Glühen 0.1176 g Silber, entsprechend 47.7 pCt.

	Ber. für $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOAg}$
Ag	48.3 pCt.

Die IV. Fraction vom Siedepunkt $180 - 185^\circ$ erwies sich nach der Stickstoffbestimmung als Oenanthonitril.

0.272 g gaben 28.2 ccm Stickstoff bei 14° und $b = 737$ mm.

	Gefunden	Ber. für Oenanthonitril
N	11.8	12.6 pCt.

Mit concentrirter Salzsäure erhitzt erhielten wir eine Säure, die alle Eigenschaften der Oenanthylsäure besitzt.

0.234 g ihres Silbersalzes hinterliessen nach dem Glühen 0.1076 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOAg}$
Ag	45.9	45.5 pCt.

Die letzte Fraction vom Siedepunkt $200 - 205^\circ$ lieferte bei der Stickstoffbestimmung Resultate, welche weniger gut mit den theoretisch für das Caprylonitril sich berechnenden Werthen übereinstimmen, was jedoch auf die grössere Schwierigkeit der Reinabscheidung dieser Fraction von beigemengten, nicht stickstoffhaltigen Verunreinigungen zurückzuführen sein wird.

0.313 g Caprylonitril gaben bei der Verbrennung 26.0 ccm. N. bei $t^\circ 12$ und $H = 740$ mm.

	Gefunden	Ber. für $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CN}$
N	9.7	11.2 pCt.

Die Verseifung mit concentrirter Salzsäure ergab eine Säure, die etwas bräunlich gefärbt war, durch Ueberführen in das Kalksalz und Auswaschen mit Alkohol jedoch gereinigt und ziemlich farblos erhalten werden konnte. Das Silbersalz dieser Säure ergab folgendes Resultat.

0.2106 g Silbersalz hinterliessen nach dem Glühen 0.0909 g met. Silber.

	Gefunden	Ber. für $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOAg}$
Ag	43.15	43.02 pCt.

Was die gesammte Ausbeute an den Nitrilen in Bezug auf die Menge des angewandten Ricinusöls anbetrifft, so können wir leider darüber nichts Genaueres angeben, da wir theilweise auch alte Oxydationsproducte benutzt haben, wir glauben jedoch, dass die Gesamtmenge an Nitrilen nicht weniger als 1 pCt. des angewandten Ricinusöls betragen wird. Bezüglich des relativen Verhältnisses, in welchem diese Nitrile, sowohl zu den daneben entstehenden Fettsäuren, als auch unter sich auftreten, können folgende Zahlen einige Anhaltspunkte gewähren. Aus 1250 g flüchtiger Producte konnten 70 g neutraler Körper isolirt werden.

In letzteren waren vom Valeronitril ca. 2 g, vom Capronitril 49 g vom Oenanthonitril 6 g und vom Caprylonitril 2 g enthalten, ausserdem etwa 10 g Zwischenproducte.

Es ist bemerkenswerth, dass das Verhältniss der gebildeten Nitrile nicht das gleiche ist, wie das der nebenher entstehenden Fettsäuren. Nach den Angaben von Wahlforss, die wir vollkommen bestätigen können, tritt die Oenanthylsäure in einer mindestens 40 bis 50 pCt. des Säuregemisches betragenden Menge auf, während wir von der Capronsäure nur ca. 30 pCt. des Säuregemisches erhalten haben; die Caprylsäure bildet etwa 9 — 10 pCt. und die Valeriansäure etwa 5 pCt. der gesammten Säuremenge.

Von besonderem Interesse erschien es uns, darüber weitere Nachforschungen anzustellen, auf welchen Umstand wohl die Bildung dieser Nitrile bei der Oxydation mit Salpetersäure zurückgeführt werden kann. Unsere anfängliche Vermuthung, dass die Nitrile als Zersetzungsproducte der im Ricinusöl enthaltenen Eiweissstoffe entstehen, konnte, wenn auch die Bildung von Nitrilen bei der Oxydation von Eiweisskörper mit Bleihyperoxyd und anderen Oxydationsmitteln schon früher nachgewiesen war, angesichts der verhältnissmässig grossen Menge entstandener Nitrile und ihres nicht zu verkennenden Zusammenhanges mit den gleichzeitig auftretenden Fettsäuren nicht in vollem Ernste aufrecht erhalten werden. Wir haben daher weitere Versuche zunächst in einer Richtung angestellt, welche uns Aufschluss zu geben versprach, welche organische Stoffe bei dem Behandeln mit Salpetersäure gleichfalls solche Nitrile geben.

Nachdem uns Oxydationsversuche mit gesättigten Fettsäuren wie Capronsäure, Oenanthylsäure oder deren Gemisch gezeigt hatten, dass hierbei wohl Bernsteinsäure und niedere Fettsäuren, darunter eine nicht zu übersehende Menge von normaler Valeriansäure, aber keine Spur von flüchtigen Nitrilen auftreten¹⁾, kamen wir auf den Gedanken, dass nur leicht oxydable Substanzen, wie Aldehyde und Ketone, eine derartige Reduction der Salpetersäure veranlassen, dass Nitrile als Folge einer Condensation der Aldehydgruppe mit diesen Reductionsproducten der Salpetersäure entstehen. Diese Vermuthung hat sich in der That bestätigt. Von Aldehyden wandten wir bis jetzt das Oeuanthol an.

Wird dasselbe mit Salpetersäure von 1.23 Sp. Gew. (1 Theil auf 3 Theile Salpetersäure) oxydirt und die übergegangenen Oxydationsproducte mit Sodalösung neutralisirt, hierauf der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, so bekommt man in diesem Falle ein auf dem Wasser schwimmendes Oel, das schon durch seinen Geruch und etwas süsslichen Geschmack an die bei der Oxydation des Ricinusöls gebildeten Nitrile erinnert, einen neutralen Charakter besitzt,

¹⁾ Bei Anwendung von stark concentrirter Salpetersäure haben wir die Bildung eines nicht flüchtigen stickstoffhaltigen Oels beobachtet, welches dem bei der Oxydation des Ricinusöls auftretenden Oel analog zu sein scheint.

deutliche Stickstoffreaction zeigt und, mit alkoholischem Kali gekocht, beträchtliche Mengen Ammoniak entwickelt. Bei der Destillation geht die Hauptmenge zwischen 180—185° über, die niedere siedende Fraction von 150—160° besteht grösstentheils aus unverändertem Oenanthol.

Der Siedepunkt von 180—185 liegt aber dem Oenanthonitril sehr nahe. Als solches hat sich denn auch das Oel sowohl durch die mit ihm ausgeführte Stickstoffbestimmung als auch bei der Verseifung mit concentrirter Salzsäure erwiesen. Die Stickstoffbestimmung ergab:

0.3151 g Substanz liefern 35.0 ccm Stickstoff bei Temp. 15° und Wasserstoff = 740 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{13}N$
N	12.8	12.68 pCt.

Das Silbersalz der durch Verseifung mit Salzsäure gewonnenen Säure ergab folgendes Resultat.

0.3212 g Silbersalz hinterliessen nach dem Glühen 0.144 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $CH_3(CH_2)_5.COOAg$
Ag	44.8	45.5 pCt.

Aus 200 g Oenanthol erhielten wir ca. 2 g unreines Nitril, die Ausbeute beträgt somit nahe 1 pCt.

In analoger Weise haben wir auch das Verhalten der Ketone bei der Oxydation mit Salpetersäure untersucht. Wir haben zunächst das gewöhnliche Aceton (Dimethylketon) gewählt.

Bei der heftigen Einwirkung der Salpetersäure auf Aceton können immer nur kleinere Quantitäten auf einmal in Angriff genommen werden.

Je 20 g Aceton wurden mit der doppelten Menge Salpetersäure schwach erhitzt; nach einiger Zeit stiegen aus der Mischung Bläschen empor, die Flamme musste jetzt entfernt werden und die Reaction ging nun von selbst unter starkem Aufschäumen und heftiger Entwicklung von Stickoxyd weiter. Neben unverändert gebliebenem Aceton, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure konnte auch das Auftreten von Blausäure oder Formonitril so deutlich und charakteristisch nachgewiesen werden, dass die quantitative Bestimmung derselben ausführbar war.

Bei einem Oxydationsversuch von 50 g Aceton wurden 500 ccm Destillat erhalten.

Davon gebrauchten 50 ccm — 7.2 ccm $\frac{1}{10}$ normal Silberlösung, entsprechend 0.03894 CNH. 500 ccm somit 0.3894 g CNH, die sich aus 50 g Aceton gebildet hatten.

Bei einem zweiten Oxydationsversuch mit der gleichen Menge Aceton verbrauchten 50 ccm des auf 500 ccm gebrachten Destillats 10.4 ccm $\frac{1}{10}$ norm. Silberlösung, 500 ccm somit 0.562 g CNH.

Berücksichtigt man, dass unter den von uns eingehaltenen Bedingungen $\frac{1}{3}$ bis zur Hälfte des Acetons noch unverändert geblieben ist, so entspricht die gebildete Blausäuremenge etwa $1\frac{1}{2}$ pCt. des angewandten Acetons.

Diese interessante Thatsache gab uns Veranlassung, auch das Verhalten der höheren Ketone bei der Oxydation mit Salpetersäure zu untersuchen. Wir haben zu diesem Zweck das aus dem Rautenöl

leicht rein zu erhaltende Methylnonylketon, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_9\text{H}_{19} \end{matrix} \text{CO}$, gewählt.

Wird dieses mit der 2—3fachen Menge gewöhnlicher Salpetersäure oxydirt, das Oxydationsproduct wieder mit Soda neutralisirt und hierauf mit Wasserdämpfen destillirt, so bekommt man auch in diesem Falle ein auf dem Wasser schwimmendes Oel von neutralem Charakter, stickstoffreich und beim Kochen mit alkoholischem Kali Ammoniak liefernd. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geht die Hauptmenge über 200° über, und durch nochmals wiederholte fractionirte Destillation lässt sich ohne jede Schwierigkeit fast die ganze Menge als constant bei 212° siedend erhalten. Diese Verbindung ist das Pelargonitril oder Octylecyanid, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CN}$, welches schon von Eichler¹⁾ durch Erhitzen von Octyljodid mit Cyankalium auf 180° erhalten, und dessen Siedepunkt bei $214\text{—}216^\circ$ liegend angegeben wurde. Die von uns ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab:

0.2746 g Substanz liefern 23.1 ccm Stickstoff bei Temp. 15° und Wasserstoff 751 mm.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CN}$
N	9.6	10.0 pCt.

Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali wurde eine Säure erhalten, deren Silbersalz gut mit der des pelargonsauren Silbers übereinstimmte.

0.2254 g Silbersalz hinterliessen nach dem Glühen 0.091 g met. Silber.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOAg}$
Ag	40.3	40.7 pCt.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daes nur die leicht oxydablen organischen Stoffe, wie Aldehyde und Ketone, bei der Oxydation mit Salpetersäure Nitrile liefern. Betrachten wir von diesem Gesichtspunkte aus die Oxydation des Ricinusöls bezw. der Ricinolsäure, so lässt sich auch hier die Bildung von Nitrilen unschwer verstehen. Dem chemischen Verhalten der Ricinolsäure, besonders bei der Oxydation, trägt die Constitutionsformel:



am meisten Rechnung. Findet nun an der Stelle der doppelten Bin-

¹⁾ Diese Berichte XII, (1888).

ding der erste Angriff des Oxydationsmittels und die Spaltung des Moleküls statt, so wird der durch die rechte Seite der Formel repräsentirte Theil dieser Spaltungsproducte die Reihe von zweibasischen Säuren, der der linken Seite entsprechende Theil eine Reihe einbasischer Säuren bis zur Pelargonsäure geben können. Da die aus der Ricinolsäure erhaltenen Nitrile denselben Kohlenstoffgehalt wie die sie begleitenden einbasischen Säuren besitzen, so darf man wohl annehmen, dass dieselben auch aus diesem Theil der Spaltungsproducte der Ricinolsäure stammen. Diese, der linken Seite der Formel entsprechenden Spaltungsproducte oxydiren sich aber nicht sofort zu Fettsäuren, sondern es werden als intermediäre Producte Aldehyde, vielleicht auch in Folge einer Umlagerung Ketone auftreten, welche, wie wir nachgewiesen haben, bei der weiteren Einwirkung der Salpetersäure Nitrile geben können.

In welcher Weise hat man sich nun die Bildung der Nitrile bei Oxydation von Aldehyden oder Ketonen zu erklären?

Es unterliegt keinem Zweifel, dass in den genannten Fällen der Stickstoff der Nitrile aus der Salpetersäure stammen muss und dass daher ein Condensationsvorgang der Salpetersäure oder wahrscheinlicher ihrer Reductionsproducte mit einem zur Condensation geneigten organischen Molekül stattgefunden haben muss. In dieser Beziehung sind nun namentlich die beim Oenanthol, Aceton und Nonylmethylketon gemachten Beobachtungen von grösstem Werth. Aus dem Oenanthol entsteht ausschliesslich das Oenanthonitril, aus dem Methyl-nonylketon das Pelargonitril und aus dem gewöhnlichen Aceton bildet sich nur Formonitril.

Es kann daher nicht angenommen werden, dass die Nitrile aus einem, durch weitgehende Oxydationseinwirkung unter Kohlenstoffabspaltung veränderten organischen Radikale entstehen, sondern dass dieselben durch Condensation oder ursprüngliche Verbindung selbst, wie beim Oenanthol oder dem zunächst resultirenden Product der Oxydation wie bei den Ketonen sich bilden.

Die Salpetersäure als solche kann jedoch mit dem Oenanthol schwerlich zu einem Nitril sich condensiren. Es muss der Salpetersäure vorher Sauerstoff entzogen bzw. in ihr Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt worden sein, ehe die Bildung eines directen Condensationsproductes stattfinden kann.

Nimmt man an, dass durch die reducirend wirkende organische Substanz, wobei ein Theil in höhere Oxydationsproducte (Fettsäuren) sich verwandelt, eine ähnliche Wirkung auf die Salpetersäure ausgeübt wird, wie durch Wasserstoff im Statu nascendi, der durch Auflösen gewisser Metalle in Salpetersäure, oder durch andere Wasserstoffquellen entwickelt wird, so ist kein Grund vorhanden, auch nicht die Möglichkeit zuzulassen, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure

auf Aldehyde und Ketone ein Theil der Salpetersäure in Ammoniak, resp. Hydroxylamin und andere Reductionsproducte der Salpetersäure verwandelt wird. Entsteht Hydroxylamin, so vermag sich dieses mit dem Aldehyd bezw. mit dem Ketonrest unter vorübergehender Bildung eines Aldoxims zu einem Nitril zu condensiren.

Als Bestätigung dieser Annahme können noch folgende Beobachtungen Erwähnung finden.

Erstens nimmt die Bildung der Nitrile mit dem Verdünnungsgrad der Salpetersäure zu, selbstverständlich darf eine gewisse Grenze nicht überschritten werden. Zweitens ist es uns gelungen, unter den Producten, die bei der Oxydation der von uns untersuchten Aldehyde und Ketone entstehen, nach der Entfernung des grössten Theils der überschüssigen Salpetersäure durch Verdampfen ganz erhebliche Mengen von Ammoniak nachzuweisen, so erheblich, dass sogar einmal beim Eindampfen auf dem Wasserbade deutliche Krystalle erhalten werden konnten, die sich als Ammoniumnitrat entpuppten. Ob sich auch Hydroxylamin gebildet hat, war allerdings bis jetzt nicht nachweisbar, dürfte auch unter den Bedingungen, unter denen wir bis jetzt gearbeitet haben, nämlich bei grossem Salpetersäure-Ueberschuss, kaum nachzuweisen sein. Aber schon das Auftreten von Ammoniak bei der Einwirkung der Salpetersäure auf leicht oxydable organische Substanzen, ist für uns ein Beweis, dass wasserstoffreiche Reductionsproducte der Salpetersäure sich bilden können, durch deren Condensation mit den unverändert gebliebenen Aldehydmolekülen die Bildung der Nitrile erklärbar wird. Wir sind im Begriff, das Verhalten weiterer Aldehyde und Ketone, sowie auch anderer leicht oxydabler organischer Stoffe gegen Salpetersäure genauer zu untersuchen.

Stuttgart, organ. Laborat. d. techn. Hochschule, März 1891.

172. Carl Hell und Christo Jordanoff: Ueber Cyanpalmitinsäure, Tetradekylmalonaminsäure und Tetradekylmalonsäure.

(Eingegangen am 3. April.)

Bei der grossen Reactionsfähigkeit, welche die α -Brompalmitinsäure beim Austausch des Broms gegen die Hydroxyl- und Amidogruppe zeigte, lag es nahe, auch das Verhalten derselben gegen Cyankalium zu untersuchen. Es schien dies umsomehr geboten, als hierdurch auf dem einfachsten Wege die Constitution der Brompalmitinsäure und der andern daraus dargestellten Derivate als α -Substitutionsproducte der Palmitinsäure nachgewiesen werden konnte.

Gewöhnlich nimmt man zwar an, dass der Eintritt des ersten Bromatoms bei der directen Substitution in der α -Stellung erfolgt, wenigstens ist dies, besonders wenn die Bromirung unter Mitwirkung des amorphen Phosphors erfolgt, für die niederen Glieder der Fettsäuren mit grosser Sicherheit nachgewiesen.

Bei den höheren Repräsentanten dieser Reihe konnte jedoch auch die Möglichkeit in's Auge gefasst werden, dass bei der grossen Zahl von CH_2 -Gruppen auch eine andere als gerade die der Carboxylgruppe benachbarte bei diesem Substitutionsprocess sich betheiligt. Die Einwirkung des Cyankaliums auf den Monobrompalmitinsäureester und die Bildung einer zweibasischen Säure durch Verseifung der zunächst entstehenden Cyanpalmitinsäure gab ein Mittel, um auf diese Frage eine entscheidende Antwort zu geben. Befand sich das Bromatom thatsächlich in der α -Stellung, so musste bei dem Austausch desselben gegen die Cyangruppe und durch Umwandlung derselben in die Carboxylgruppe eine Tetradekylmalonsäure entstehen, welche durch das für alle Malonsäuren charakteristische Verhalten, beim Erhitzen Kohlensäure abzuspalten und in die entsprechende einbasische Fettsäure überzugehen, direct als solche gekennzeichnet werden konnte.

War dagegen das Bromatom an einer andern Stelle des Palmitinsäuremoleküls eingetreten, so musste eine Dicarbonsäure mit wesentlich anderen Eigenschaften sich bilden.

Zu einer alkoholischen Lösung des Brompalmitinsäureesters wurde etwas mehr als die theoretische Menge (auf 60 g Ester, 15 g 98 proc. Cyankalium, das vorher in möglichst wenig kaltem Wasser aufgelöst war) hinzugefügt und die Mischung längere Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Schon nach Verlauf einer Stunde färbt sich die zuerst schwach gelbliche Flüssigkeit braun, und nach 4—5 tägigem Kochen ganz dunkelschwarz, zugleich bemerkt man in der Kühlröhre einen reichlichen Absatz von Ammoniumcarbonat. Nachdem sich eine reichliche Menge Bromkalium am Boden abgesetzt hat, wird das Kochen unterbrochen und nach dem Erkalten die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Bromkalium und einer geringen Menge von Huminstoffen abfiltrirt und aus dem Filtrat der Alkohol abdestillirt; der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt und die in Aether unlösliche alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure zersetzt, die freigemachte organische Säure mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und die zurückbleibende gelbliche gegen 70° schmelzende Masse aus Alkohol umkrystallisirt. Besser als Alkohol eignet sich Petroleumäther zur Krystallisation und zur Trennung dieses aus einem Gemenge von Palmitin- und Cyanpalmitinsäure bestehenden Products. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus dem genannten Lösungsmittel wurden in dem schwerer löslichen und daher zuerst sich ausscheidenden Theil glänzende

Schuppen erhalten, welche sich vollständig stickstofffrei erwiesen, und durch ihren Schmelzpunkt, sowie durch eine Elementaranalyse:

0.1920 g Substanz gaben 0.5218 g Kohlensäure und 0.2146 g Wasserstoff.

	Ber. für $C_{16}H_{32}O_2$		Gefunden	
C	74.11	74.98	H	12.40 12.53 pCt.

trotz ihres etwas abweichenden Aussehens als nahezu reine Palmitinsäure sich erwiesen. In den leichter löslichen Partien der Ligroin-krystallisationen blieb nach dem Verdunsten des Petroleumäthers eine ebenfalls schuppig krystallisierende Verbindung zurück, welche sehr stark die Stickstoffreaction zeigte und beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge viel Ammoniak entwickelte. Zur weiteren Reinigung wurde diese Verbindung aus Eisessig wiederholt umkrystallisiert, wodurch es gelang, sie rein und von constantem Schmelzpunkt zu erhalten. Die beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung in Eisessig sich ausscheidenden fast farblosen seideglänzenden Blättchen schmolzen zwischen 75 und 76° und erstarrten zu einer concentrisch strahligen Masse. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0.3678 g Substanz gaben bei 744 mm Bar. u. 7.3° 16.2 ccm Stickstoff
0.3374 g Substanz gaben 0.8994 g Kohlensäure und 0.3430 g Wasserstoff.

	Ber. für $C_{17}H_{31}NO_2$		Gefunden	
C	72.56			72.70 pCt.
H	11.05			11.29 „
N	4.98			5.22 „

Diese Verbindung ist somit die Cyanpalmitinsäure, was auch durch ihr ganzes Verhalten bestätigt wird.

Beim Erhitzen spaltet sie Kohlensäure ab und geht in das Palmitonitril über. Die Kohlensäureentwicklung beginnt schon gegen 170° , um bei 200° ein Maximum zu erreichen. Bei 220° ist die Zersetzung vollendet. Das so erhaltene Palmitonitril schmolz bei 29° während Krafft und Stauffer¹⁾ für das von ihnen aus Palmitinsäureamid mittels Phosphorperoxyd dargestellte Nitril den Schmelzpunkt 31° angeben. Beim Kochen mit alkoholischem Kali löst es sich allmählig unter Ammoniakentwicklung auf und aus der entstandenen Lösung wurde nach Beseitigung des Alkohols durch Salzsäure reine Palmitinsäure vom Schmelzpunkt 62° abgeschieden.

Die Umwandlung der Cyanpalmitinsäure in die zweibasische Tetradekylmalonsäure geht nicht in einer Phase von Statten; sondern es lässt sich deutlich noch eine intermediäre Verbindung, die Tetradekylmalonaminsäure, beobachten.

Zur Darstellung dieser Aminsäure wie auch der durch weitergehende Wasseranlagerung daraus entstehenden Dicarbonsäure ist es nicht erforderlich, die Cyanpalmitinsäure rein abzuscheiden. Man kann

¹⁾ Diese Berichte XV, 1730.

für diese Verbindungen die alkoholischen Lösungen verwenden, welche bei der ersten Behandlung des durch Salzsäure abgeschiedenen und durch Aether extrahirten rohen Säuregemisches resultiren, und aus welchem schon ein Theil der Palmitinsäure durch Herauskristallisiren entfernt war. Wird diese alkoholische Lösung nur so lange mit concentrirter alkoholischer Natronlösung gekocht, ehe die Ammoniakentwicklung ganz beendet ist (etwa 2 Tage), dann der Alkohol abdestillirt und der alkalische Rückstand mit Wasser aufgenommen, nach dem Filtriren mit Säure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt, so erhält man eine Lösung der Dicarbonsäure, während in der wässrigen Flüssigkeit als auch in der ätherischen Lösung eine grössere Menge glänzender Blättchen suspendirt enthalten sind, die man durch Abfiltriren und Auswaschen mit Aether rein erhalten kann.

Diese in schönen, perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirende Substanz erwies sich als die Tetradekylmalonaminsäure,



Eine Elementaranalyse ergab:

0.2288 g Substanz gaben bei 730.5 mm Druck und 14.8° 9.8 ccm Stickstoff.

0.2124 g Substanz gaben 0.5294 g Kohlensäure und 0.2180 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{NO}_3$	Gefunden
C	67.52	67.96 pCt.
H	11.06	11.39 „
N	4.69	4.95 „

Ihr Schmelzpunkt liess sich nicht bestimmen, da schon unterhalb der Schmelztemperatur eine Abspaltung von Kohlensäure erfolgt, wodurch sie in das bei 104—105° schmelzende Palmitinsäureamid übergeführt wird. Bezüglich ihrer Löslichkeitsverhältnisse ist anzugeben, dass sie in Wasser und Aether nicht löslich ist, dagegen sich leicht in heissem Alkohol löst, woraus sie beim Erkalten zum grössten Theil in zarten Blättchen herauskrystallisirt.

Wie bei der Cyanpalmitinsäure haben wir auch hier die Temperatur, bei welcher die Zersetzung unter Kohlensäureabspaltung erfolgt, durch vorsichtiges Erhitzen im Schwefelsäurebade genauer festgestellt. Im Gegensatz zu der Cyanpalmitinsäure, bei welcher dieser Kohlenstoffaustritt erst gegen 170° beginnt und erst bei 200° lebhafter wird, findet bei der Malonaminsäure dieser Austritt schon sehr lebhaft bei 138—140° statt, und bei 142° kann derselbe als vollendet angesehen werden. Die Tetradekylmalonaminsäure ist dabei in das zuerst von Carlet¹⁾ aus Palmitinsäureester und Ammoniak, später auch von Krafft und Stauffer²⁾ aus dem Palmitinsäurechlorid und Ammoniak

¹⁾ Jahresber. für Chem. 1859, 367.

²⁾ loc. cit.

dargestellte Palmitinamid, $C_{15}H_{31}.CONH_2$, übergegangen. Der Rückstand im Röhrchen schmolz bei $104-105^\circ$, während Carlet für den Schmelzpunkt des Palmitinamids 101.5° , Krafft und Stauffer $106-107^\circ$ angeben.

Durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali geht die Tetradekylmalonaminsäure unter Ammoniakentwicklung glatt in die zweibasische Tetradekylmalonsäure über. Erhitzt man daher das bei der Einwirkung von Cyankalium auf Brompalmitinsäureester entstehende Product gleich von Anfang an so lange mit alkoholischem Kali, bis keine Ammoniakentwicklung mehr wahrgenommen wird, was etwa 4—5 Tage dauert, so ist in dem Verseifungsproduct neben zurückgebildeter Palmitinsäure nur Tetradekylmalonsäure vorhanden. Die Trennung dieser beiden Säuren ist durch Lösungsmittel schwieriger zu erreichen als die Trennung der Palmitinsäure von der Cyanpalmitinsäure oder vollends von der Aminsäure. Am besten gelang uns die Trennung durch eine Art von Saigerungsprocess. Man bringt das aus Alkohol krystallisirte und getrocknete Säuregemenge auf einem Filter in einen mittels Wasserdampf erhitzten Raum. Die Palmitinsäure schmilzt und tropft in ein unten angebrachtes Fläschchen, während auf dem Filter die Dicarbonsäure zurückbleibt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig schliesslich von constantem Schmelzpunkt erhalten werden kann.

Die so erhaltene Tetradekylmalonsäure ist ein weisses Pulver von undeutlich krystallinischer Beschaffenheit, unlöslich in Wasser und im gereinigten Zustande auch kaum löslich in Aether. Mit Palmitinsäure verunreinigt, löst sie sich jedoch verhältnissmässig leicht in siedendem Aether auf. In kaltem Alkohol ist sie ebenfalls schwer löslich, in heissem Alkohol löst sie sich dagegen leicht und scheidet sich beim Erkalten in undeutlich krystallinischen, mehr gallertartigen Aggregaten ab. Sehr leicht löst sie sich auch in siedendem Eisessig auf, um beim Erkalten pulverförmig ohne deutliche krystallinische Structur sich abzuscheiden.

Eine Elementaranalyse gab folgendes Resultat:

0.2794 g Substanz gaben 0.7062 g Kohlensäure und 0.2780 g Wasser.

	Ber. für $C_{17}H_{32}O_4$	Gefunden
C	67.94	68.85 pCt.
H	10.60	11.00 »

Der zu hohe Kohlenstoffgehalt erklärt sich dadurch, dass beim Trocknen in Folge von Ueberhitzung Schmelzen und theilweiser Uebergang in Palmitinsäure stattgefunden hatte.

Das Silbersalz, ein weisser feinpulveriger Niederschlag, sowie eine Reihe anderer Salze lieferten bei der Analyse Zahlen, welche gut für die zweibasische Säure stimmten.

- I. 0.3316 g Silbersalz hinterliessen 0.1372 g Silber.
 II. 0.2154 g Silbersalz hinterliessen 0.0892 g Silber.

Ber. für $C_{17}H_{30}O_4Ag_2$	Gefunden	
	I.	II.
Ag 41.99	41.38	41.41 pCt.

Das Calciumsalz, durch Fällen einer kochend heissen Lösung der Säure in Ammoniak mit Chlorcalcium erhalten, stellt im luft-trockenen Zustande ein körnig krystallinisches wasserfreies Pulver dar, das unlöslich in kaltem und warmem Wasser ist. Es zersetzt sich noch nicht beim Erhitzen auf 230° .

Calciumgehalt:

Ber. für $C_{17}H_{30}O_4Ca$	Gefunden
Ca 11.83	11.30 pCt.

Das Zinksalz scheidet sich erst nach und nach beim Erwärmen als weisser krystallinischer Niederschlag ab, der sich gegen 215° unter Kohlensäureentwicklung zersetzt.

Zinkgehalt:

Ber. für $C_{17}H_{30}O_4Zn$	Gefunden
Zn 17.90	17.56 pCt.

Das Cadmiumsalz wird ebenfalls als weisser körnig krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Die Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung beginnt erst oberhalb 235° bemerkbar zu werden.

Cadmiumgehalt:

Ber. für $C_{17}H_{30}O_4Cd$	Gefunden
Cd 27.32	26.94 pCt.

Das Kupfersalz ist ein hellgrüner Niederschlag, der getrocknet schon beim Erhitzen auf 180° deutliche Kohlensäureabspaltung erkennen lässt.

Kupfergehalt:

Ber. für $C_{17}H_{30}O_4Cu$	Gefunden
Cu 17.39	16.86 pCt.

Die Tetradekylmalonsäure schmilzt zwischen 117 und 118° und erstarrt porcellanartig ohne deutliche krystallinische Structur. Beim stärkeren Erhitzen im Schwefelsäurebad findet zwischen 150 und 160° eine lebhaftere Kohlensäureabspaltung statt, die gegen 170° beendet ist. Die Säure ist dadurch in die gewöhnliche Palmitinsäure vom Schmelzpunkt 62° übergegangen.

Von besonderem Interesse ist die verschiedene Temperatur, bei welcher die Zersetzung der drei zusammengehörenden Verbindungen Cyanpalmitinsäure, Tetradekylmalonaminsäure und Tetradekylmalonsäure unter Kohlensäureentwicklung eintritt und sich vollendet. Wir haben, um das verschiedene Verhalten genauer vergleichen zu können, die drei Säuren zugleich im selben Schwefelsäurebad erhitzt und so

auf's Schärfste constatiren können, dass die am leichtesten zersetzbare Verbindung die Tetradekylmalonaminsäure ist (Beginn der Kohlensäureentwicklung 138°, vollendete Zersetzung 142°), dann kommt die Tetradekylmalonsäure (Beginn der Zersetzung 150°, vollendete Zersetzung 173°) und zuletzt die Cyanpalmitinsäure (Beginn der Zersetzung 170°, vollendete Zersetzung 220°).

Eine analoge Reihe von Derivaten wird gegenwärtig auch aus der Stearinsäure dargestellt.

Stuttgart. Organisches Laboratorium der technischen Hochschule. März 1891.

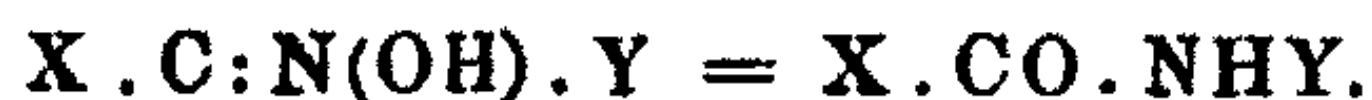
173. A. Wohl: Ueber Glukosoxim und Lävulosoxim.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar vom Verfasser ¹⁾.]

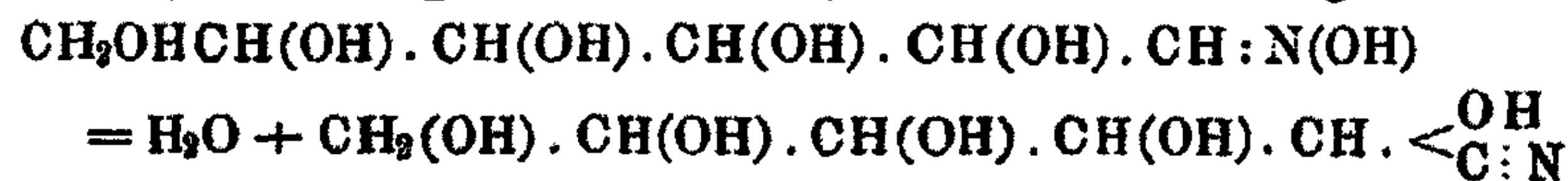
Umfassende Untersuchungen von V. Meyer, Beckmann u. a. haben gezeigt, dass die Oxime der Aldehyde und Ketone gegen wasserentziehende Mittel ein durchaus verschiedenes Verhalten zeigen, dass die ersteren hierbei nach dem Schema



in Nitrile verwandelt, die letzteren aber zumeist unter Lösung einer Kohlenstoffbindung in substituirte Säureamide übergeführt werden, entsprechend der Gleichung:



Es erschien von Interesse, beide Reactionen an den Oximen der einfachen Kohlehydrate zu verfolgen. Es war zu erwarten, dass Glucosoxim unter geeigneten Bedingungen durch Wasserabspaltung in ein Oxynitril übergehen würde, entsprechend der Gleichung:



und da Oxynitrile leicht Blausäure abspalten, konnte dies zu einer Umkehrung der Kiliani-Fischer'schen Reaction des Aufbaus von Kohlehydraten durch Blausäureaddition führen. Von den Oximen der

¹⁾ Die beabsichtigte unmittelbare Weiterführung der Versuche und die Veröffentlichung des damaligen Vortrages ist durch längere Abwesenheit des Verfassers von Berlin bis jetzt verzögert worden; in der Zwischenzeit hat Jacobi (diese Berichte XXIV, 696) das auf einem etwas abweichenden Wege erhaltene Glukosoxim und Rhamnosoxim beschrieben.

Kohlehydrate waren jedoch bisher nur das Galaktosoxim¹⁾ und das Mannosoxim²⁾ erhalten worden, beide durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda auf die wässrigen Lösungen der bez. Zuckerarten. Glucose liefert unter diesen Bedingungen, wie bereits der Entdecker der Oximreaction V. Meyer³⁾ beobachtet hatte, einen stickstoffhaltigen Syrup, der nicht krystallisirt, ebenso, wie Rischbieth (l. c.) angiebt, Lävulose und Arabinose.

Bei der Untersuchung eines mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda aus Glucose erhaltenen Syrups zeigte sich nun, dass derselbe nach mehrfachem Entwässern mit absol. Alkohol hart und spröde und in kaltem starkem Alkohol sehr schwer löslich wurde und dies erweckte die Vermuthung, dass vielleicht die Anwendung einer alkoholischen Hydroxylaminlösung von vornherein eher zum Ziele führen könnte, da es dann möglich war, jede Zersetzung durch Eindampfen der Lösungen zu vermeiden.

Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt.

Eine alkoholische Hydroxylaminlösung wird sehr bequem nach einer von Volhard⁴⁾ gegebenen Vorschrift erhalten, indem man die berechneten Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Kalihydrat mit wenig Wasser anrührt und mit käufl. absol. Alkohol übergiesst⁵⁾. In einer solchen von abgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirten Lösung löst sich die in starkem Alkohol sonst fast unlösliche wasserfreie Glykose mit grösster Leichtigkeit in berechneter Menge auf. Nach 6—8 Tagen haben sich am Boden einzelne grössere Krystalle abgeschieden, die sehr langsam wachsen; sobald man dieselben jedoch zerdrückt und durch Reiben mit einem Glasstabe über die Wandflächen vertheilt, beginnt eine schnelle und reichliche Krystallisation der neuen Verbindung.

Die Ausbente ist um so besser je stärker die alkoholische Lösung ist und wird durch jedes längere Erhitzen erheblich vermindert, da das Oxim wie die Lösung des freien Hydroxylamins gegen Wärme sehr empfindlich ist und leicht zur Bildung syrupöser Producte Anlass giebt, die dann in der Mutterlauge zurückbleiben.

Das Glukosoxim ist wasserfrei, krystallisirt in ausserordentlich kleinen Nadelchen, lässt sich bei 100° ohne Zersetzung trocknen und

¹⁾ Rischbieth, diese Berichte XX, 2073.

²⁾ Reiss, diese Berichte XXII, 609. Fischer und Hirschberger, diese Berichte XXII, 1155.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1554.

⁴⁾ Lieb. Ann. 253, 206.

⁵⁾ Die so erhaltene Hydroxylaminlösung färbt sich stets ein wenig gelb Herr Prof. Tiemann war so freundlich mich in der Sitzung darauf aufmerksam zu machen, dass man dieselbe farblos erhält, wenn man statt mit Kalihydrat mit Natriumalkoholat arbeitet.

schmilzt bei 135° zu einem farblosen Glase. Die Stickstoffbestimmung lieferte

	Gefunden	Berechnet
N	7.0	7.2 pCt.

Auf dem gleichen Wege kann auch das Oxim der Lävulose erhalten werden. Wird in eine concentrirte starke alkohol. Hydroxylaminlösung die berechnete Menge kryst. Lävulose eingetragen, so erhält man eine dicke Lösung, die auch nach mehrwöchentlichem Stehen nicht krystallisirt; die Krystallisation beginnt aber nach 1--2tägigem Stehen einer kleinen Probe über Schwefelsäure in dem so erhaltenen dicken, mehrfach mit dem Glasstabe geriebenen Syrup. Auch hier genügt wie bei dem Glukosoxim das Anregen durch einige auf diesem Wege gewonnenen Kryställchen, um in der alkohol. Lösung eine schnelle und reichliche Krystallisation hervorzurufen.

Lävulosoxim ist in seinen äusseren Eigenschaften dem isomeren Glukosoxim sehr ähnlich; der Schmelzpunkt liegt bei 118°. Es wurden gefunden

	Gefunden	Berechnet
N	6.95	7.2 pCt.

Beide Oxime geben keinerlei Niederschläge mit Reagentien; beide verhindern auch bei grossem Ueberschuss an Alkali die Fällung von Eisenoxydhydrat aus Eisensalzen und bilden eine dunkelrothe Lösung damit.

Glukosoxim reducirt alkalifreie ammoniakalische Silberlösung fast augenblicklich bereits in der Kälte, Lävulosoxim erst beim Erwärmen, beide bilden dabei schöne Silberspiegel.

Glukosoxim dreht die Polarisationsebene des Lichtes sehr schwach nach links, Lävulosoxim ebenfalls nach links, aber stärker.

Eine charakteristische Reaction der Oxime der Kohlehydrate ist ihr Verhalten gegen Alkali; in der Kälte wirkt dasselbe nicht ein, ebensowenig beim Erhitzen verdünnter Lösungen. Dampft man jedoch im Reagensglase einige Körnchen Glukosoxim mit concentrirter Natronlauge bis fast zur Trockne ein, bis die Masse aufschäumt und nimmt den wenig gelben Rückstand mit Wasser wieder auf, so giebt die Lösung mit Eisenoxyduloxysalz und Salzsäure Blausäurereaction.

Genau das gleiche Verhalten zeigen Galaktosoxim, Mannosoxim und auch Lävulosoxim, letzteres vermuthlich, weil bei der Beständigkeit der Oximgruppen gegen Alkali der Wasserabspaltung aus dem Oxim eine Spaltung des Lävulosemolekels vorausgeht.

Geeigneter als Alkali erscheint für eine solche Wasserabspaltung aus den Oximen der Kohlenhydrate das Essigsäureanhydrid, zumal dasselbe unter den für die Wasserabspaltung günstigen Bedingungen

zugleich die an Kohlenstoff gebundenen Hydroxylgruppen acetyliert und so dem Einflusse von Nebenreaction entzieht.

Entsprechend der neueren Vorschrift von Erwig und Königs für das Acetylieren der Monosen wurden in 10 ccm heissem Essigsäureanhydrid ein Körnchen Chlorzink gelöst und 3 g scharf getrocknetes Glukosoxim auf einmal zugegeben. Unter heftigem Aufsieden tritt die Reaction ein, wobei das Oxim in Lösung geht. Da sich bei weiterem Erhitzen die Flüssigkeit zu dunkel färbte, wurde gleich nach Lösen des Oxim abgekühlt, in Wasser gegossen und das abgeschiedene Oel wiederholt mit sehr verdünntem Alkali und Wasser gewaschen. So wurde dann ein dickes helles Oel erhalten von dem charakteristisch bitteren Geschmack der Acetylverbindungen der Zuckerarten.

Dass hierbei die Wasserabspaltung in der erwarteten Richtung stattgefunden hat, zeigt das Verhalten der Substanz gegen verdünntes Alkali; es tritt nämlich nunmehr bereits in der Kälte sofort eine erhebliche Blausäureabspaltung ein, die durch die Berlinerblaureaction nachgewiesen wird.

Wird das Oel mit $\frac{1}{2}$ normal Schwefelsäure längere Zeit gekocht so geht es allmählich in Lösung. Diese Lösung enthält ebenfalls Blausäure, die durch die Berlinerblaureaction nachzuweisen ist und liefert mit Phenylhydrazin beim Erhitzen geringe Mengen einer gelben krystallinischen Fällung, welche nicht Glukosazon ist.

Mit der weiteren Untersuchung dieser Reaction bin ich nunmehr beschäftigt und gestatte mir an die geehrten Fachgenossen die Bitte mir das Studium der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf die Oxime der Zuckerarten für einige Zeit überlassen zu wollen.

174. Rud. Schweitzer: Nachträge zu meinen Abhandlungen »die Mandelsäuren des Naphtalins und das β -Naphtylmethylketon« (diese Berichte XXIV, 546) und »die Acetylierung aromatischer Halogensubstitutionsproducte« (ibid. 550)¹⁾.

(Eingegangen am 16. März.)

Bei der Beschreibung des Acetyljodbenzols (S. 551) möge die Anmerkung nachgetragen sein, dass dasselbe vermuthlich identisch ist mit dem von Klingel²⁾ erhaltenen *p*-Jodacetophenon (Schmp. 79°).

Die von mir durchgeführte Synthese von α -Oxysäuren³⁾ nach der Methode von Engler und Wöhrlie⁴⁾ wurde auch auf Jodmandelsäure ausgedehnt. Ich versetzte Jodacetylbenzol in Schwefelkohlenstofflösung mit 2 Mol. Brom. Das Reactionsproduct in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gereinigt, schmilzt bei 86° und ist wohl als der Körper $C_8H_7J \cdot CO \cdot CHBr_2$ anzusehen. Dieser wurde in der Kälte mit Kalilauge (1:10) behandelt. Nach 8 Tagen konnte aus der Lösung nach dem Ansäuern mit Aether eine Säure ausgezogen werden, welche in Alkohol gelöst, ebenfalls mit Thierkohle gereinigt, den Schmelzpunkt 135° zeigte.

0.281 g Substanz ergaben 0.2374 g Jodsilber = 0.12329 g Jod.

Ber. auf $C_8H_7J \cdot CHOH \cdot COOH$	Gefunden
J 45.69	45.65 pCt.

Jodmandelsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Ligroin schwer löslich. Sie giebt ein leicht lösliches Baryum- und Silbersalz.

Die gleichen Operationen unter gleichen Bedingungen mit Acetyl- α -Bromnaphtalin durchgeführt, lieferten ein schmieriges Product, aus welchem die entsprechende Oxysäure nicht isolirt werden konnte. Leider fehlte das Material um diese Synthese noch unter anderen Bedingungen zu probiren.

¹⁾ In der genannten Abhandlung ist der Name »Tersteegen« regelmässig als »Fersteegen«, derjenige des Hrn. M. Römer als »Körner«, endlich der Name Gaultier als »Gautier« gesetzt worden.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2692.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 547.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 2202.

Berichtigungen:

Jahrg. XXIV, No. 4, S. 633, Z. 10 u. 11 v. u. lies: »Ber. für $C_{13}H_{14}N_2SO_2$
10.69 pCt.«

statt

»Ber. für $C_{13}H_{14}N_2S_2O_2$
10.66 pCt.«

» » » 5, » 790, » 4 v. u. lies: »4« statt »5«.

Nächste Sitzung: Montag, 13. April 1891, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaal des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 13. April 1891.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler.

Der Vorsitzende beklagt, der Versammlung von dem schmerzlichen Verluste Kenntniss geben zu müssen, welchen die chemische Gesellschaft durch den am 24. März d. J. erfolgten Tod ihres auswärtigen Mitgliedes, des

HRN. PROF. DR. RICHARD MALY
in Prag

erlitten hat.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Spitzer, Dr. Alfons, Görlitz;
Mc Elroy, Karl P., Washington D. C.;
Chalmot, G. de, Göttingen;
Simon, Carl,
Braunschweig, Emil, } Strassburg i. E.;
Fichter, Fritz,
Witt, Otto,
Obst, Walter, } Berlin;
Franklin, E. C.,
Modeen, Hjalmar,
Goedicke, Roman von, St. Petersburg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Meyer, Emil, Adr. Emanuel Meyer, Prinzenallee 54/56,
Berlin N. (durch Rob. Henriques und Lud. Strasser);
Volpert, Dr., Direktor, Foerde-Grevenbrück i. W. (durch
O. Hoffmann und A. Herzfeld);

Krüger, Dr. M., Genthinerstr. 13 A., Berlin (durch A. Kossel und C. Schotten);
 Tigerstedt, Arthur, chem. Lab. d. Polytech., Riga (durch C. A. Bischoff und G. Thoms);
 Kischner, Nicolaus, Assistent am Univ.-Labor., Moskau (durch A. Konowalow und H. Becker);
 Kees, Dr. Alfred, Farbwerke Höchst a. M. (durch Fr. Stolz und A. Meixner);
 Hedin, Dr. S. G., Stockholm (durch E. Drechsel und M. Siegfried);
 Brigham, C. P., Johns Hopkins University, Baltimore, Md., U. S. A. (durch Ira Remsen und Ed. Renouf);
 Fromm, Dr. Otto, Fehrbellinerstr. 88, Berlin N. (durch F. Mylius und F. Foerster).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

615. Classen, Alexander. Handbuch der analytischen Chemie. II. Theil. Quantitative Analyse. 4. Aufl. Stuttgart 1891.

Der Vorsitzende:
C. Scheibler.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

175. Heinrich Goldschmidt und August Poltzer: Zur Kenntniss der Orthoamidoazokörper.

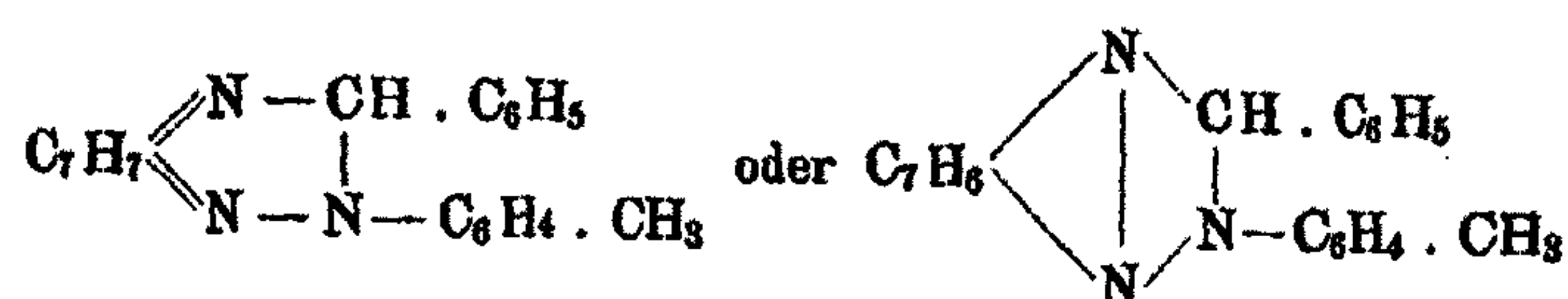
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. H. Goldschmidt.)

Vor einem Jahre hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Y. Rosell über das Verhalten des *o*-Amidoazotoluols und des Benzolazo- β -naphthylamins gegen Benzaldehyd berichtet.¹⁾ Diese *o*-Amidoazokörper condensiren sich, wie damals gefunden wurde, leicht mit dem Aldehyd unter Wasseraustritt und liefern hierbei Verbindungen, die sich in ihrem Verhalten sehr wesentlich von den Benzylidenderivaten primärer Amine unterscheiden. Während letztere bei der Einwirkung von Säuren mit Leichtigkeit in die ursprüngliche

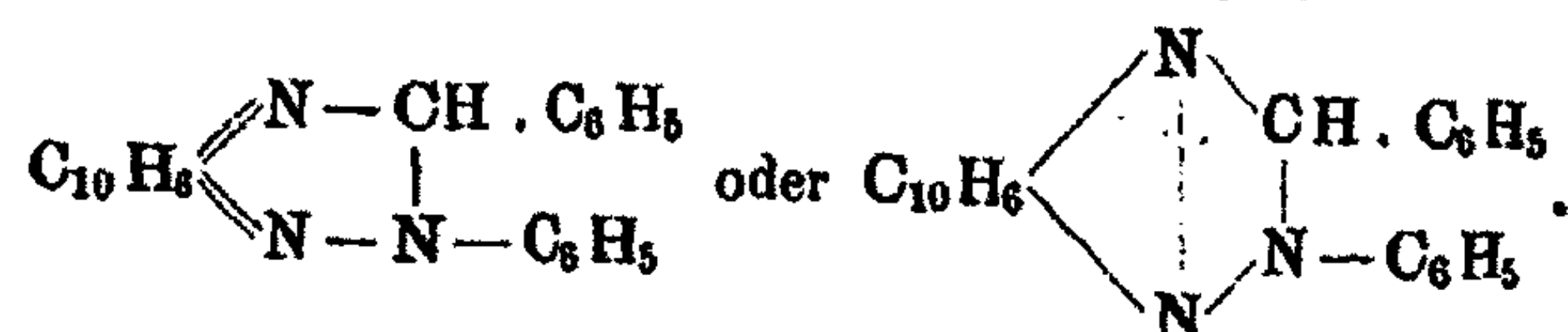
¹⁾ Diese Berichte XXIII, 505.

Base und Benzaldehyd zerfallen, können die oben erwähnten Condensationsproducte mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt werden, ohne Spaltung zu erleiden. Benzylidenanilin zeigt nur äusserst schwache basische Eigenschaften, während die Producte aus *o*-Amidoazokörpern, die selbst nur sehr schwache Basen sind, einen ausgeprägt basischen Charakter besitzen. Dazu kommt noch, dass besagte Substanzen vollkommen farblos sind, so dass sie kaum einfache Substitutionsproducte der intensiv gefärbten Amidoazoverbindungen sein können.

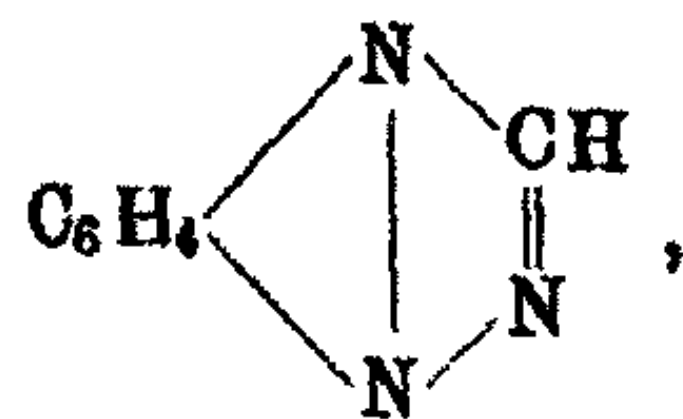
Auf diese Thatsachen hin wurden diesen Körpern nicht die Formeln $C_7H_6 \begin{matrix} N=CH \cdot C_6H_5 \\ N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$ und $C_{10}H_6 \begin{matrix} N=CH \cdot C_6H_5 \\ N_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ α β , für welche lediglich ihre Bildungsweise sprach, zuertheilt, vielmehr wurden sie als eine Art von Triazinen angesprochen. Die Verbindung aus *o*-Amidoazotoluol wurde



geschrieben, der Abkömmling des Benzolazo- β -naphthylamins

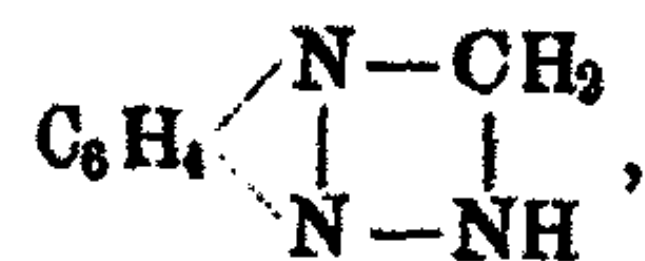


Als Phentriazin wird die von Bischler¹⁾ dargestellte Verbindung



bezeichnet.

Die oben erwähnten Körper deriviren — unter Beibehaltung dieser Nomenclatur — von einem Dihydrophentriazin



es ist demnach der eine derselben als Phenyl-*p*-tolyl-dihydro-*p*-tolutriazin, der andere als Diphenyl-dihydro- β -naphtotriazin zu bezeichnen.

In vorliegender Abhandlung beschreiben wir eine Reihe von Körpern, die wir aus Benzolazo- β -naphthylamin und *o*-Amidoazotoluol

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2806.

durch Einwirkung einer Reihe anderer Aldehyde dargestellt haben. Zur Anwendung kamen Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Oenanthol und Furfurol. So wurden Verbindungen erhalten, die mit den gewöhnlichen Condensationsproducten primärer Amine mit Aldehyden durchaus keine Aehnlichkeit besitzen. Vielmehr schliessen sich dieselben in ihrem ganzen Verhalten den oben besprochenen Dihydrotriazinen an. Sämmtliche von uns gewonnenen Substanzen waren farblose, schön krystallisirende Körper. Sie zeigten ausgesprochen basische Eigenschaften. In alkoholischer Lösung mit concentrirter Salzsäure behandelt gaben sie wohlkrystallisirende salzsaure Salze, die in Alkohol unverändert löslich waren, während sie durch viel Wasser in ihre Componenten, Dihydrotriazin und Salzsäure, gespalten wurden.

Aus diesen Salzen konnten leicht Platindoppelsalze gewonnen werden. Wie an einer der Verbindungen nachgewiesen wurde, können sich die Dihydrotriazine mit Jodmethyl vereinigen unter Bildung eines quaternären Jodids. Von concentrirter Salzsäure werden sie selbst beim Erhitzen unter Druck auf 150° nicht gespalten. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Basen gegen Reductionsmittel. Während die Amidoazokörper äusserst leicht von reducirenden Agentien angegriffen werden, haben wir das Condensationsproduct von Benzolazo- β -naphthylamin und Acetaldehyd stundenlang mit Zinnchlorür und Salzsäure kochen können, ohne hierbei eine Veränderung wahrzunehmen.

Alle diese Beobachtungen stehen mit der Auffassung dieser Körper als Dihydrotriazine in bestem Einklang. Wenn aber die Condensationsproducte der *o*-Amidoazoverbindungen derartig constituirt sind, so ist dadurch wieder ein Argument dafür geliefert, wie dies schon in der oben citirten Arbeit von Goldschmidt und Rosell angedeutet ist, die *o*-Amidoazokörper selbst als Hydrazone von *o*-Chinonimiden aufzufassen.

Auf diese Frage wollen wir erst eingehen, wenn andere Arbeiten über die Amidoazokörper abgeschlossen sind. Nur das Eine sei hier erwähnt, dass sich die den *o*-Amidoazokörpern so nahestehenden *o*-Oxyazoverbindungen nach Untersuchungen, welche der Eine von uns gemeinschaftlich mit Hrn. R. Brubacher ausgeführt hat und deren Publication demnächst erfolgt, als Hydrazone von *o*-Chinonen zu erkennen gegeben haben.

1. Benzolazo- β -naphthylamin und Formaldehyd.

Die Condensation dieser beiden Körper wurde in zweierlei Weise vorgenommen. Anfangs wurde die Amidoazoverbindung mit Alkohol und einer 40 procentigen wässerigen Lösung von Formaldehyd, wie sie von Mercklin und Lösekann in den Handel gebracht wird,

einige Stunden lang im Rohr auf 140° erhitzt, später erwies es sich als zweckmässiger, Paraformaldehyd, von derselben Firma bezogen, in geringem Ueberschusse anzuwenden.

Nach dem Eindampfen des Röhreninhalts hinterblieb eine röthlich gefärbte Krystallmasse, die zweimal aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt wurde. So wurden weisse, durchsichtige Tafeln erhalten, welche bei 164° schmolzen. Der so gewonnene Körper enthält noch Krystallwasser, und zwar ungefähr $\frac{2}{3}$ Molekül entsprechend, wie aus Analysen und directen Wasserbestimmungen hervorging.

- I. 0.2111 g gaben 0.588 g Kohlensäure und 0.104 g Wasser.
 II. 0.126 g gaben 17.2 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 718 mm Druck.
 III. 0.2085 g verloren beim Trocknen auf 100° 0.0089 g Wasser.
 IV. 0.2354 g verloren 0.0117 g Wasser.

	Gefunden				Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3 + \frac{2}{3}H_2O$
	I.	II.	III.	IV.	
C	75.96	—	—	—	75.28 pCt.
H	5.47	—	—	—	5.49 >
N	—	15.40	—	—	15.49 >
H ₂ O	—	—	4.27	4.98	4.43 >

Durch Trocknen bei 100° wurde die Verbindung wasserfrei erhalten. In diesem Zustande schmilzt sie bei 184°. Sie ist in Alkohol leicht, in kaltem Benzol und in Aether schwer löslich, in Ligroin ganz unlöslich. Heisses Benzol löst sie ziemlich schwierig. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{17}H_{13}N_3$.

- I. 0.2227 g gaben 0.6407 g Kohlensäure und 0.1024 g Wasser.
 II. 0.1139 g gaben 16.6 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 719 mm Druck.

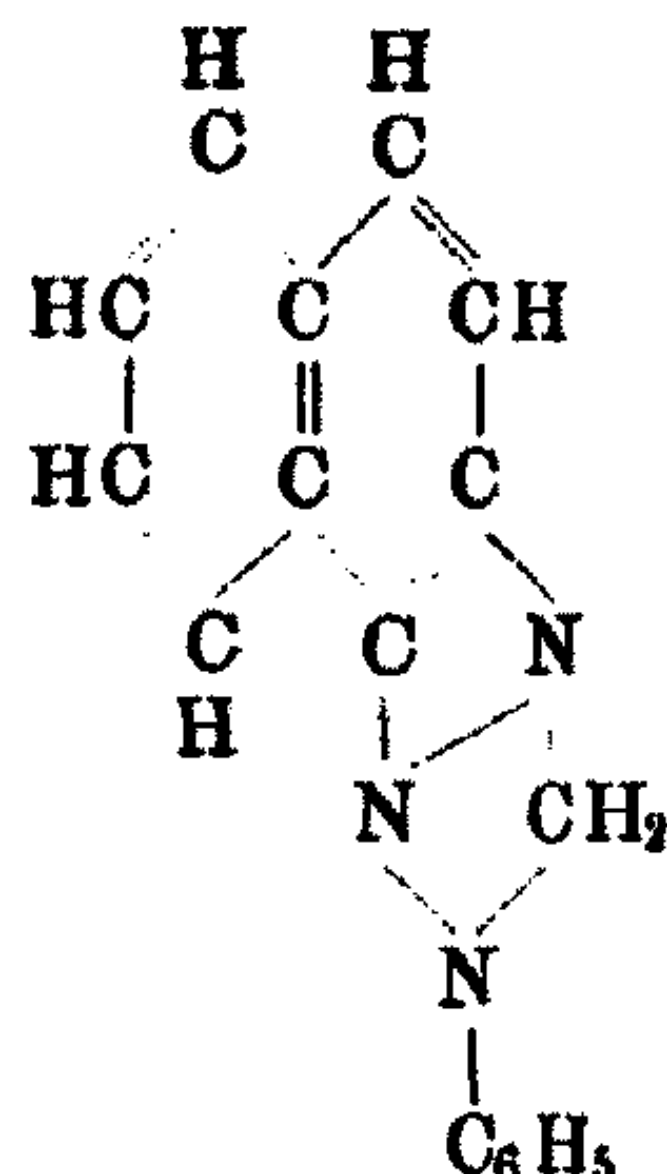
	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3$
	I.	II.	
C	78.41	—	78.76 pCt.
H	5.11	—	5.02 >
N	—	16.20	16.22 >

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach dem Raoult'schen Verfahren mit Phenol (Const. 77) als Lösungsmittel bestätigte gleichfalls obige Formel.

Concentration	Depression	Moleculargewicht
1.385	0.450	237
2.930	0.930	242

Für die Formel $C_{15}H_{13}N_3$ berechnet sich das Moleculargewicht zu 259.

Die neue Verbindung ist nach dem oben Dargelegten Phenyl-dihydro- β -naphtotriazin:



Das salzsaure Salz, $C_{17}H_{13}N_3 \cdot HCl$, wird erhalten, wenn man zur alkoholischen Lösung der Base concentrirte Salzsäure zusetzt und etwas eindampft. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Salz in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 254° aus. Es ist in warmem Alkohol und in stark salzsäurehaltigem Wasser löslich. Von reinem Wasser wird es zersetzt.

0.2004 g gaben 0.0939 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{14}ClN_3$
Cl	11.59	11.88 pCt.

Das Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{13}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, fällt bei Zusatz von Platinchlorid zur alkoholisch-salzsäuren Lösung der Base als schön gelb. gefärbter Niederschlag, der aus mikroskopischen, kurzen, gelben Nadelchen besteht, aus. Es verkohlt bei ca. 240° .

0.2118 g gaben 0.0437 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{34}H_{26}N_6PtCl_6$
Pt	22.63	22.56 pCt.

2. Benzolazo- β -naphtylamin und Acetaldehyd.

Benzolazo- β -naphtylamin wird mit Alkohol zu einem Brei angerührt und hierauf Acetaldehyd im Ueberschuss zugesetzt. Die Mischung erwärmt sich hierbei stark, und nach und nach geht alles mit tieferer Farbe in Lösung. Man lässt zur Vollendung der Reaction einige Stunden stehen und vertreibt dann den Alkohol auf dem Wasserbade. Hierbei wird eine mit einem rothen Farbstoff verunreinigte Krystallmasse erhalten, die entweder durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle oder durch öfters wiederholtes Lösen in heissem Benzol und Ausfällen mit Ligroin gereinigt wird. Die Ausbente ist eine gute. Aus 20 g Amidoazokörper wurden 18 g reine Base gewonnen.

Die reine Verbindung, Methylphenyldihydro- β -naphtotriazin,



krystallisirt in schönen, farblosen, glänzenden, anscheinend rhombischen Tafeln, löst sich leicht in heissem Alkohol, schwieriger in heissem Benzol und wenig in Aether. In Ligroin ist sie unlöslich. Die Analyse gab folgendes Resultat:

- I. 0.2182 g gaben 0.6373 g Kohlensäure und 0.1108 g Wasser.
 II. 0.1170 g gaben 15.8 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 724 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{15}N_3$
	I.	II.	
C	79.65	—	79.12 pCt.
H	5.64	—	5.49 „
N	—	15.25	15.38 „

Das Moleculargewicht, nach der Raoult'schen Methode in Phenol bestimmt, wurde der Formel $C_{18}H_{15}N_3$ entsprechend gefunden:

Concentration	Depression	Moleculargewicht
1.170	0.375	240
2.640	0.800	254

Berechnetes Moleculargewicht 273.

Das Methylphenyldihydro- β -naphtotriazin wurde mit concentrirter Salzsäure durch einige Stunden im Rohr auf 150° erhitzt. Abgesehen davon, dass das salzsaure Salz entstanden war, konnte keine Veränderung wahrgenommen werden. Ammoniak regenerirte die reine Base mit allen oben beschriebenen Eigenschaften.

Von Zinnchlorür wird die Base nicht verändert. Sie wurde in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure stundenlang gekocht, ohne angegriffen zu werden.

Das salzsaure Salz, $C_{18}H_{15}N_3 \cdot HCl$, wurde in gleicher Weise dargestellt, wie das aus dem Phenyldihydronaphtotriazin. Es bildet schöne, durchsichtige Tafeln vom Schmelzpunkt 252°.

0.2255 g gaben 0.103 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{15}N_3 \cdot HCl$
Cl	11.29	11.47 pCt.

Das Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{15}N_3, HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbe Nadelchen, welche sich gegen 260° unter Verkohlungs zersetzen.

0.2046 g gaben 0.0421 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{39}N_5PtCl_6$
Pt	20.58	20.34 pCt.

Einwirkung von Jodmethyl.

Die Base wurde mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol einige Stunden unter Druck auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde eingedampft und die entstandene Krystallmasse aus Weingeist umkrystallisirt. So wurden weisse, durchsichtige Tafeln vom Schmelzpunkt 244° erhalten. Der Analyse zufolge lag das Methylphenyldihydro- β -naphtotriazinmethyljodid, $C_{18}H_{15}N_3 \cdot CH_3J$, vor.

0.2287 g gaben 0.1802 g Jodsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{15}N_3$
J	30.75	30.76 pCt.

Das Jodid wurde durch Digeriren der wässerig alkoholischen Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber in das Chlorid verwandelt und dieses in das Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{15}N_3 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, übergeführt. Dieses bildet gelbe, feine Nadelchen, welche bei 260° schmelzen.

0.2479 g gaben 0.0496 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{38}N_5PtCl_6$
Pt	20.01	19.76 pCt.

3. Benzolazo- β -naphtylamin und Propionaldehyd.

Die Einwirkung des Propionaldehyds geht gleich derjenigen des Acetaldehyds schon in der Kälte vor sich. Das mit etwas rothem Farbstoff verunreinigte Reactionsproduct wurde durch mehrmaliges successives Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt. So wurden feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 219° erhalten, welche in Alkohol und heissem Benzol leicht, in Aether schwer löslich, in Ligroin unlöslich waren. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{19}H_{17}N_3$.

I. 0.2077 g gaben 0.6062 g Kohlensäure und 0.1146 g Wasser.

II. 0.1263 g gaben 17.1 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 711 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$
	I.	II.	
C	79.59	—	79.44 pCt.
H	6.13	—	5.92 „
N	—	14.67	14.63 „

Die Verbindung ist als Aethylphenyldihydro- β -naphtotriazin,



aufzufassen.

Das salzsaure Salz, $C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl$, krystallisirt in schönen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 258° .

0.2297 g gaben 0.1048 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{17}N_3, HCl$
Cl	11.28	10.98 pCt.

Das Platindoppelsalz, $(C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ bildet kleine gelbe Kryställchen, welche gegen 265° verkohlen.

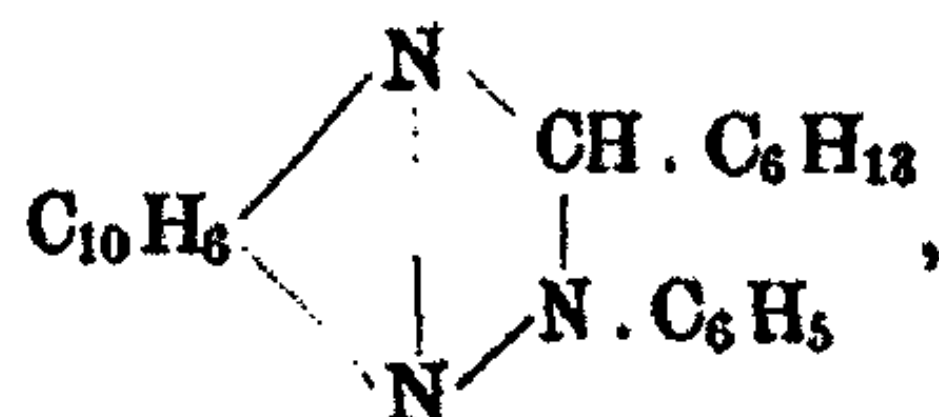
I. 0.319 g getrocknete Substanz gaben 0.064 g Platin.

II. 0.2568 g gaben 0.0512 g Platin.

	Gefunden		Ber. für $C_{38}H_{36}N_6PtCl_6$
	I.	II.	
Pt	19.53	19.50	19.77 pCt.

4. Benzolazo- β -naphthylamin und Oenanthol.

Moleculare Mengen von Amidoazoverbindung und Oenanthol werden in alkoholischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich eine fast farblose Krystallmasse aus, die durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt wird. Die neue Verbindung, das Hexylphenyldihydro- β -naphotriazin,



bildet feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 176.5° , welche in Alkohol und Benzol löslich sind.

0.1145 g gaben 12.5 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 714 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{25}N_3$
N	12.21	12.24 pCt.

Das salzsaure Salz, $C_{23}H_{25}N_3 \cdot HCl$, krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche bei 226° schmelzen.

Das Platindoppelsalz, $(C_{23}H_{25}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ wird als gelber, aus kleinen Krystallkörnchen bestehender Niederschlag erhalten. Schmelzpunkt 225° .

I. 0.1181 g getrocknetes Salz gaben 0.0209 g Platin.

II. 0.0888 g gaben 0.0157 g Platin.

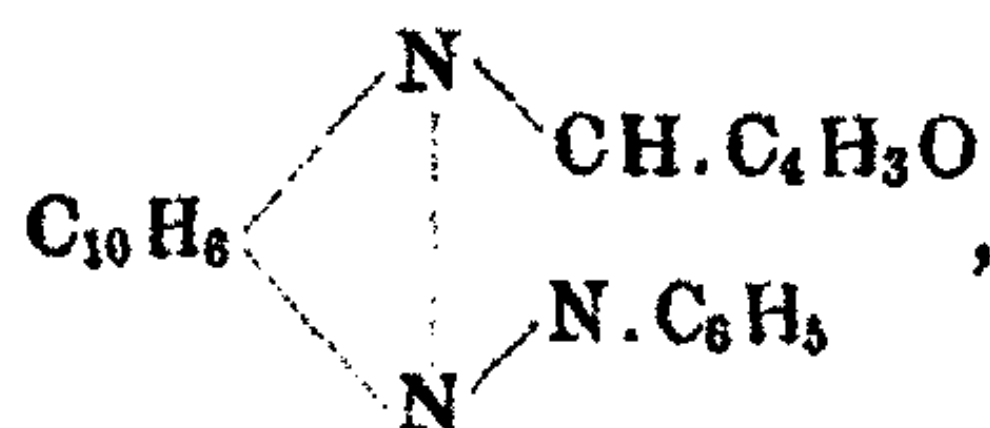
	Gefunden		Ber. für $C_{46}H_{50}N_6PtCl_6$
	I.	II.	
Pt	17.69	17.68	17.63 pCt.

5. Benzolazo- β -naphthylamin und Furfurol.

Werden Benzol- β -naphthylamin und Furfurol mit etwas Alkohol einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so beginnt schon in der Wärme Ausscheidung einer bräunlich gefärbten Krystallmasse. Der Körper wird durch mehrmaliges successives Lösen in heissem Benzol

und Ausfällen durch Ligroin gereinigt. Er bildet weisse, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 241°. Der Analyse zufolge liegt

Furfurphenyldihydro- β -naphtotriazin,



vor.

- I. 0.1025 g gaben 0.2914 g Kohlensäure und 0.0464 g Wasser.
 II. 0.1254 g gaben 14.4 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 719 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$
	I.	II.	
C	77.53	—	77.51 pCt.
H	5.02	—	4.61 »
N	—	12.71	12.92 »

Das salzsaure Salz, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$, krystallisirt in durchsichtigen Tafeln. Es verkohlt bei ungefähr 230°.

0.232 g gaben 0.0957 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$
Cl	10.21	9.82 pCt.

Das Platindoppelsalz, $(\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$, wird als hellgelber, kleinkrystallinischer Niederschlag erhalten. Beim Erhitzen verkohlt es gegen 240°.

0.2358 g gaben 0.043 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_2\text{PtCl}_6$
Cl	18.23	18.35 pCt.

6. *o*-Amidoazotoluol und Formaldehyd.

o-Amidoazotoluol wurde mit überschüssigem Paraformaldehyd und Alkohol einige Stunden hindurch im Rohr auf 140° erhitzt. Nach dem Verdampfen des Alkohols blieb eine bräunlich gefärbte Krystallmasse zurück, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurde. So erhielten wir weisse, glänzende Prismen, die in heissem Alkohol leicht, in Aether schwer löslich waren. Der Schmelzpunkt wurde bei 178° gefunden. Aus der Analyse ging hervor, dass sich gleiche Moleküle Amidoazokörper und Formaldehyd unter Wasseraustritt vereinigt hatten.

- I. 0.2186 g gaben 0.6074 g Kohlensäure und 0.1278 g Wasser.
 II. 0.1058 g gaben 17.2 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 716 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3$
	I.	II.	
C	75.78	—	75.94 pCt.
H	6.49	—	6.33 »
N	—	17.98	17.72 »

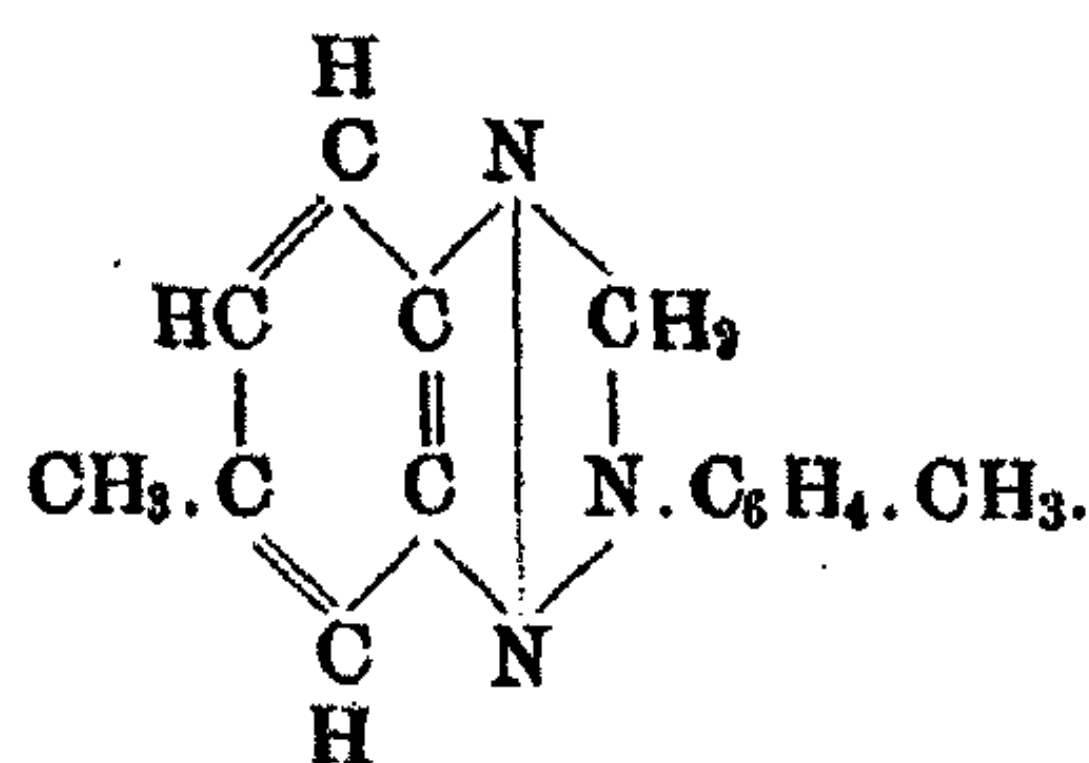
Die nach der Gefrierpunktmethode in Phenol ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung ergab gleichfalls ein auf die Formel $C_{15}H_{15}N_3$ stimmendes Resultat:

Concentration	Depression	Moleculargewicht
0.919	0.335	211

Berechnetes Moleculargewicht 237.

Die Verbindung ist als

p-Tolyldihydrotolutriazin,



zu bezeichnen.

Das salzsaure Salz, $C_{15}H_{15}N_3.HCl$, krystallisirt in weissen, durchsichtigen Tafeln vom Schmelzpunkt 220° .

0.2123 g gaben 0.1127 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}N_3, HCl$.
Cl	13.04	12.97 pCt.

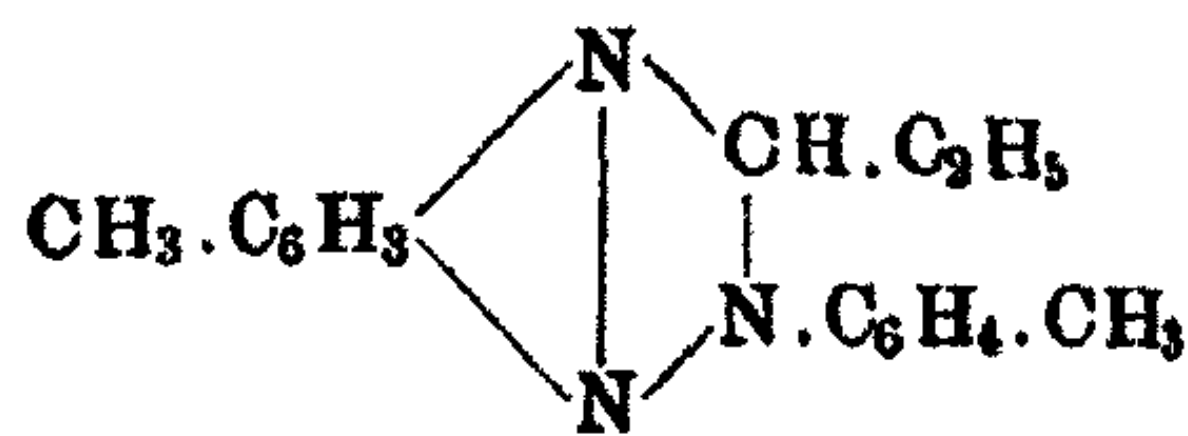
Das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{15}N_3, HCl)_2PtCl_4$, wird als mikrokristallinischer, gelber Niederschlag erhalten. Es schmilzt bei 216° .

0.1679 g gaben 0.0375 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{32}N_6PtCl_6$
Pt	22.34	22.01 pCt.

7. *o*-Amidoazotouol und Propionaldehyd.

Die Einwirkung des Propionaldehyds verläuft in diesem Falle nicht wie beim Benzolazo- β -naphthylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur, sondern muss durch Erhitzen auf 140° bewirkt werden. Das aus heissem Benzol umkrystallisirte Reactionsproduct bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 168° . Es ist das Aethyl-*p*-tolyldihydrotolutriazin,



I. 0.191 g gaben 0.5371 g Kohlensäure und 0.125 g Wasser.

II. 0.1149 g gaben 16.1 ccm feuchten Stickstoff bei 10° und 714 mm Druck.

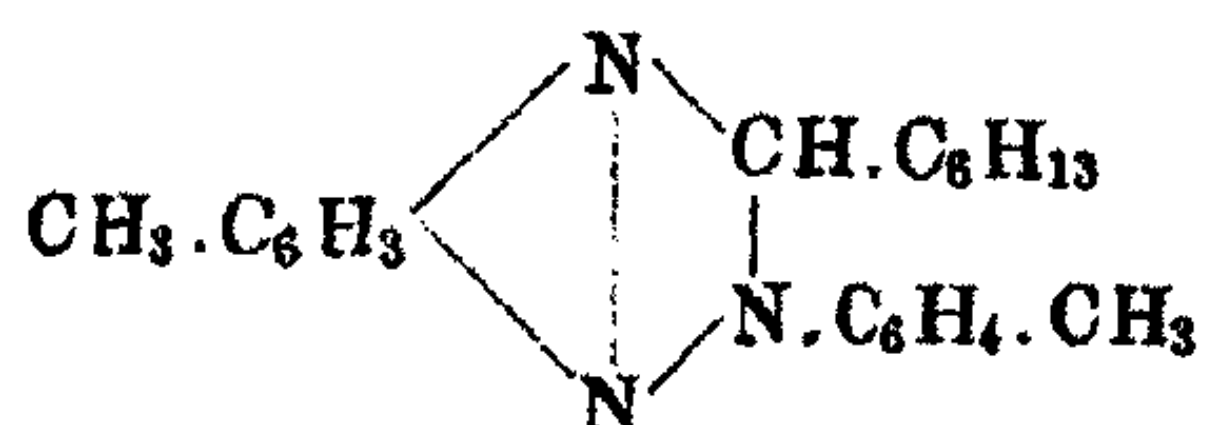
	Gefunden		Ber. für $C_{17}H_{19}N_3$
	I.	II.	
C	76.66	—	76.98 pCt.
H	7.27	—	7.17 >
N	—	15.75	15.84 >

Das salzsaure Salz bildet lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 96°.

Das Platindoppelsalz wird in Form kleiner, gelber Nadelchen vom Schmelzpunkt 221° erhalten.

8. *o*-Amidoazotoluol und Oenanthol.

Die Condensation wird durch mehrstündiges Erhitzen im Rohr auf 175° vollzogen. Das Reactionsproduct wird durch Lösen in heissem Benzol und Ausfällen mit Ligroin gereinigt. Es bildet weisse, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 165°. Es ist das Hexyl-*p*-tolyl-dihydrotolutriazin,



I. 0.1744 g gaben 0.5059 g Kohlensäure und 0.1408 g Wasser.

II. 0.1259 g gaben 15.1 cc feuchten Stickstoff bei 15° und 711 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $C_{21}H_{27}N_3$
	I.	II.	
C	78.94	—	78.50 pCt.
H	8.94	—	8.41 >
N	—	13.12	13.08 >

Das salzsaure Salz, $C_{21}H_{27}N_3 \cdot HCl$, bildet weisse, durchsichtige Tafeln vom Schmelzpunkt 96°.

0.2225 g gaben 0.0851 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{27}N_3Cl$
Cl	9.46	9.93 pCt.

Das Platindoppelsalz $(C_{21}H_{27}N_3HCl)_2PtCl_4$ wird als gelber, krystallinischer Niederschlag vom Schmelzpunkt 171° erhalten.

0.1142 g gaben 0.0212 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{42}H_{54}N_6PtCl_6$
Pt	18.56	18.49 pOt.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

176. E. Hartmann: Ueber die erschöpfende Chlorirung
einiger hochmolecularer Fettkörper.

(Eingegangen am 28. März.)

Das Verhalten der organischen Körper zum Chlor oder Brom bei einer nach Möglichkeit energisch durchgeführten Reaction ist schon Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen. Besonders eingehende Angaben liegen vor über die erschöpfende Chlorirung und zum Theil auch Bromirung der aromatischen Substanzen; die Körper der aliphatischen Reihe sind nicht so einlässlich studirt worden.

Die energische Chlorirung führt, soweit bisherige Erfahrung gelehrt hat, fast immer, energische Bromirung in zahlreichen Fällen zu wasserstofffreien Substanzen beziehungsweise Halogenkohlenstoffen. Namentlich sind hier zu erwähnen das perchlorirte Methan, Aethan, Propan, Mesol, Benzol und Diphenyl, dann das perbromirte Methan, Aethan und Benzol.

Aller auf diese Verhältnisse bezüglichen litterarischen Angaben gedenken zu wollen, würde zu sehr aufhalten und es mag ausreichen, an einige Daten zu erinnern, welche erschöpfende Chlorirungen speciell auf dem Gebiet der Fettkörper betreffen.

1821 erhielt Faraday durch lange andauernde Einwirkung von Chlor auf das Aethylen zuerst das Perchloräthan. Den Dampf dieses Chlorkohlenstoffs leitete Faraday durch eine rothglühende Röhre und gelangte so zum Perchloräthylen.

Perchlormethan wurde zuerst von Regnault (1839) durch Einwirkung von Chlor auf Chloroform oder Sumpfgas dargestellt. Auch fand Regnault, dass Perchlormethan bei Rothgluth in ein Gemisch von Perchloräthylen und Perchloräthan übergeht. Noch höhere Temperatur lässt aus dem Perchloräthylen, wie gleichfalls Regnault feststellte, einen neuen Chlorkohlenstoff entstehen, der sich in späterer Zeit als vom Hexachlorbenzol oder Triperchloracetylen nicht verschieden erwiesen hat. Intermediär muss sich wohl Perchloracetylen bilden.

Nachfolgend die in der Uebergangsrichtung vom Perchlormethan nach dem Perchlorbenzol geordneten Formeln vorhin genannter Chlorkohlenstoffe:



F. Krafft und V. Merz¹⁾ haben das Propan und Isobutan einer energischen Chlorirung unterzogen. Sie fanden, dass diese Stoffe (beziehungsweise Propylchlorid und Isobutyljodid) beim Erhitzen

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1302 (1875).

mit dreifach Chlorjod bis auf 200° schliesslich in Perchlormethan und Perchloräthan übergehen. Als Durchgangsverbindung entstand in beiden Fällen Perchlorpropan.

Krafft ¹⁾ unternahm nicht lange darauf die Perchlorirung des normalen Butans und normalen Hexans, resp. deren Jodide. Das Butyljodid verwandelte sich mit Jodtrichlorid bei 250° ausschliesslich in Perchloräthan, das Hexyljodid lieferte unter gleichen Umständen, neben Perchlorbenzol und kleineren Mengen Perchlormethan und Perchloräthan, einen noch nicht bekannten, krystallinischen Chlorkohlenstoff, C_4Cl_6 , welchen Krafft Perchlormesol genannt hat. — Denselben Chlorkohlenstoff erhielt Krafft auch aus dem Oenanthol, dem Oenanthylenchlorid und der Oenanthylsäure.

Die Einwirkung des Chlors bei hoher Temperatur auf Fettkörper von höherem Moleculargewicht als oben genannte Stoffe scheint noch unermittelt zu sein.

Da es von Interesse war, dieselbe kennen zu lernen, so habe ich, aufgefordert von Herrn Prof. V. Merz, nachfolgende Versuche ausgeführt:

Caprylen.

10 gr. Caprylen vom Sp. 125° wurden mit einem lebhaften Strom trockenen Chlors zuerst ein paar Stunden unter Kühlung, später bei Wasserbadtemperatur so lange behandelt, bis sich nur noch spärlich Chlorwasserstoff bildete. Reactionsproduct ein noch farbloses, etwas consistenteres Liquidum. Der von diesem absorbirte Chlorwasserstoff und freies Chlor wurden, um der Abscheidung von Feuchtigkeit beim Umfüllen vorzubeugen, durch die Wasserluftpumpe entfernt.

Ich habe das Chlorirungsproduct aus den 10 gr. Caprylen mit je 5 gr. Jod ²⁾ in 5 Einschmelzröhren vertheilt und unter guter Eiskühlung je ca. 50 gr. Antimonpentachlorid zugeführt. Die Mischung schäumte stark auf und entwickelte reichlich Chlorwasserstoff.

Nach beendigter Reaction wurden die Röhren zugeschmolzen und 3 Stunden auf 70° erwärmt. Sie öffneten sich unter hohem Druck, enthielten ausser rothbrauner Flüssigkeit eine gelbliche und braune blätterige Krystallmasse. Hierauf folgte, unter eingefügtem Austretenlassen des Drucks, je dreistündiges Erhitzen der Röhren auf 120°, 170 und 200°. Druck sehr stark, stark, dann mässig. Reactionsmasse zuletzt beinahe ganz fest (Krystallblätter).

¹⁾ Diese Berichte IX, 1085 und X, 801.

²⁾ Bei anderem Anlasse gemachte Erfahrungen zeigten, dass Jod die Chlorirung durch Perchlorantimon fördert, weshalb es fast immer mit zur Anwendung kam.

Nun wurde das zersetzte Perchlorantimon auf dem Wasserbade durch eingeleitetes trocknes Chlor regenerirt. Ohne Erwärmung resp. Verflüssigung des Antimontrichlorids geht die Chloraufnahme zu langsam vor sich.

Nach dem Wiederschmelzen der Röhren erhitze ich $2\frac{1}{2}$ Stunde auf $70-80^\circ$, dann 3 Stunden auf 170° . Druck in beiden Fällen so gut wie null, auch nach weiterem dreistündigen Erhitzen auf 320° nur sehr gering. Röhreninhalt ein dunkelrothes Oel und rothe langprismatische Krystallpartieen, wobei jedenfalls viel Chlorjod.

Die Röhren wurden in ein Gemisch von conc. Salzsäure und Eis langsam entleert. Phosgenartiger Geruch wird stark bemerkbar. Am Boden des Gefässes schied sich ein dunkles Oel ab, welches wiederholt mit halbconcentrirter Salzsäure, dann mit Sodalösung ausgezogen und so von allem Antimon und Jod befreit wurde. Der Rückstand bildete eine fast weisse, halb ölige, halb krystallinische Masse. Ich habe ihn mit Wasser (unter Einleiten von Dampf) destillirt.

1. Fraction. Ging sehr rasch über, in Begleitung von ganz wenig Wasser, als ein schweres, farbloses und chloroformartig riechendes Oel, welches mit alkoholischer Lauge und Anilin die Carbylaminreaction gab. Das Oel siedete in der Hauptmenge constant bei $76,5^\circ$ (uncorr.). Offenbar Perchlormethan.

2. Fraction. Destillirte auch relativ rasch und in sehr grosser Menge. Bildete eine mehrentheils compacte krystallinische, campherartig riechende Masse, sie krystallisirte aus Alkohol in kleinen weissen Prismen. Da die Substanz ungefähr gleichzeitig schmolz und siedete, wurde der Schmelzpunkt im geschlossenen Röhrchen ermittelt. Befunden zu 184° . Hiernach musste Perchloräthan zugegen sein, was der Chlorgehalt bestätigte.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	89.87	89.52 pCt.

3. Fraction. Destillirte sehr langsam. Weisses, im Destillationswasser bald krystallinisch erstarrendes Oel. Ich habe das Oel nun für sich destillirt. Die Temperatur stieg sofort auf 280° . Von da bis 287° ging der weitaus grösste Theil über als ein schwach gelbliches, nach Chlor riechendes Liquidum, erstarrte nach kurzer Zeit. Destillationsrückstand gleich null. Das Destillat krystallisirte aus Alkohol in rein weissen Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt 39° des Perchlormesols, $C_4 Cl_6$, auf das auch der Chlorgehalt hinwies.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	81.61	81.90 pCt.

Eine Dampfdichtebestimmung, nach V. Meyer's Verfahren der Gasverdrängung, brachte ein nur angenähertes Resultat, wegen offenbar eingetretener Zersetzung.

Herr Dr. Schall, welcher so freundlich war, das Moleculargewicht des muthmaasslichen Perchlormesols, nach einem von ihm eronnenen, aber noch nicht veröffentlichten Verfahren zu ermitteln, fand dasselbe zu 256, während die Theorie für $C_4 Cl_6$ 261 verlangt.

Nach der Verflüchtigung des Perchlormesols mit Wasserdampf hörte die Destillation so gut wie auf. Rückstand im Destillationskolben ein bräunliches Oel, das langsam erstarrte. Wurde in Aether gelöst. Beim Abdunsten dieses schieden sich grosse, farblose, dicke Nadeln und Prismen ab, welche sehr ungleichmässig schmolzen. Sie enthielten 80,6% Chlor.

Mutterlauge davon hinterliess braune, schmierige Masse. Diese und die Krystalle wurden zusammen, nach mehrstündiger Trocknung bei 150° , mit vielem Antimonpentachlorid und etwas Jod circa 4 Stunden auf 380° erhitzt. Druck so gut wie null. Inhalt der Röhren dunkel, theilweise flüssig, theilweise blätterig- und in oberster Schicht nadelig-krystallinisch, dabei rosafarben.

Das Antimon und Jod wurden mittelst Salzsäure und Soda, nach dem früher besprochenen Verfahren, weggeschafft. Nicht gelöst blieb ein schwachgelbliches Gemisch aus schwerer Flüssigkeit und Krystallnadeln. Ich habe es mit Wasserdampf destillirt.

1. Fraction. Ziemliche Menge Perchlormethan.

2. Fraction. Ungefähr ebensoviel Perchloräthan.

Nachher kamen einige Perchlorbenzoldnadelchen, sonst nichts.

Der Rückstand, die bedeutendste Menge (gut getrocknet), löste sich gänzlich beim rückfliessenden Kochen mit Aether und krystallisirte aus der eingeeengten Lösung reichlich in langen, gelblichen Nadeln. Sie sublimirten sehr leicht und wurden theils in dieser Weise, theils durch Krystallisation aus Petroläther rein weiss und vom constanten Schmelzpunkt $225 - 226^\circ$ erhalten.

Hiernach hatte ich Perchlorbenzol, $C_6 Cl_6$, in Händen, was auch aus der Bestimmung des Chlorgehalts sich ergab.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	74.73	74.87 pCt.

Diisobutyl.

16 gr. Diisobutyl (Sp. $106 - 107^\circ$) wurden 6 Stunden unter Wasserkühlung mit trockenem Chlor behandelt, wobei massenhaft Chlorwasserstoff austrat, und, als die Reaction nachliess, noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade, bis zum fast gänzlichen Aufhören der Chlorwasserstoffbildung. Absorbirten Chlorwasserstoff und Chlor beseitigte ich durch Auspumpen. Gewicht der farblosen, etwas dickflüssigen Reaktionsmasse 27 gr.

12 gr. derselben wurden mit je 3 gr. Jod und 40 gr. Pentachlorantimon in 4 Einschmelzröhren gefüllt. Das Pentachlorantimon musste sehr allmählig zugegeben werden, da sonst allzu lebhaftere Einwirkung stattfand. Nach dem Zuschmelzen erhitze ich die Röhren nach einander, unter jeweiligem Oeffnen, 1 Stunde auf 50°, 3 Stunden auf 120° und 4 Stunden auf 190 — 200°. Druck durchweg stark bis sehr stark. Röhreninhalt schliesslich fest, dunkelbraun blättrig-krystallinisch.

Ich habe das zersetzte Pentachlorantimon regenerirt, dann 3 Stunden auf 120° erhitzt. Druck unerheblich, auch nach stärkerem Erhitzen. Nun wurde der Inhalt von 2 Röhren auf 6 vertheilt, um dem Platzen bei hoher Temperatur möglichst vorzubeugen, und es folgte 4-stündiges Erhitzen, bis über 450°¹⁾. Druck minim, Röhreninhalt rothbraun, flüssig. Kurz nach dem Oeffnen schieden sich gelbbraune, prismatische Krystalle ab.

Die Reactionsmasse wurde nach bekanntem Verfahren verarbeitet. Ich erhielt so ein farbloses, schweres Liquidum mit einigen festen Partikelchen. Dann folgte die Destillation mit Wasserdampf.

1. Fraction. Ist die Hauptmenge. Farblose Flüssigkeit. Ging sehr schnell über. Chloroformgeruch. Carbylaminreaction. Siedep. 75 — 76°. Hiernach Perchlormethan.

2. Fraction. Menge gering. Weisse campherartig riechende Kryställchen. Schmelzen, unter Verschluss, bei 181 — 183°. Also Perchloräthan.

Im Destillirkolben blieb zurück ziemlich viel schwach gelblich gefärbte feste Masse. Sie krystallisirte aus warmem Petroläther in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 225°. Offenbar Perchlorbenzol.

Ich verfuhr bei der Perchlorirung mehrerer anderer Körper (zeitlich viel spätere Versuche) in expeditiverer Weise.

Diisoamyl.

Je 0.3 gr. Diisoamyl, $C_{10}H_{22}$, wurden mit 0.5 gr. Jod und ca. 20 gr. Antimonpentachlorid bei sorgfältiger Eiskühlung und anfangs nur in kleinen Portionen zusammengebracht, da sonst zu stürmische Salzsäureentwicklung eintritt. Dunkle Reactionsmasse.

Ich erhitze die Versuchsröhren 4 Stunden ohne Weiteres auf 200°. Hoher Druck. Röhreninhalt flüssig, braunroth. Neues 4stündiges

¹⁾ Das Erhitzen der Versuchsröhren auf so hohe Temperatur geschah, unter Benutzung grosser Orgelbrenner, in den gewöhnlichen Röhrenöfen für solche Zwecke, denen aber, um die Wärme besser zusammenzubalten, Hüllen aus dicker Asbestpappe umgelegt worden waren.

Erhitzen nun auf 300°. Druck mässig. Reaktionsmasse zunächst wie oben, erstarrte aber bald nach dem Oeffnen der Röhren blättrig-krySTALLINISCH.

Das zersetzte Antimonpentachlorid ist regenerirt worden, dann folgte 6 Stunden langes Erhitzen auf 360 — 370°. Druck null. Röhren enthielten ein klares, hellrothbraunes Oel, durchsetzt von krystallisirtem Jodtrichlorid. Ich habe alles Antimon und Jod wie bei früheren Versuchen weggebracht und erhielt so einen weissen, mehrentheils festen krystallinischen Rückstand, den ich mit Wasserdampf destillirte.

1. Fraction: Ziemliche Menge Perchlormethan. Destillirte nach dem Trocknen über Chlorcalcium constant bei 75° C. (Bstd. 723 mm.)

2. Fraction: Nahezu gleiche Menge Perchloräthan, mit allen charakteristischen Eigenschaften. Schmolz unter Verschluss bei 184°

3. Fraction. Langsam übergehende farblose Oeltropfen, welche nach und nach krystallinisch erstarrten. Durch Krystallisation und Umkrystallisation aus Alkohol wurden weisse, büschlig geordnete Prismen erhalten vom Schmelzpunkt 39° und dem übrigen Verhalten des Perchlormesols. Menge ziemlich gering. Der ziemlich reichliche, etwas bräunliche, nadlig-filzige Rückstand im Destillirkolben löste sich vollständig in siedendem Petroläther und schoss daraus beim Erkalten an in feinen weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 225—226°.

Dass Perchlorbenzol entstanden war, bestätigte eine im Ebullioscope (mit Toluol als Siedeflüssigkeit) nach Raoult's Verfahren¹⁾ ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung.

Berechnet für C_6Cl_6 285, gefunden 281.

Cetyljodid.

Antimonpentachlorid ohne Weiteres wirkt auf Cetyljodid allzu heftig ein. Das Jodid ist in einer nach oben gerichteten Retorte zuerst einige Stunden unter Kühlung durch kaltes Wasser, dann noch einige Stunden bei Wasserbadtemperatur chlorirt worden. Besonders im Anfang entweicht massenhaft Chlorwasserstoff. Chlorjod sublimirt überreichlich und tritt nur in einer recht weithalsigen Retorte keine Verstopfung ein.

Reactionsproduct ein klarer, gelblichrother Syrup. Ich habe ihn vom absorbirten Chlor und Chlorwasserstoff durch Auspumpen befreit und dann im Betrag von ein paar Gramm in Einschmelzröhren mit Jod und der ca. zwanzigfachen Menge Perchlorantimon versetzt. Neue reichliche Bildung von Chlorwasserstoff.

Die Mischung wurde 3 Stunden auf 70° erhitzt. Sehr hoher Druck und offenbar viel dreifach Chlorantimon und Jod entstanden,

¹⁾ s. M. R. Lespieau, Bull. de la soc. chimique, 1890, 855.

welche in die Perchloride übergeführt wurden. Nun folgte ein 2-stündiges Erhitzen auf 60°, dann 3-stündiges auf 150° und wieder 3-stündiges auf 320°. Druck im ersten Fall null, im zweiten nicht bedeutend, im dritten beinahe null. Röhreninhalt schliesslich eine dunkelbraune Flüssigkeit und dunkle, auf dem Boden lagernde Krystalle.

Das Antimon und Jod wurden wie üblich entfernt. Rückstand eine gelbbraunliche ölige, von helleren, krystallinischen Theilen erfüllte Masse. Ich destillirte mit Wasser.

1. Fraction. Kleine Menge eines farblosen, halb campher-, halb chloroformartig riechenden Oels. Entwickelte mit alkoholischer Kalilauge und Anilin den charakteristischen Carbylamingeruch. Offenbar Perchlormethan.

2. Fraction. Ganz überwiegend das Hauptproduct. Weisser, krystallinischer, leicht flüchtiger und wie Campher riechender Stoff vom Schmelzpunkt 184°. Perchloräthan.

3. und 4. Fraction. Schwach gelblich gefärbte, langsam fest werdende Flüssigkeit. Nicht sehr grosse Menge.

Diese beiden letzten Fractionen wurden zusammen fractionirt destillirt. Zuerst ging etwas weisse feste Substanz über (Perchloräthan); darauf destillirte von 250—300° beinahe der ganze Rest als eine gelbliche, nach Chlor riechende Flüssigkeit, welche allmählig krystallinisch erstarrte. Die Krystallisation aus Alkohol brachte kleine weisse, büschlig gruppirte Nadeln bis Prismen vom Schmelzpunkt 39° des Perchlormesols, $C_4 Cl_6$. Auch eine Chlorbestimmung spricht für diesen Körper:

Gefunden 82.30, berechnet 81.61 pCt. Chlor.

(Der geringe Rückstand im Fractionirkölbchen erwies sich gleichfalls als Perchlormescl.)

Bei der Destillation mit Wasserdampf (s. o.) war eine nicht unerhebliche Menge halbfester brauner Substanz zurückgeblieben. Durch Aether wurde sie zum weitaus grössten Theil gelöst. Der kleine pulverige braune Rückstand löste sich auch in Alkohol nicht, schwer in Benzol, leicht in heissem Toluol. Ich erhielt bei der Krystallisation aus kochendem Benzol gelbbraune Nadeln, nicht anders beim Umkrystallisiren. Sie schmolzen bei 308—310°. Zur näheren Untersuchung reichte die sehr geringe Menge nicht aus. (Bei erneuter Chlorirung des Jodcetyls bin ich nicht wieder auf diese Krystalle gestossen.)

Die ätherische Lösung hinterliess eine zähe, braunrothe Masse. Sie ist bei 150° in durchgeleittem Wasserstoff scharf getrocknet, dann mit Jod und sehr viel überschüssigem Perchlorantimon hoch erhitzt worden. Nach drei- und vierstündiger Operationsdauer bei 290° beziehungsweise 360° zeigte sich nur im ersten Fall etwas Druck, dann nicht mehr. Erhalten eine dunkelrothbraune Flüssigkeit.

Diese ist nach üblichem Verfahren verarbeitet und die hierbei gewonnene weisse, mehrentheils krystallinische Masse mit Wasser erhitzt worden. Nur sehr wenig Perchlormethan und auch nicht viel Perchloräthan destillirte über. Das Hauptproduct blieb im Destillirkolben. Durch kochenden Petroläther wurde es bis auf etwas weisses Pulver gelöst und nach genügender Concentration in langen weissen Nadeln wieder abgesetzt, welche leicht sublimirten, vorher bei 224, nachher bei 225° schmolzen und sicher Perchlorbenzol waren.

Das weisse Pulver löste sich in heissem Benzol und krystallisirte daraus in kleinen weissen Prismen. Sie sahen wie Perchlordiphenyl aus und schmolzen bei 305,5°. Dies nun ist auch dessen (bis jetzt noch nicht bekannter) Schmelzpunkt, wie der Versuch mit besonders dargestelltem reinem Perchlordiphenyl erwies.

Bei einer zweiten Perchlorirung des Cetyljodids scheint der hochschmelzende Körper nicht entstanden zu sein, wenigstens habe ich ihn nicht nachweisen können.

Palmitinsäure.

Durch die auf dem Wasserbade erhitzte Säure (Schmelzpunkt 62°) wurde ein par Tage trockenes Chlor geleitet, bis nicht mehr ersichtlich Chlorwasserstoff auftrat. Ich bekam so eine hellgelbliche, zähe Masse mit einem Chlorgehalt von ca. 50 pCt.

Je 3 g dieses Productes wurden in Einschmelzröhren mit 50 g Antimonpentachlorid und 5 g Jod zusammengebracht, Chlorwasserstoff nicht gebildet. Ich erhitzte je drei Stunden auf 70, 120, 180 und 230°. Nach der ersten Etappe zeigte sich ein ziemlich starker, hierauf starker, wieder starker und bei 230° ein mässiger Druck. Der anscheinend erstarrte Röhreninhalt ist, behufs Zurückbildung des reichlich zersetzten Perchlorantimons, mit trockenem Chlorgas behandelt worden. Dann folgte neues, je 3- bis 4-stündiges Erhitzen in mehreren Abstufungen, schliesslich auf 320°. Druck nur noch gering. Röhreninhalt beinahe ganz flüssig. Er ist zu eiskalter Salzsäure gesetzt worden, wobei sich ein intensiver phosgenartiger Geruch bemerkbar machte. Nach der Entfernung des sämmtlichen Antimons und Jods blieb eine braune, halbfeste Masse zurück.

Beim Erhitzen mit Wasser ging nur sehr wenig Perchlormethan, hierauf in grosser Menge Perchloräthan über (Schmelzpunkt 184°).

Als sich fast nichts mehr verflüchtigte, enthielt der Destillirkolben noch ziemlich reichlich eine dunkle schmierige Substanz, welche in Aether gelöst wurde. Der Aether indessen lieferte beim Eindunsten keine Krystalle und die gleiche unerquickliche Substanz blieb zurück. Sie ist bei 120–130° getrocknet, dann mit dem doppelten Gewicht Jod und 20-fachen Gewicht Perchlorantimon drei Stunden auf 150°, gleich lang auf 230° und 4 Stunden auf 340° erhitzt worden. Nur

nach den zwei ersten Etappen zeigte sich ein merklicher Druck, nach der dritten war er sozusagen null. Rohrinhalt flüssig, dunkelrothbraun.

Das übliche weitere Verfahren brachte eine halb feste, halb flüssige, fast rein weisse Masse.

Beim Erhitzen mit Wasser destillirte eine relativ beträchtliche Menge Perchlormethan (Chloroformgeruch; Carbylaminreaction), dann ging als das Hauptproduct weisses, krystallinisches Perchloräthan über (Schmelzpunkt 184°).

Im Siedekolben fand sich noch eine kleine Menge fester, bräunlicher Substanz. Sie krystallisirte aus Petroleumäther in noch nicht ganz farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 224° , sublimirte übrigens wie Perchlorbenzol und war zweifellos dieser Körper.

Nachdem es sich ergeben hatte, dass bei der durchgreifenden Chlorirung mehrerer hochmolecularer aliphatischer Kohlenwasserstoffe nur allein Perchlormethan, Perchloräthan, Perchlormesol und Perchlorbenzol gebildet werden, war wohl angezeigt, pennsylvanisches Steinöl (bekanntlich eine bunte Mischung, namentlich von Paraffinen), ferner Ozokerit in gleicher Weise zu untersuchen.

P e t r o l e u m .

Käufliches, raffinirtes, mit Chlorzink getrocknetes Pennsylvania-Petroleum, je 0,3 gr., wurde in einem kleinen Probirröhrchen sammt 0.5 gr. Jod in ein Einschmelzrohr gebracht und bei niedriger Temperatur (Eiskühlung) nach und nach mit 20 gr. Perchlorantimon vermischt. Reichliche Chlorwasserstoffentwicklung. Nach deren Aufhören dreistündiges Erhitzen auf 200° . Hoher Druck. Reactionsmasse dunkelbraun, fest, krystallinisch.

Ich habe das zersetzte Pentachlorantimon regenerirt, dann 6 Stunden direct auf 360° erhitzt. Neuerdings sehr starker Druck. Rohrinhalt eine mit dunkeln Krystallnadeln vermischte, dunkelbraune Flüssigkeit.

Es folgte die übliche Weiterverarbeitung. Hierbei erhalten ein noch braunes Oel.

Die Wasserdampfdestillation (d. h. Erhitzen unter Wasser durch eingeleiteten Dampf) ergab nicht gerade sehr viel Perchlormethan (Kochpunkt ca. 75° ; Carbylaminreaction), dagegen beträchtliche Mengen Perchloräthan. Nach dem Perchloräthan gingen, trotz lange fortgesetzter Destillation, nur einige langsam erstarrende, schwach gelbliche Oeltropfen über und zudem enthielt das Kühlrohr merkliche Mengen eines weissen, krystallinischen Körpers. Ich löste diesen und die Tropfen in kochendem, etwas verdünntem Alkohol. Beim Erkalten

krystallisirten sofort kleine Nadelchen, die ohne Weiteres bei 225° schmolzen und leicht sublimirten. Perchlorbenzol entstanden. Menge gering.

Die Mutterlauge der Nadelchen schied beim Eindunsten eine gelbliche ölige, doch beim Umrühren erstarrende Substanz aus, welche aus stärkerem Alkohol in schönen weissen Prismen vom Schmelzpunkt 39° krystallisirte. Offenbar Perchlormesol.

Ungefähr $\frac{1}{4}$ des gesammten Chlorirungsproducts blieb im Destillirkolben zurück als eine braune, schmierige, nicht direct verarbeitbare Masse.

Bei einem neuen Perchlorirungsversuch nahm ich auf je 0,3 gr. obigen Steinöls und 0,5 gr. Jod, um häufigem Röhrenbruch zu entgehen, nur 15 gr. Perchlorantimon. Sonstiges Verfahren zunächst in Gleichem. Nach Regenerirung des zersetzten Perchlorantimons erhitze ich aber höher, endlich 6 Stunden über 450°.

Noch zeigte sich merklicher Druck und der Rohrinhalt war nicht rothbraun, wie nach perfect gewordener Chlorirung, sondern schwärzlich-braun. Daher folgte neues Erhitzen, 12 Stunden lang, auf möglichst hohe Temperatur. Druck beinahe null. Rohrinhalt ein rothbraunes Liquidum, das nach und nach einige Krystallgruppen ausschied.

Das gebräuchliche weitere Verfahren brachte ein farbloses, mit einigen festen Partikelchen untermischtes, chloroformartig riechendes Oel, welches beim Erwärmen unter Wasser sehr rasch destillirte und nach allen Eigenschaften Perchlormethan sein musste. Feste Theile gingen kaum ersichtlich über. Perchloräthan ganz verschwunden. Der Rückstand im Destillirkolben — ein weisser fester Körper — löste sich vollständig in warmem Petroläther und krystallisirte daraus in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 225—226° und überhaupt dem Charakter des Perchlorbenzols.

Producte der Chlorirung bei sehr hoher Temperatur also nur allein Perchlormethan und Perchlorbenzol.

Noch habe ich speciell eine hochsiedende, von 300—350° aufgefangene Fraction des Pennsylvaniaöls chlorirt.

Verfahren ganz so wie beim letzten Versuch (dieselben Stoffmengen), beziehungsweise wurde schliesslich anhaltend über 450° hinaus erhitzt.

Ich erhielt auch in Gleichem kein Perchloräthan und kein Perchlormesol, sondern ausschliesslich wiederum Perchlormethan und Perchlorbenzol.

Ozokerit aus Boryslaw, Galizien.

Rohrer Ozokerit wurde zunächst, behufs gänzlicher Entfernung allfällig anhaftender Feuchtigkeit, mehrere Stunden auf 120—130°

erhitzt, dann in Einschmelzröhren mit dem doppelten bezw. dreissigfachen Gewicht Jod und Perchlorantimon versetzt. Nur langsame Einwirkung ersichtlich.

Ich erhitze successiv je 2, 3 und 4 Stunden auf 50—60°, 150° und 360°. Hierbei zeigte sich sehr starker Druck (Perchlorantimon regenerirt), starker Druck und auch zuletzt trat noch Chlorwasserstoff auf.

Der braunschwarze, grossentheils flüssige Rohrinhalt bildete, nach Wegschaffung des Jods und Antimons, ein dickes, noch braunes Oel.

Bei der Wasserdampfdestillation ging ziemlich reichlich Perchlormethan, dann als das Hauptdestillat Perchloräthan (Schmelzpunkt 184°) über und folgte langsam ein hellgelbliches, allmählich erstarrendes Oel. Ich habe es für sich destillirt. Zuerst verflüchtigte sich etwas Perchloräthan und später siedete nahezu Alles von 250—300°.

Das Destillat krystallisirte aus warmem Alkohol in weissen Prismen mit eingemischten Nadelchen. Letztere blieben beim Schütteln mit kaltem Alkohol ungelöst. Sie schmolzen bei 225° und waren sicher Perchlorbenzol. Die stark eingeeengte alkoholische Lösung lieferte weisse Prismen, welche bei 37—38° und nach erneuter Krystallisation (aus wenig warmem Weingeist) constant bei 39° schmolzen. Hiernach hatte sich Perchlormesol gebildet.

Bei der Destillation mit Wasserdampf blieb ungefähr die Hälfte des gesammten Chlorirungsproducts im Siedekolben zurück — als eine braune, glasig erstarrte Masse. Die Masse ist nach scharfem Trocknen (bei 150° im durchgeleiteten Wasserstoffstrom) wieder in der üblichen Weise chlorirt und schliesslich 8 Stunden über 450° erhitzt worden. Versuchsrohr enthielt nunmehr eine braunrothe Flüssigkeit und kleinere Krystallpartien. Druck bei der zweiten Chlorirung überhaupt gering.

Beim Erhitzen des wie üblich vorbereiteten, weiss und käsige aussehenden Reactionsproducts mit Wasser destillirte wenig Perchlormethan und noch weniger Perchloräthan; die grosse Hauptmenge war beinahe unflüchtig.

Durch Krystallisation aus heissem Petroläther, welcher sie rückstandslos löste, erhielt ich reichlich lange, weisse dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 225° und überhaupt dem Habitus des Perchlorbenzols.

Dieser Chlorkohlenstoff entsteht aus dem Ozokerit in besonders grosser Menge.

Noch habe ich gefunden, dass die abschliessende Perchlorirung des Ozokerits auch so zu sagen in einem Anlauf gelingt.

Je 0.1 g des Fossils sind mit 0.5 g Jod und 15 g Perchlorantimon mehrere Stunden auf 200°, dann 360° (starker und mässig starker Druck), schliesslich 12 Stunden über 450° erhitzt worden. Druck zuletzt so gut wie null. Uebliche weitere Verarbeitung. Sie brachte

allein Perchlormethan und Perchlorbenzol (Schmelzpunkt 225°); Perchloräthan war nicht mehr vorhanden.

Wachs.

Gelbes Bienenwachs (*cera flava*) wurde, behufs Wegnahme der Cerotinsäure, wiederholt unter Rückfluss mit Alkohol ausgekocht und dann der Rückstand — in der Hauptsache Myricylpalmitat — durch Erhitzen auf 150°, unter Durchleiten von trockenem Wasserstoff, vollständig getrocknet. Ich leitete durch den auf dem Wasserbad geschmolzenen rohen Ester (ca. 30 g) etwa 10 Stunden trockenes Chlor, bis die anfangs lebhaft entwickelte Chlorwasserstoffentwicklung stark abgenommen hatte, und entfernte dann absorbiertes Chlor und Chlorwasserstoff durch Kohlendioxyd.

Das Reactionsproduct — eine klebrige, graugelbe Masse — ist mit Jod und überschüssigem Perchlorantimon (gleiche und 17-fache Gewichtsmenge) vermischt, worauf langsam aber anhaltend Chlorwasserstoff entwich, und schliesslich gradatim höher und höher erhitzt worden.

Bei 60° entstand Chlorwasserstoff in grosser, bei 220—230° in sehr grosser Menge (2- und 3-stündige Operationsdauer), dann aber, trotz Regenerirung des zersetzten Perchlorantimons und 7—8-stündigem Erhitzen über 400°, nur in kleinem Betrage.

Die wie immer ausgeführte Untersuchung des Rohrinhalts (dunkelbraune Flüssigkeit und krystallinische Substanz) ergab viel Perchlormethan, reichlich Perchlorbenzol, aber nur sehr wenig Perchloräthan — und es war also die Chlorirung auch hier zum destructiven Prozess geworden.

Wenn man alle diese Resultate vergleicht, lässt sich nicht übersehen, dass, je mehr ich die Temperatur bei den Chlorirungen zum Schluss erhöhte, desto geringere Mengen von Perchloräthan und Perchlormesol erhalten wurden. Bei Temperaturen beträchtlich oberhalb 400° blieben nur Perchlormethan und Perchlorbenzol übrig, was dazu führen musste, sowohl das Perchlormesol als Perchloräthan auf weitere Chloraufnahme zu untersuchen.

Perchlormesol.

1 g trockenes Perchlormesol wurde mit 1 g Jod und ca. 20 g Pentachlorantimon mehrere Stunden über 450° erhitzt. Druck so gut wie null. Die Verarbeitung des dunkelbraunen, flüssigen Röhreninhalts brachte, ausser unfassbar wenig weisser, krystallinischer, mit den Wasserdämpfen langsam übergegangener Substanz, nur allein Perchlormethan. Dessen Kochpunkt bei 715 mm Bstd. 74.5° (uncorr.). Auch wurde es durch die Carbylaminreaction nachgewiesen.

Perchloräthan.

Ich erhitze je 3 g Perchloräthan (völlig trockenes Präparat), 0.5 g Jod und 20 g Antimonpentachlorid 7 Stunden möglichst hoch über 450° hinaus. Röhreninhalt von gleichem Aussehen wie beim letzten Versuch. Auch hier war die Ausgangssubstanz beinahe ganz verschwunden, bezw. in Perchlormethan übergegangen. Siedepunkt bei 716 mm Bstd. ermittelt zu 74.5° (uncorr.).

Eine Dampfdichtebestimmung, nach V. Meyer's Gasverdrängungsmethode (Heizflüssigkeit Anilin) liess das Moleculargewicht des Präparats gleich 149 finden, während für Perchlormethan 154 berechnet sind.

Ein zweiter Chlorierungsversuch bei hoher Temperatur verlief ganz gleich wie oben mitgetheilt.

Nach diesen Resultaten kann das Perchloräthan direct chlorirt, bezw. in Perchlormethan übergeführt werden.

Um ungefähr zu wissen, bei welcher Temperatur die Spaltung des Perchloräthans beginnt, wurde eingangs angegebene Mischung $\frac{1}{2}$ Stunde auf 400—450° erhitzt. Perchlormethan hatte sich kaum mehr denn in Spuren gebildet, war immerhin durch die Carbylaminreaction sicher nachzuweisen. (Zur Controlle wurde die Ausgangssubstanz mit alkoholischem Kali und Anilin erwärmt, doch der charakteristische Geruch trat nicht ein).

Als ich diesen Versuch in gleicher Weise wiederholte, aber volle 8 Stunden erhitze, entstand sehr viel Perchlormethan und konnte nur wenig noch unverändertes Perchloräthan nachgewiesen werden.

Noch war von einigem Interesse zu erfahren, ob die Spaltung des Perchloräthans durch Pentachlorantimon auch in Abwesenheit von Jod vor sich geht.

Ein dahin zielender Versuch (3 g Perchloräthan mit 20 g Antimonpentachlorid 8 Stunden über 450° erhitzt) ergab gänzliche Umwandlung des Aethanderivats in Perchlormethan.

Zusammenfassung.

Mittheilung betrifft das Verhalten einiger Körper der Fettreihe, namentlich Kohlenwasserstoffe, bei der erschöpfenden Chlorirung durch Erhitzen mit stark überschüssigem und jodhaltigem Pentachlorantimon zuletzt theils über 300°, theils sogar weit über 400°.

1. Caprylen, schliesslich bei 320° chlorirt, lieferte: Perchlormethan, Perchloräthan und Perchlormesol, zudem einen braunen, unerquicklichen Körper. Derselbe bei 380° weiter chlorirt, ging über in: Perchlormethan, Perchloräthan und Perchlorbenzol.

2. Diisobutyl, zuletzt oberhalb 450° chlorirt, lieferte: Perchlormethan, Perchlorbenzol und Spuren von Perchloräthan, dagegen

weder Perchlormesol noch einen unflüchtigen Rückstand. Dies erklärt die angewandte höhere Temperatur.

3. Diisoamyl, Schlußtemperatur 360° , gab: ungefähr gleiche Theile Perchlormethan, Perchloräthan und Perchlorbenzol, nur wenig Perchlormesol, keinen Rückstand.

4. Cetyljodid, Schlußtemperatur 320° , lieferte: sehr viel Perchloräthan, daneben Perchlormethan, Perchlormesol und einen dunklen Körper. Dessen weitere Chlorirung bei 360° brachte: Perchloräthan, Perchlorbenzol, etwas Perchlormethan, zudem sehr geringe Mengen einer in kleinen Prismen krystallisirenden und bei 305.5° schmelzenden Substanz. Ist wahrscheinlich Perchlordiphenyl.

5. Palmitinsäure, perchlorirt bei 320° , ergab hauptsächlich Perchloräthan, wenig Perchlormethan und dunkle Substanz. Diese wurde bei 340° zersetzt unter Bildung von Perchloräthan als Hauptproduct, weniger Perchlormethan und Perchlorbenzol.

6. Pennsylvania-Petroleum (käufliches raffiniertes Oel), chlorirt bei $350-360^{\circ}$. Reactionsproducte: Perchloräthan und Perchlorbenzol, geringere Mengen Perchlormethan und Perchlormesol. Mässiger Rückstand. Derselbe wurde durch Chlorirung oberhalb 450° verwandelt in Perchlorbenzol und etwas Perchlormethan.

7. Von $300-350^{\circ}$ siedende Fraction des Petroleums lieferte bei sehr hoher Temperatur chlorirt: Perchlormethan und Perchlorbenzol, letzteres in grösserer Menge.

8. Galizischer roher Ozokerit von Boryslaw, zuletzt bei 360° chlorirt. Reactionsproducte: Perchloräthan (besonders reichlich), Perchlormethan, Perchlormesol und Perchlorbenzol; dazu kam ein unerquicklicher, sehr beträchtlicher Rückstand. Wurde oberhalb 450° weiter chlorirt. Hierbei erhalten: Perchlorbenzol und wenig Perchlormethan. Bei einer Chlorirung, wo direct über 450° erhitzt wurde, bildeten sich nur Perchlormethan und Perchlorbenzol, letzteres vorwiegend.

9. Bienenwachs (mit Alkohol ausgekochtes), zuletzt oberhalb 450° chlorirt. Versuchsergebniss: Viel Perchlormethan, Perchlorbenzol und sehr wenig Perchloräthan.

Da die Chlorirungsversuche bei sehr hoher Temperatur kein oder beinahe kein Perchloräthan und auch kein Perchlormesol ergeben hatten, so schien sicher zu sein, dass sich diese Stoffe würden weiter chloriren lassen.

10. Perchlormesol, 6 Stunden mit überschüssigem, jodhaltigem Pentachlorantimon bis über 450° erhitzt, verwandelte sich so gut wie vollständig in Perchlormethan.

11. Perchloräthan ging bei 8stündiger Operationsdauer sonst c. p. gleichfalls beinahe gänzlich in Perchlormethan über, nach halbstündigem Erhitzen auf $400-450^{\circ}$ war das Perchloräthan nur zum

allergeringsten, nach achtstündigem Erhitzen aber zum grösseren Theil gespalten worden. Nicht anders verlief die Reaction mit jodfreiem Perchlorantimon.

Da Ruoff bei einem Versuch, Perchlordiphenyl zu spalten, 350° nicht überschritten hatte, so wiederholte ich den gleichen Versuch bei über 450°, aber mit demselben Resultate, d. h. irgend welche Reaction trat nicht ein.

Mit diesen Versuchen kann man vor der Hand die Untersuchungen über die Perchlorirung wenigstens der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe für abgeschlossen betrachten und annehmen, dass sie alle durch energische Chlorirung schliesslich in Perchlormethan und Perchlorbenzol übergehen, während intermediär auch Perchloräthan und Perchlormesol entstehen.

Die Reactionstendenz des Kohlenstoffes und Chlors tritt in den Richtungen nach dem Perchlormethan und Perchlorbenzol am stärksten hervor. Diese Chlorkohlenstoffe sind sozusagen die Verbrennungsproducte der aliphatischen Kohlenwasserstoffe (und wohl überhaupt aliphatischen Stoffe) durch das Chlor.

A n h a n g.

Das Diisobutyl und Diisoamyl sind, soweit ich bei Durchsicht der Literatur zu finden vermochte, immer aus dem Isobutyljodid und Isoamyljodid dargestellt worden. Doch stehen die entsprechenden Bromide im Preise viel niedriger und zudem ist bei ihrem niedrigeren Moleculargewicht die theoretische Ausbeute an Dialkyl eine nicht unerheblich grössere. In der That zeigte sich, dass die Benutzung fraglicher Alkylbromide empfohlen werden kann.

D i i s o b u t y l.

25 g reines Isobutylbromid wurden in einem lose zu schliessenden Kolben mit nicht zu viel trockenem Aether vermischt, dann bei guter Eiskühlung mit überschüssigem Natrium in Drahtform zusammengebracht. Nach kurzer Zeit begann die Bildung von blauer pulveriger Substanz und eine laugsame Gasentwicklung. Die Reaction vollendete sich über Nacht. Ich habe die ätherische Lösung unter Nachwaschen vom Bromnatrium und überschüssigem Natrium abfiltrirt, zur festen Reactionsmasse vorsichtig Eiswasser gesetzt, wobei sich eine farblose Flüssigkeit aufschwimmend abschied (Menge gering, rückständiger Kohlenwasserstoff), welche in Aether aufgenommen und mit der übrigen ätherischen Lösung vereinigt wurde. Der auf dem Wasserbade abdestillirte Aether liess ein farbloses Liquidum zurück, welches fast vollständig von 90—110° und bei erneuter Destillation von 106 bis 107° siedete. Dies ist der Kochpunkt des Diisobutyls.

Die nach V. Meyer vorgenommene Dampfdichtebestimmung (Heizflüssigkeit Anilin) ergab das Moleculargewicht 113, während sich für das Diisobutyl, C_4H_{10} , 114 berechnen.

Ich erhielt 5 g ganz reines Diisobutyl, d. h. ungefähr 50 pCt. der theoretischen Menge. Ohne Zweifel geht beim Abdestilliren des Aethers Diisobutyl verloren. Auch werden Versuche in grösserem Maassstabe sehr wahrscheinlich bessere Resultate liefern.

Diisoamyl.

150 g Amylbromid (K. P. 117—118 bei 717 mm Bstd.) wurden mit ungefähr dem gleichen Volumen Aether und überschüssigem Natriumdraht unter Eiskühlung zusammengebracht.

Die Reaction trat sofort ein, wie sich durch Bildung von blaugefärbtem Bromnatrium zu erkennen gab. Das Gemisch wurde über Nacht stehen gelassen, dann ganz ebenso weiter verarbeitet, wie ich beim Diisobutyl mitgetheilt habe. Nahezu dieselben einzelnen Wahrnehmungen. Ich bekam auch hier reichliche Mengen einer constant und zwar bei 156° , wie das Diisoamyl, siedenden Flüssigkeit.

Eine im Anilindampf, nach V. Meyer, ausgeführte Dampfdichtebestimmung bestätigte, dass obiger Körper entstanden war.

Moleculargewicht des Diisoamyls, $C_{10}H_{22}$, berechnet 142, gefunden 138.

Die Ausbeute an Diisoamyl betrug 65 g statt berechneter 70.5 g, d. h. mehr wie 90 pCt. der theoretischen Menge.

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

177. Julius Ephraim: Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Thioamide I.

[Aus dem I. Chem. Univ.-Labor. No. DCCXXIII.]

(Eingegangen am 4. April; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Einwirkung von Aldehyden auf Thioamide ist bisher nur in vereinzelten Fällen untersucht. C. Bischoff¹⁾ erhielt aus Xanthogenamid und Isovaleraldehyd eine Verbindung, deren Zusammensetzung nicht sicher festgestellt wurde, A. Bernthsen²⁾ untersuchte die Einwirkung von Benzaldehyd auf Phenylacetylthioamid, und Brodsky³⁾ fand,

¹⁾ Diese Ber. VII, 1083.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 193, 60.

³⁾ Monatsh. 9, 28.

dass bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Rhodanammmonium aus wahrscheinlich intermediär gebildetem Thiobiuret Benzylidenthioibiuret entsteht. Da nach dem sonstigen Verhalten der Thioamide zu erwarten war, dass sie sich Aldehyden gegenüber abweichend von den Säureamiden verhalten würden, so wurde die Einwirkung aromatischer Aldehyde auf Thioamide untersucht und zunächst die Einwirkung von Benzaldehyd und Salicylaldehyd auf Rubeanwasserstoff (Dithiooxamid) studirt.

Wenn man eine Lösung von Rubeanwasserstoff in Benzaldehyd zum Sieden erhitzt, so tritt eine deutlich wahrnehmbare Wasserabspaltung ein. Es wurde in folgender Weise verfahren: Je 1 g Rubeanwasserstoff wurde mit 9 g Benzaldehyd in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben zum Sieden erhitzt. Zur Entfernung des bei der Reaction gebildeten Wassers war um das Steigrohr ein Bleirohr geführt, durch das Dampf geleitet wurde. Bei Anwendung von 5 g Rubeanwasserstoff war die Reaction in 1 1/2 Stunden beendet. Das Reactionproduct bildete nach dem Erkalten eine fast schwarze krystallinische Masse, die von vorhandener Flüssigkeit durch Absaugen getrennt und dann auf Thonplatten gestrichen wurde. Man erhält so eine gelblichweisse Masse, die leicht in Benzol, schwerer in Eisessig löslich ist und aus beiden Lösungsmitteln in gelblichweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 209° krystallisirt. Aus 5 g Rubeanwasserstoff wurden 3 g der neuen Verbindung erhalten. Der Körper ist völlig indifferent und löst sich weder in Natronlauge, noch Salzsäure. Die Analyse des Productes ergab folgende Werthe:

		Berechnet		Gefunden						
		für $C_{16}H_{12}N_2S_2$	$C_{16}H_{10}N_2S_2$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C		65.86	65.30 pCt.	—	—	—	65.27	—	65.67	65.08 pCt.
H		4.05	3.40 »	—	—	—	4.01	—	3.81	3.79 »
S		21.62	21.78 »	21.15	21.25	—	—	—	—	— »
N		9.47	9.52 »	—	—	9.19	—	9.55	—	— »

Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass der Körper schwefelhaltig ist, wodurch der höhere Kohlenstoffgehalt der Analysen leicht zu erklären ist, deuten die gefundenen Werthe auf die Formel $C_{16}H_{12}N_2S_2$. Auffallend ist allerdings, dass zu wenig Wasserstoff gefunden wurde und kann dies vielleicht durch eine schwer zu entfernende Verunreinigung erklärt werden. Unzweifelhaft geht jedenfalls aus den ge-

fundenen Werthen hervor, dass ein Molekül Rubeanwasserstoff mit zwei Molekülen Benzaldehyd in Reaction getreten ist. Dies ist um so auffallender, als bei den sauerstoffhaltigen Säureamiden stets zwei Moleküle des Amids mit einem Molekül Aldehyd reagiren und so Körper der allgemeinen Formel $\begin{matrix} \text{R} \cdot \text{CONH} \\ \text{R} \cdot \text{CONH} \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{R}'$ entstehen. Auch für das Phenyllessigsäurethioamid ist ein derartiger Verlauf der Reaction von Bernthsen, für das Thiobiuret von Brodsky nachgewiesen. Ueberhaupt zeigt gerade Rubeanwasserstoff ein von dem der entsprechenden Sauerstoffverbindung, dem Oxamid, völlig abweichendes Verhalten. Während sich das Oxamid, wie Medicus ¹⁾ fand, mit Benzaldehyd direct unter keinen Bedingungen vereinigt und eine Verbindung aus Oxamid und Benzaldehyd nur auf Umwegen zu erhalten ist, erfolgt die Reaction mit Rubeanwasserstoff verhältnissmässig leicht.

Von dem weiteren Verhalten des Körpers ist noch zu erwähnen, dass er bei der Behandlung mit Quecksilberoxyd nicht entschweifelt wird und auch durch Erhitzen mit Salzsäure, selbst im Einschliessrohr, nicht in seine Componenten gespalten werden kann. Eine Addition von Jodäthyl konnte nicht bewirkt werden. Bei der Oxydation mit Permanganat oder Chromsäuremischung entstehen Benzoesäure, Ammoniak und Schwefelsäure. In analoger Weise wie Benzaldehyd reagirt auch Salicylaldehyd mit Rubeanwasserstoff. Man erhitzt 1 g Rubeanwasserstoff mit 3 g Salicylaldehyd und versetzt dann das Reactionsproduct mit Alkohol, wodurch eine orangegelbe Masse gefällt wird, die in Natronlauge mit rother Farbe löslich ist und hieraus durch Säuren wieder gelb gefällt wird. Die Verbindung kann aus Chloroform umkrystallisirt werden. Aus 1 g Rubeanwasserstoff wurden $\frac{1}{2}$ g des neuen Productes gewonnen. Die Analyse ergab:

	Berachnet		Gefunden
	für $\text{C}_{16}\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_{12}$	$\text{C}_{16}\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_{10}$	
C	58.18	58.53	58.32
H	4.24	3.65	3.99

Dass der Körper die freien Hydroxylgruppen des Salicylaldehydes noch intact enthält, folgt, abgesehen von der Alkalilöslichkeit der Verbindung, auch daraus, dass es gelang, nach der Baumann'schen Methode eine Benzoylverbindung herzustellen. Die Verbindung ist blassgelb gefärbt und schmilzt bei 156°. Eine Schwefelbestimmung ergab:

Ber. für $\text{C}_{16}\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_{10}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$	Gefunden
11.93	11.64

Der aus Benzaldehyd und Rubeanwasserstoff entstandene Körper giebt, mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.50 erwärmt, eine

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 157, 50.

citronengelbe Verbindung. Die gelbe Masse wird in Wasser gegossen und aus siedendem Anilin umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 269°. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{16}S_2N_4O_4H_{10}$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C 49.74	—	—	49.77	50.15
H 2.59	—	—	2.69	2.75
S 16.57	16.28	—	—	—
N 14.50	—	15.14	—	—

Die Analyse zeigt also, dass die Verbindung durch Eintritt zweier Nitrogruppen in die ursprüngliche Verbindung entstanden ist. Es wurde die Oxydation des Nitrokörpers versucht, um die Stellung der Nitrogruppe, die wie erwartet wurde, in den Benzolkern eingetreten war, zu bestimmen. Beim Erhitzen des Körpers mit Chromsäure-Mischung zerfällt er in Ammoniak, Schwefelsäure und eine Nitrobenzoësäure. Dieselbe wurde aus dem Rückstande mit Ammoniak ausgezogen und aus der erhaltenen Lösung mit Salzsäure gefällt. Die so erhaltene Säure schmilzt bei 238 bis 239° und ist also Paranitrobenzoësäure, deren Schmelzpunkt bei 240° liegt. Orthonitrobenzoësäure schmilzt bei 147°, Metanitrobenzoësäure bei 141°.

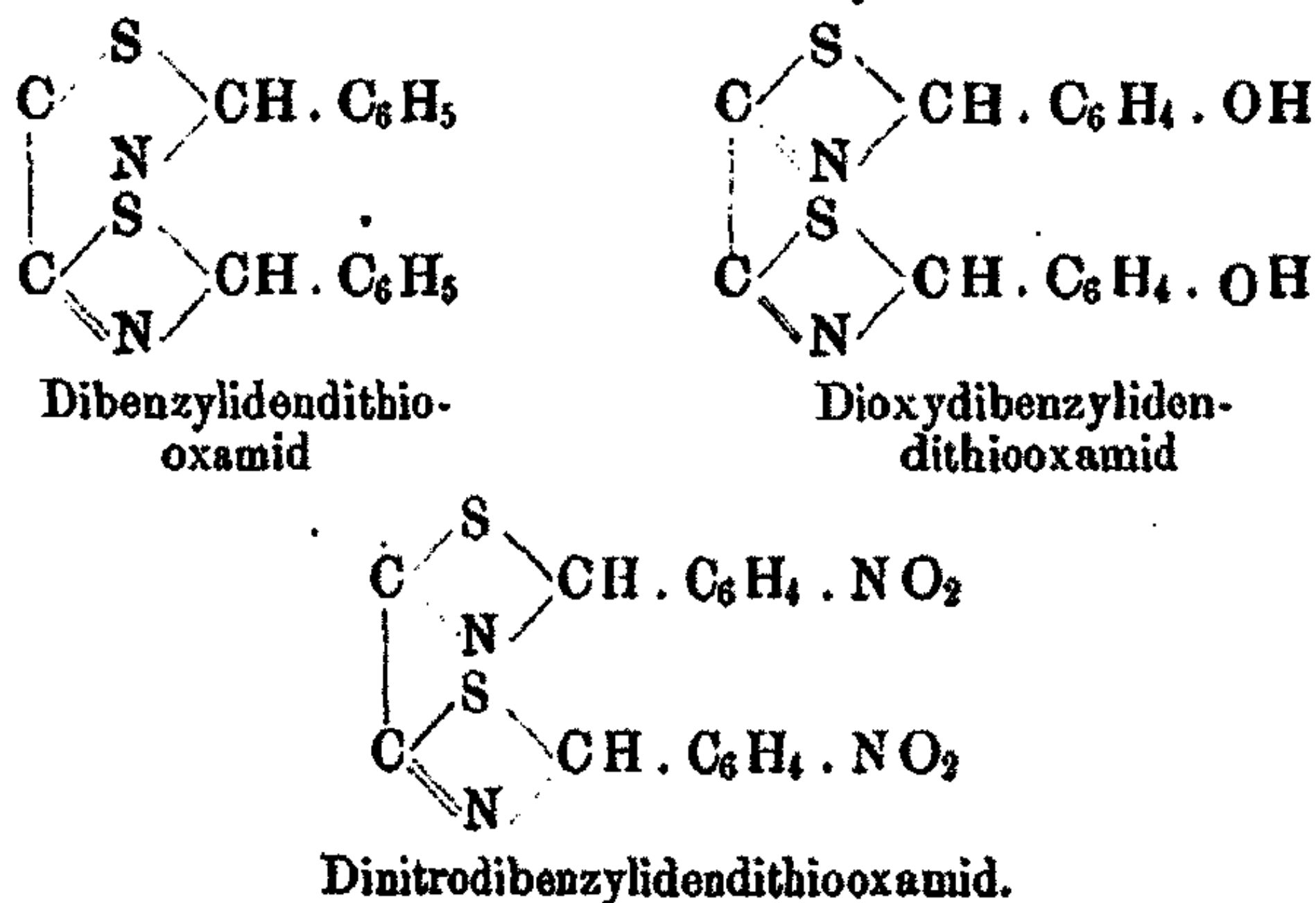
Weiter wurde versucht, den erhaltenen Nitrokörper zu reduciren. Hierzu wurden Zinn und Salzsäure, Zink und Salzsäure, Zink und Eisessig ohne Resultat benutzt. Eine Reduction erfolgt erst bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor; hierbei tritt aber zugleich eine weitergehende Zersetzung ein. Der Versuch wurde derartig ausgeführt, dass je 2 g Substanz und rother Phosphor im zugeschmolzenen Rohr mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure 1.7 einige Stunden auf ca. 190° erhitzt wurden. Die Röhren enthielten eine Krystallmasse, die abgesaugt und in kochendem Wasser gelöst wurde. Beim Eindampfen der Lösung erhielt man einen röthlich gefärbten Krystallkuchen, der sich als das Jodhydrat einer Base erwies. Dieses Jodhydrat wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode in die Benzoylverbindung übergeführt. Durch die Analyse zeigte sich, dass Amidobenzylamin vorlag:

	Gefunden	Berechnet
N	8.77	8.48 pCt.

und zwar nach der vorher ermittelten Constitution des Nitrokörpers die Paraverbindung. Die Abwesenheit von Ammoniak wurde ausdrücklich festgestellt. Ausserdem zeigte sich Schwefelwasserstoff in reichlicher Menge. Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure und des Phosphors hatte also die Reduction der Nitrogruppe zur Amidogruppe veranlasst und ausserdem aus dem Nitrokörper Schwefelwasserstoff

abgespalten ¹⁾. Es fragte sich nun weiterhin, wie Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf den aus Benzaldehyd und Rubeanwasserstoff erhaltenen Körper wirken würden. Merkwürdiger Weise trat hierbei aber nicht, wie in Analogie mit dem Nitrokörper zu erwarten war, Benzylamin auf, vielmehr zeigte sich nur Benzoëssäure.

Es fragt sich nun, wie die hier beschriebenen Körper aufzufassen sind. Aus der Beständigkeit der Verbindungen gegen Säuren geht zunächst hervor, dass die beschriebenen Körper nicht mit den Reactionsproducten aus Säureamiden und Aldehyden zu vergleichen sind, die, äusserst leicht zersetzlicher Natur, zum Theil schon durch Kochen mit Wasser in die Componenten zerlegt werden. Schon dieses Verhalten macht es unwahrscheinlich, dass der Aldehydrest nur mit Stickstoff verbunden ist, wobei man das Vorhandensein einer doppelten Bindung annehmen müsste. Das Verhalten der Nitroverbindung gegen Jodwasserstoffsäure und Phosphor zeigt ferner, dass der Stickstoff des Rubeanwasserstoffs besonders fest an den Rest des Benzaldehyds gebunden ist. Wenn man für die Verbindungen die Formeln $C_{16}H_{12}N_2S_2$, $C_{16}H_{12}S_2N_2O_2$, $C_{16}H_{10}S_2N_4O_4$ annimmt, so wäre die wahrscheinlichste Constitution der beschriebenen Körper wohl:



Hierbei wird angenommen, dass Rubeanwasserstoff nicht als

Dithiooxamid, sondern in seiner tautomeren Form $\left\{ \begin{array}{l} \text{SH} \\ \text{C} \\ \text{NH} \end{array} \right\}_2$ rea-

¹⁾ Während ich mit dieser Arbeit beschäftigt war, legte R. Benedikt der Wiener Akademie eine Abhandlung vor, in der er nach einer Mittheilung in der Chem. Ztg. die Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus schwefelhaltigen Körpern durch Jodwasserstoffsäure allgemein feststellt. Da Herr Benedikt diese Reaction vorwiegend zu analytischen Zwecken benutzt, so glaube ich die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf die vorliegenden Verbindungen, sowie auf Benzylidenthioiuret weiterhin studiren zu können, ohne das Arbeitsgebiet des Herrn Benedikt zu berühren.

girt. Obgleich erst kürzlich O. Wallach ¹⁾ zeigte, dass Rubeanwasserstoff sich gegen Amine als wahres Thioamid verhält, scheint mir das Verhalten der Nitroverbindung gegen Jodwasserstoffsäure und Phosphor im vorliegenden Falle für die zweite Form des Thioamids zu sprechen. Auch die auffallende Entstehung der Benzoëssäure aus dem mit Benzaldehyd erhaltenen Körper kann unter Annahme der angeführten Formeln erklärt werden, indem durch die Reduktion zunächst Benzotrinitril entstände, das dann weiter durch die Jodwasserstoffsäure verseift würde. Diese Verhältnisse bedürfen aber jedenfalls noch einer weiteren Untersuchung, mit der ich augenblicklich beschäftigt bin.

Von anderen Thioamiden wurde das Thiobenzamid untersucht. Dasselbe reagirt mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd, jedoch in anderer Weise wie Rubeanwasserstoff, indem ein schwefelfreier, stickstoffhaltiger Körper entsteht. Thioacetanilid reagirt dagegen nicht mit Benzaldehyd.

178. Georg Haussknecht: Ueber das Auftreten elektrischer Erscheinungen bei der Erzeugung fester Kohlensäure.

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

Um grössere Mengen fester Kohlensäure in schneller und bequemer Weise zu erzeugen, verfährt man bekanntlich in folgender Weise:

Man bindet einen Beutel von starkem Sackleinengewebe vor die Ausströmungsöffnung des Ventiles der schmiedeeisernen, cylinderförmigen Behälter, in denen die flüssige Kohlensäure seit ca. 7 Jahren von den verschiedenen Werken Deutschlands in den Handel gebracht wird. Der Kohlensäureflasche selbst giebt man eine geeignete Neigung, damit der Inhalt leicht durch das Ventil ausfliessen kann. Die flüssige Kohlensäure strömt dann unter dem Drucke von 60—80 Atm. aus, expandirt sofort und bindet dabei soviel Wärme, dass durch die hervorgerufene Temperaturerniedrigung ein Theil der Flüssigkeit zu festem, compactem Schnee erstarrt.

Verwendet man nun Beutel von ca. 1—2 Liter Inhalt, die aus bestem, starkem Segeltuch hergestellt sind, und nimmt man diese

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 263, 354

Experimente im Dunkeln vor, so bemerkt man alsbald, dass der Beutel von einem fahlen, grünlich-violetten Lichte erfüllt wird und dass durch die Poren des Beutels elektrische Funken von 10—20 cm Länge hervorschiessen.

Bringt man die Hand in diese Funken hinein, so empfindet man dasselbe eigenthümlich prickelnde Gefühl wie beim Berühren des Conductors einer Elektrisirmaschine.

Dieses Auftreten von Elektrizität bemerkt man auch überall da, wo Undichtigkeiten an den Compressionsmaschinen oder den Ventilen und Manometern vorhanden sind und daher Kohlensäure unter grossem Drucke auströmen kann.

Die Ursachen dieser Elektrizitätserregung dürften wahrscheinlich ähnliche oder dieselben sein wie bei der Dampfelektrisirmaschine von Armstrong. Die mit grosser Gewalt auströmende Kohlensäure wird zwar bei ihrem Austritt an die Luft sofort in Gas umgewandelt, der Druck der nachströmenden Kohlensäure ist aber ein so starker, dass nicht nur die gasförmige Kohlensäure mit grosser Gewalt durch alle feinen Oeffnungen hindurch gepresst und dabei stark gerieben wird, sondern dass auch kleine Theilchen Flüssigkeit mitgerissen werden, die an der schon entstandenen festen Kohlensäure ebenfalls stark gerieben werden.

Eine Hauptbedingung zum Gelingen dieses Versuches ist eine absolut luftfreie Kohlensäure. Es eignet sich daher gerade die Kohlensäure dazu, die von einigen Werken Deutschlands auf künstlichem Wege hergestellt wird, während die Kohlensäure, welche aus Wässern oder Mofetten gewonnen wird, ihres grossen Luftgehaltes wegen beinahe ungeeignet dazu ist. Ferner ist noch zu erwähnen, dass die Lichterscheinungen im Innern des Beutels erst dann eintreten, wenn sich in demselben eine Kruste fester Kohlensäure von 0.5—1 cm Stärke gebildet hat.

Verfasser ist augenblicklich noch mit Versuchen beschäftigt, welche das Wesen dieser Erscheinung und die Art und die Menge der erzeugten Elektrizität mit Hülfe eigens hierzu construirter Apparate bestimmen sollen; er behält sich daher vor in nächster Zeit weitere Mittheilungen darüber zu machen.

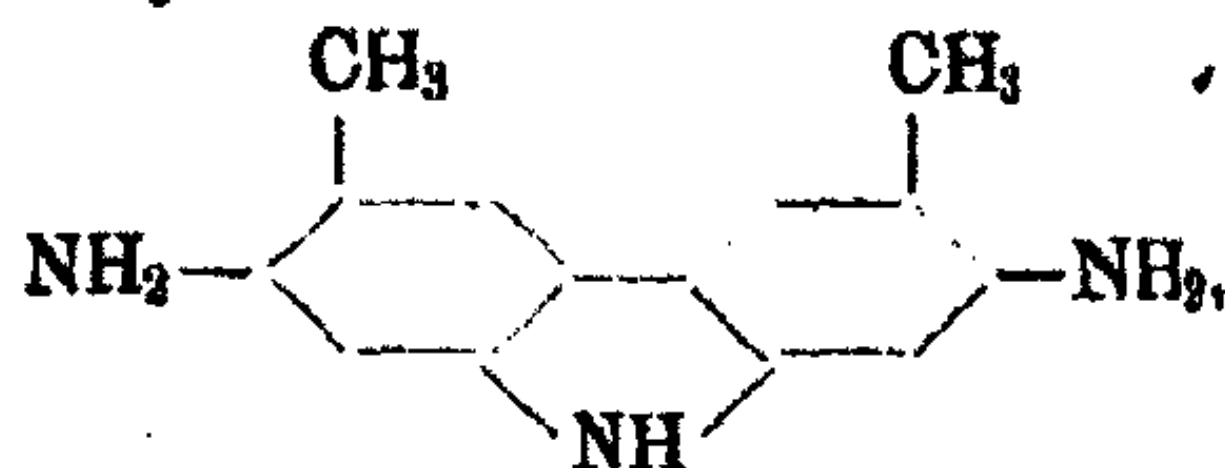
Erkner bei Berlin, im März 1891.

179. Ernst Täuber und Richard Loewenherz: Synthese von Carbasolderivaten.

(Eingegangen am 9. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

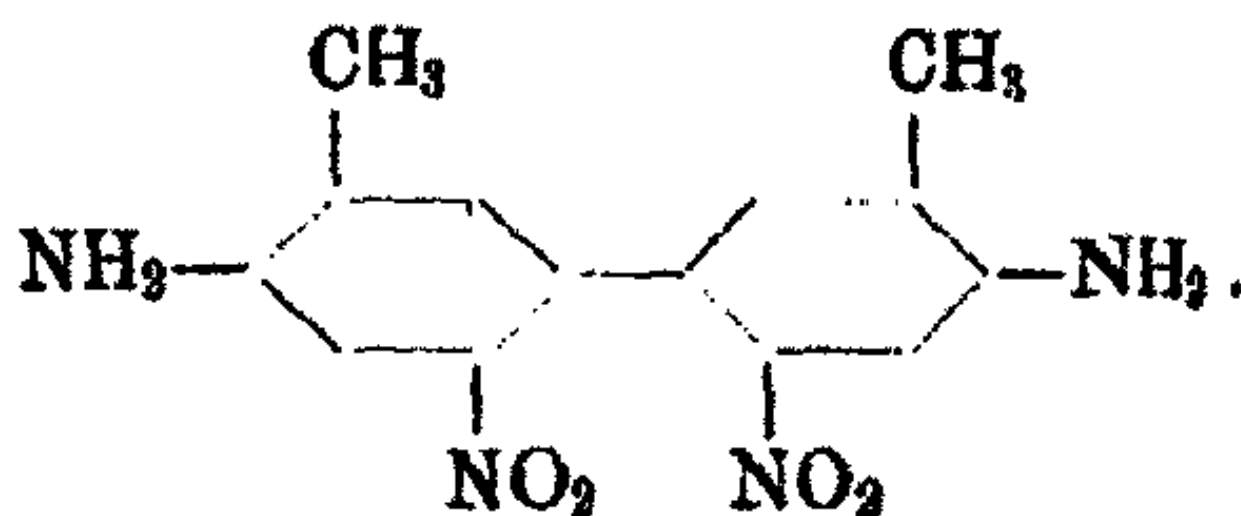
Vor einigen Monaten¹⁾ wurde von dem Einen von uns die Synthese eines Diamidocarbazols aus Benzidin beschrieben und kurze Zeit darauf²⁾ auch das Carbazol selbst vom Benzidin ausgehend synthetisch dargestellt. Wie sich voraussehen liess, können aus homologen Benzidinen auch homologe Carbazole resp. Derivate derselben erhalten werden.

Unsere Versuche erstreckten sich zunächst auf das am leichtesten zugängliche *o*-Tolidin, und wir gelangten von diesem ausgehend zu einem Diamidodimethylcarbazol der Constitution:



sowie zu der gleichfalls bislang noch unbekanntem Grundsatz dieser Verbindung, dem Dimethylcarbazol selbst.

Als Ausgangsmaterial diente uns *m*-Dinitro-*o*-tolidin. Diese Verbindung ist von A. Gerber in dessen Doctor-Dissertation³⁾ bereits beschrieben und folgende Constitutionsformel für sie bewiesen worden:



Im Einverständnis mit Gerber haben wir das *m*-Dinitro-*o*-tolidin für unsere synthetischen Versuche in der Carbazolgruppe verwendet.

Diamidodimethylcarbazol.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird in bekannter Weise aus *m*-Dinitro-*o*-tolidin leicht *m*-Diamido-*o*-tolidin erhalten. Das salzsaure Salz dieser Base wird aus der concentrirten wässrigen Lösung durch starke Salzsäure als rein weisses krystallinisches Pulver abgeschieden. Es ist aber auch in 25procentiger wässriger Salzsäure noch reichlich löslich und darf daher nur wenig ausgewaschen werden.

Die Umwandlung in Diamidodimethylcarbazol führt man am besten so aus, dass man das salzsaure Salz mit der 3—4fachen Menge

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3266 ff.

²⁾ Diese Berichte, XXIV, 200.

³⁾ Zur Kenntniss des Orthotolidins, Basel 1889, Seite 28 ff.

20procentiger Salzsäure im Rohr 15 Stunden lang auf 190—200° erhitzt. Den erkalteten Rohrinhalt saugt man ab, wobei das rohe salzsaure Diamidodimethylcarbazol fast ohne Verlust als grau gefärbter Krystallbrei auf dem Filter zurückbleibt. Um es rein zu erhalten, behandelt man die wässrige Lösung mit etwas Zinnchlorür und Schwefelwasserstoff, concentrirt das Filtrat vom Schwefelzinn durch rasches Einkochen im Kolben (damit die Luft möglichst ausgeschlossen werde) und fällt heiss mit starker Salzsäure. War die Menge des angewandten Zinnsalzes nicht zu gering, so ist das beim Erkalten in Nadeln auskrystallisirende salzsaure Diamidodimethylcarbazol rein weiss. Andernfalls muss der Reinigungsprocess wiederholt werden. Die Ausbeute an reinem salzsauren Salz beträgt 75 pCt. der Theorie.

Durch Schwefelsäure wird nur aus einer ziemlich concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes das Sulfat gefällt, dagegen erhält man auch aus verdünnter neutraler Lösung durch schwefelsaures Natrium das schwefelsaure Diamidodimethylcarbazol in farblosen Nadeln, die bei langsamer Ausscheidung aus der heissen Lösung leicht $\frac{1}{2}$ cm Länge erreichen.

Die Base wird durch Fällung einer heissen sehr verdünnten Lösung des salzsauren Salzes in weissen mikroskopischen Nadelchen erhalten. Sie ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in der Kälte in Alkohol, Benzol, Toluol und in Aether, etwas leichter in den siedenden Solventien. Aus Alkohol kann man sie in farblosen Nadelchen krystallisirt erhalten. Beim Erhitzen im Capillarrohr schwärzt sich die so gereinigte Verbindung von 260° an, um bei 271° zu einer dunklen Masse zu schmelzen.

Die Base sowohl wie auch ihre Salze sind in feuchtem Zustande ein wenig luftempfindlich; namentlich die Base nimmt dann sehr bald auf der Oberfläche eine blaugrüne Färbung an.

Die Analyse der Substanz gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. f. $C_{14}H_{15}N_3$
H	7.1	6.66 pCt.
C	75.2	74.66 >
N	18.64	18.66 >

Die für Kohlenstoff gefundene Zahl ist um 0.54 pCt. zu hoch; auch die noch 2mal aus Alkohol umkrystallisirte Substanz ergab kein besseres Resultat. Wir machen hierauf besonders aufmerksam, weil wir bei Diphenylabkömmlingen, die viel Stickstoff aber keinen Sauerstoff enthalten, schon wiederholt dieselbe Beobachtung gemacht haben, dagegen haben uns Acetylproducte noch niemals Schwierigkeiten bei der Verbrennung bereitet. Wir stellten deshalb auch hier ein Acetylproduct dar.

Durch etwa 6stündiges Kochen der Base mit der 5fachen Menge Eisessig wird das Diacetylproduct erhalten. Dasselbe scheidet sich

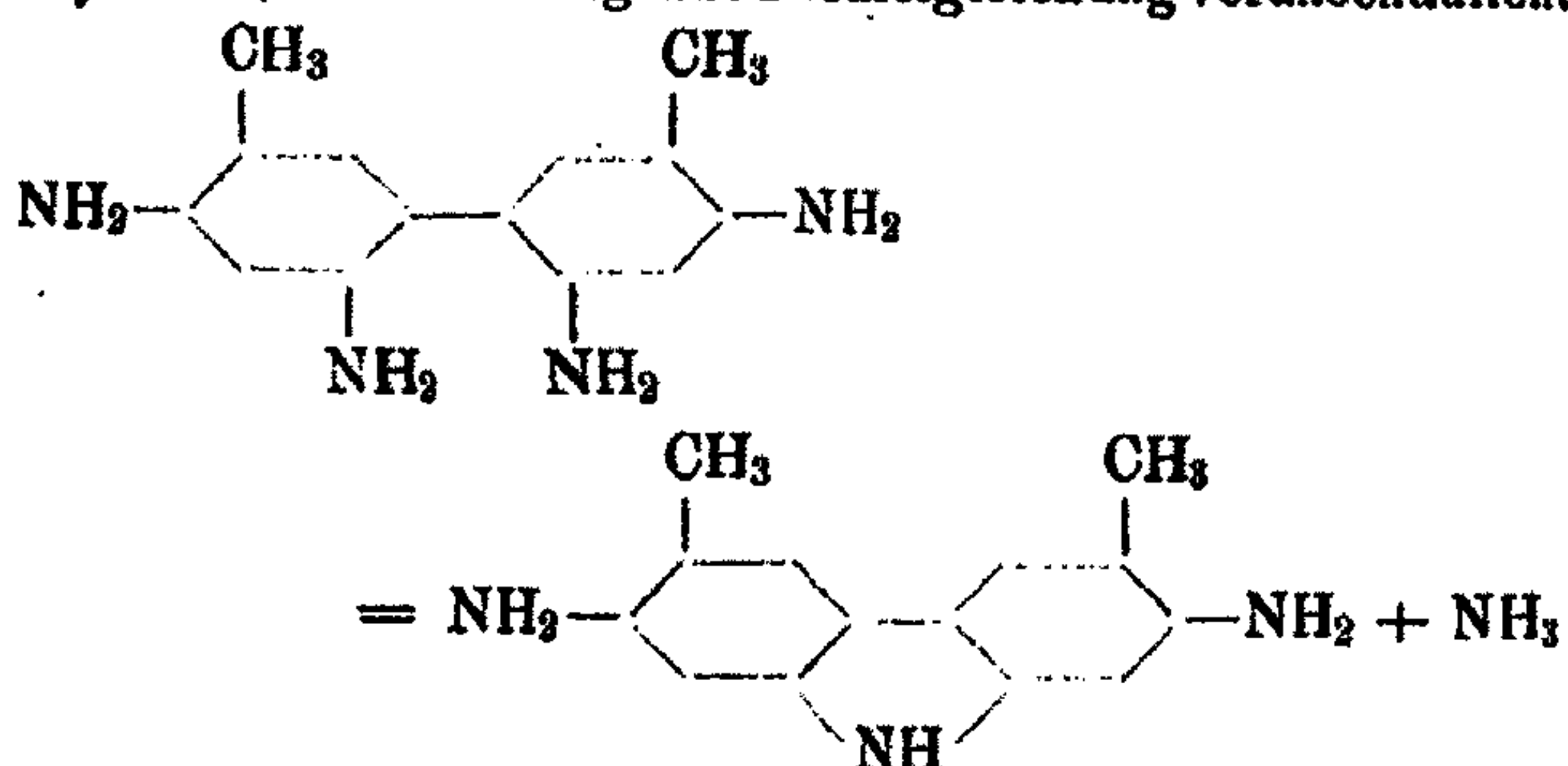
schon aus dem siedenden Eisessig theilweise krystallinisch aus, durch Eingiessen in Wasser wird seine Abscheidung vervollständigt. Das Rohproduct ist etwas röthlich gefärbt; durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Eisessig unter Anwendung von Thierkohle wird es in farblosen feinen Nadelchen erhalten.

Der Schmelzpunkt liegt über 300°.

Die Analyse auch von dieser Acetylverbindung ergab für Kohlenstoff ein gut stimmendes Resultat.

	Gefunden	Ber. für C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₂
H	6.52	6.15 pCt.
C	69.76	69.90 »

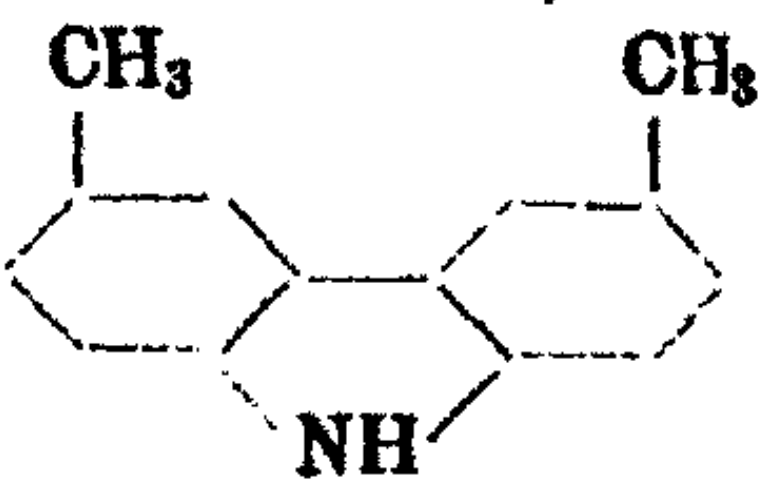
Die Constitution des Diamidodimethylcarbazols ergibt sich aus seiner Synthese, die durch folgende Formelgleichung veranschaulicht wird:



Dimethylcarbazol.

Das Dimethylcarbazol, von welchem sich die vorstehend beschriebene Base ableitet, haben wir bisher nur in geringer Menge erhalten. Wir gelangten auf zwei verschiedenen Wegen zu der Verbindung, nämlich erstens durch Erhitzen von *o*-Diamidoditolyll mit 20 procentiger Salzsäure auf Temperaturen über 200°, also ganz analog der kürzlich beschriebenen Synthese des Carbazols¹⁾ aus *o*-Diamidodiphenyl, und zweitens aus dem oben beschriebenen Diamidodimethylcarbazol durch Eliminirung der Amidogruppen.

Beide Wege führen zu demselben Körper, der mit Carbazol sehr grosse Aehnlichkeit besitzt. Seine Eigenschaften, im Verein mit beiden angedeuteten Synthesen, schliessen jeden Zweifel daran aus, dass

wirklich die Verbindung von der Formel  vorliegt.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 200.

Das Aussehen, die Löslichkeitsverhältnisse, seine Krystallisations- und Sublimationsfähigkeit sind fast genau dieselben wie die des Carbazols; auch eine in rothbraunen Nadeln krystallisierende Pikrinsäureverbindung bildet das neue Carbazol. Während nun diese ein wenig höher schmilzt als diejenige des Carbazols, nämlich bei 192°, besitzt das daraus regenerirte, aus Benzol umkrystallisirte und mehrfach sublimirte Dimethylcarbazol einen um 19° niedrigeren Schmelzpunkt als das niedere Homologe, es schmilzt scharf und constant bei 219°.

In den Reactionen zeigen die beiden Verbindungen einige Unterschiede. Während eine Lösung von Carbazol in concentrirter Schwefelsäure durch salpetrige Säure schon in der Kälte stark grünblau gefärbt wird, nimmt die kalte schwefelsaure Lösung des Dimethylcarbazols dabei zunächst nur eine schwach bräunlich gelbe Färbung an, die erst nach längerer Zeit oder beim Erwärmen in ein trübes Blau übergeht. Ein ähnlicher Unterschied zeigt sich bei Zusatz von Chromsäure zur schwefelsauren Lösung der beiden Verbindungen, Carbazol wird tiefblau gefärbt, Dimethylcarbazol nimmt auch beim Erwärmen nur eine undeutlich braune Färbung an. Endlich tritt beim Erhitzen kleiner Mengen Dimethylcarbazol mit Oxalsäure im offenen Gefässe keine charakteristische Färbung auf, während Carbazol unter diesen Bedingungen bekanntlich einen blauen Farbstoff liefert.

Diese Beobachtung steht vollkommen im Einklange mit den Anschauungen von Bamberger und Müller über die Constitution des Carbazolblaus¹⁾, wonach dieses als ein Triphenylmethanabkömmling zu betrachten ist; denn im Dimethylcarbazol sind beide Parastellen zur Imidgruppe durch Methylene besetzt.

Bei aller Aehnlichkeit ist das Dimethylcarbazol somit leicht von gewöhnlichem Carbazol zu unterscheiden.

Wir machen die vorstehende kurze Mittheilung über Dimethylcarbazol zu dem Zwecke schon heute, um uns die Bearbeitung desselben für einige Zeit zu reserviren und werden über die Verbindung und ihre Darstellungsmethoden ausführlich berichten, wenn uns eine grössere Menge Material die bez. Untersuchungen ermöglicht haben wird.

Org. Laborat. d. techn. Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1903 ff.

180. H. L. Wells: Ueber eine automatische Sprengel'sche Pumpe.

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

Die hier beschriebene, einfache Vorrichtung, vermittelt welcher man Quecksilber ununterbrochen zu dem oberen Ende einer Sprengel'schen Pumpe heben und die auch anderen Zwecken dienen kann, dürfte für Chemiker und Physiker nicht ohne Interesse und wohl auch von Nutzen sein.

So einfach diese Vorrichtung ist, es scheint dieselbe doch neu zu sein. Fig. 1 zeigt den Apparat. Bei *A* tritt Wasser unter Druck ein, es fliesst in die kleine Flasche und aus dieser aufwärts durch das Glasrohr *B*. Am unteren Ende des Glasrohrs *M* und in der Flasche befindet sich ein Ventil, welches den Eintritt einer Flüssigkeit gestattet, aber durch Druck von der entgegengesetzten Seite sich schliesst.

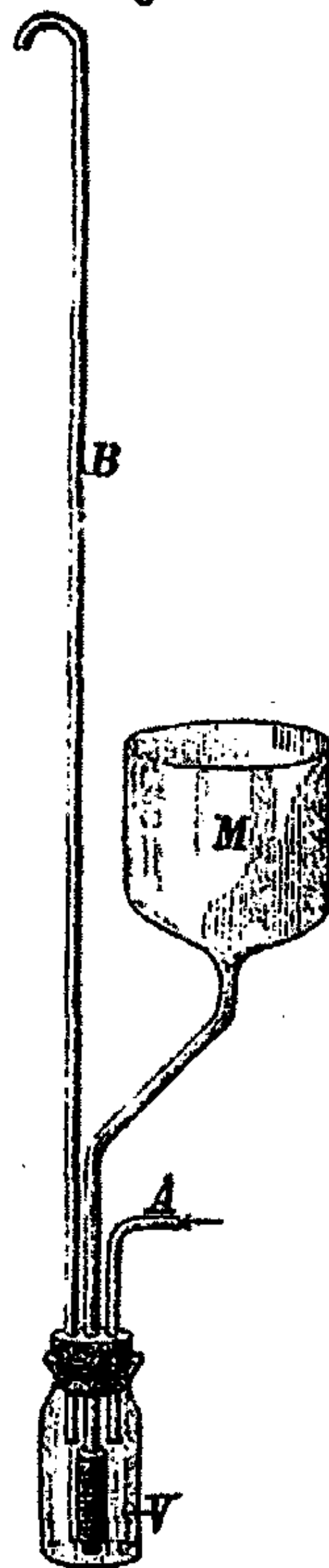
Giesst man nun Quecksilber in den Behälter *M*, so fliesst dasselbe in die Flasche, vorausgesetzt der Druck der Quecksilbersäule übersteigt den Druck der Wassersäule in *B* und die darin stattfindende Reibung. Es sollte die Quecksilbersäule ein Viertel oder ein Fünftel der Höhe der Wassersäule besitzen und muss der Wasserzufluss so regulirt werden, dass eine zu grosse Reibung nicht entsteht.

Das Quecksilber steigt nun im Glasrohr *B*, bis es beinahe das Niveau im Behälter *M* erreicht. Dann schliesst sich das Ventil, und ist der Durchmesser dieses Rohrs nicht zu gross, so muss das Quecksilber in demselben durch das Wasser bis zum Ausgang des Rohrs getragen werden. Sobald das Quecksilber hier austritt, öffnet sich das Ventil von Neuem und derselbe Vorgang wird wiederholt.

Dieser einfache Apparat dürfte wohl am Besten als Quecksilberheber bezeichnet sein. Um seine Vortheile ganz zu würdigen, muss er in Thätigkeit gesehen werden. Er arbeitet schnell und sicher, die automatische Thätigkeit des Ventils erlaubt seine Verwendung als interessanten physikalischen Apparat.

Zwei Arten Ventile wurden gebraucht, beide ergaben zufriedenstellende Resultate. *V* in Fig. 1 zeigt das wohlbekannte Bunsen'sche Ventil. Es sollte dieses aus einem starkwandigen Stück Gummischlauches hergestellt werden, um dem Druck nicht nachzugeben.

Fig. 1.



Das andere Ventil ist vielleicht dem Bunsen'schen noch vorzuziehen, da es einen sehr starken Druck aushält, und wenn es richtig gemacht ist, das Quecksilber etwas regelmässiger speist.

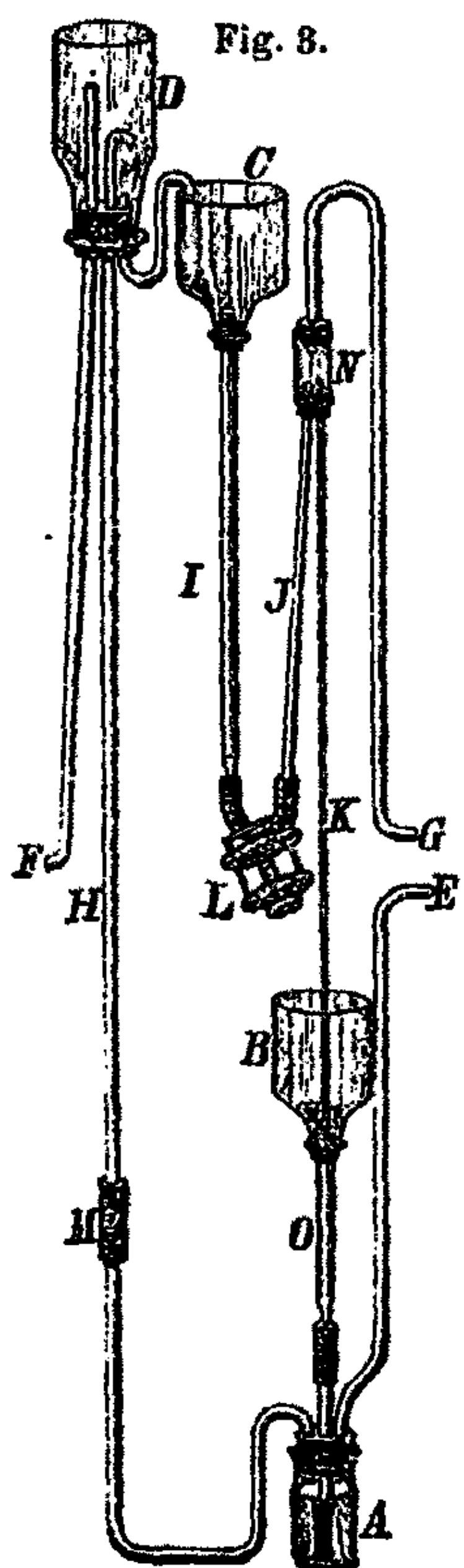
Es wird auf folgende Weise hergestellt. Man schleift ein dünnwandiges Glasrohr, bis dasselbe eine enge Oeffnung zeigt, wie in Fig. 2*b*. Ein weicher, dünnwandiger Gummischlauch, welcher eng an das Rohr schliesst, wird dann bis beinahe zur Mitte angeschnitten, wie Fig. 2*a* zeigt. Nun zieht man den Schlauch über das Rohr in der Weise, dass die Oeffnungen sich gegenüber stehen.



Welches der beiden Ventile man nun auch braucht, es muss dasselbe gross genug sein, das Quecksilber schnell zu speisen, im entgegengesetzten Falle büsst der Apparat

an Leistungsfähigkeit ein.

Fig. 3 zeigt eine Sprengel'sche Pumpe nebst dem Quecksilberheber, wie er jetzt im hiesigen Laboratorium gebraucht wird. Um eine übersichtliche Darstellung der Einzeltheile zu gewinnen, hat der Zeichner die verschiedenen Glasrohre verhältnissmässig gekürzt und einige andere Theile etwas vergrössert. Es kann der ganze Apparat mit Leichtigkeit aus den in jedem chemischen Laboratorium vorhandenen Materialien hergestellt werden.



Das Wasser tritt ein bei *E*, trägt das Quecksilber durch das Rohr *H* hinauf und fliesst durch *F* ab, während das Quecksilber durch das Abschlussrohr in den Behälter *C* der Sprengel'schen Pumpe austritt. Die Höhe des ganzen Apparats beträgt 2400 mm und der innere Durchmesser der Rohre *E*, *H* und *F* 5—6 mm.

Das Rohr *H* ist bei seinem Austritt aus der Flasche nach unten gebogen, um die Höhe der periodischen Quecksilbersäule zu verlängern. Die Rohre *I* und *J*¹⁾ verhindern das Eindringen von Luft, Wasser oder Schwefelsäure, die im Behälter *C* vorhanden sein mögen, in die eigentliche Pumpe, es mag das Quecksilber noch so langsam gespeist werden. Das Rohr *I* hat eine innere Weite von 8—10 mm und ist 900 mm

¹⁾ Eine Sprengel'sche Pumpe mit einer solchen Abänderung ist beschrieben und abgebildet in Sutton's »Volumetric Analysis«, Ausgabe von 1871, S. 262.

lang; das Rohr *J* ist 850 mm lang bei einem inneren Durchmesser von $3\frac{1}{2}$ mm. Das Rohr *K* der Sprengel'schen Pumpe ist ungefähr 1500 mm lang bei einem inneren Durchmesser von 3 mm. Die höchste Leistungsfähigkeit des Apparate wird nur dann erreicht, wenn das Fallrohr und sein innerer Durchmesser so gross sind, als es die Umstände erlauben¹⁾.

Ist der Durchmesser des Rohrs ungleich an den beiden Enden, so sollte das Ende mit dem kleinsten Durchmesser nach oben stehen, da hauptsächlich hier das Quecksilber das Rohr mitunter nicht vollkommen ausfüllt. Auch verhindert ein von unten nach oben verjüngtes Rohr das Austreten der Quecksilbersäule durch den Luftdruck, indem dieselbe sich während des Aufsteigens verlängert.

Das Rohr *N*²⁾ ist ungefähr 50 mm lang bei einer Weite von 12 mm. Es ist dasselbe von einem grösseren Rohr umgeben, das in der Abbildung nicht erscheint, und sind die beiden Enden derselben mit Kautschukpfropfen geschlossen. Das Rohr selbst ist mit concentrirtem Glycerin gefüllt³⁾.

Will man den luftleeren Raum möglichst trocken haben, so benutzt man anstatt Glycerin Quecksilber.

Das Rohr *G*, mit welchem das zu entleerende Gefäss verbunden ist, ist aus starkwandigem Glas und hat eine nur geringe Weite. Es muss der höchste Punkt der Krümmung des Rohrs das mögliche Niveau des Quecksilbers im Behälter *C* um ein kleines überragen.

Das Rohr *O* hat eine innere Weite von 8—10 mm, um das Auffüllen desselben mit Quecksilber zu erleichtern, und sein Fortsatz, auf welchem das Ventil sich befindet, eine solche von etwa 6 mm. Die Entfernung von *B* zu *A* bestimmt die Quecksilbermenge, welche durch eine gewisse Wassermasse gehoben werden kann. In dem hier besprochenen Apparat beträgt diese Entfernung 500 mm und genügt sie zu einem schnellen Betrieb der Pumpe. Hat man genügenden Wasser-

¹⁾ Sprengel giebt die geeignetste innere Weite des Fallrohrs mit $2\frac{1}{2}$ mm. (Jour. Chem. Soc., 1865, S. 15). Er sagt, dass ein grösseres Rohr die Vacua von $\frac{1}{2}$ —1 mm unter der Barometerhöhe stehen lasse. Es dürfte daher rathsam sein, im Falle man einen möglichst luftleeren Raum wünscht, ein Rohr mit dem von ihm angegebenen Durchmesser zu verwenden.

Sprengel beschränkte die Länge des Fallrohrs auf ein gewisses Maass, um das Eingiessen des Quecksilbers in den Behälter am oberen Ende des Rohrs ohne weitere Hilfsmittel zu ermöglichen. Braucht man den neuen Quecksilberheber, so kann ein bedeutend längeres Fallrohr zur Anwendung kommen.

²⁾ Eine Verbindung dieser Art für eine Sprengel'sche Pumpe wurde von Johnson und Jenkins beschrieben im Am. Chem. Jour., Vol. II, S. 29.

³⁾ Eine Verbindung mit Glycerin umgeben und für denselben Zweck wurde von Frankland und Armstrong beschrieben im Jour. Chem. Soc., 1868, S. 91.

leitungsdruck, so dürfte sich dieselbe auf 600 mm und darüber erweitern lassen. Eine verhältnissmässige Verlängerung des ganzen Apparats ist dann zu empfehlen.

Es muss der Abstand des Behälters *B* von der Ventilflasche um ein Bedeutendes geringer sein als die Höhe der Quecksilbersäule, welche durch directen Druck vermittelt des zu Gebote stehenden Wasserdruckes gehoben werden kann. Um einen Apparat, welcher die vorhergehenden Dimensionen besitzt, im Betriebe zu erhalten, genügt ein Wasserdruck etwas geringer als der Druck, den eine gewöhnliche Wasserstrahlpumpe erfordert.

Der Quecksilberheber verdankt sein Entstehen dem schwankenden Wasserleitungsdruck im hiesigen Laboratorium, der sich beim Destilliren unter vermindertem Druck als ein erhebliches Hinderniss erwies, und hat sein Gebrauch diesen Uebelstand erfolgreich beseitigt.

Die Flasche *A* sollte genügenden Raum zum Einsetzen der drei Rohre bieten und nicht mehr. Es muss der Pfropfen sorgfältig mit Draht befestigt werden, ehe man das Ganze in Gang setzt.

Das den Apparat tragende Stativ besteht aus einem aufrechtstehenden Brett, 300 mm breit, dasselbe ist in einen 600 mm im Quadrat haltenden Fuss eingefügt. Die Behälter *B*, *C* und *D* sind in dieses Brett sorgfältig eingepasst und zwar so, dass die verschiedenen Rohre auf der Fläche desselben ruhen.

Um den Apparat in Gang zu bringen, lässt man einen Wasserstrahl langsam durchfliessen, sodann giesst man das Quecksilber in den Behälter *B*. Der geeignetste Druck lässt sich leicht durch einen Versuch bestimmen.

Soll die Pumpe ausser Gebrauch gesetzt werden, so schliesst man zuerst den Schraubenquetschhahn *L*, den Ueberschuss von Quecksilber, gewöhnlich nur eine geringe Quantität, lässt man nach *C* steigen, ehe man das Wasser abstellt.

Sollte bei dem nächsten Gebrauche der Pumpe das in der Ventilflasche und den damit verbundenen Rohren stehende, überschüssige Quecksilber von dem Wasser nicht aus dem Rohr *H* gehoben werden können, so nimmt man das Stück Gummirohr *M* ab und lässt den Ueberschuss hier austreten.

Das Quecksilber, das in die Sprengel'sche Pumpe fliesst, trägt mitunter Wassertheilchen. Dieser Fall tritt ein, wenn Wasser im Behälter *C* vorhanden ist und wenn man zu gleicher Zeit das Quecksilber schneller durch die Pumpe fliessen lässt, als der Heber es befördert. Es sinkt in Folge dessen das Quecksilber in dem Rohr *I* um ein Bedeutendes, doch kann man dem vorbeugen durch Eingiessen von concentrirter Schwefelsäure in den Behälter *C*.

Sheffield Laboratory, New Haven Conn., im März 1891.

181. C. A. Bischoff: Ueber Trimethylbernsteinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

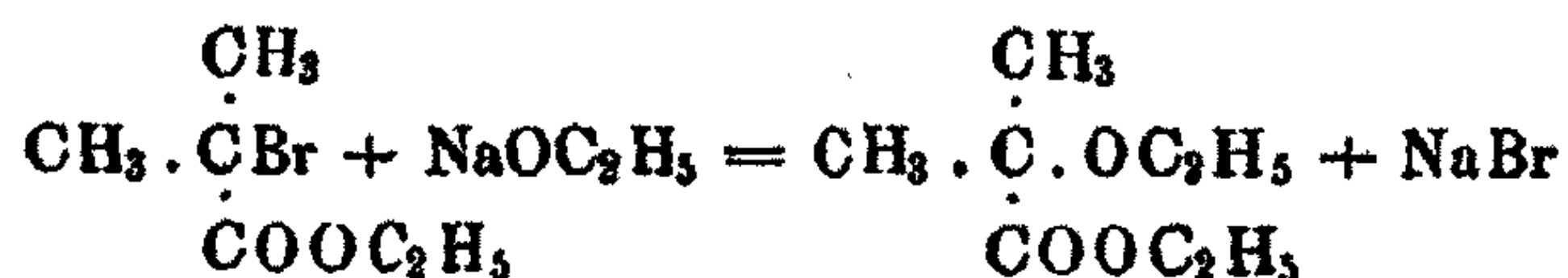
(Eingegangen am 8. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

 α -Bromisobuttersäureester.

Der als Ausgangsmaterial zur Synthese trisubstituierter Bernsteinsäuren verwendete α -Bromisobuttersäureester hatte sich, wie früher mitgetheilt wurde, und wie auch aus den im Folgenden beschriebenen Versuchen hervorgeht, stets so verhalten, als ob derselbe β -Bromisobuttersäureester enthielte. Es war daher meine Aufmerksamkeit in erster Linie darauf gerichtet, zu untersuchen, ob das Ausgangsmaterial ein einheitlicher Körper war. Gelang es dies zu beweisen, dann war der abnorme Verlauf der Einwirkung dieses Körpers auf Natriummalonsäureester und dessen Substitutionsproducte nach den herrschenden Theorien nicht erklärbar. Es ist mir nun gelungen in der That nachzuweisen, dass der α -Bromisobuttersäureester ein einheitlicher Körper ist, und zweitens, dass ein Wasserstoffatom in einer Methylgruppe eine besondere Beweglichkeit besitzt.

Für die Einwirkung des genannten bromirten Esters in alkoholischer Lösung kommt in erster Linie sein Verhalten zu Natriumäthylatlösung in Betracht. Der Verlauf der betreffenden Reaction ist aber ein sehr complicirter.

Nimmt man auf 50 g Ester 5.9 g Natrium in 77 cm Alkohol gelöst, was der folgenden Gleichung entspricht:



so reagirt die Masse nach einstündigem Kochen im Wasserbade neutral. Von dem berechneten Bromnatrium konnte jedoch bei verschiedenen Versuchen nur 63—66 pCt. aufgefunden werden, so dass also ein nicht unerheblicher Theil des Natriumäthylates verseifend gewirkt hatte. Natürlich war auch ein Theil des Broms an organische Reste gebunden geblieben. Sowohl die direct in der alkoholischen Lösung enthaltenen Oele, als die durch Ansäuern des Natriumsalzes und Ausschütteln mit Aether gewonnenen erwiesen sich als bromhaltig. Es konnte, da auch die Rectification kein einheitliches Product ergab, nicht an eine Isolirung der erwarteten Aethoxyisobuttersäure, Methacrylsäure oder ihrer Ester gedacht werden.

Die Verseifung des Bromisobuttersäureesters mit alkoholischer Kalihydratlösung ergab dagegen mit unzweifelhafter Sicherheit,

dass die von Hell und Waldbauer¹⁾ bei der in Rede stehenden Reaction gewonnene α -Aethoxyisobuttersäure (Sdp. 180°) von beträchtlichen Mengen Methacrylsäure und α -Oxyisobuttersäure begleitet ist. Den Nachweis der beiden letzteren Säuren konnte ich auf folgende Weise erbringen.

Nach beendigter Verseifung wurde der Alkohol verjagt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure die organische Säure durch Ausschütteln mit Aether isolirt. Bei der Rectification derselben, welche zehnmal wiederholt wurde, ergab sich ein deutlicher Siedepunkt bei 160° (Methacrylsäure), 180° (Aethoxyisobuttersäure), 212° (Oxyisobuttersäure). Die zwischen 210 und 215° aufgefangenen Antheile erstarrten bald zu grossen gut ausgebildeten Tafeln, welche sich als hygroscopisch erwiesen, nach dem Trocknen schon bei 50° sublimirten und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt 81° aufwiesen. Oxyisobuttersäure soll nach Fittig²⁾ bei 80.5°–81.5° schmelzen. Da die bei 160–170° aufgefangenen Antheile, welche die Methacrylsäure enthalten mussten, die für letztere Säure charakteristische Polymerisationserscheinung nur in geringem Maasse zeigten, wurde bei einer Wiederholung des Versuches die von Fittig und seinen Schülern wiederholt benutzte Reinigung der Säure durch Destillation mit Wasserdampf vorgenommen. Das saure Destillat löste Calciumcarbonat in der Kälte und gab beim Eindampfen der Calciumsalzlösung schöne prismatische Krystalle, deren Aussehen mit der von Prehn gegebenen Beschreibung übereinstimmte. Die aus dem getrockneten Kalksalz freigemachte Säure wurde destillirt und nun zeigten die zwischen 155 und 165° übergegangenen Antheile den charakteristischen Uebergang der Methacrylsäure in die porzellanartige Modification auf das Allerdeutlichste. Ich habe ausserdem von der Methacrylsäure ein neues krystallinisches Derivat dargestellt: das Anilid:



Moleculare Mengen Säure und Anilin wurden so lange im Oelbade am Steigrohr auf 190° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe beim Reiben in der Kälte erstarrte. Die Krystalle wurden mit verdünnter Essigsäure gewaschen und wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. So erhielt ich stark atlasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 120°.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₁ NO	Gefunden
C	74.5	75.2 pCt.
H	6.8	7.2 >

¹⁾ Diese Berichte X, 448.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 200, 86.

War damit nachgewiesen, dass in der That in alkoholisch-alkalischer Lösung aus α -Bromisobuttersäure Methacrylsäure entsteht, so war es für die Reactionen mit Malonsäureester von Wichtigkeit, zu erfahren, in welchem quantitativen Betrage diese Säure sich bildet. Eine zuverlässige Methode zur quantitativen Trennung der drei erhaltenen Säuren liegt nicht vor, so dass die Destillation des Säuregemisches allein einen allerdings etwas unsicheren Schluss auf das Verhältniss der drei Säuren zulässt. Danach beträgt die Menge der Methacrylsäure ungefähr den dritten Theil der theoretisch berechneten Quantität.

Zelinsky und Bresedka ¹⁾ glauben, dass Methacrylsäure nur in sehr geringer Menge aus α -Bromisobuttersäure entstehe und verwerthen diese Behauptung gegen die von Auwers und Jackson gegebene Erklärung der Bildung von substituirten Carboxyglutarsäureestern. Sie berufen sich dabei auf die Angaben von Engelhorn ²⁾. Letzterer Forscher hat aber die erhaltene Menge Methacrylsäure auf 38 pCt. bei Verwendung von Baryt angegeben und nur bei Anwendung von Natriumcarbonat zu 10 pCt. Endlich hat Thomsen (l. c. p. 87) durch Kochen mit Wasser 18 pCt. Methacrylsäure erhalten. Wie ersichtlich, kommt es hier ganz auf die Wahl des Spaltungsmittels an und in dieser Beziehung steht der Baryt offenbar dem alkoholischen Kali am nächsten.

Ich kann indess die von den genannten Chemikern benutzte Methode, die entstandene Methacrylsäure quantitativ zu bestimmen, nicht als einwandfrei gelten lassen. Dieselben trennen die Methacrylsäure von der gleichzeitig in Hauptmenge entstandenen α -Oxyisobuttersäure durch Destillation mit Wasserdampf. Das hat zur Voraussetzung, dass hierbei die Oxybuttersäure sich nicht in nennenswerther Menge verflüchtigt. Im Lehrbuch von Beilstein wird die letztere Säure als mit Wasserdämpfen flüchtig beschrieben. Vermuthlich ist diese Angabe einer Mittheilung Städeler's ³⁾ entnommen. Jedenfalls ist dieselbe richtig. Als 5 g α -Oxyisobuttersäure (reines Kahlbaum'sches Präparat) mit Wasserdampf destillirt wurden, gingen in je 15 Minuten ungefähr 100 ccm Wasser über und diese enthielten, was durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Barytwasser festgestellt wurde, in der

I. Viertelstunde	1.17 g
II. »	0.91 »
III. »	0.85 »
	2.93 g Säure.

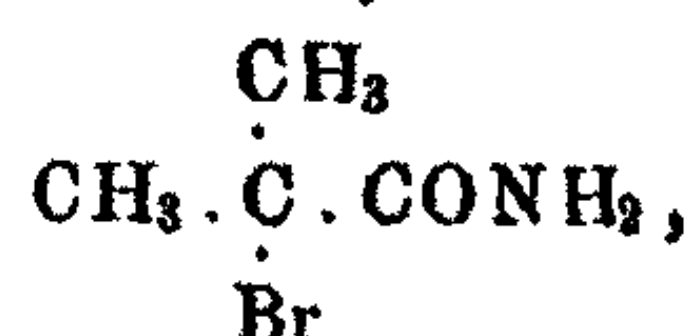
¹⁾ Diese Berichte XXIV, 462.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 200, 68—70.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 111, 321.

Ich habe die Destillation nicht bis zum Aufhören der sauren Reaction fortgesetzt, da die gegebenen Zahlen schon zeigen, dass die α -Oxyisobuttersäure in der That in nennenswerther Menge flüchtig ist. Daraus erklärt es sich wohl auch, warum Thomsen's Calciumbestimmungen im methacrylsauren Salz etwas zu niedrig ausgefallen sind und warum C. Kolbe ¹⁾ nach Engelhorn's Verfahren keine gute Ausbeute an Methacrylsäure erzielen konnte.

Nachdem durch meine Versuche erwiesen war, dass aus dem α -Bromisobuttersäureester sich in der That unter den angegebenen Bedingungen Methacrylsäure bildet, blieb die Frage offen, ob die letztere nicht etwa aus beigemengtem β -Bromisobuttersäureester entsteht. Ich versuchte daher, den bromirten Ester durch einfache Reactionen in krystallinische Derivate überzuführen und erhielt durch concentrirte Ammoniaklösung in der Kälte ein prachtvoll krystallisirendes Amid:

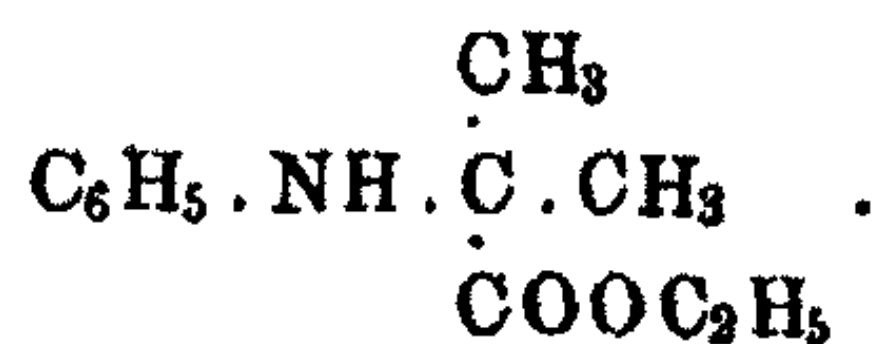


welches bei 147° schmolz und einen einheitlichen Eindruck machte. Die tafelförmigen Krystalle waren in Benzol schwer, in Chloroform, namentlich in der Hitze, leicht löslich und konnten aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt werden.

Da auch nach längerer Zeit die quantitative Ueberführung des Bromesters in das Amid nicht erfolgt war, so wurde derselbe mit Anilin behandelt.

Die Einwirkung des Anilins bei 0° führt zur Bildung schöner Nadeln, deren Menge aber nur eine sehr geringe ist und welche bis 250° ungeschmolzen bleiben. Bei mittlerer Temperatur dagegen wirkt das Anilin schon tiefer zersetzend auf den Bromester ein, indem es zur Bildung von Bromwasserstoffanilin kommt.

α -Anilidoisobuttersäureester,



2 Moleküle Anilin (30 g) und 1 Molekül Bromisobuttersäureester wurden zwei Stunden auf 150—160° erhitzt. Das entstandene Bromwasserstoffanilin wurde mittelst Wasser entfernt. Das in Wasser unlösliche dicke Oel wurde an der Luft rectificirt und ging bei 758 mm (Zincke'sches Thermometer ganz im Dampf) bei 270—271° über. In der Kälte erstarrte dasselbe zu dicken Säulen, welche bei 30° schmolzen.

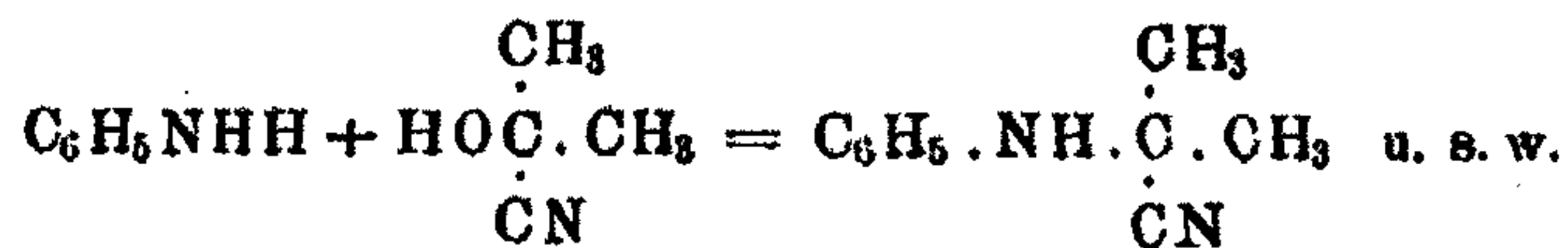
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 25, 371.

Ber. für $C_{12}H_{17}NO_2$	Gefunden
C 69.6	69.1 pCt.
H 8.2	8.2 „

Dieser Ester gab beim Verseifen mit wässrigem Kali die

α -Anilidoisobuttersäure, Schmp. 185°,

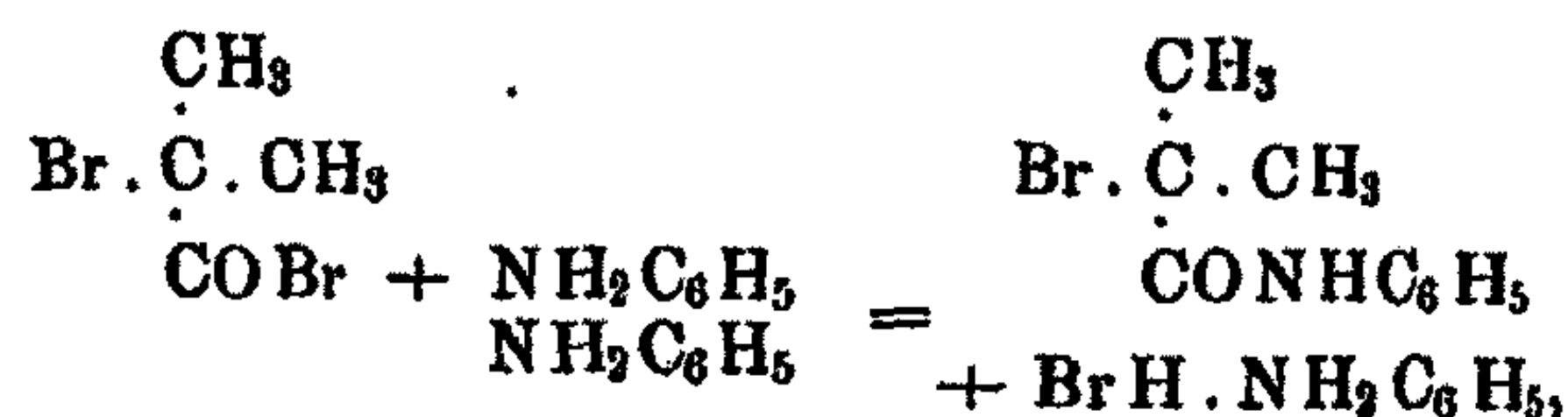
welche bereits von F. Tiemann¹⁾ dargestellt worden ist. Die Angaben Tiemann's über die Eigenschaften der Säure kann ich in allen Punkten bestätigen. Der Umstand, dass Tiemann vom Aceton ausgehend zu dieser Säure gelangte, lässt keinen Zweifel an ihrer Constitution zu:



Ein zweiter Ester oder eine zweite Säure wurde nicht aufgefunden.

Da die Einwirkung des Anilins auch in der Hitze nicht quantitativ verläuft, so war die Bildung nur einer und zwar der α -Verbindung noch kein endgültiger Beweis gegen das Vorhandensein des β -Bromisobuttersäureesters. Dieses letzte Glied in der Beweiskette wurde schliesslich auf folgendem Wege hergestellt:

Der Bromisobuttersäureäthylester wird bekanntlich durch Einwirkung von Alkohol auf das Brombuttersäurebromid gewonnen. Ich nahm daher dieses Bromid und Anilin:



um das in der Gleichung angeführte α -Bromisobuttersäureanilid darzustellen. Das α -Bromisobuttersäurebromid war durch Rectification im Vacuum aus dem Wasserbade gereinigt und ging bei 8 mm zwischen 60—60.6° über.

Zur Ausführung des Versuches wurden 23 g Bromid mit 50 ccm Benzol, 18.6 g Anilin mit 20 ccm Benzol verdünnt und die erstere Flüssigkeit zur zweiten portionenweise hinzugegossen. Unter Erwärmung schieden sich farblose Krystalle ab, und der Geruch des Säurebromids verschwand fast vollständig. Durch Zusatz von Wasser wurde das Bromwasserstoffanilin in Lösung gebracht und die Benzolschicht geschieden, filtrirt, um Spuren von Feuchtigkeit zurückzuhalten, und das Benzol aus dem Wasserbad im Vacuum abdestillirt. Es hinterblieben farblose Krystalle, welche bei 82° glatt schmolzen. Die Menge der getrockneten Krystalle betrug 22.3 g, während 24.2 g hätten

¹⁾ Diese Berichte XV, 2042.

entstehen sollen. Der Verlauf des Processes war also, soweit dies überhaupt erwartet werden kann, ein nahezu quantitativer. Das Anilid war nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein und schmolz bei 83° constant. Nebenproducte waren keine aufzufinden.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
	für $C_{10}H_{12}NOBr$	I.	II.	III.	
N	5.8	5.8	5.7	—	
Br	33.1	—	—	33.0	»

Der Körper ist in kaltem Wasser schwer, in kaltem Benzol leicht löslich und krystallisirt in langgestreckten rechtwinkligen Prismen.

Weitere Mittheilungen über dieses Product und die analog darstellbaren Derivate der Brompropionsäure und Bromnormalbuttersäure sollen gelegentlich der Ueberführung dieser Substanzen in Piperazine gemacht werden.

Trimethylbernsteinsäure.

90 g Methylmalonsäureester wurden mit 120 ccm Xylol gemischt, mit 11.5 g metallischem Natrium in kleinen Stücken versetzt und am Rückflusskühler langsam erwärmt. Das Natrium ging fast vollständig in Lösung, indem sich reichlich Wasserstoff entwickelte. Dabei schied sich eine feste Natriumverbindung ab, welche in Xylol suspendirt mit 94 g Bromisobuttersäureester versetzt und im Autoclaven auf $180-200^{\circ}$ erhitzt wurde. Nach 5 Stunden war die Reaction neutral. Die Masse wurde mit warmem Wasser in einen Scheidetrichter gespült, die Bromnatriumlösung getrennt und das trübe Oel erst durch ein Faltenfilter, dann durch ein mit Benzol getränktes glattes Filter filtrirt. Das nun klare Oel wurde einer dreimaligen fractionirten Destillation bei 733 mm Barometerstand unterworfen und dabei folgende Ausbeute erzielt:

200—250°:	15.0 g	
250—275°:	13.0 g	Bei 279° und 283°
275—285°:	33.0 g	wurden Siede-
285—290°:	2.5 g	punkte beobachtet.
290—295°:	7.5 g	
ob 295°:	7.0 g	
	<u>78.0 g.</u>	

Die 33 g farblosen Oeles, welche innerhalb 275 und 285° aufgefangen worden waren, wurden mit 40 g Kaliumhydrat und 40 g Alkohol (96 pCt.) am Rückflusskühler verseift und nach dem Abdestilliren des Alkohols im Vacuum mit Aether ausgeschüttelt. Das ungelöst gebliebene, körnige Kalisalz wurde mit der berechneten Menge concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.2) verrieben und mit Aether

ausgeschüttelt. Die Aetherlösungen hinterliessen einen gelb gefärbten Syrup, welcher am Steigrohr im Oelbad auf 200° erhitzt wurde, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr zu beobachten war. Dann wurde der Kolbeninhalt der fractionirten Destillation unterworfen und die übergegangenen Oele durch anhaltendes Kochen mit Wasser in Lösung gebracht. Beim Eindampfen dieser filtrirten Säurelösung zeigte es sich, dass eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure vorhanden war. Die beim Reiben in der Kälte aus den Rückständen krystallinisch erhaltene Säure wurde abgepresst, und da alle Antheile aus den zwischen 150 und 250° aufgefangenen Fractionen der Anhydride dieselbe Krystallform und ähnliche Schmelzpunkte zeigten, wurden dieselben vereinigt und aus Chloroform umkrystallisirt. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Benzol und Waschen mit Ligroin war die Säure rein.

Ber. für $C_7H_{12}O_4$		Gefunden	
		I.	II.
C	52.25	52.1	52.2 pCt.
H	7.5	7.5	7.6 »

Die Säure ist in Wasser und Chloroform leicht, in Benzol in der Kälte schwer löslich, in der Hitze leichter löslich, in Ligroin ist dieselbe nahezu unlöslich.

Aus Benzol krystallisirt dieselbe in durchsichtigen Prismen, welche häufig ähnlich denen der Benzoësäure rechtwinklig verwachsen sind. Aus Wasser wurden ebenfalls prismatische Krystalle erhalten. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Säure bei 139.5° und giebt beim weiteren Erhitzen (schon bei 152°) deutlich Wasser ab. Die Bestimmung des Leitvermögens führte zu folgendem Werth:

$$M_{\infty} = 351. \quad K = 0.031.$$

Die mässig verdünnte Lösung des neutralen Ammoniumsalmes gab mit Magnesium-, Strontium-, Baryum-, Cadmiumchlorid, ferner mit Kobalt- und Nickelsulfat weder in der Kälte noch in der Hitze eine Fällung. Calciumchlorid gab in der Kälte keinen, in der Hitze einen aus durchsichtigen Prismen von quadratischem Aussehen bestehenden Niederschlag, welcher sich in der Kälte nicht wieder löste. Zinksulfat giebt erst in der Hitze eine krystallinische Fällung, die sich in der Kälte wieder löst. Mangansulfat giebt in der Kälte keinen Niederschlag, in der Hitze eine Trübung, Eisenchlorid einen aus gelben Flocken bestehenden Niederschlag, welcher in der Hitze nicht gelöst wird, Kaliumaluminiumsulfat beim Stehen oder in der Hitze sofort weisse Flocken, Kupfersulfat einen blaugrünen, krystallinischen Niederschlag, welcher sich in der Hitze nicht löst, Mercurichlorid

einen weissen körnigen, Silbernitrat einen weissen pulverigen Niederschlag, welche sich beide in der Hitze nicht lösen, und Bleinitrat in der Hitze einen pulverigen Niederschlag.

Neben dieser Säure war bei der Verseifung des Esters noch eine zweite niedrig schmelzende Säure entstanden. Dieselbe konnte bequem von der zuvor beschriebenen dadurch getrennt werden, dass das Säuregemisch wie oben mitgetheilt der fractionirten Destillation unterworfen worden war. Die zwischen 260 und 280° aufgefangenen Antheile liessen sich durch kochendes Wasser leichter in Lösung bringen als die niedrig siedenden Partien.

Nach dem Eindampfen der wässerigen Lösung zeigten sich in der Kälte nur Spuren von prismatischen Krystallen, das Meiste war ein Syrup, welcher in Wasser gelöst mit Calciumcarbonat übersättigt wurde. Aus dem in der Hitze gewonnenen Filtrate krystallisirten beim Einengen geringe Mengen des oben beschriebenen durchsichtigen Calciumsalzes aus, welche wieder abfiltrirt wurden; beim Verdampfen des Filtrates erschienen undurchsichtige Rosetten, welche eine grosse Aehnlichkeit mit dem früher dargestellten Calciumsalz der *p*-Dimethylglutarsäure zeigten. Das Calciumsalz wurde mit concentrirter Salzsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

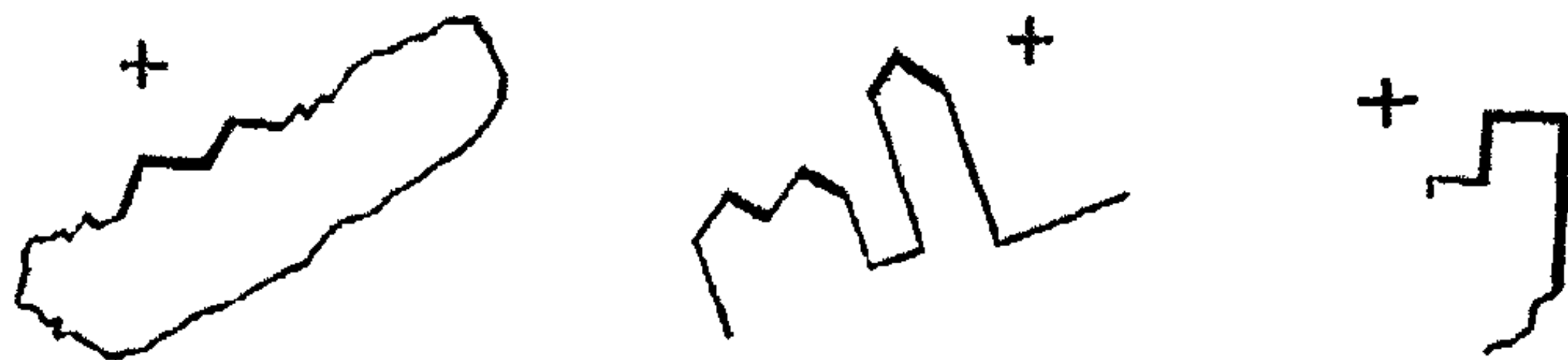
Die ätherische Lösung hinterliess einen syrupartigen, farblosen Rückstand, welcher mit heissem Wasser aufgenommen, von Oel Spuren durch Filtration befreit und eingedampft wurde. Die aus dem Rückstand durch Reiben mit Schnee sofort erzeugten farblosen Krystalle wurden aus Chloroform, worin dieselben leicht löslich waren, umkrystallisirt und erschienen dann in der Form der bei der Dimethylglutarsäure beobachteten opacen Warzen. Durch Waschen mit Ligroin, Umkrystallisiren aus absolutem Aether wurde die Säure rein erhalten und zeigte den Schmelzpunkt 102—105°. Eine Vergleichung der Eigenschaften, insbesondere das Verhalten beim Erhitzen und der höhere Siedepunkt der Fraction sprechen dafür, dass hier die symmetrische Dimethylglutarsäure vorlag.

Die soeben beschriebene Trimethylbernsteinsäure ist offenbar identisch mit der kürzlich von Zelinsky und Bresedka¹⁾ erhaltenen Säure gleichen Namens.

Ueber die Krystallform meiner Säure verdanke ich Hrn. Dr. B. Doss, Docent für Mineralogie am hiesigen Polytechnikum folgende Mittheilung: »Aus Wasser krystallisiren säulenförmige, skelettartig

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 471.

ausgebildete Krystalle, meist in gitterförmiger Verwachsung. Krystallsystem anscheinend hexagonal-rhomboëdrisch, wobei das Längenwachstum der Krystalle nach einer Rhomboëderfläche stattfindet. An beifolgender Figur bezeichnen die scharf angezogenen Linien



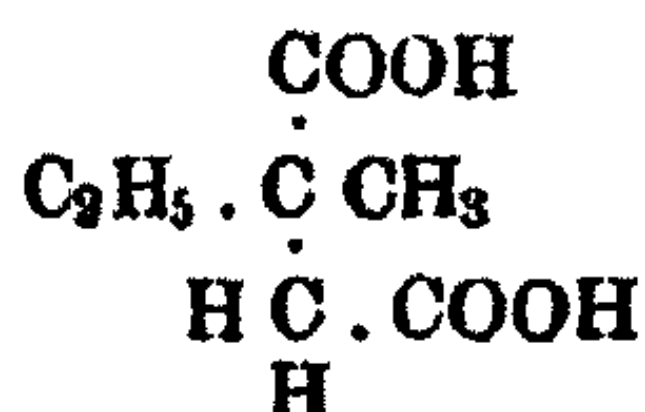
die Flächen des Prismas und der Basis, parallel welchen die Hauptschwingungsrichtungen des polarisirten Lichtes gelegen sind. Lebhaftige Polarisationsfarben.

Aus Benzol wurden mikroskopische Krystalle erhalten, welche ebenfalls dem hexagonalen und zwar dem rhomboëdrischen System angehören. 1) Pallein; 2) $P. \infty P$; 3) $\infty P. P$; 4) $\infty P. R$. Bei schneller Krystallisation entstehen keilförmige Krystalle, welche einem sehr spitzen Rhomboëder angehören dürften.

Nach dem Leitvermögen steht die Säure der Tetramethylbernsteinsäure sehr nahe:

Methylb.: 0.0086	Trimethylb.: 0.0306
as. Dimethylb.: 0.0080	Tetramethylb.: 0.0314

Früher habe ich im Einklang mit C. Hell die aus Amylenbromid erhaltene Säure $C_7H_{12}O_5$ (Schmp. 106° ; $K = 0.0089$) für die echte Trimethylbernsteinsäure gehalten. Die Hell'sche Säure ist auch ihrem Verhalten beim Erhitzen nach eine wirkliche Bernsteinsäure. Da nun dieselbe nicht mit der Trimethylbernsteinsäure identisch ist, so bleibt für dieselbe vorläufig die Formel der asymmetrischen Aethylmethylbernsteinsäure



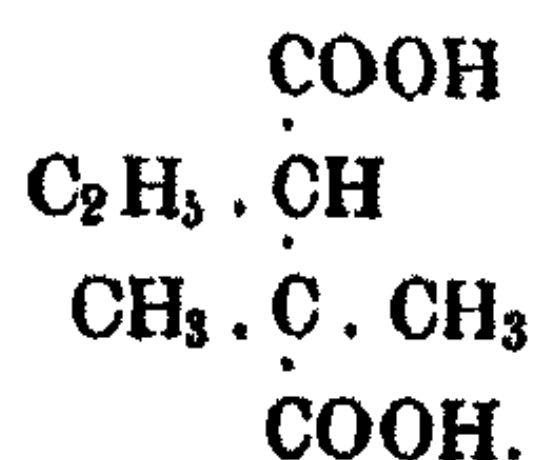
übrig. Ist diese Annahme richtig, dann müsste das Ausgangsamylen nicht Trimethyl- sondern Aethylmethyläthylen enthalten haben, was aufzuklären Herrn C. Hell überlassen bleiben muss.

192. C. A. Bischoff: Ueber Aethyl-, Propyl- und Benzyl-
dimethylbernsteinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 8. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aethyldimethylbernsteinsäure¹⁾,



Die in der vorläufigen Mittheilung²⁾ angegebene Einwirkung von Bromisobuttersäureester auf die Xylollösung des Natriumäthylmalonsäureesters haben wir mit grösseren Mengen wiederholt und bei Verwendung von 76 g Natrium 525 g des zwischen 240 und 300° aufgefundenen dreibasischen Esters erhalten. Die Verseifung wurde durch concentrirte wässrige Kalilösung im Autoclaven bewerkstelligt. Bei der Rectification der zweibasischen Säure wurden folgende Fractionen erhalten:

160—180°: 4.3 g	190—200°: 6.2 g
180—190°: 12.0 »	200—220°: 6.3 »
	220—240°: 11.6 »
	I. Sa 24.1 g
240—245°: 6.5 g	III. 265—280°: 20.3 g
245—250°: 6.3 »	
250—255°: 8.3 »	280—285°: 6.3 g
255—260°: 7.8 »	285—290°: 5.8 »
260—265°: 7.1 »	290—295°: 4.6 »
II. Sa 36.0 g	IV. Sa 16.7 g

Die farblosen Oele wurden mit einer gemessenen Lösung von Kaliumhydrat versetzt, gekocht, filtrirt und das erkaltete Filtrat mit der auf das Kali berechneten Menge concentrirter Salzsäure fractionirt angesäuert und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Aus den Fractionen 190—240° wurde so eine krystallinische Säure erhalten, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 139° schmolz und mit der früher beschriebenen Aethyldimethylbernsteinsäure identificirt wurde.

Aus den wässerigen Mutterlaugen dieser Säure wurden niedriger schmelzende Antheile isolirt, welche sowohl durch wiederholtes Um-

¹⁾ Aus der Inaugural-Dissertation des Herrn Dr. Mintz. Leipzig 1891.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3410.

krystallisiren als auch durch Ueberführung in das Zinksalz, welches in heissem Wasser nur theilweise löslich war, und Regeneration der Säure nicht von constantem Schmelzpunkt erhalten werden konnten. Die Analyse deutete darauf hin, dass hier wohl kaum ein niedriger schmelzendes Isomeres vorliegen konnte, da der Kohlenstoffgehalt und der Wasserstoffgehalt zu niedrig gefunden wurde.

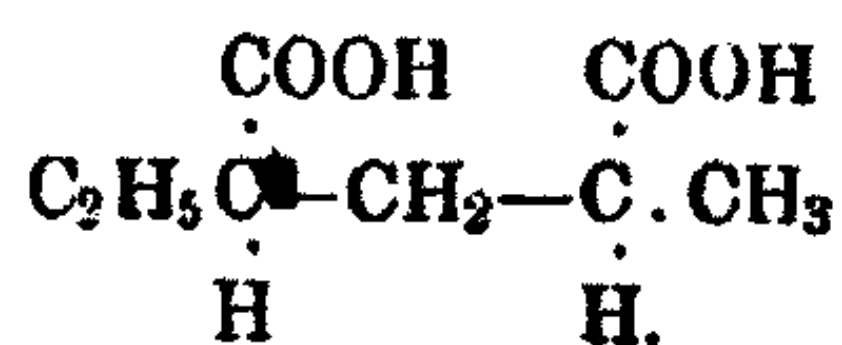
Berechnet für $C_8H_{14}O_4$		Gefunden	
		Fraction	Schmelzpunkt
C.	55.2	100—108°	90—113°
H	8.0	53.33	52.8 pCt.
		7.6	7.6 »

Häufiges Umkrystallisiren aus Chloroform, Benzol, Ligroin, Aether ergab auch in den niedrigst schmelzenden Antheilen noch immer unverkennbare Mengen der Säure vom Schmelzpunkt 139°.

Dieselben Erfahrungen wurden bei den wässerigen Mutterlaugen aus der Anhydridfraction II (Siedepunkt 240 — 265°) gemacht; dieselben enthielten nur äusserst geringe Mengen niedrig schmelzender Körper, während die Hauptmenge sehr leicht mit dem Schmelzpunkt 139° rein erhalten werden konnte.

Dagegen ergab die IV. Fraction (Siedepunkt 280 — 295°) als Hauptproduct niedrig schmelzende Säuren, die sich anfangs ölig abschieden, bald aber krystallisirten und durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin in drusenförmig verwachsenen Prismen erhalten werden konnten. Der Schmelzpunkt dieser Säuren, die Analyse und das Aussehen, die Löslichkeitsverhältnisse und das Leitvermögen deuten darauf hin, dass in dieser hochsiedenden Anhydridfraction die früher beschriebenen Aethylmethylglutarsäuren vorhanden waren.

Ber. für $C_8H_{14}O_4$		Gefunden
C	55.2	54.9 pCt.
H	8.0	8.1 »



Die aus dem Zinksalz, durch Eintragen der fein gepulverten Substanz in mit absolutem Aether überschichtete, concentrirte Salzsäure, isolirte Säure erstarrte nach anhaltendem Reiben in der Kälte und schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heissem Ligroin bei 60—63°.

Leitvermögen: $\mu_{\infty} = 351 : K = 0.0061$.

Aus den besprochenen Anhydridfractionen war ausserdem durch Behandeln mit Zinkcarbonat das in heissem Wasser schwer lösliche Zinksalz dargestellt worden, welches bei 120° getrocknet, sich als wasserfrei erwies:

Ber. für $C_8H_{12}O_4Zn$		Gefunden	
		I.	II.
C	40.5	40.9	40.8 pCt.
H	5.1	4.8	5.1 »
Zn	27.4	27.5	27.5 »

Von den Eigenschaften der Aethyldimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 139°) ist noch Folgendes nachzutragen:

Die Säure giebt im Capillarröhrchen bei 145° deutlich und stürmisch Wasser ab. Die Lösung des neutralen Ammoniumsalzes gab mit Calcium-, Baryum-, Strontium- und Cadmiumsalzlösungen keine Fällung. Mangansulfat erzeugte eine geringe Trübung, Kaliumaluminiumsulfat in der Kälte eine weisse, Kupfersulfat eine grüne flockige, Eisenchlorid eine gelbbraune flockige Fällung. Blei-, Quecksilber- und Silbersalzlösungen gaben weisse Niederschläge. Das Zinksalz, in der Hitze abgeschieden, löste sich beim Erkalten wieder vollständig auf.

Hr. Dr. Doss beobachtete folgende Krystallisationserscheinungen:

1) Aus Benzol: In einem Falle entstanden tafelförmige Kryställchen mit gerundeten Flächen (rhombisch?), die in den allermeisten Fällen mit einer Fülle haarförmiger Nadeln überzogen waren.

In einem anderen Falle entstanden lange säulenförmige quergliederte derbe Krystalle von gerader Auslöschung, die oft in schnurförmig aneinander gereihte Doppelpyramiden übergehen. Die auch einzeln auftretenden Pyramiden sind oben und unten vierflächig, zuweilen in Combination mit der Basis also P.oP; sehr wahrscheinlich rhombisch.

2) Aus Ligroin: Gut ausgebildete aber winzigste Kryställchen von zweierlei Habitus. Die Mehrzahl zeigt die Combination eines Prismas mit äusserst stumpfen Polflächen (wahrscheinlich zwei Domen). Diese Krystalle scheinen sicher rhombisch zu sein. Die andere Kategorie zeigt Combination von Prisma mit einer steileren Pyramide (∞ P. P); zuweilen ist die Prismenkante abgestumpft. Ob rhombisch oder quadratisch ist mit Sicherheit nicht zu entscheiden.

Ich füge hinzu, dass die Säure aus heissem Wasser sich zunächst in langen, stark glänzenden durchsichtigen Nadeln ausscheidet, welche lebhaft polarisationsfarben zeigen, nach einiger Zeit aber zerfallen und zwar in matte kleine prismatische Kryställchen. Bei 17.5° löst sich 1 Theil Säure in 27 Theilen Wasser. Die Bestimmung des Leitvermögens der sehr sorgfältig gereinigten Säure ergab Hrn. P. Walden einen etwas geringeren Werth als in der vorläufigen Mittheilung angegeben war:

$$\mu_\infty = 351 : K = 0.056.$$

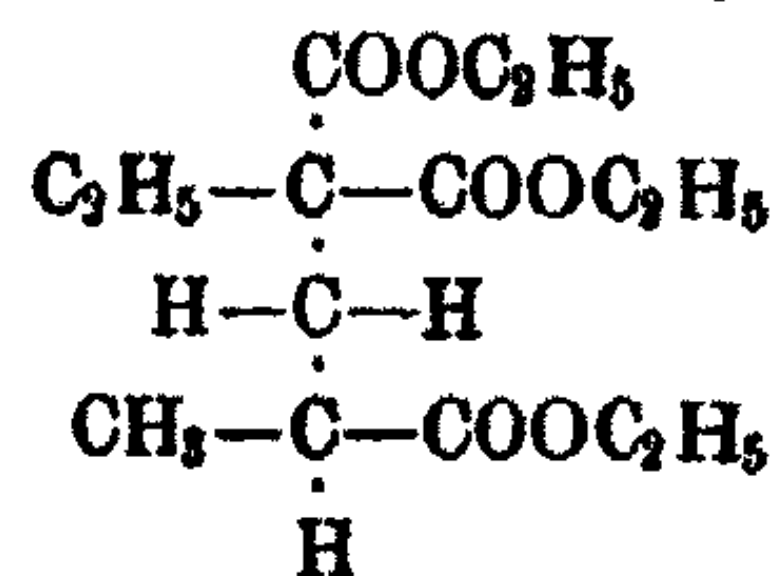
Die Säure lässt sich nicht in eine Isomere umwandeln: sowohl das Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 220° , als der

Versuch der »Druckschmelze¹⁾«, als auch das längere Erhitzen des Anhydrides im offenen Kölbchen auf 180–200° ergaben stets nahezu quantitativ die ursprüngliche Säure zurück.

Aethylmethylglutarsäuren.

Ausser auf dem früher beschriebenen Wege konnten die Säuren auch aus der dreibasischen Säure gewonnen werden, welche der früher beschriebene Ester bei der Verseifung mit wässrig alkoholischem Kali liefert.

Was die Darstellung des Aethylmethylcarboxylglutarsäureesters



betrifft, so suchten wir die Ausbeute durch Abänderung der Versuchsbedingungen zu verbessern, indem auf je 2.3 g Natrium im Falle I der Aethylmalonsäureester und der α -Bromisobuttersäureester in der Wärme in concentrirter, im Falle II in der Kälte in 10 procentiger alkoholischer, im Falle III in der Wärme in Benzollösung zusammengbracht und dann am Rückflusskühler erhitzt wurden:

Ausbeute bei 762.2 mm.

	I.	II.	III.
200–250°	4.6	5.8	3.1 g
250–270°	0.3	2.0	2.9 »
270–280°	0.5	2.0	1.6 »
280–290°	2.6	2.4	4.1 »
290–300°	6.3	5.4	3.0 »

Bei der Darstellung einer grösseren Menge nach der Methode I wurde nach häufiger Rectification im Vacuum bei 20 mm zwischen 175 und 185° eine Menge von 150 g (aus 11.5 g Natrium) erhalten.

Zur Verseifung wurden je 50 g Ester mit 42 g Kaliumhydroxyd, 200 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser 12 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, worauf die Verseifung beendet war. Aus der verseiften Masse liess sich in üblicher Weise durch Aether eine in kaltem Wasser schwer lösliche Säure isoliren, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten werden konnte und sich bei 166.5° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung verflüssigte.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$	Gefunden
C	49.5	49.6 pCt.
H	6.4	6.4 »

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 632, sub 3.

Diese Aethylmethylcarboxyglutarsäure giebt beim Schmelzen Kohlensäure ab, ist löslich in Aceton, Eisessig, Benzol, Aether, Alkohol und heissem Wasser, spurenweise löslich in Ligroin und fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Das neutrale Ammoniumsalz wurde durch Calcium-, Baryum-, Strontium-, Zink-, Mangan-, Cadmium-, Cobalt-, Nickel- und Kupfersalzlösung nicht gefällt; Silber-, Quecksilber- und Bleinitrat gaben weisse Niederschläge.

Von den beiden isomeren Aethylmethylglutarsäuren ist noch nachzutragen, dass man dieselben am besten so trennt, dass man zu der concentrirten wässrigen Lösung des Gemisches einen Krystall der hochschmelzenden, etwas schwerer löslichen Säure giebt, wobei diese der Hauptmenge nach auskrystallisirt. Durch häufiges Umkrystallisiren konnte der Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Modification bei 61° constant erhalten werden, wobei nur bei 59° geringes Erweichen eintrat.

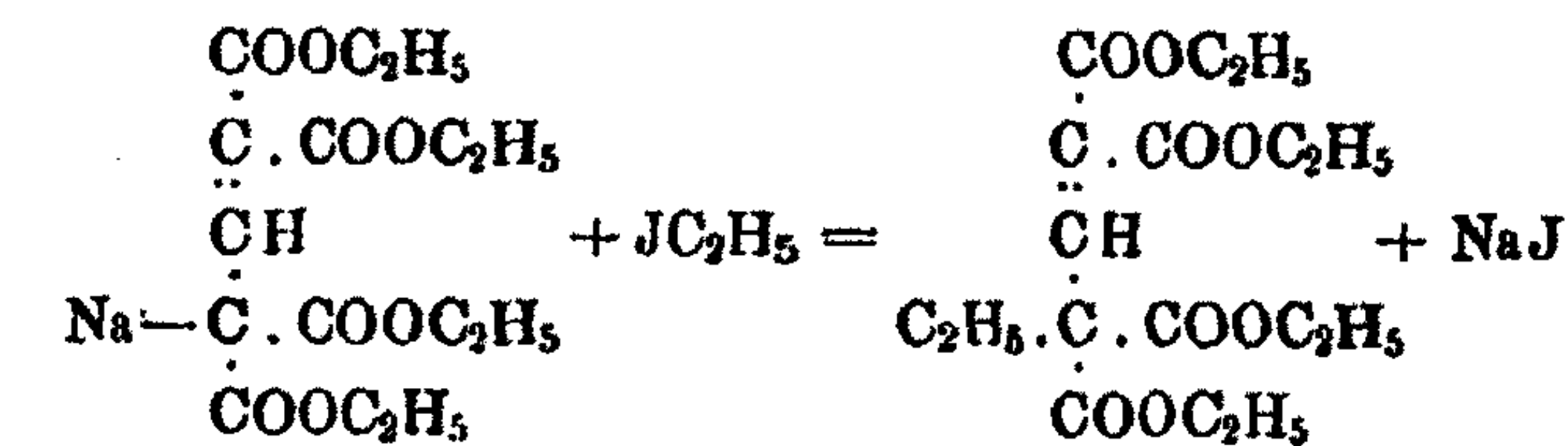
Die Parasäure, Schmelzpunkt 105°, ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, weniger löslich in kaltem Wasser und Ligroin, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Xylol. Das Ammoniumsalz wird durch Calcium-, Strontium-, Baryum-, Kobalt-, Nickel-, Mangan- und Cadmiumsalzlösung nicht gefällt. Blei-, Silber- und Aluminiumsalzlösung erzeugen weisse Niederschläge; Eisenchlorid giebt eine hellbraune flockige, Kupfersulfat eine grüne Fällung, während Zinksulfat erst in der Hitze einen krystallinischen Niederschlag erzeugt, welcher sich in der Kälte wieder löst.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in fein verzweigten Nadelchen.

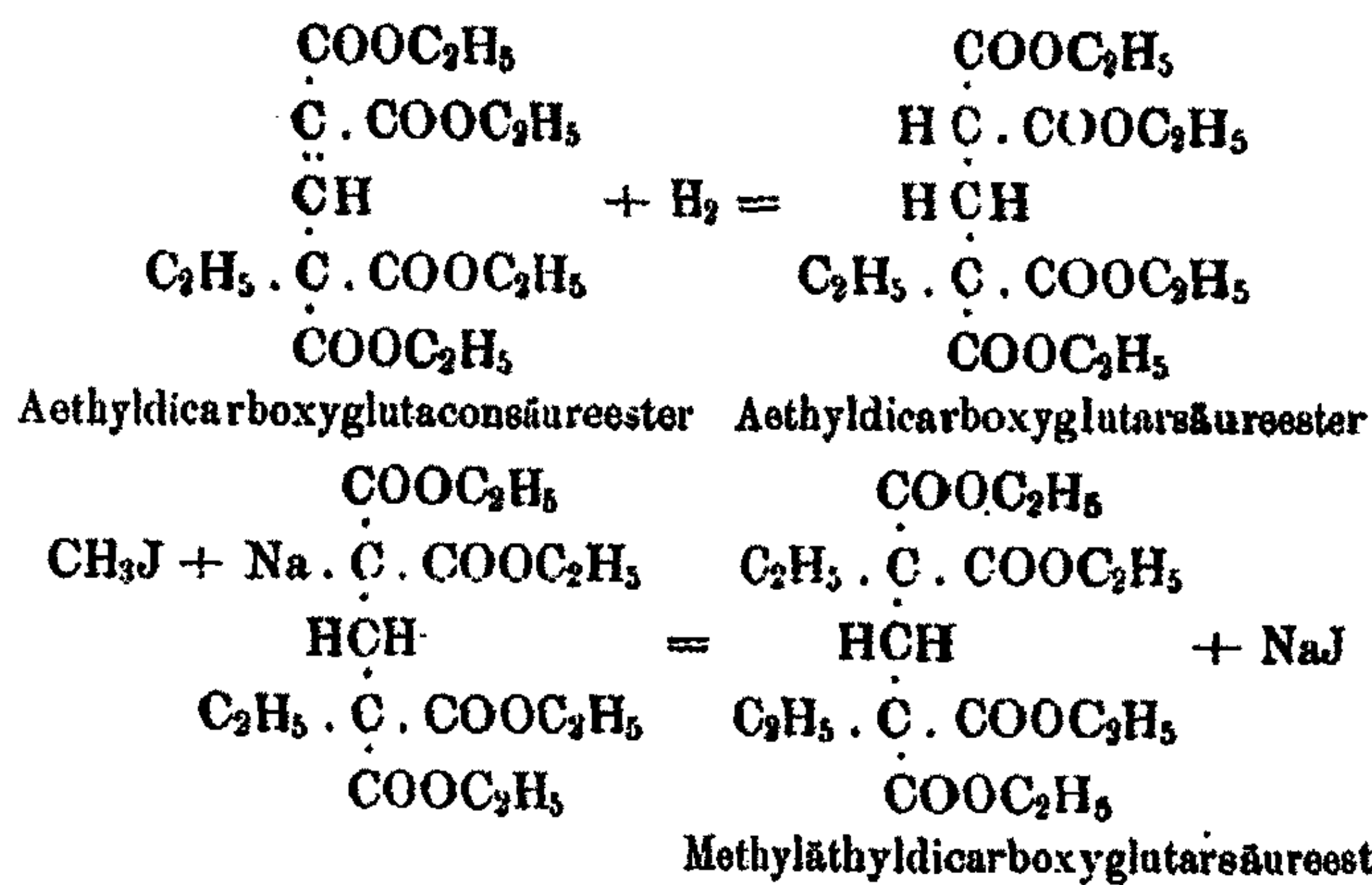
Die Mesosäure (Schmelzpunkt 61°) verhält sich in den beschriebenen Punkten fast ganz so wie die Parasäure. Aus Wasser bilden sich concentrisch gruppirte Nadeln.

Zur Identificirung dieser Säuren mit unzweifelhaften Glutarsäuren war bis jetzt keine Methode vorhanden.

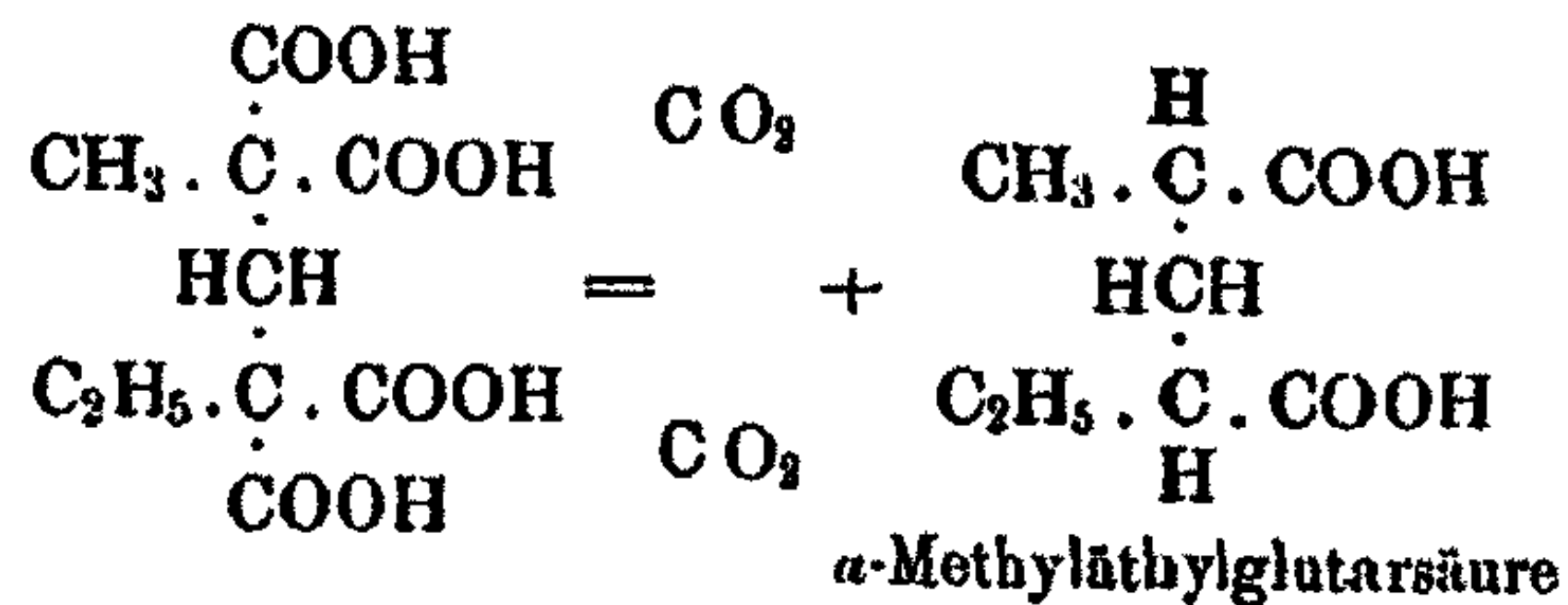
Erst kürzlich hat mein Freund M. Guthzeit einen Weg angegeben, auf welchem man hoffen darf, zu symmetrischen mit ungleichen Radicalen α - α -substituirt Glutarsäuren zu gelangen. Folgende Gleichungen illustriren diese Methode:



Natriumdicarboxyglutarsäureester



Letzterer Ester sollte bei der Verseifung eine vierbasische Säure liefern, aus welcher beim Erhitzen zwei Carboxyle als Kohlensäure abgespalten werden mussten.



Zur Ausführung dieser Versuche¹⁾ wurde die bei 265—267° unter Zersetzung schmelzende gelbe Natriumverbindung des Dicarboxylglutaconsäureesters nach Conrad und Guthzeit dargestellt und im Einschmelzrohr bei 170° äthylirt. Die Ausbeute an äthylirtem Ester (Siedepunkt 243—245° bei 35 mm) betrug ungefähr 85 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Durch die charakteristische Gelbfärbung mit Natronhydrat war zwar nachzuweisen, dass nicht aller Ester äthylirt war, aber wegen der naheliegenden Siedepunkte wurde von einer Trennung abgesehen und der Ester direct reducirt.

Nach der Reduction wurde der Aethylidicarboxylglutarsäureester in alkoholischer Lösung wie üblich methylirt und dann das erhaltene Oel durch Destillation im Vacuum gereinigt. Die Analyse des bei 76 mm zwischen 293 und 295° aufgefangenen Antheils ergab folgende Werthe:

Ber. für C ₁₈ H ₃₀ O ₈	Gefunden	
	I.	II.
C 57.8	57.9	57.8 pCt.
H 8.0	8.1	8.1 »

¹⁾ Dieselben sind von Hrn. Dr. Mintz im Sommer 1890 im I. Universitätslaboratorium zu Leipzig durchgeführt worden.

Hierauf wurde die Fraction 280—295° mit alkoholischem Kali verseift und durch die übliche Trennungsmethode eine krystallinische Säure erhalten, welche unter Kohlensäureentwicklung zwischen 150 und 170° schmolz.

Durch längeres Erhitzen mit concentrirter Salzsäure konnte die Kohlensäureabspaltung zu Ende geführt werden. Das zähflüssige Product wurde schliesslich mit Natronlauge neutralisirt, eingedampft, fractionirt angesäuert und mit Aether extrahirt.

Aus den ätherischen Lösungen krystallisirten nach längerer Zeit Antheile aus, welche — wie die früher beschriebene Aethylmethylglutarsäure — gereinigt wurden und schliesslich zwischen 70 und 76° schmolzen.

	Ber. für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	55.2	55.5	55.3 pCt.
H	8.0	7.9	7.9 „

Diese Krystalle verhielten sich ganz wie ein Gemisch der Meso-äthylmethylglutarsäure mit geringen Mengen der Parasäure. Insbesondere konnte durch das Verhalten beim Erhitzen im Capillarrohr und das Leitvermögen die Uebereinstimmung mit der früher beschriebenen Säure erkannt werden.

$$M_{\infty} = 351$$

$$K = 0.0056$$

$$\text{früher gefunden } K = 0.0057-0.0059.$$

Propyldimethylbernsteinsäure.

Aus 23 g Natrium, 202 g Propylmalonsäureester, 195 g α -Bromisobuttersäureester und 200 g Xylol wurden nach 12stündigem Erhitzen auf 180—200° im Autoclaven, nach welcher Zeit die Reaction neutral war, erhalten:

240—260°:	33.0 g	b = 774 mm; Thermometer bis 90° im Dampf: Siedepunkt 291°.
260—280°:	20.5 g	
280—300°:	101.5 „	
300—302°:	8.8 „	
	163.8	

Bei der Verwendung einer grösseren Menge (65 g Natrium) war die Ausbeute etwas geringer und es hatten sich mehr hochsiedende Producte gebildet:

240—300°:	356 g
300—315°:	116 „
	472 g

Die Verseifung wurde mit concentrirter wässriger Kalilösung im Autoclaven bei 180—200° bewerkstelligt. Bei der Aufarbeitung der

verseiften Masse nach der wiederholt beschriebenen Methode wurden folgende Fractionen von Anhydrid der zweibasischen Säure gewonnen.

Esterfraction 280—300°: 101.5 g sollten geben 54 g Anhydrid.

erhalten in Summa von 200—305°: 44 g »

Dass dasselbe kein einheitlicher Körper war, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

200—210°: 4.1 g	260—270°: 5.3 g
210—220°: 1.6 »	270—280°: 5.0 »
220—230°: 1.6 »	280—290°: 4.5 »
230—240°: 4.6 »	290—305°: 5.0 »
240—250°: 2.8 »	Sa. 44.3 g
250—260°: 10.1 »	

Auch der in weiteren Grenzen aufgefangene dreibasische Ester lieferte nach der Verseifung und analoger Aufarbeitung ein ähnliches Bild, welches folgende Tabelle enthält. Nach viermaliger Rectification waren die innerhalb gleicher Temperaturintervalle übergegangenen Antheile constant.

200—210°: 8.2 g	} 22.2 g No. I
210—220°: 14.0 »	
220—230°: 7.8 »	} 20.9 g No. Ia
230—235°: 3.5 »	
335—240°: 5.0 »	
240—245°: 4.6 »	
245—250°: 6.7 »	} 32.1 g No. II
250—255°: 10.2 »	
255—260°: 7.5 »	
260—265°: 7.7 »	
265—270°: 5.7 »	} 20.8 g No. IIa
270—275°: 5.9 »	
275—280°: 6.9 »	
280—285°: 2.3 »	} 14.9 g No. III
285—290°: 9.9 »	
290—295°: 5.0 »	
295—300°: 1.2 »	} 23.7 g No. IIIa
300—310°: 9.5 »	
310—Zersetzung: 13.0 »	
134.6	

Die durch die Klammern angedeuteten Einzelfractionen wurden in der Weise weiter verarbeitet, dass dieselben mit einer gemessenen Menge concentrirter Kaliumhydratlösung digerirt, von Spuren ungelöst bleibenden Oels abfiltrirt, eingedampft und dann nach dem Erkalten mit der auf das Kali berechneten Menge concentrirter Salzsäure (1.2 spec. Gew.) in drei Portionen (α , β , γ) angesäuert wurden. Nach

dem Salzsäurezusatz wurde jedesmal zweimal mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt.

Da nach Vorversuchen die Fraction I niedrigschmelzende, Fraction II hochschmelzende, Fraction III niedrigschmelzende Säuren geliefert hatte, so wurden diese in erster Linie aufgearbeitet. Später wurden auch die andern Fractionen untersucht, ohne aber ein abweichendes Resultat zu geben.

Es soll hier noch bemerkt werden, dass die niedrig siedenden Fractionen stark nach Valeriansäure rochen, während die höchst siedenden (IIIa) Oele darstellten, welche schon im Destillationsrohr sich violett, später an der Luft dunkelbraun färbten und wahrscheinlich der aromatischen Reihe angehörten. Die gleiche Beobachtung war auch bei den oben beschriebenen Aethyldimethylbernsteinsäuren gemacht worden. Die Ausschüttelung mit Aether hatte folgende Producte geliefert.

- No. I. α : Spuren Oel; β : dünnflüssiges Oel (Hauptmenge mit wenig Krystallen (Schmp. 100—127°))
 › II. α : Spuren Oel; β : geringe Mengen Oel;
 γ : 1. Ausschüttelung: Krystalle (Hauptmenge) (Schmp. 96—133°) mit wenig Oel.
 2. Ausschüttelung: Krystalle mit Spuren Oel, (Schmp. 138—140°)
 › III. α : Kirschrother Syrup; β : gelblicher Syrup.
 γ : farbloser Syrup.

Aus den Oelen von No. I liess sich durch fractionirte Destillation mit Leichtigkeit Valeriansäure isoliren, welche ausser dem Siedepunkt durch ihr Silbersalz charakterisirt wurde.

Aus No. II liess sich durch Umkrystallisiren aus Wasser die erwartete Propyldimethylbernsteinsäure Schmp. 140—141° mit Leichtigkeit isoliren, da dieselbe in Wasser in der Kälte sehr schwer löslich ist.

Um aufzuklären, welche Substanz den Schmelzpunkt dieser Säure so sehr herunterdrückt, wurden die verschiedensten Wege eingeschlagen, alle Combinationen der disponiblen Lösungsmittel erschöpft und auch das Verhalten der Salze berücksichtigt. Ich verzichte darauf, die mühseligen Trennungsversuche zu beschreiben, da das Resultat derselben keine niedrigschmelzende isomere Säure war, sondern die Analysen der einzelnen Antheile mit Sicherheit darauf hindeuten, dass eine kohlenstoffärmere Säure der Propyldimethylbernsteinsäure beigemischt war. Da diese niedrigschmelzende Säure in kaltem Wasser sehr leicht löslich sein muss, ferner hauptsächlich in den niedrigsiedenden Antheilen der ›Anhydrid-Destillation‹ auftrat (Siedepunkt 200—220°) so könnte man vermuthen, dass es vielleicht α -Oxyisobuttersäure war.

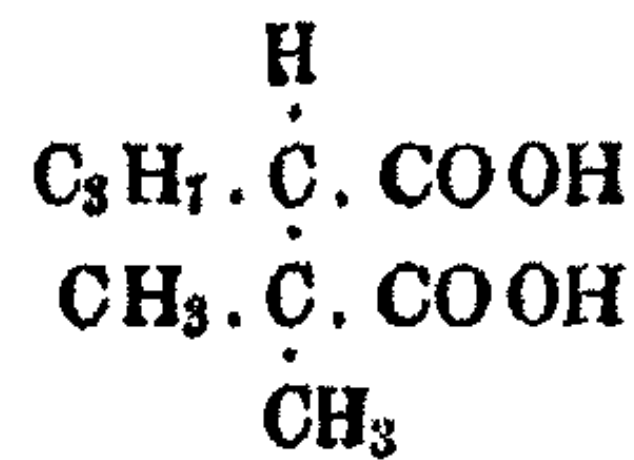
Berechnet für $C_9H_{16}O_4$	Schmelzpunkt			Gefunden			
	111—119°			Schmelzpunkt 101—112°			Schmelzpunkt 102—120°
C 57.4	56.1	55.6	55.5	55.4	55.0	54.6	53.9 pCt.
H 8.5	8.2	8.1	7.8	8.3	8.4	8.0	7.8 »

α -Oxyisobuttersäure verlangt:

C 46.1 pCt.
H 7.7 »

Da die gefundene Valeriansäure auf nicht in Reaction getretenen Propylmalonsäureester zurückgeführt werden muss, so könnte bei der Verseifung des nicht in Reaction getretenen α -Bromisobuttersäureesters natürlich α -Oxyisobuttersäure auftreten.

Eigenschaften der Propyldimethylbernsteinsäure.



Ber. für $C_9H_{16}O_4$	Gefunden	
	I.	II.
C 57.4	57.2	57.7 pCt.
H 8.5	8.2	8.1 »

Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln. Beim langsamen Verdunsten der kalten, gesättigten Lösung werden gut ausgebildete Krystalle erhalten.

Herr Dr. Doss theilt mir über dieselben Folgendes mit:

System: Rhombisch.

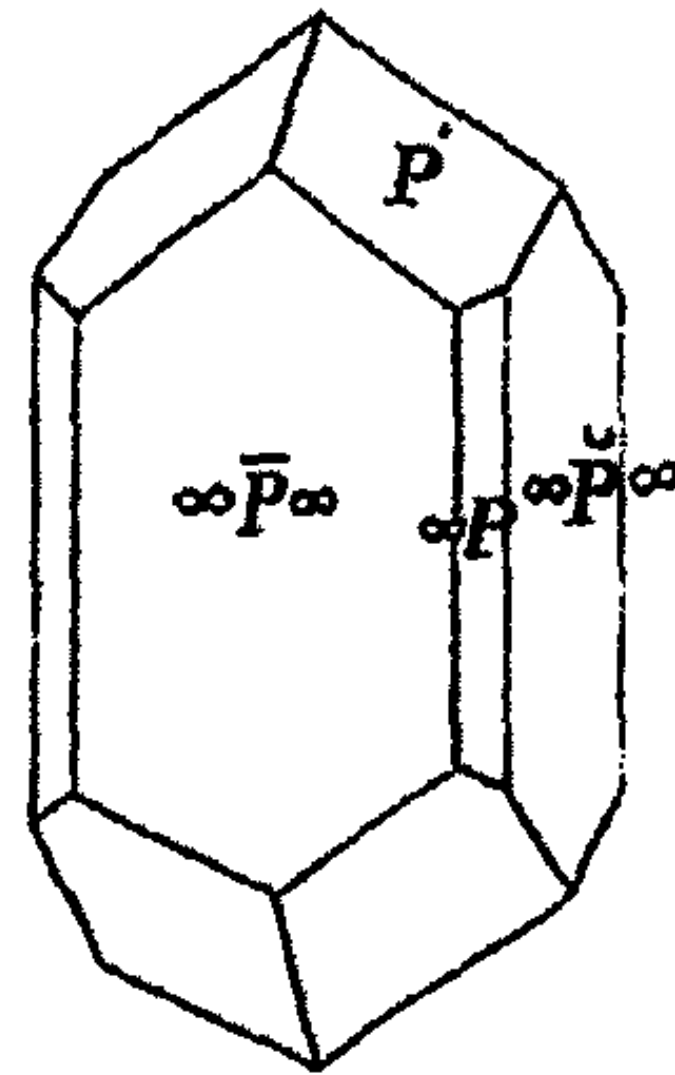
Combinationen:

$\infty \bar{P} \infty . \infty \check{P} \infty . \infty P . P$

oder zuweilen nur

$\infty \bar{P} \infty . \infty \check{P} \infty . P.$

Prisma immer untergeordnet ausgebildet.
Spaltbarkeit vollkommen nach den Pinakoiden.



Die Säure löst sich bei 17.5° in etwa 230 Theilen Wasser; in Ligroin und Schwefelkohlenstoff ist dieselbe nicht, in absolutem Aether und Aceton leicht, in Chloroform ziemlich, in Alkohol und Eisessig gut löslich.

Das Leitvermögen beträgt nach den Bestimmungen des Herrn P. Walden:

$$M_{\infty} = 350; K = 0.055.$$

Die Säure steht also mit der zuvor beschriebenen Aethyl-dimethylbernsteinsäure zwischen der Aepfelsäure und der Mesoweinsäure.

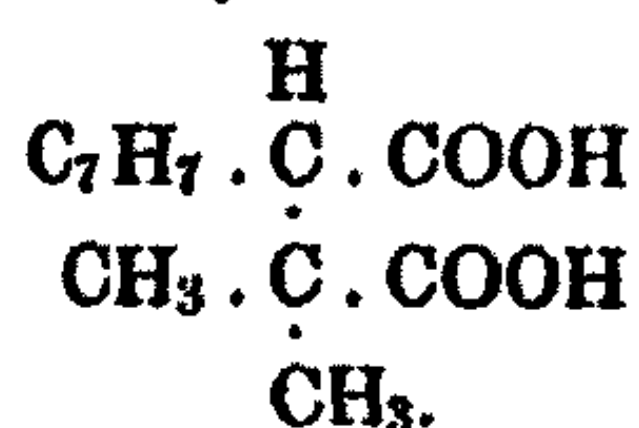
Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 140°. Wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes tritt eine lebhaftere Wasserabspaltung ein. Dies ist der Grund, warum man bei rascherem Steigen der Temperatur des Schmelzbades den Schmelzpunkt auf 140—142° hinaufreiben kann.

Die mässig verdünnte, wässrige Lösung des neutralen Ammonsalzes wurde von Magnesium-, Strontium-, Baryum-, Mangan-, Kobalt- und Nickelsalzlösungen weder in der Kälte noch in der Hitze gefällt; Calciumchlorid erzeugte in der Hitze einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich beim Verdünnen mit Wasser wieder löste. Zinksulfat gab in der Hitze eine krystallinische Fällung, welche sich beim Erkalten wieder auflöste; Cadmiumchlorid gab beim Eindampfen eine krystallinische Ausscheidung, welche sich in viel Wasser nicht mehr löste; Kaliumaluminiumsulfat erzeugte in der Kälte einen flockigen Niederschlag, welcher beim Erwärmen pulverig wurde und durch mehr Wasser nicht gelöst wurde; Eisenchlorid gab eine gelbe häutige Fällung, welche weder in mehr Wasser noch beim Erwärmen sich löste; Kupfersulfat gab einen hellblauen, in heissem Wasser schwer löslichen, Mercurichlorid, Blei- und Silbernitrat farblose pulvrige Niederschläge, welche sich beim Kochen nicht lösten.

Die Versuche, die Säure in eine Isomere umzulagern, hatten keinen Erfolg. Dieselbe wurde 1) der »Druckschmelze« unterworfen; 2) im offenen Kölbchen anhaltend auf 200° erhitzt; 3) mit Wasser und Salzsäure im Rohr auf 160° und auf 250° erhitzt; 4) mit Eisessig auf 200—220° erhitzt; 5) mit überschüssigem Barytwasser im Autoclaven bis auf 64 Atmosphären erhitzt.

In allen Fällen konnte die Säure mit den ursprünglichen Eigenschaften fast quantitativ regeneriert werden, insbesondere hatte weder der Schmelzpunkt noch das Leitvermögen eine Aenderung erfahren. Auch die Versuche, durch Salpetersäure verschiedener Concentration eine Umlagerung nach Art derjenigen, welche bei der Itaconsäure bekannt ist, herbeizuführen, waren ohne Erfolg.

Benzyl-dimethylbernsteinsäure,



Der zur Reaction erforderliche Benzylmalonsäureester wurde durch sorgfältige fractionirte Destillation im Vacuum gereinigt, und da hierbei der Siedepunkt¹⁾ bei 12 mm 169°; 13 mm 171°; 15 mm 173°;

¹⁾ Fittig fand bei 12 mm 169°. Ann. Chem. Pharm. 256, 92.

20 mm 183°; 21 mm 184°; 22 mm 185°; 23 mm 186° und 25 mm 188° beobachtet worden war, wurde nun der nach dreimaliger Destillation bei 20—24 mm zwischen 180 und 190° übergegangene Anth ei weiter verwendet.

215 g Benzylmalonsäureester und 215 g Xylol wurden mit 19.7 g Natrium bis zur Lösung des letzteren am Rückflusskühler erhitzt, sodann im Autoclaven mit 168 g Bromisobuttersäureester versetzt und 10 Stunden auf 190—205° erhitzt. Der Druck war constant 5—6 Atmosphären. Nach dem Erkalten war kein Druck vorhanden und die Reaction neutral.

Die III. Rectification im Vacuum ergab folgende Ausbeute: $b=779$ mm.

Manometer:

765 mm	— 80°:	191 g
775 »	80—160°:	54 »
774 »	160—175°:	59 »
771 »	175—200°:	17 »
774 »	200—220°:	75 »
	oberhalb 220 :	23 g

419 g statt 526 g.

Eine Brombestimmung in der vom Ester durch Wasser getrennten Bromnatriumlösung ergab, dass sich über 90 pCt. des Broms mit dem Natrium vereinigt hatten.

Zur Verseifung wurden 75 g des zwischen 200 und 220° bei 5 mm aufgefangenen Esters mit 65 g Kaliumhydrat und 100 ccm Wasser im Autoclaven bei 200° verseift und aus der verseiften Masse die rohe Säure mit 81 pCt. der theoretischen Menge, wie üblich, gewonnen. Bei der Destillation der Säure im Vacuum zeigte es sich, dass dieselbe kein einheitlicher Körper war.

Das bei 10—30 mm zwischen 190 und 210° aufgefangene Anhydrid wurde in der Kälte beim Reiben fest, sodann wurde dasselbe mit Ligroin gewaschen, gepresst und durch anhaltendes Kochen mit Wasser in die Säure verwandelt. Letztere krystallisirte beim Erkalten der wässrigen Lösung in kurzen Nadeln und war nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein.

Ber. für $C_{13}H_{16}O_4$	Gefunden	
	I.	II.
C 66.1	66.3	65.6 pCt.
H 6.8	6.9	6.8 »

Das Leitvermögen der Säure beträgt:

$$M_{\infty} = 350 \cdot K = 0.046$$

Die Benzoldimethylbernsteinsäure schmilzt bei 140° und giebt bei 152° deutlich Wasser ab.

Dieselbe ist in Wasser sehr schwer löslich (bei 25° 1 Theil in etwa 500 Theilen Wasser), in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in kaltem Benzol etwas schwerer löslich.

Aus Wasser krystallisirt die Säure in flächenreichen Prismen. Die mässig verdünnte Lösung des neutralen Ammoniumsalmes wurde durch Magnesium-, Baryum-, Strontium-, Kobalt-, Nickel- und Cadmiumsalzlösung weder in der Kälte noch in der Hitze gefällt. Chlorcalcium erzeugte erst in der Hitze einen aus undurchsichtigen, zu Warzen vereinigten Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher in viel kaltem Wasser nicht löslich war. Zinksulfat gab beim Erhitzen eine krystallinische Fällung, welche beim Erkalten sich wieder löste; Kaliumaluminiumsulfat gab in der Kälte einen flockigen geringen Niederschlag, Eisenchlorid reichliche gelbe Flocken. Beide lösten sich nicht in der Hitze. Die durch Kupfersulfat erzeugte, hellblaue, pulverige Fällung löste sich beim Erwärmen nicht, wohl aber auf Zusatz von viel Wasser. Die durch Mercurichlorid, Blei- und Silbernitrat in der Kälte hervorgerufenen krystallinischen Niederschläge lösten sich in der Hitze nicht.

Die Umlagerungsversuche, welche mit dieser Säure in der früher erwähnten Weise angestellt wurden, hatten keinen Erfolg.

Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumisobutenyltricarbonsäureester in Xylollösung.

Verwendet wurden 23 g Natrium, 265 g Xylol, 274 g Isobutenyltricarbonsäureester (Siedepunkt 168—173° bei 16 mm) und 127 g Benzylchlorid. Nach 12stündigem Erhitzen im Autoclaven auf 5—6 Atmosphären war die Reaction neutral und über 90 pCt. der theoretisch berechneten Menge Chlornatrium durch Bestimmung des Chlors als Chlorsilber nachweisbar.

Die Rectification des Esters im Vacuum ergab nach der dritten Wiederholung folgendes Bild:

b = 773 mm, Manometerstand 770—772°.

—175°:	116 g
175—200°:	27 „
200—228°:	13 „
228—234°:	74.5 „
	9 g
	Sa. 239.5 g

Verseifung der Fraction 228—234°.

Dieselbe wurde durch Kochen mit alkoholischem Kali (1 Theil Kaliumhydroxyd auf 1 Theil Alkohol) am Rückflusskühler erzielt. Nach 9 Stunden war die Verseifung beendigt. Der Alkohol wurde im

Vacuum abdestillirt, die zurückbleibende Masse mit Aether ausgewaschen und das fast farblose, aus körnigen Krusten bestehende Kalisalz mit der berechneten Menge Salzsäure zersetzt, worauf die ausgeschiedene Säure mit Aether aufgenommen wurde. Beim Verdunsten des Aethers krystallisirten schöne Nadeln, welche durch Waschen mit kaltem Aether farblos erhalten werden konnten. Durch Umkrystallisiren aus Benzol und später aus heissem Wasser wurde die Säure rein erhalten und erwies sich als

Dibenzylmalonsäure.

Ber. für $C_{17}H_{16}O_4$	Gefunden
C 71.8	71.4 pCt.
H 5.6	5.7 »

Die Säure schmolz wie die früher ¹⁾ beschriebene unter Kohlensäureentwicklung bei 171° und zeigte überhaupt alle Eigenschaften der Dibenzylmalonsäure. Nachdem die Kohlensäureentwicklung einer erhitzten grösseren Probe beendet war, wurde der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt und dabei schied sich anfangs ölig, später in den bekannten Formen die Dibenzylelessigsäure (Schmelzpunkt 85 bis 86°) ab.

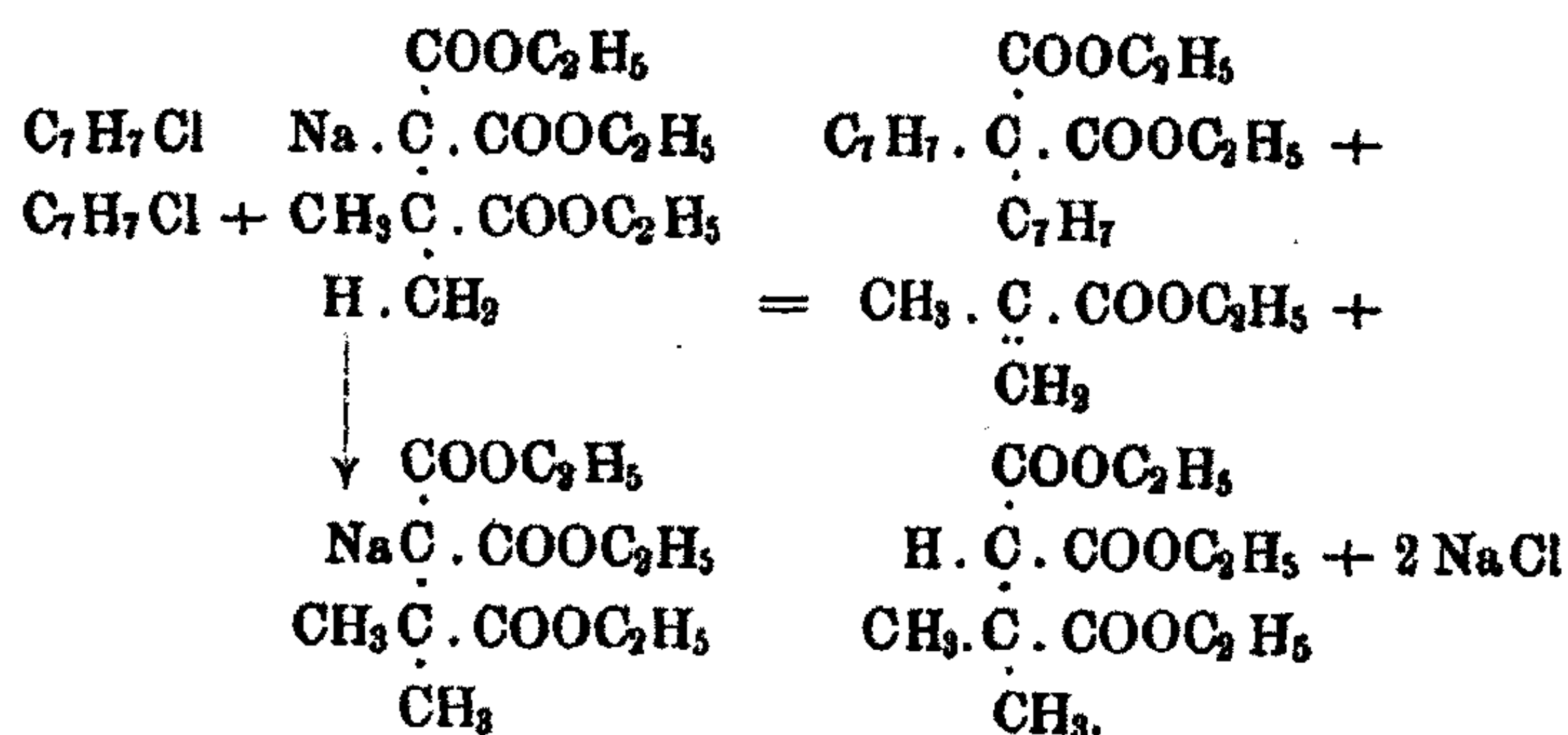
Zur weiteren Aufklärung dieses abnormen Verlaufes der Reaction wurden die im Vacuum unterhalb 228° übergegangenen Antheile einer wiederholten Rectification an der Luft unterworfen. Hierbei resultirte eine geringe Menge esterartig riechenden Oeles, welche bis 130° überging und durch Kali in wässriger Lösung leicht verseift wurde. Wegen der sehr geringen Menge konnte an die Isolirung der vermutheten Methacrylsäure nicht gedacht werden, doch wurde wenigstens constatirt, dass eine organische Säure vorlag, deren Silbersalz in heissem Wasser löslich war. Ferner destillirten ungefähr 100 g unangegriffenen beziehungsweise regenerirten Isobutenyltricarbonsäureesters über. Unter den höher siedenden Antheilen war eine geringe Menge bei 314° übergegangen, welche nach der Analyse als Benzylisobutenyltricarbonsäureester sich erwies.

Ber. für $C_{20}H_{28}O_6$	Gefunden
C 65.9	66.2 pCt.
H 7.7	7.5 »

Da diese reinste Fraction zur Verseifung zu gering war, wurden die zwischen 300 und 330° übergegangenen Antheile vereinigt und mit Kali in alkoholischer Lösung verseift. In dem isolirten Säuregemisch konnte nach der Rectification im Vacuum mit Leichtigkeit noch Di-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1949.

benzylessigsäure nachgewiesen werden. Dagegen war es nicht möglich, zu entscheiden, ob Benzylmethylbernsteinsäure oder Benzylmethylglutarsäure vorhanden war. Jedenfalls konnten sich die Letzteren nur in höchst geringer Menge gebildet haben. In der Voraussetzung, dass die oben angeführte niedrigste Fraction (-130°) in der That Methacrylsäureester¹⁾ darstellte, wäre dann der Verlauf der Einwirkung durch folgende Gleichungen auszudrücken:



188. C. A. Bischoff: Weitere Beiträge zur Kenntniss der substituirtten Bernsteinsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

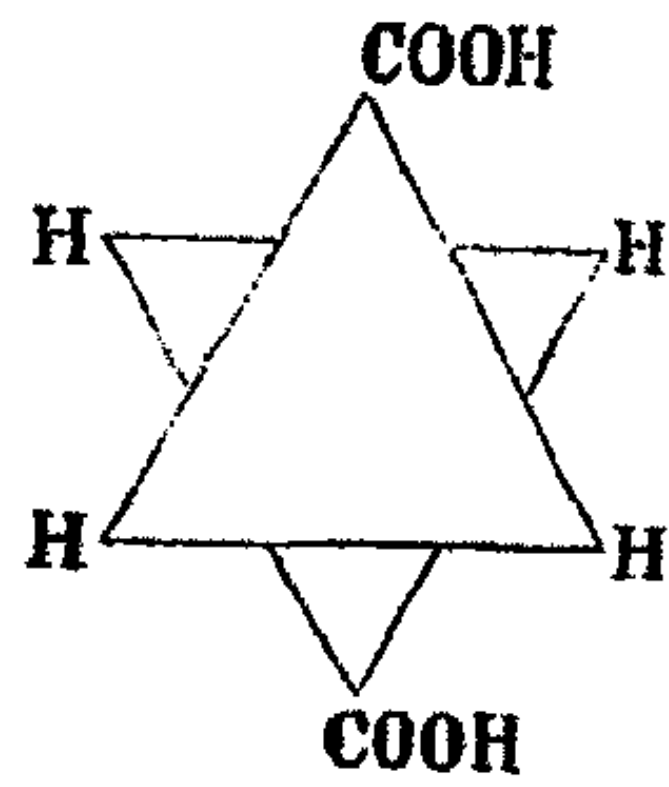
(Eingegangen am 8. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bernsteinsäure.

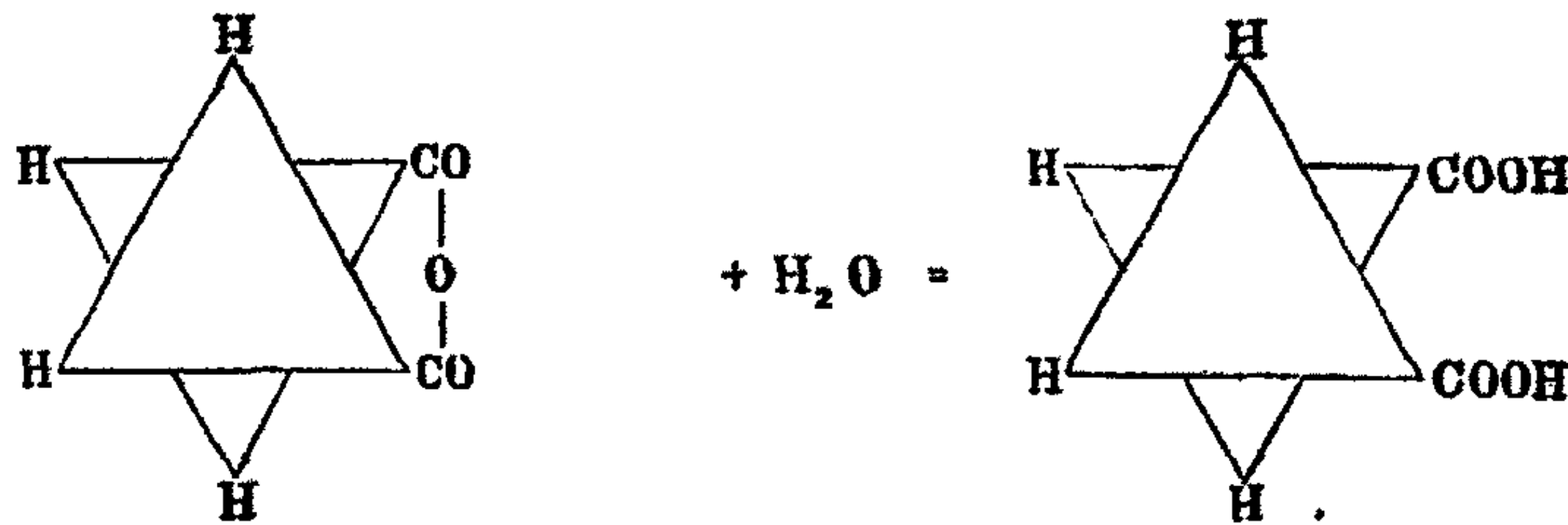
Versuche, eine isomere Bernsteinsäure darzustellen, sind schon früher von Hantzsch mit negativem Erfolg ausgeführt worden. Trotz Einhaltung möglichst niedriger Temperaturen gaben sowohl Maleinsäure als Fumarsäure bei der Reduction ein und dieselbe Bernsteinsäure. Meine früher mitgetheilten Umlagerungsversuche hatten ebenfalls keinen Erfolg. Es blieb nun nur noch die eine Frage übrig, ob Bernsteinsäureanhydrid, welches bekanntlich beim Kochen mit Wasser die gewöhnliche Bernsteinsäure liefert, in der Kälte eine isomere Säure producirt. Die Isomerie müsste hierbei am deutlichsten im Leitvermögen zum Ausdruck kommen. Denn wenn nach Beth-

¹⁾ Derselbe soll bei $120/124^{\circ}$ sieden. Ann. Chem. Pharm. 188, 55.

man die gewöhnliche Bernsteinsäure in einer bestimmten Lage fixirt ist und diese etwa die Configuration



besitzt, so könnte eine aus dem Anhydrid gewonnene Säure folgendermassen configurirt sein:



und diese müsste, da die Carboxylgruppen näher bei einander stehen, besser leiten als die gewöhnliche Bernsteinsäure.

Es wurde daher sorgfältig gereinigtes Bernsteinsäureanhydrid (Schmelzpunkt 120°) genau abgewogen und bei $+1-2^{\circ}$ in Wasser gelöst. Nach einiger Zeit war in der Kälte klare Lösung erfolgt. Die Bestimmung des Leitvermögens ergab Hrn. P. Walden:

$$\mu_{\infty} = 356 : K = 0.0068.$$

Der Werth ist also vollständig identisch mit dem früher von Ostwald ermittelten: $K = 0.0067$.

Methylbernsteinsäure und Aethylbernsteinsäure.

Dieselbe war bisher nur in einer Modification bekannt, welche bei 112° schmolz. Umlagerungsversuche hatten keinen Erfolg. Es war aber anderen Forschern und mir selbst wiederholt aufgefallen, dass die auf verschiedenen Wegen dargestellte Säure anfangs niedriger schmolz, dass dagegen die einmal geschmolzene Säure den oben angegebenen Schmelzpunkt besass. Ich stellte mir nun im Hinblick auf die Möglichkeit, dass vielleicht eine zweite — niedriger schmelzende — Methylbernsteinsäure existire, welche sehr leicht in die bekannte übergehe, grössere Mengen auf zwei Wegen dar:

- I. Durch Erhitzen der Propenyltricarbonsäure.
- II. Durch Verseifung des Propenyltricarbonsäureesters mit Salzsäure.

Im ersten Falle waren die für die Anhydridbildung günstigeren Versuchsbedingungen gegeben, im zweiten die Bedingungen, bei welchen die geometrisch isomeren symmetrisch bisubstituirten Bernsteinsäuren die Para-Modification zu liefern pflegen.

Da bei den zuletzt genannten Säuren durch Erhitzen mit Wasser unter Druck die Antimodification in die Paramodification übergeht, bei der Monomethylbernsteinsäure möglicherweise schon beim Kochen mit Wasser im offenen Gefäss ein ähnlicher Uebergang stattfinden konnte, so vermied ich Wasser als Krystallisationsmittel und verwendete zur Reinigung der farblosen rohen Säure lediglich Benzol und Chloroform. Durch ein systematisches Verfahren wurden im Ganzen 20 Fractionen erhalten, von denen die schwerer lösliche bei 112° schmolz, während die in den ersten Auskochungen enthaltenen Antheile zwischen 103 und 106° schmolzen. Die Bestimmung des Leitvermögens ergab jedoch für beide Partien nahezu identische Werthe, und es konnte schliesslich durch weiter getriebenes Umkrystallisiren auch der Schmelzpunkt der niedrigst schmelzenden Antheile mehr und mehr erhöht werden, so dass an die Existenz einer zweiten Methylbernsteinsäure nicht gedacht werden kann.

Dieselbe mühselige Arbeit führte ich auch mit grösseren Mengen der Aethylbernsteinsäure durch, gelangte jedoch zu einem völlig analogen Resultat.

Bei letzterer Säure machte ich noch einen weitem Versuch. Ich liess nämlich die bis zum Schmelzen (98°) erhitzte Säure fractionirt erstarren: aber der Schmelzpunkt und das Leitvermögen der verschiedenen Antheile waren identisch.

as. Dimethylbernsteinsäure.

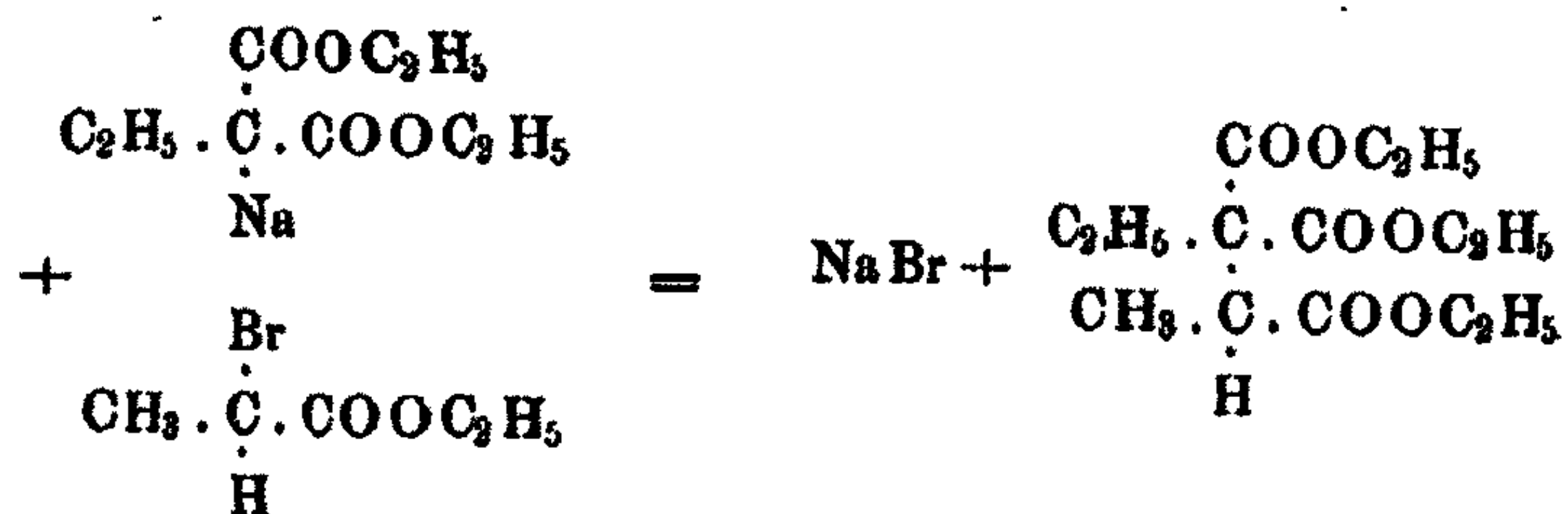
Den Rest des früher¹⁾ erwähnten, niedrigschmelzenden Productes, welches ein stärkeres Leitvermögen als die gewöhnliche asymmetrische Dimethylbernsteinsäure (Schmp. 140°) zeigte, titrirte ich mit $\frac{n}{10}$ Barytlösung, um eine eventuelle Beimengung von dreibasischer Säure zu ermitteln. Auf die genommene Menge wurden verbraucht 16.2 ccm $\frac{n}{10}$ Ba(OH)₂, während die Theorie 16.8 ccm verlangte, so dass danach keine dreibasische Säure als Beimengung angenommen werden kann, sondern vielleicht eine einbasische Säure mit niedrigem Schmelzpunkt und höherem Leitvermögen (α -Oxyisobuttersäure?) beigemischt war.

s. Aethylmethylbernsteinsäure.

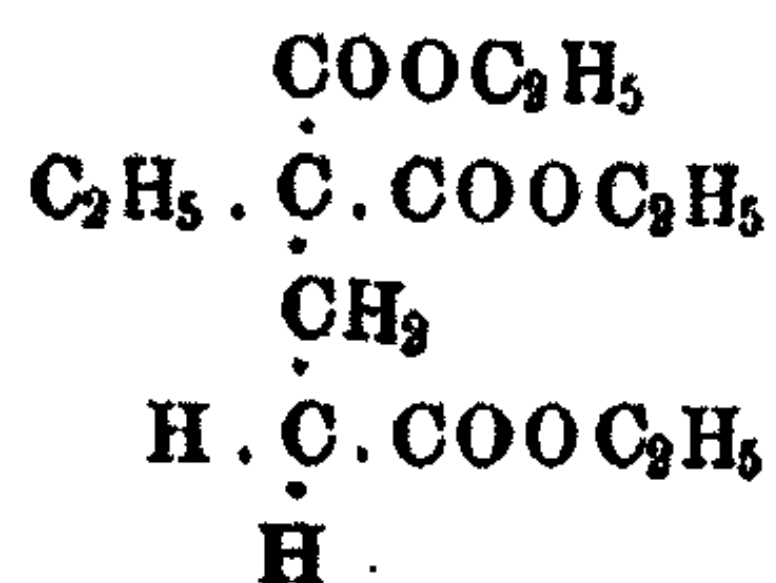
Um zu erfahren, ob nur der α -Bromisobuttersäureester oder auch der α -Brompropionsäureester als Nebenproducte Glutarsäurederivate

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3406.

bei der Einwirkung auf substituirte Malonsäureester lieferten, habe ich den Aethylpropenyltricarbonsäureester noch einmal in grösserer Menge dargestellt und dabei die Ingredienzien von vornherein möglichst heiss aufeinander wirken lassen.



eventuell hätte entstehen können:



und hieraus hätte nach dem Verseifen und Abspalten von Kohlensäure sich α -Aethylglutarsäure bilden müssen:

Ausbeuten aus je 23 g Natrium: ¹⁾

bei mittlerer Temperatur:		in der Hitze zusammgebracht:	
260—270°	5.5 g	11 g	
270—280°	29.8 g	12 g	
280—290°	76.7 g	41 g	Bar. = 770 mm
290—295°	—	21 g	

Bar. = 750 mm

Da der event. entstandene Aethylcarboxylglutarsäureester in der höchst siedenden Fraction vorhanden sein musste, wurde diese getrennt verseift und diese Säure wie üblich isolirt. Bei der Rectification zeigte es sich jedoch, dass keine Spur von Aethylglutarsäure entstanden war. Dieselbe hätte bei ungefähr 280° sieden müssen.

Erhalten:

bis 230°	Wasser mit 1.2 g öligen Anhydriden,
230—240° :	2.2 g klares Oel,
240—250° :	6.0 g „ „
250—255° :	1.3 g „ „
oberhalb 255° :	—

Da aus den übergegangenen Anhydriden beide geometrisch isomeren Aethylmethylbernsteinsäuren gewonnen werden konnten, ist

¹⁾ Vergl. diese Berichte XXIII, 648; daselbst ist durch einen Druckfehler der Siedepunkt 272.8° statt 282.8° angegeben, ferner fehlt bei No. XV die Fraction: 282—284°, 11 g.

der Beweis erbracht, dass auch hier, wie früher bei der *s*-Dimethylbernsteinsäure beobachtet, die Anhydride nahezu gleiche Siedepunkte besitzen und der Uebergang der Para- in die Mesoform beim Destilliren kein vollständiger ist.

s-Diäthylbernsteinsäuren.

Auch bei der Darstellung grösserer Mengen dieser Säuren ergab es sich, dass keine Glutarsäure daneben entstanden war. Die Rectification der Anhydride ergab folgendes Bild:

230—245°: 14.1 g	bei 759 mm, Thermometer bis 50° im Dampf.
245—250°: 53.2 g	
250—255°: 73.5 g	

Oberhalb 255° ging kein Tropfen mehr über. Siedepunkte waren bei 246° und 252° zu beobachten. Da aus dem destillirten Anhydrid sowohl die Para- als die Antisäure gewonnen wurde, ist der Beweis erbracht, dass die geometrisch isomeren Anhydride sehr nahe liegende Siedepunkte besitzen.

Zur Darstellung grösserer Mengen der Parasäure haben wir die Umlagerung der Antisäure mit Wasser durchgeführt, indem wir die einzelnen Portionen im Autoclaven erhitzen. Trotz Abänderung der Temperatur (und damit des Druckes, welcher bis auf 50 Atmosphären erhöht wurde) lagerte sich immer nur ein Theil und zwar circa 33 pCt. der niedrig schmelzenden Säure in die höher schmelzende um.

Da das Morphinsalz dieser letzteren Säure das am besten krystallisirende war, wurden grössere Mengen dargestellt, um durch fractionirte Krystallisation zu Derivaten der optisch activen Säure zu gelangen.

Ich führe folgende zwei Versuchsreihen an:

Je 50 g der Paradiäthylbernsteinsäure wurden in 500 ccm Alkohol gelöst und in der Hitze mit 87.1 g fein gepulvertem Morphin versetzt; dasselbe ging fast vollständig in Lösung. Portion I wurde rasch in der Hitze filtrirt, Portion II etwas länger im Kochen erhalten. Aus dem Filtrate wurden dann durch rechtzeitiges Filtriren die anderen Fractionen gewonnen:

	I.	II.
Rückstand beim Filtriren in der Hitze	11.7 g	63.0 g
a) aus dem Filtrat beim Erkalten . . .	15.9 g	28.0 g
b) » » » » Kühlen . . .	20.4 g	6.6 g
c) » » » » » . . .	28.2 g	14.0 g
d) » » » » längeren Stehen	32.2 g	6.4 g
e) » » » » Verdampfen . .	11.2 g	4.0 g
	<hr/> 119.6 g	<hr/> 122.0 g

Die einzelnen Fractionen wurden dann mit der berechneten Menge concentrirter Salzsäure erwärmt und die fest werdende Krystallmasse mit Aether ausgezogen. Dabei blieb das salzsaure Morphin ungelöst, während die Aetherlösung die Diäthylbernsteinsäure enthielt. Die Schmelzpunkte sämtlicher isolirten Säureantheile waren dieselben und zeigten nach einmaligem Umkrystallisiren der Säure aus Wasser dasselbe Intervall wie das Ausgangsmaterial. Die Verluste an Säure waren bei dieser Art der Aufarbeitung nur sehr gering. Die einzelnen Fractionen zeigten in einem sehr empfindlichen Polarisationsapparat keine Drehung.

Da mit möglichst concentrirten Lösungen der Säure sowohl in Alkohol als in Natronhydrat gearbeitet wurde, so hätte die Drehung sich nicht der Beobachtung entziehen können.

Die Salze der Antisäure mit Morphin, Strychnin, Brucin, Cinchonin und Chinidin krystallisiren verhältnissmässig zu schlecht, als das man dieselben zur Spaltung hätte benutzen können.

Eine Portion der Parasäure war mit den erforderlichen Nährsalzen und eingesätem *Penicillium glaucum* ein Jahr lang stehen geblieben. Das *Penicillium* hatte es aber nur bis zur Bildung von sogenanntem Hungermycel gebracht, und die ursprüngliche inactive Säure konnte quantitativ wieder gewonnen werden.

Fragt man sich nun, warum die nach der van't Hoff'schen Theorie zu erwartende Spaltung nicht eintritt, so kann der Grund wohl aus folgenden Betrachtungen abgeleitet werden.

Ich habe früher schon darauf hingewiesen, dass die Spaltung inactiver Säuren nur dann gelungen ist, wenn das oder die asymmetrischen Kohlenstoffatome ausser $\text{COOH}:\text{OH}$ oder NH_2 in Combination mit den Alkylgruppen enthalten. Beruht nun das Drehungsvermögen auf dem specifischen Unterschied der am asymmetrischen Kohlenstoffatom angelagerten Reste, so ist es klar, dass z. B. in der Combination:



dieser Unterschied grösser sein wird, als in



Ist daher für die Diäthylbernsteinsäure schon ein geringeres Drehungsvermögen als für die Weinsäure zu erwarten, so wird auch der Unterschied in der Löslichkeit der Salze mit activen Basen geringer sein, als bei den Weinsäuren und folglich die Trennung durch fractionirte Krystallisation weit schwieriger eintreten oder bei den zur Zeit bekannten Methoden überhaupt nicht zu erreichen sein. Zur eventuellen Lösung dieses Problems müsste daher für Aethyl eine Gruppe eingeführt werden, welche in ihrem Charakter vom Wasserstoff mehr differirte. Nach den seitherigen Anschauungen könnte man

sich veranlasst sehen, hierzu die Benzylgruppe auszuwählen, da dieselbe seither für »negativer« als Aethyl angenommen wurde. Dieser anderweitig constatirte Unterschied zwischen den beiden Gruppen verschwindet jedoch in den mehrfach substituirtten Bernsteinsäuren mehr und mehr, sodass, zumal auch die Alkaloidsalze der benzylirten Säuren schlechter krystallisiren, von der Verfolgung dieser Versuche abgesehen wurde.

Gelegentlich der Versuche, die geometrisch isomeren inactiven Bernsteinsäuren durch Pilzculturen in active Derivate zu spalten, wurden mehrere Beobachtungen gemacht, welche ich Hrn. Dr. B. Meyer dahier verdanke und die ich an dieser Stelle im Auszug mittheilen will.

Die Nährsalze waren:

A. K_3PO_4 : 49.2 pCt.	B. Erbsenasche mit Phosphorsäure neutralisirt.
MgSO ₄ : 56.2 »	
CaSO ₄ : 4.6 »	
C. NH_4NO_3 : 65.79 pCt.	D. $NH_4 \cdot H_2PO_4$: 52.6 pCt.
KH_2PO_4 : 26.25 »	$K \cdot H_2PO_4$: 45.2 »
MgSO ₄ : 5.26 »	MgSO ₄ : 1.49 »
CaCl ₂ : 2.63 »	CaCl ₂ : 0.7 »
E. PO_4HK_2 : 35.0 pCt.	
MgSO ₄ : 32.5 »	
CaSO ₄ : 32.5 »	

In Lösung waren für *Penicillium glaucum*:

Paradiäthylbernsteinsäures Ammon:

0.556 pCt.	Salzgemisch A: 1.156 pCt.	} nach 39 Tagen: minimale Vegetation.
0.17 »	» A: 0.36 »	
0.19 »	» A: 0.4 »	
0.16 »	» A: 0.32 »	
0.15 »	» A: 0.3 »	
0.13 »	» A: 0.26 »	
0.07 »	» A: 0.14 »	
0.556 »	» B: 0.4 »	47 Tage: keine Vegetat.
0.556 »	» A: 1.54 »	mit 2 pCt. essigs. Ammon.
0.19 »	» A: 0.4 »	» 0.7 » » »

Nach 34 Tagen reiche Vegetation, wobei jedoch die Bernsteinsäure unverändert blieb. Nach dieser Zeit zur Hälfte verdünnt, inficirt: reiche Vegetation, nach 10 Tagen alkalische Reaction; nach im Ganzen 98 Tagen: keine Veränderung der Diäthylbernsteinsäure.

Anti-s-Diäthylbernsteinsäure. Ammon:

0.52 pCt.	Salzgemisch: C: 0.9 pCt.	} 60 Tage: minimale Vegetation.
0.61 »	» C: 0.9 »	
0.46 »	» D: 0.04 »	} 163 Tage minimale Vegetat.
1.76 »	» E: 1.54 »	
1.76 »	» B: 0.4 »	} 47 Tage: minimale Vegetation.
0.78 »	» B: 0.18 »	
0.3 »	» B: 0.09 »	+ 1.6 pCt. essigs. Ammon.
		0.87 » » »

Während 61 Tage: starke Vegetation. Nach 47 Tagen Stillstand des Wachstums; die Bernsteinsäure war unverändert. Es hatte also die Vegetation nur auf Kosten des essigsauren Ammons stattgefunden.

In der folgenden Tabelle sind die Versuche zusammengestellt, welche ausgeführt wurden, um zu erfahren, ob sich ein Zusammenhang zwischen der chemischen Constitution der organischen Säuren und ihrer Ernährungstüchtigkeit auffinden liesse.

Sämmtliche Kolben enthielten bei Beendigung dieser Versuche noch sauer reagierende Lösung.

Die Lösungen waren, nicht sterilisirt, mit Reinkulturen von *Penicillium glaucum* inficirt: andere Vegetationen als die dieses Pilzes fanden nicht statt.

In allen Kolben, bei welchen eine geringe, sehr geringe oder minimale Vegetation vermerkt ist, war dieselbe zu klein, um eine merkliche Umsetzung der organischen Substanz vermuthen zu lassen.

Säure	Gehalt an Säure	Salzgemisch	Tage	Vegetation
Bernsteinsäure	1.85 pCt.	D 0.185 pCt.	163	} stark; Fructification.
Methylbernsteinsäure	5.3 »	D 0.58 »	—	
Aethylbernsteinsäure	1.4 »	C 0.9 »	60	
asymm. Dimethylbernsteinsäure	1.7 »	D 0.17 »	163	} gering; Fructification.
anti - Dimethylbernsteinsäure	1.9 »	D 0.19 »	—	
Para - Dimethylbernsteinsäure	2.35 »	D 0.23 »	—	
Para - Dimethylbernsteinsäure	0.63 »	D 0.06 »	—	sehr gering.
Para - Dimethylbernsteinsäure	2.5 »	D 0.025 »	140	ger.; Fructification.
Antidiäthylbernsteinsäure	1.26 »	D 0.12 »	163	} minimal.
Paradiäthylbernsteinsäure	0.46 »	D 0.04 »	—	
Paraäthylmethylbernsteinsäure	1.04 »	D 0.1 »	—	

Säure	Gehalt an Säure	Salzgemisch	Tage	Vegetation
Mesoäthylmethylbernsteinsäure	2.1 »	D 0.21 »	—	sehr gering.
Benzylbernsteinsäure	0.19 »	D 0.2 »	—	} minimal.
p-Methylbernsteinsäure	0.32 »	D 0.3 »	132	
Mesomethylbernsteinsäure	0.44 »	D 0.04 »	163	
Mesobenzyläthylbernsteinsäure	0.36 »	D 0.03 »	—	keine.
Parabenzyläthylbernsteinsäure	0.2 »	D 0.02 »	—	minimal.
s. Dimethylglutarsäure aus Bromisobuttersäure-ester	2.1 »	D 0.2 »	101	minimal.
s. Dimethylglutarsäure aus Methylenjodid	1.5 »	D 0.06 »	—	sehr gering.
Para-Aethylmethylglutarsäure	1.5 »	D 0.1 »	163	sehr gering.
Meso-Aethylmethylglutarsäure	2.3 »	D 0.2 »	—	minimal.
Malonsäure	2.2 »	D 0.2 »	163	stk.; Fructification.
Dibenzylmalonsäure	1.8 »	D 0.18 »	101	keine.
Citraconsäure	2.1 »	D 0.21 »	163	keine.
Mesaconsäure	2.03 »	D 0.2 »	—	keine.
Camphersäure	0.56 »	D 0.05 »	—	stk.; Fructification.
Oxyisobuttersäure	2.2 »	D 0.2 »	—	gering.

Hieraus geht hervor, dass nur die Säuren einfachster Constitution: Bernsteinsäure, Methyl- und Aethylbernsteinsäure, Malonsäure, ernährungstüchtig sind, die Substitutionsproducte jedoch diese Eigenschaft verlieren. Versuche, grosse Mengen der Methyl- und Aethylbernsteinsäure durch Pilzculturen zu spalten, sind im Gange.

In der Bernsteinsäurereihe liegen nunmehr 28 Glieder einer Gruppe vor, welche von der Muttersubstanz durch Einführung von Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Benzyl, Phenyl, Allyl und Tetradecyl sich ableiten lassen.

Eine vergleichende Zusammenstellung des Einflusses dieser Radicale auf das Leitvermögen wird Hr. Walden demnächst an anderer Stelle geben. Für seine eifrigen Bemühungen gebührt ihm aber schon an dieser Stelle mein bester Dank.

In Bezug auf die Löslichkeit hat sich ergeben, dass dieselbe durch die Häufung gleicher Gruppen oder durch die zunehmende Grösse der letzteren so beeinflusst wird, dass die Trisubstitute folgendes Bild aufweisen:

Trimethyl	in Wasser leicht löslich.
Aethyldimethyl	› 17° 1: 27 Theilen
Propyl	› › 17° 1: 230 ›
Benzyl	› › 25° 1: ca.500 ›

Die Diphenylbernsteinsäuren sind schliesslich fast ganz unlöslich. Die Vergleichung der Krystallsysteme hat vorläufig keine Beziehungen zur Constitution ergeben.

Schmelzpunkte.

In der folgenden Tabelle sind die substituirten Bernsteinsäuren nach dem Schmelzpunkt geordnet. Wo ein grösseres Schmelzpunktsintervall beobachtet worden ist, oder wo je nach der Art des Erhitzens der Schmelzpunkt bald höher, bald etwas tiefer gefunden ist, ist nur die höhere Zahl berücksichtigt worden.

Schmp.	Substituenten	
84°	CH ₃ ; H; C ₂ H ₅ ; H	(Mesoform).
91°	CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ ; H; H; H	
94°	CH ₂ :CH.CH ₂ ; H; H; H	
98°	CH ₃ .CH ₂ ; H; H; H	
112°	CH ₃ ; H; H; H	
114°	CH ₃ >CH; H; H; H	
115°	C ₂ H ₅ ; H; C ₂ H ₅ ; H	
120°	CH ₃ ; H; CH ₃ ; H	} Meso- bezw. Anti-Form.
123°	C ₂ H ₅ ; H; C ₇ H ₇ ; H	
128°	C ₂ H ₅ ; H; C ₂ H ₅ ; H	
138°	CH ₃ ; H; C ₇ H ₇ ; H	
139—141°	CH ₃ ; CH ₃ ; H; H	
	CH ₃ ; CH ₃ ; CH ₃ ; H	
	CH ₃ ; CH ₃ ; C ₂ H ₅ ; H	
	CH ₃ ; CH ₃ ; C ₂ H ₇ ; H	
	CH ₃ ; CH ₃ ; C ₇ H ₇ ; H	
154°	C ₂ H ₅ ; H; C ₇ H ₇ ; H	} Para-Form.
156°	C ₂ H ₅ ; H; C ₂ H ₅ ; H	
160°	CH ₃ ; H; C ₇ H ₇ ; H	
167.5°	CH ₃ ; H; C ₂ H ₅ ; H	
192°	C ₂ H ₅ ; H; C ₂ H ₅ ; H	
197°	CH ₃ ; H; CH ₃ ; H	
200°	CH ₃ ; CH ₃ ; CH ₃ ; CH ₃	

Es kämen hierzu noch die Tetradeacylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 121°)¹⁾, die Monobenzylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 161°), die Bernsteinsäure selbst (Schmelzpunkt 180°) und die beiden symmetrischen Diphenylbernsteinsäuren (Schmelzpunkt 222 bzw. 229°). Sieht man von diesen ab, so ist unverkennbar, dass der Typus der Säuren den grössten Einfluss auf die Höhe des Schmelzpunktes ausübt. Nur die Mesoäthylmethylbernsteinsäure mit dem von Zelinsky angegebenen Schmelzpunkt 84° fällt aus der Gesetzmässigkeit heraus. Sonst bilden I. die Monosubstituenten eine geschlossene Gruppe ($91-114^{\circ}$); dann folgen II. die symmetrischen bisubstituirten der Anti- bzw. Mesoform ($115-138^{\circ}$); hierauf III. die asymmetrischen Dimethyl- und sämtliche Trisubstitute mit nahezu gleichem Schmelzpunkt ($139-141^{\circ}$); endlich IV. die parasymmetrisch disubstituirten ($154-197^{\circ}$) und zuletzt die Tetramethylbernsteinsäure.

Innerhalb dieser vier Gruppen zeigt sich die auch anderweitig beobachtete Thatsache, dass in den vergleichbaren Fällen im Allgemeinen Benzyl- und Methyl-derivate höher schmelzen als die Aethylverbindungen.

Bei dem Abschluss meiner Versuche in der Bernsteinsäuregruppe muss ich noch mit freudiger Anerkennung und bestem Dank der werthvollen Hilfe gedenken, welche mir von meinen Privatassistenten, den HHrn. Dr. N. Mintz, G. Ludwig und A. Tigerstedt geworden ist.

184. C. A. Bischoff: Theoretische Ergebnisse der Studien in der Bernsteinsäuregruppe²⁾.

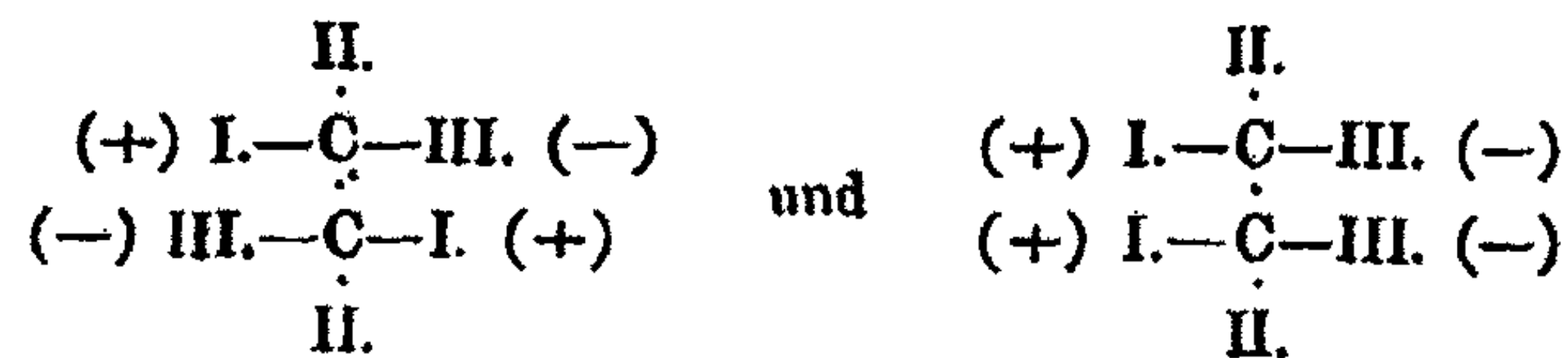
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 8. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach dem zweiten van't Hoff'schen Satz sind zwei Kohlenstoffatome, welche mit einander durch einfache Bindung verbunden sind, um die als Axe gedachte einfache Bindung frei drehbar. Während bis vor Kurzem alle beobachteten Isomeriefälle die Giltigkeit dieses Satzes erwiesen haben, wurde vor einiger Zeit von V. Meyer und

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2355.

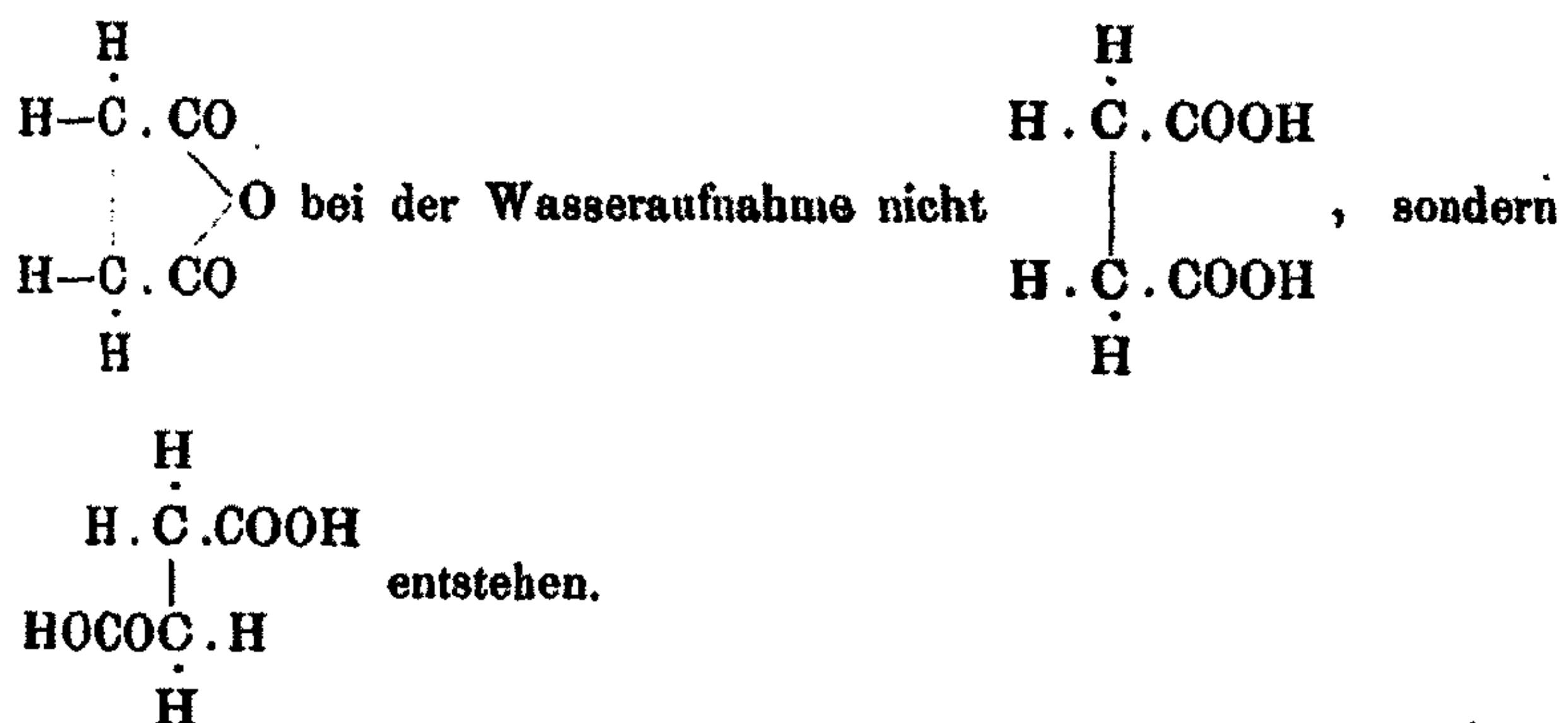
²⁾ Diese Berichte XIII, 2161; XIV, 614; XVIII, 1202; XX, 2988; XXI, 2089-2111; XXII, 389, 1812-1822, 3179; XXIII, 620-665, 1464, 1937-1967, 3395-3410.

Riecke auseinandergesetzt, dass diese »freie Drehbarkeit« eine Einschränkung erfahren könne, wenn an den beiden Kohlenstoffatomen solche Radicale angelagert wären, welche in Folge ihres entgegengesetzten chemischen Charakters eine besonders starke Anziehung auf einander in dem Sinne ausüben, dass die folgenden Configurationen entstehen:



wobei dem ersteren Bild die begünstigtere Configuration entsprechen würde. Aus dieser Hypothese würden sich je nach der Natur der für I., II. oder III. eingeführten Radicale natürlich viel mehr Isomeriefälle ableiten lassen, als welche nach der Structurtheorie und nach der van't Hoff'schen Theorie zu erwarten wären.

Beim Beginn meiner Untersuchungen waren aber derartige Isomeriefälle nicht bekannt und auch zur Zeit ist es zweifelhaft, ob solche überhaupt existiren. Die Thatsachen sprechen vielmehr dafür, dass bei der Entstehung der einzelnen Substanzen sich stets nur eine Modification bildet, welche bei den betreffenden Versuchsbedingungen der begünstigten Configuration entsprechen muss. Auf meinen speciellen Fall angewendet, würde also z. B. aus dem Bernsteinsäureanhydrid:



Ich versuchte nun der Lösung des Problems näher zu treten, ob der Ersatz der Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste eventuell zur Verhinderung eines derartigen Uebergangs (sog. Umlagerung) führen würde, beziehungsweise die beiden Configurationen entsprechenden Säuren zu fassen wären. Wie aus meinen Arbeiten und aus denen von Hell, Hjelt, Otto, Zelinsky und V. Meyer und Auwers hervorgeht, gelingt es indes, nur bei solchen Bernsteinsäuren, zwei Modificationen aufzufinden, welche zwei asymmetrische

Kohlenstoffatome enthalten. Für diesen Fall sieht aber bekanntlich die van't Hoff'sche Theorie schon die beiden Isomeren vor, wie früher an der Traubensäure und der inactiven Weinsäure klargelegt wurde.

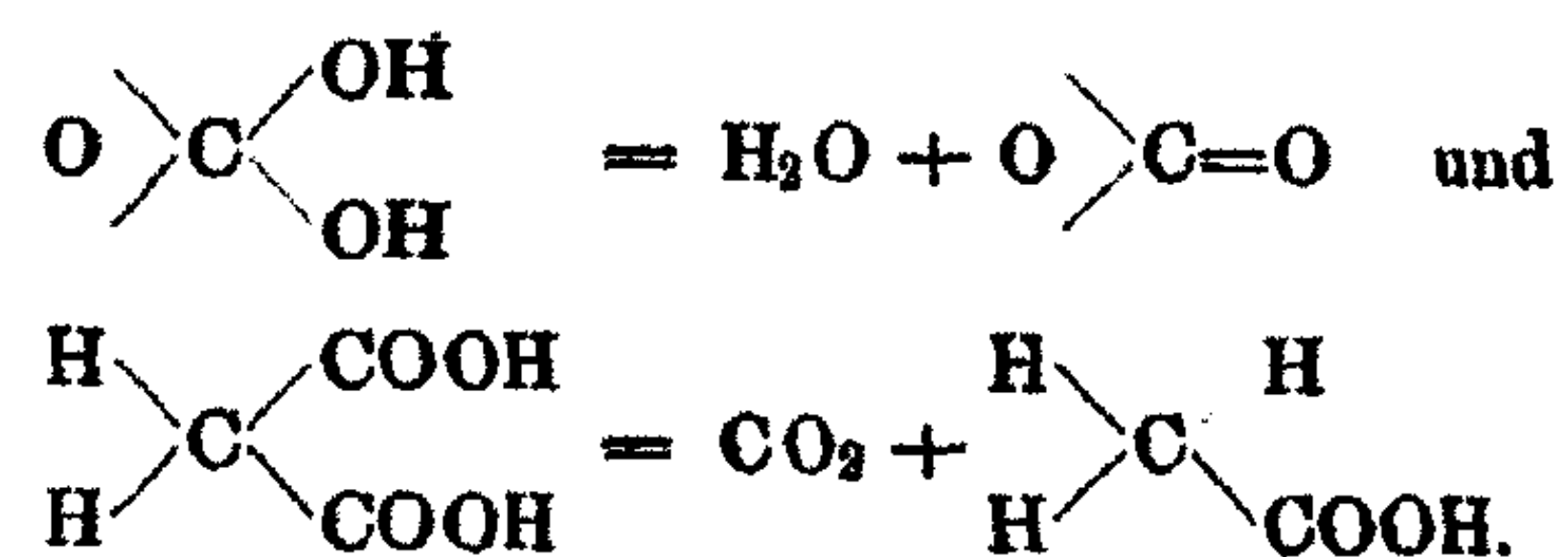
Während die monosubstituirten Bernsteinsäuren sich der Bernsteinsäure vollständig analog verhalten, schien bei der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure noch eine zweite Säure¹⁾ zu existiren. Da dieselbe jedoch nur in äusserst geringer Menge einmal aufgefunden und ohnedies ihre absolute Reinheit nicht erwiesen werden konnte (s. o.), so scheint es mir zur Zeit nicht angezeigt, auf diesen Fall ein besonderes Gewicht zu legen. Auch die von mir beobachtete symm. Diäthylbernsteinsäure (Schmp. 137.5°) glaube ich nicht als Grundlage einer besonderen Speculation benutzen zu dürfen.

Es ist zwar nach der Analyse und der Titration die Zusammensetzung der Säure festgesetzt, es ist ferner aus ihrem Leitvermögen die Zugehörigkeit zur Bernsteinsäurereihe ersichtlich und es ist durch meine neueren Versuche auch erwiesen, dass die Säure beim längeren Erhitzen in die Antidiäthylbernsteinsäure (Schmp. 128°) übergeht, aber es bleibt die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass in der Säure nicht noch eine kleine, chemisch nicht mehr nachweisbare Menge einer Tricarbonsäure enthalten ist. Letztere Annahme würde sowohl den eben erwähnten Uebergang als das etwas höher gefundene Leitvermögen erklären. Ich habe unter mehrfach veränderten Mengenverhältnissen die Para- und die Antisäure gemischt krystallisiren lassen, dabei aber immer ziemlich weitgehende Schmelzpunktsintervalle beobachtet, so dass die Annahme, die Säure vom Schmp. 137.5° stelle ein Gemisch der Säuren Schmp. 191° und 128° dar, nicht haltbar ist.

Eine grosse Reihe von Versuchen war erforderlich, um die Constitution der trisubstituirten Bernsteinsäuren aufzuklären. Anfangs war ich zu der Annahme gekommen, dass die factisch erhaltenen Paare von isomeren Säuren durch geometrische Isomerie zwar charakterisirt seien, da aber eine solche nach der van't Hoff'schen Hypothese nicht zu erklären war, kam ich zu der Hypothese von der dynamischen Isomerie. Da ich letztere Hypothese späterhin zu einer nicht mehr auf die Isomerieverhältnisse, sondern auf die Erklärung der hier neu beobachteten eigenartigen chemischen Processe anzuwendenden Theorie erweitert habe und meine weiteren Studien auch auf anderen Gebieten diese Theorie zum Gegenstand haben, so will ich die Entwicklung und den Grundgedanken hier noch einmal auseinandersetzen:

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3406.

Der Ausgangspunkt war meine Auffassung von der Anhydrisirung¹⁾ gewisser zweibasischer Säuren, wobei ich, wie ich späterhin²⁾ ausführlich dargelegt habe, zu dem Schlusse kam, der Wasseraustritt sei bedingt durch die Nähe der beiden Carboxylgruppen und veranlasst durch die Stösse, welche diese Gruppen bei erhöhter Temperatur auf einander ausüben, wobei natürlich die Verwandtschaft des Wasserstoffes zum Sauerstoff die Ursache ist, dass gerade Wasser austritt und jene Stösse nicht etwa zur Abspaltung einer Carboxylgruppe in Form von Kohlensäure führen. Dass unter Umständen auch letzterer Fall eintreten kann, ist ja aus dem Verhalten der zahlreichen Malonsäuren und anderen Substanzen ersichtlich, welche die beiden Carboxyle an einem und demselben Kohlenstoffatom gebunden enthalten, und es ist daher im Sinne meiner Theorie der Fall der Kohlensäure analog dem der Malonsäure:



Die von mir vor einem Jahre aufgestellte Voraussicht, dass, je mehr oder je grössere organische Reste in den Bernsteinsäurecomplex eingeführt würden, desto leichter sich die Anhydrisirung vollziehen würde, ist unterdessen auf das Glänzendste bestätigt worden:

Die trisubstituirten Bernsteinsäuren geben alle schon wenige Grade oberhalb ihres Schmelzpunktes Wasser ab und die Tetramethylbernsteinsäure anhydrisirt sich schon in wässriger Lösung bei der Destillation³⁾. Es ist daher die Möglichkeit durchaus nicht von der Hand zu weisen, dass es einmal gelingen kann, eine alkylsubstituirte Bernsteinsäure darzustellen, welche ähnlich der Pyrocinchon- und Xeronsäure schon bei mittlerer Temperatur nur als Anhydrid zu existiren vermag.

Bezeichnet man den Grund der Wasserabspaltung kurzweg mit »Collision« der Carboxylgruppen, so bleibt die Frage zu erörtern, was ist die Folge etwaiger »Collision« von Alkylgruppen. Nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse über das Verhalten dieser Gruppen war es nicht wahrscheinlich, dass dieselben in irgend einer Form aus der Molekel austreten würden, und ich glaubte daher als Folge jener Collision eine Beschränkung der Schwingungen und dadurch möglicherweise eine Aufhebung der sogenannten »freien Drehbarkeit« der beiden

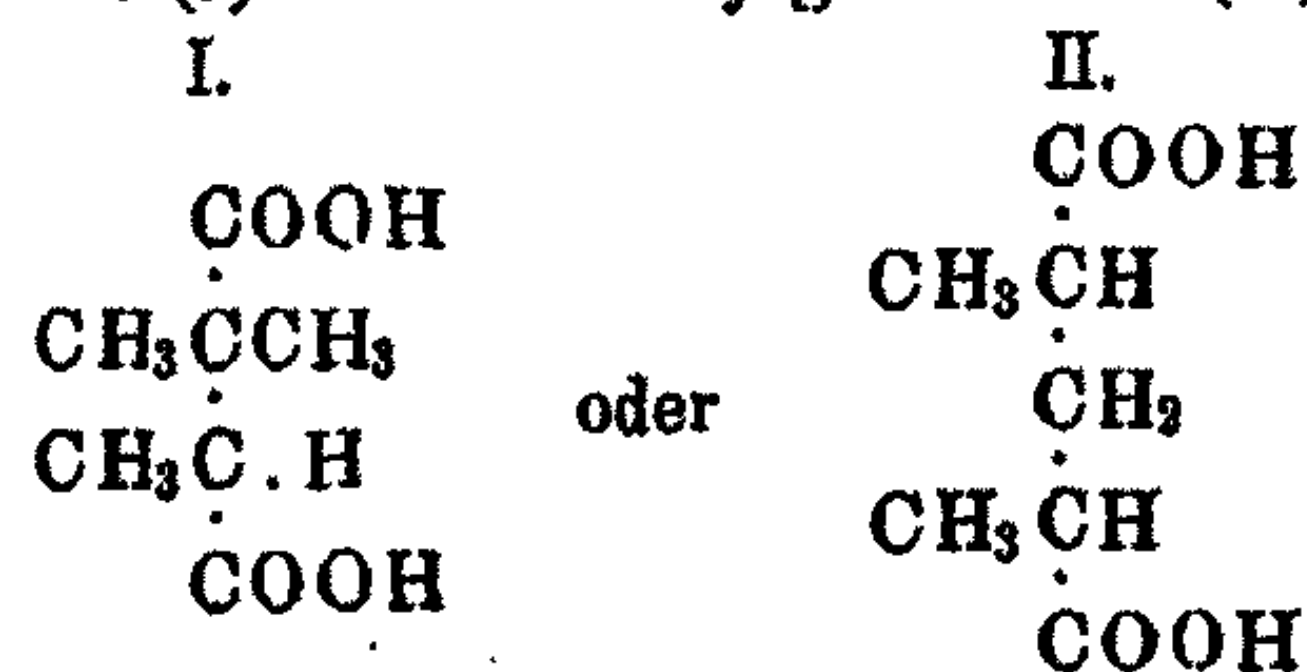
¹⁾ Diese Berichte XXIII, 625.

²⁾ l. c. 3417.

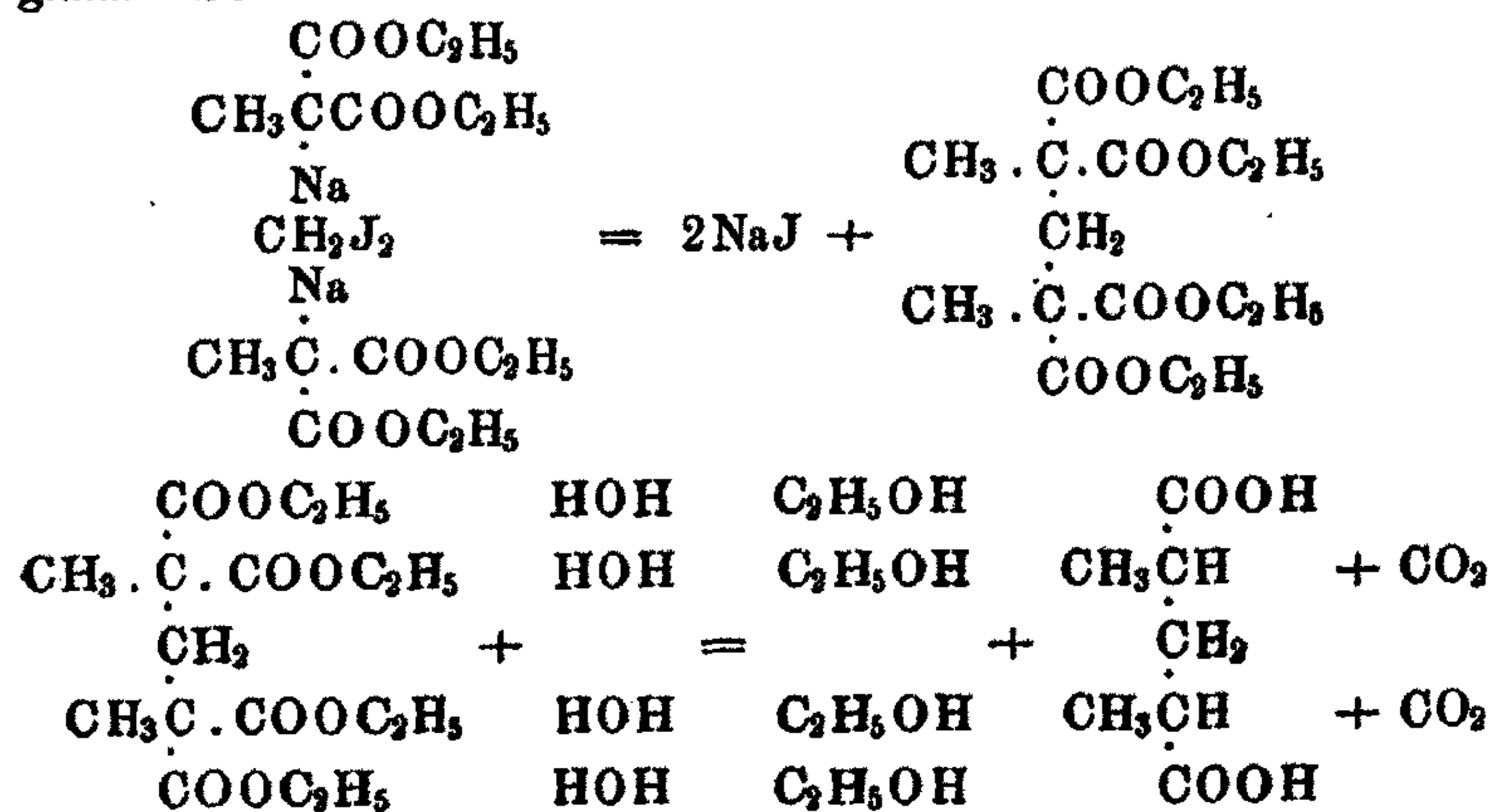
³⁾ vgl. V. Meyer und K. Auwers, diese Berichte XXIII, 298.

Systeme voraussehen zu müssen. Im letzteren Falle wären aber neue Isomeriefälle konstruierbar, und in der That hatte es eine Zeit lang das Aussehen, als ob solche Isomeriefälle bei den trisubstituirten Bernsteinsäuren wirklich vorhanden wären. Ja, trotzdem meine eigenen Versuche und die gleichzeitig und unabhängig von diesen ausgeführten Arbeiten von Auwers und Jackson diese Isomeriefälle auf die Gruppe der Glutarsäuren verwiesen hatten, glauben sich in allerneuester Zeit Zelinsky und Besredka noch zur Annahme isomerer Trimethylbernsteinsäuren berechtigt. So sehr mir nun eine solche Annahme für das wirkliche Vorhandensein dynamisch-isomerer Bernsteinsäuren willkommen sein müsste, muss ich doch dieselbe ablehnen. Da bei den Trisubstituten der Bernsteinsäure der entscheidende Fall vorliegt, muss ich die jüngst erschienene Abhandlung von Zelinsky und Besredka in Bezug auf das Thatsachenmaterial etwas näher besprechen.

Es handelt sich zunächst darum: ist die aus Methylmalonsäureester und α -Bromisobuttersäureester sowohl von mir als von Auwers und Jackson erhaltene Säure $C_7H_{12}O_4$, Schmelzpunkt 105° , Trimethylbernsteinsäure (I) oder Dimethylglutarsäure (II):



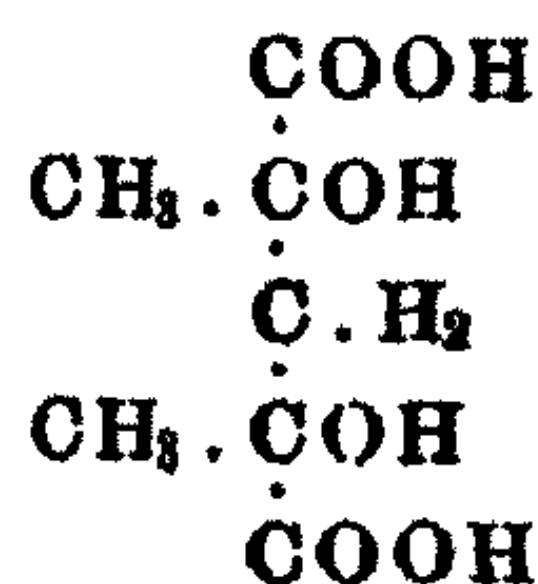
Ich erbrachte den Beweis für die Formel II durch den Vergleich¹⁾ meiner Säure mit der auf folgendem Wege dargestellten Dimethylglutarsäure



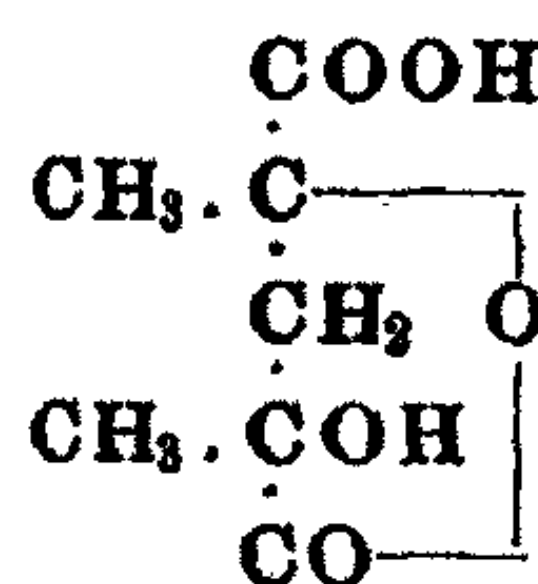
¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3407 und 1466.

Der Identitätsbeweis bezog sich jedoch nicht bloss, wie Zelinsky und Besredka schreiben, auf die Vergleichung von »Habitus und Schmelzpunkt«, sondern auch auf das Verhalten bei hoher Temperatur, das Leitvermögen und das Verhalten zu Salzlösungen.

Auwers und Jackson hielten die Säure deswegen für s.-Dimethylglutarsäure, weil sie dieselbe in ein Dibromsubstitutionsproduct überführen und durch Ersatz des Broms durch Hydroxyl zu einer Säure folgender Constitution gelangen konnten:



Diese Säure sollte aber identisch sein mit der von Zelinsky¹⁾ aus Acetylaceton und Blausäure erhaltenen Substanz:



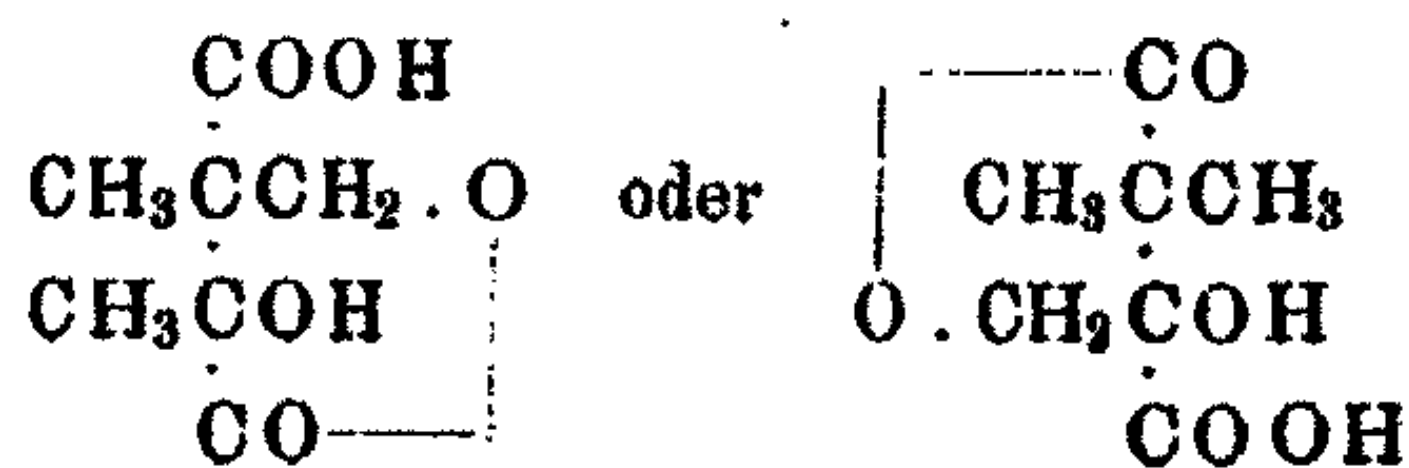
Es ist nun gar keinem Zweifel unterworfen, dass die beiden Substanzen nicht identisch sind, aber deswegen können die Constitutionformeln doch für beide Körper richtig sein: die Säuren enthalten ja zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und müssen daher in zwei Modificationen existiren, die sich von einander namentlich in der verschiedenen Leichtigkeit der Wasserabspaltung unterscheiden müssen. Aus dieser Ueberlegung geht hervor, dass die Säure von Auwers und Jackson der fumaroiden I, die von Zelinsky der maleinoiden Configuration II entsprechen wird.



Diese Configurationssymbole lassen es deutlich ersehen, dass nur No. II die für die Lactonbildung erforderliche Correspondenz von Carboxyl und Hydroxyl aufweist, und es scheint, als ob der Umstand, dass nur einmal Wasser austritt, durch die dazwischen geschobene Methylengruppe sich erklärt.

¹⁾ Die Gleichung siehe diese Berichte XXIV, 461.

Bei ihren Folgerungen scheinen ferner Zelinsky und Besredka übersehen zu haben, dass auch die aus einer etwaigen Dibromtrimethylbernsteinsäure darzustellende Dioxysäure die eine Hydroxylgruppe in der γ -Stellung besitzen muss und folglich auch eine Dioxymethylbernsteinsäure als Monolacton zu erwarten ist:



Ist daher die Verschiedenheit der beiden Dioxysäuren nicht constitutioneller, sondern geometrischer Natur, so kann dieselbe nicht als Beweismaterial verwerthet werden.

Einen zweiten Grund für die Verschiedenheit meiner Dimethylglutarsäure von der ibrigen erblicken Zelinsky und Besredka in den Erscheinungen der Umlagerungen.

Zelinsky hat die nach der van't Hoff'schen Theorie zu erwartenden beiden geometrisch isomeren Dimethylglutarsäuren Schmelzpunkt $127-128^\circ$ und Schmelzpunkt $102-104^\circ$ dargestellt. Ich und Auwers und Jakson konnten jedoch nur die letztere erhalten; die auch von uns aufgefundenen höher schmelzenden Antheile waren zu gering, um aus ihnen die Säure Schmelzpunkt $127-128^\circ$ zu isoliren.

Ich habe gefunden, dass die Säure Schmelzpunkt $102-104^\circ$ beim Erhitzen mit Salzsäure in sehr geringer Menge in die Säure Schmelzpunkt $127-128^\circ$ übergeführt werden kann. Zelinsky und Besredka haben den Versuch bei ihrer Säure wiederholt, aber ohne Erfolg. Ich muss hierzu bemerken, dass ich den Versuch dreimal ohne Erfolg ausgeführt hatte und erst beim vierten Male durch genaues Einhalten der angegebenen Mengenverhältnisse und der Temperatur¹⁾ und durch sehr sorgfältige fractionirte Krystallisation des gewonnenen Säuregemisches aus Chloroform und Ligroin die kleine Quantität der hochschmelzenden Säure isoliren konnte. Die Säure aus den Umlagerungsversuchen schmilzt vor dem Umkrystallisiren aus Chloroform und Ligroin fast genau wie das Ausgangsmaterial. Die geringe Menge hochschmelzender Säure, welche ich nach 24 stündigem Erhitzen isoliren konnte, zeigte mir deutlich, dass die niedrig schmelzende Säure sehr beständig sein muss, und es wundert mich deswegen gar nicht, dass Zelinsky und Besredka aus der hochschmelzenden Säure durch Erhitzen mit Salzsäure die niedrigschmelzende erhalten haben. Wenn die Genannten auch angeben, dass die Parasäure »gänzlich« in die Mesosäure übergegangen war, so möchte ich dieses doch nicht für einen quantitativen Uebergang halten. Denn nach den bei den

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3404.

Bernsteinsäuren gemachten Erfahrungen sind alle diese Uebergänge von einem Gleichgewichtszustand abhängig, und, dass unter Umständen bei ganz analogen Versuchsbedingungen die beiden Säuren sich gegenseitig in einander verwandeln, zeigt bei der Bernsteinsäure die von mir eingeführte »Druckschmelze«.

Der dritte Grund, welchen Zelinsky und Besredka¹⁾ für ihre Auffassung anführen, ist ebenfalls nicht stichhaltig, ja im Gegentheil die Wiederholung des betreffenden Experimentes mit meiner Säure liefert ein neues Beweismaterial für die Identität. Ich behandelte meine Säure (Schmp. 105°) mit Essigsäureanhydrid. Da Zelinsky und Besredka leider die Details ihres Versuches (Menge und Zeit) und den quantitativen Verlauf nicht beschreiben, so will ich wenigstens die von mir eingehaltenen Bedingungen genauer angeben.

Ich nahm erst 1 g Säure und 10 g Essigsäureanhydrid und erhitzte 6 Stunden im Rohr auf 130—140°; die Umlagerung hatte sich in geringem Maasse vollzogen; dann 2 g Säure und 4 g Essigsäureanhydrid und erhitzte 5 Stunden im Rohr im Xyloldampf. Aus der Reaktionsmasse bekam ich nach dem Abdestilliren des Essigsäureanhydrids und der entstandenen Essigsäure aus dem Wasserbad im Vacuum schöne Nadeln, welche in heissem Ligroin schwer löslich waren und bei 84—86° C. schmolzen. Dieses Anhydrid, offenbar mit dem von Zelinsky und Besredka gefundenen identisch, löste sich leicht in kochendem Wasser. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung bekam ich eine Krystallmasse, welche deutlich zwei Formen zeigte: durchsichtige, glänzende kleine Prismen und undurchsichtige, glanzlose Warzen. Letztere sind im Aussehen und der Löslichkeit sowie im Schmelzpunkt dem Ausgangsmaterial gleich. Erstere (etwa ein Drittel) schmolzen zwischen 120 und 122° (Z. und B.: 120—121°) und erhöhten durch Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt mehr und mehr, aber nie über 127°. Die Säure ist in kaltem Wasser etwas schwerer löslich, als die niedrigschmelzende. Das Leitvermögen ergab

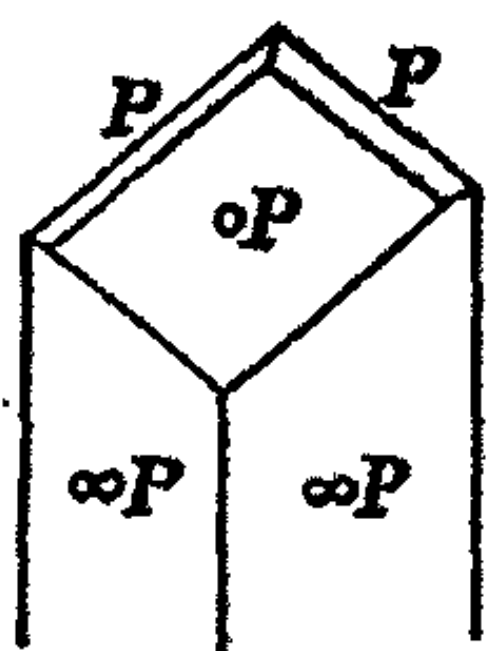
$$\mu_{\infty} = 351: K = 0.0055.$$

Béthmann fand bei Zelinsky's Säure 0.0053 (Schmelzpunkt 127—128°).

Die Trennung dieser Paradimethylglutarsäure von der niedrig schmelzenden Mesosäure ist ein etwas umständlicher Process. Ich wählte nach mannigfachen Versuchen das folgende Verfahren, welches die Säure gut krystallinisch lieferte. Das Gemisch wurde mit der zehnfachen Menge Ligroin (Siedepunkt 65°) gekocht und in der Hitze soviel Chloroform zugegeben, dass eben alles in Lösung ging. Die erste Ausscheidung bestand fast nur aus den undurchsichtigen matten

¹⁾ l. c. p. 465.

Körnern (Warzen) der Mesosäure und schmolz bei 107° (statt 105°). Die zweite Ausscheidung zeigte am Rande des Gefässes dieselben flachen Warzen, aber in die Lösung hinein ragten glänzende Prismen. Die dritte Fraction ergab fast nur noch diese Prismen. Dieselben schmolzen bei 127° und zeigten folgende Formen:



System: Monoklin.

Combination $\infty P . 0 P . P$

Prisma mit Basis und positiver

Hemipyramide (Dr. Doss).

Soweit Zelinsky Angaben über die hochschmelzende Dimethylglutarsäure gemacht hat, stimmen dieselben mit meinen Beobachtungen überein.

Ich muss hier noch einen Irrthum Zelinsky's berichtigen. Zelinsky schreibt, das Anhydrid (Schmelzpunkt 87°) sei beiden Dimethylbernsteinsäuren gemeinsam. Es ist zwar richtig, dass Zelinsky ¹⁾ nur das eine Anhydrid darstellen konnte, aber sowohl Voit und ich als Otto und Rössing haben das der Parasäure entsprechende Anhydrid mit dem Schmelzpunkt 38° erhalten, und ich habe schon seiner Zeit darauf hingewiesen, dass, wenn ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 87° bei der Wasseraufnahme beide Säuren liefert, dieses Anhydrid jedenfalls ein schwer trennbares Gemisch der beiden Anhydride ist. Liegen bei den Glutarsäuren die Verhältnisse ebenso, dann ist es klar, warum ich durch Destillation der Dimethylglutarsäure ein Anhydrid, Schmelzpunkt 67—82°, Auwers durch Behandeln mit Acetylchlorid ein solches vom Schmelzpunkt 92—93° und Zelinsky und Besredka bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein solches vom Schmelzpunkte 84—86° erhielten. Da letzteres nach meinen Versuchen beide Säuren liefert, dürfte dasselbe eben auch ein Gemisch sein.

Es bleiben nun noch drei Gründe, aus welchen Zelinsky und Besredka die Verschiedenheit der Dimethylglutarsäure von der nunmehr auch von ihnen aus α -Bromisobuttersäureester gewonnenen Säure $C_7H_{12}O_4$ (Schmelzpunkt 100—101°) ableiten:

1) Der Umstand, dass das Calciumsalz in einem Fall $2\frac{1}{2}$ und im anderen $3\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser enthält;

2) dass die eine Säure von der anderen sich durch ihre viel leichtere Löslichkeit in warmem Benzol unterscheidet;

3) dass das Leitvermögen der einen Säure 0.0063, das der anderen 0.0055 beträgt.

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. XXII, 154.

Diese drei Punkte erledigen sich durch einen einfachen Hinweis darauf, dass die von Zelinsky und Besredka zuletzt erhaltene Säure von der echten Trimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 140—141°) durch fractionirte Krystallisation getrennt wurde. Eine kleine Beimengung letzterer Säure, deren Leitvermögen 5 mal so stark ist als das der isomeren Glutarsäure, kann die Differenz von 0.0008 sehr gut erklären. Ich bedauere, dass Zelinsky und Besredka nicht das von mir vorgeschlagene Trennungsverfahren von Bernsteinsäuren und Glutarsäuren: die fractionirte Destillation, zur Reinigung ihrer Säuren benutzt haben, dasselbe hätte ihnen jedenfalls reinere Säure geliefert als die mühsame Krystallisation.

Aus dem Angeführten geht hervor, dass ich mich für voll berechtigt halten darf, die Identität der Dimethylglutarsäuren aus:

- 1) Methylmalonsäureester und α -Bromisobuttersäureester.
- 2) „ und Methylenjodid.
- 3) Cyanpropionsäureester und Methylenjodid.
- 4) „ und α -Bromisobuttersäureester.

zu behaupten. Es existirt somit zur Zeit nur eine Trimethylbernsteinsäure.

Die Bildung von Glutarsäuren führen Auwers und Jackson auf die Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem α -Bromisobuttersäureester zurück, welche sich nach ihrer Meinung in der alkoholisch-alkalischen Flüssigkeit leicht vollziehen wird. Zelinsky und Besredka glauben, dass diese Erklärung »wenig Wahrscheinlichkeit« besitzt.

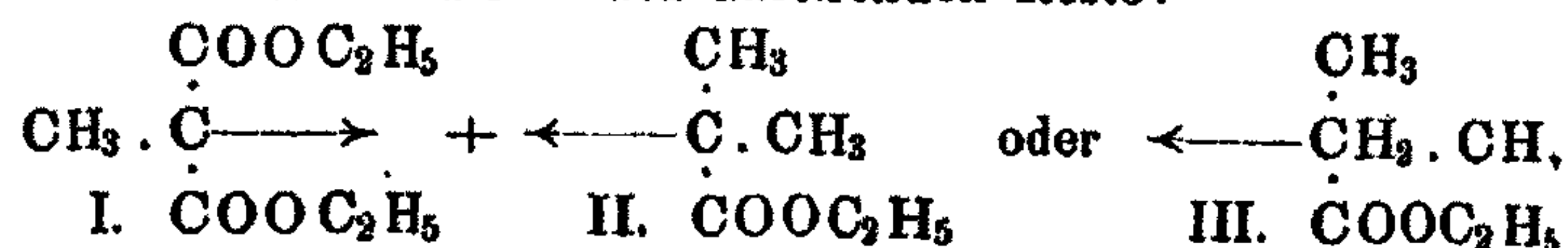
Nun bilden sich die Glutarsäuren aber auch in der Xylollösung, wenn auch in geringerer Menge. Es muss daher der Alkohol nicht die alleinige Ursache sein. Ich glaube vielmehr, das Entscheidende ist hier die Temperatur und der Druck.

Folgende Tabelle stellt die Ausbeute an Fractionen der dreibasischen Ester dar, welche auf 23 g Natrium umgerechnet sind und erhalten wurden bei Einwirkung von α -Bromisobuttersäureester

auf:	in Alkohol bei Wasserbad-Temperatur	in Xylol im Autoclaven bei 200°
Methylmalonsäure- ester	275—285° : 10 g	24 g (II)
	285—290° : 32 g (I)	7.4 g
Aethylmalonsäure- ester	280—290° : 9 g	20 g (II)
	290—300° : 21 g (I)	6 g
Propylmalonsäure- ester	280—300° : 13 g	32 g (II)
	300—302° : 20 g (I)	3 g
Benzylmalonsäure- ester	200—225° ¹⁾ : 11 g	24 g (II)
	225—235° : 19 g (I)	200—220° 220—240° : 7 g

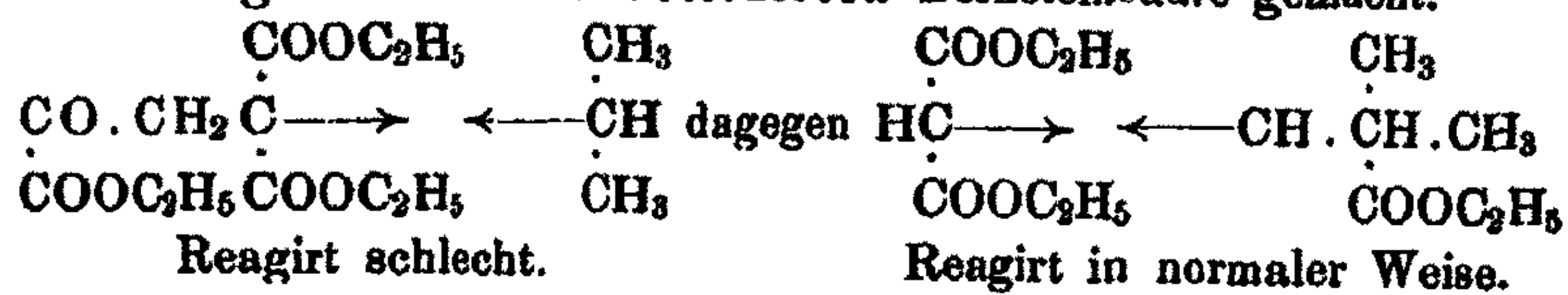
Aus den mit I bezeichneten Fractionen wurden nur Glutarsäuren, aus den mit II bezeichneten vorwiegend Bernsteinsäuren und in geringer Menge Glutarsäuren gewonnen. Das Verhältniss der einzelnen Fractionen ändert sich bei allen Estern in demselben Sinne.

Die früher in Gleichungen gegebene Auffassung des in alkoholischer Lösung am Kühler im Wasserbade stattfindenden Vorganges ist nunmehr dahin zu ergänzen, dass bei Anwendung von Xylol und unter Druck bei 200° die Reaction in dem Sinne verläuft, dass erst im letzteren Falle die nach der dynamischen Theorie unbegünstigten Gebilde entstehen. Begünstigt im angegebenen Sinne sind die Glutarsäuren, in welchen keine allzu grosse Häufung von kohlenstoffhaltigen Resten deren freie Schwingung beeinträchtigt, unbegünstigt die tri- und tetrasubstituirten Bernsteinsäuren, in welchen an einem bzw. beiden Kohlenstoffatomen 2, 3 oder 4 organische Gruppen angelagert sind. Ausser der Collision der Alkylgruppen untereinander führt aber auch noch die Collision der Carboxyle unter sich und mit den Alkylgruppen die Beschränkung der Schwingungen herbei. Betrachten wir ferner die beiden nascirenden Reste:

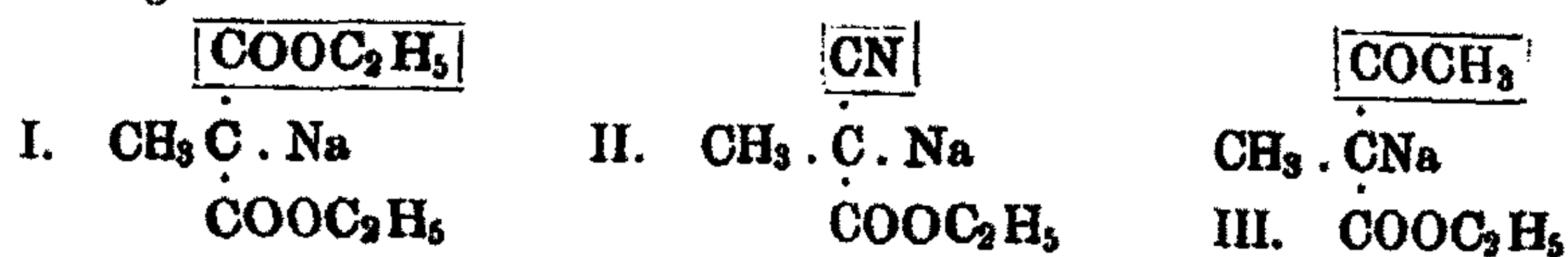


so kann man sich am Modell überzeugen, dass der Rest III räumlich viel mehr begünstigt ist, in die Anziehungssphäre von I zu gelangen, als II und letzterer kann erst, was den Thatsachen entspricht, durch Vermehrung der Stösse (200°) und den Druck (3–5 Atmosphären) zu I gelangen.

Eine ähnliche Erfahrung hat Rossi¹⁾ bzw. Waltz²⁾ bei der Darstellung einer monosubstituirten Bernsteinsäure gemacht.



Dass nach Zelinsky's Methode auch in alkoholischer Lösung im Wasserbade die Trimethylbernsteinsäure sich bildet, steht durchaus im Einklang mit der eben erörterten Theorie, denn offenbar ist in I das Hinderniss für die Anlagerung des Restes des Isobuttersäureesters grösser als in II.

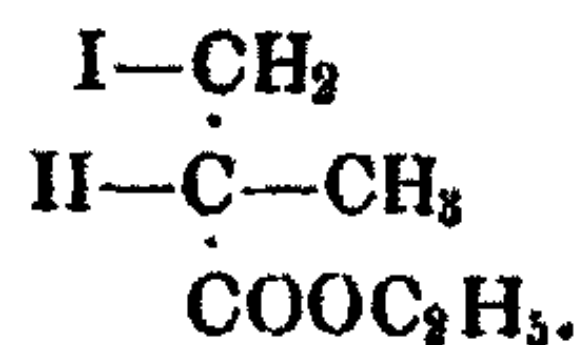


¹⁾ Im Vacuum.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 59 und 220, 274.

Darüber, wie sich III (Methylacetessigester) verhält, soll später berichtet werden.

Mit dem von mir erbrachten Nachweis, dass α -Bromisobuttersäureester in der That in Methacrylsäure gespalten werden kann, und durch die neueren Versuche von K. Auwers ist zwar die von letzterem gegebene Auffassung des Vorganges sehr wahrscheinlich geworden, aber die Annahme, dass der Bromisobuttersäureester in Methacrylsäureester intermediär zerfällt, lässt es doch unerklärt, warum letzterer sich mit Kohlenstoff I und nicht mit II an den Methylmalonsäureester anlagert.



185. C. A. Bischoff: Die dynamische Hypothese in ihrer Anwendung auf die Bernsteinsäuregruppe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

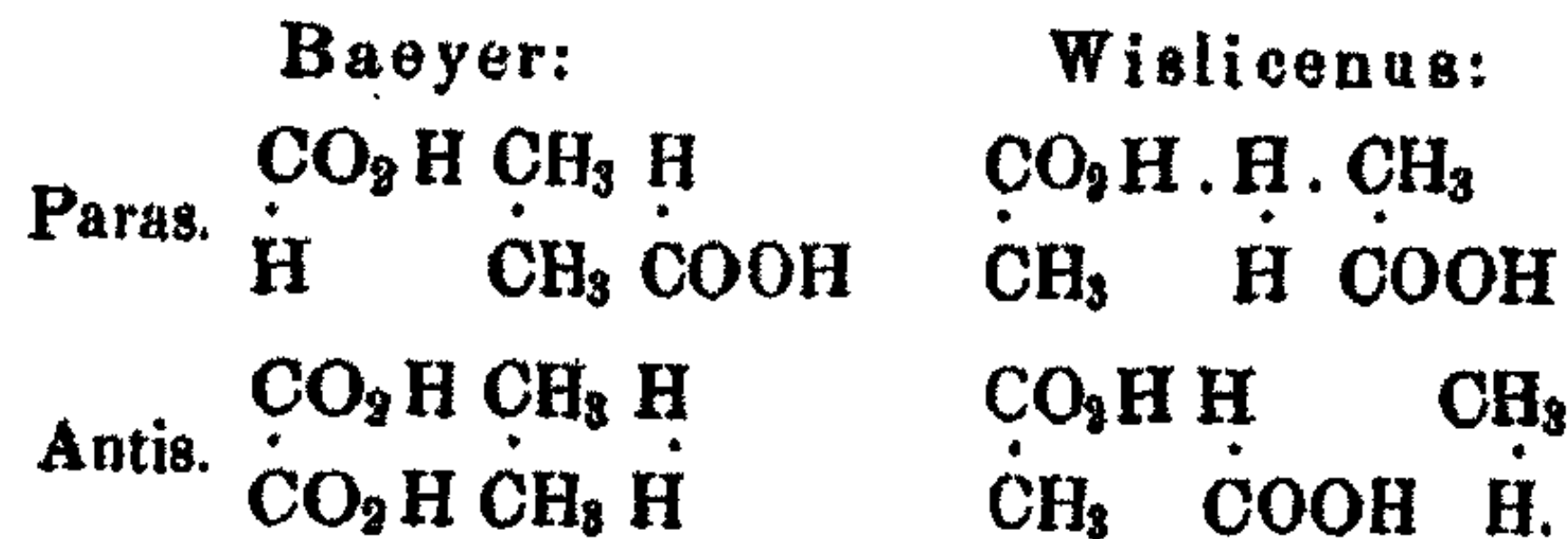
(Eingegangen am 8. April; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Die einzige Erklärung für die in der vorstehenden Abhandlung erwähnten Prozesse scheint mir zur Zeit nur die dynamische Theorie zu bieten, wie ich dieselbe früher auseinandergesetzt habe. Die dieser Theorie zu Grunde liegenden Vorstellungen geben gleichzeitig Aufschluss über die Isomerieverhältnisse und die eigenthümlichen Umlagerungserscheinungen, welche bei den substituirten Bernsteinsäuren beobachtet worden sind.

Ich schicke voraus, dass alle bisher mit Sicherheit erwiesenen Isomeriefälle im vollständigen Einklang mit der van't Hoff'schen Theorie stehen, so dass eigentlich keine besonderen theoretischen Erörterungen nothwendig wären. Aber die van't Hoff'sche Theorie giebt auch nach ihrer bekannten Erweiterung durch meinen verehrten Lehrer J. Wislicenus keinen Grund an für die beobachteten Umlagerungen, ja gerade die Ausführungen von Wislicenus über das, was er die »meist begünstigte Configuration« nennt, stehen nicht im Einklang mit manchen Thatsachen. Hierauf hat schon A. von Baeyer¹⁾ gelegentlich seiner Untersuchungen über die geometrisch isomeren

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 180 ff.

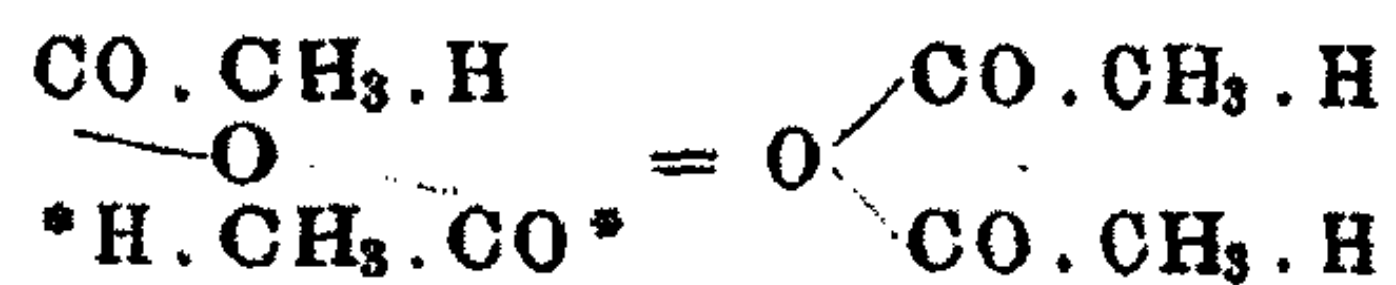
Hexahydrophthalsäuren hingewiesen. A. von Baeyer kommt daselbst zu dem Schluss, dass nicht, wie Wislicenus meint, Carboxyl von Methyl stärker angezogen wird, als Methyl von Methyl. So giebt er für die beiden Dimethylbernsteinsäuren folgende, räumlich zu denkenden Symbole, denen ich die aus Wislicenus Hypothese resultirenden gegenüberstelle:



Nimmt man mit van't Hoff die Möglichkeit »freier Rotation« an, so würden aus den Wislicenus'schen Formeln folgende Anhydride resultiren:



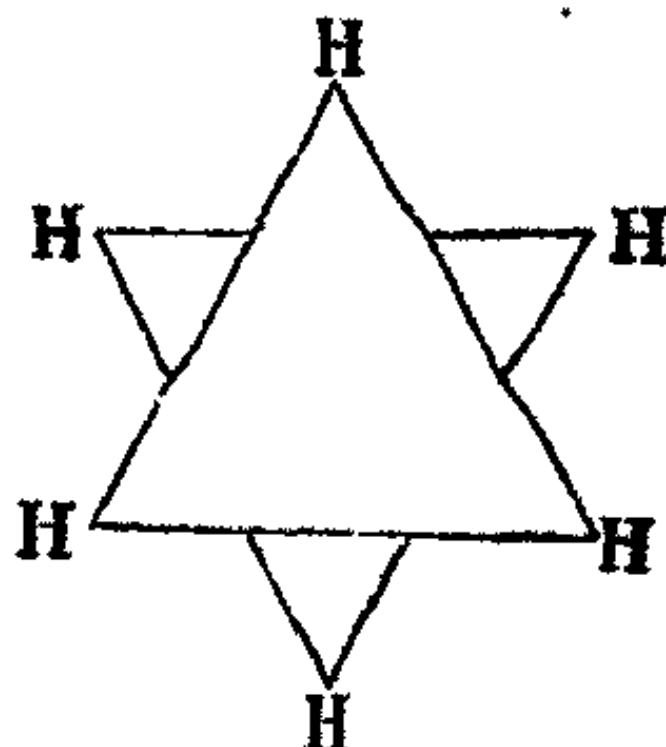
Danach sollte, wie Baeyer mit Recht meint, das Anhydrid der Parasäure beständiger sein, als das der Antisäure, da in letzterem gleiche Gruppen bzw. Atome correspondiren. In der Wirklichkeit ist aber das Umgekehrte der Fall. Baeyer begründet nun seine Formeln damit, dass er sagt: die Methylgruppen bleiben unter allen Umständen in Correspondenz und das unbeständige Anhydrid der Parasäure geht, da in ihm die Carboxylkohlenstoffatome noch denselben Platz einnehmen wie in der Säure (die Rotation muss danach aufgehoben sein), in das Anhydrid der Antisäure über — unter Ausgleich der Spannung zwischen CO—O—CO. Daraus folgt also, dass Baeyer diesen Uebergang



als einen Platzwechsel von CO und H (mit * bezeichnet) ansieht. Ich kann mich dieser Vorstellung, welche uns zum ersten Mal einen plausiblen Grund für die Erklärung des Ueberganges mit Zugrundelegung der gewiss als berechtigt anzuerkennenden Baeyer'schen Spannungstheorie giebt, vollkommen anschliessen. Aber es ist damit nicht die Rückverwandlung der Antisäure in die Parasäure erklärt. Um diesen Vorgang verstehen zu können, bedarf es einer Erörterung der Gründe, aus denen sich die Nachbarschaft der beiden Methylgruppen erklärt. Baeyer findet dieselbe insofern im Einklang mit den Thatsachen, als er auf die Beständigkeit des Aethans hinweist, in welchem zwei Methylene bekanntlich direct mit einander verbunden

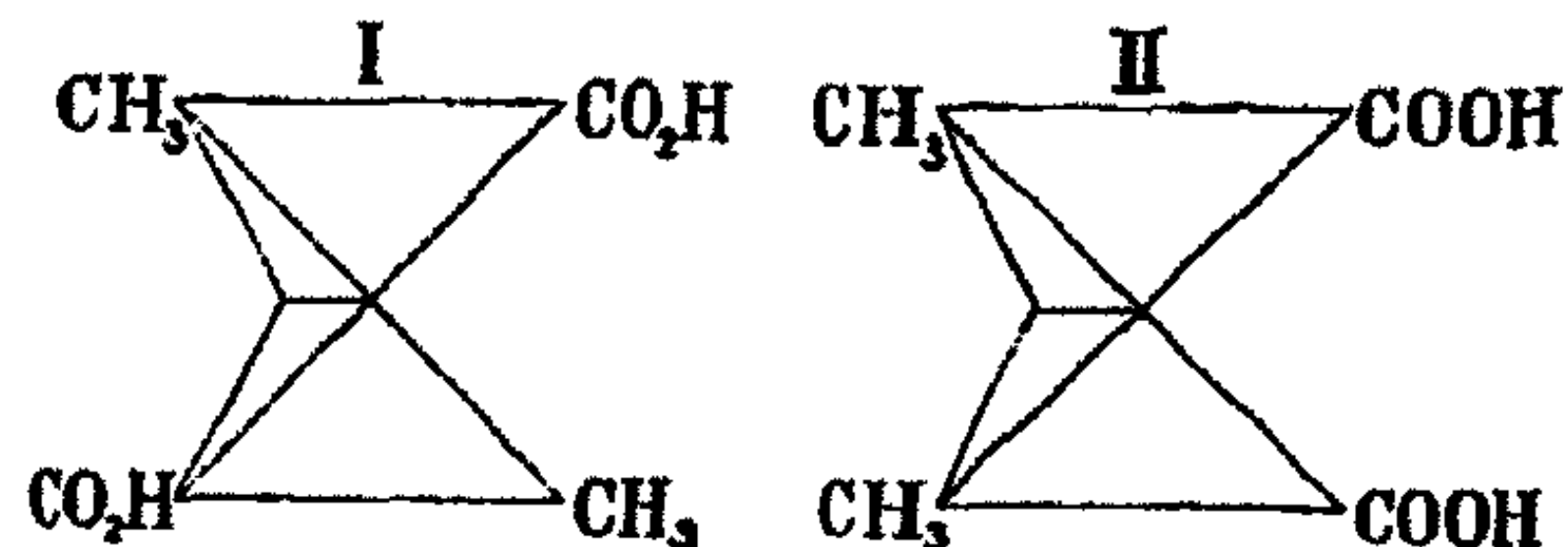
sind. Aus der dynamischen Hypothese folgt aber noch ein weiterer Grund, welcher ebenfalls mit den Thatsachen im Einklang steht.

Nach den oben gegebenen Anschauungen sind im dynamischen Sinne jene Configurationen die meistbegünstigten, in welchen die einzelnen Bestandtheile der Molekel sich gegenseitig in ihren Schwingungen am wenigsten behindern. Dies ergibt für das Aethan folgendes Symbol



welches zugleich einer Gleichgewichtslage entspricht.

Bei den Carboxylgruppen, als unsymmetrischen Gebilden, lässt sich eher eine Collision mit den Methylgruppen bez. mit den Wasserstoffatomen voraussehen, und es kann daher durch chemische Eingriffe leichter ein Zerfall der Molekel herbeigeführt werden. Es fragt sich nun, sind solche Fälle beobachtet worden, bei welchen die nach Wislicenus meistbegünstigte Configuration (Methyl in Correspondenz mit Carboxyl) nicht als beständig auftritt? Ein eclatanter Fall liegt hier bei den zweibasischen ungesättigten Säuren vor. Nach Wislicenus muss von den beiden nach der van 't Hoff'schen Theorie zu erwartenden Dimethylfumar- bez. Maleinsäuren:



Nr. I beständig sein. Niemals aber hat man bisher diese Dimethylfumar säure überhaupt darstellen können, sondern bei allen diesbezüglichen Versuchen hat man Säure No. II bez. ihr Anhydrid (Pyrocinchonsäure) erhalten. Es zeigt uns hier der Zuwachs einer einzigen Methylgruppe den Unterschied gegenüber der Mесаconsäure und Citraconsäure auf's Deutlichste. Wie ich mich durch einen quantitativ durchgeführten Versuch überzeugt habe, lässt sich die der Fig. II entsprechende Pyrocinchonsäure nicht in eine Dimethylfumar säure umlagern. Aehnlich verhält sich auch die Diäthylverbindung: die Xeronsäure. Die Versuche wurden mit wässriger Salzsäure im Rohr bei 170 — 200° ausgeführt. Ich ziehe hieraus den Schluss, dass Fig. II

der beständigen Modification entspricht und dass Fig. I deswegen nicht beständig ist, weil am doppelt gebundenen Kohlenstoff die doppelte Nachbarschaft von Methyl und Carboxyl zu solchen Collisionen führt, dass überall da, wo die Fig. I entsprechende Säure entstehen sollte, die Carboxylgruppen durch die von den Methylgruppen ausgeübten Stösse in die Lage II übergeben.

Es lassen sich nunmehr drei Sätze aufstellen, aus denen die im Folgenden gegebenen Configurationssymbole der substituirten Bernsteinsäuren sich ohne Weiteres erklären:

- I. Carboxyl wird von Carboxyl abgestossen (Wislicenus).
- II. Methyl wird von Methyl nur unbedeutend abgestossen (angezogen: v. Baeyer).
- III. Carboxyl wird von Methyl abgestossen (s. oben).

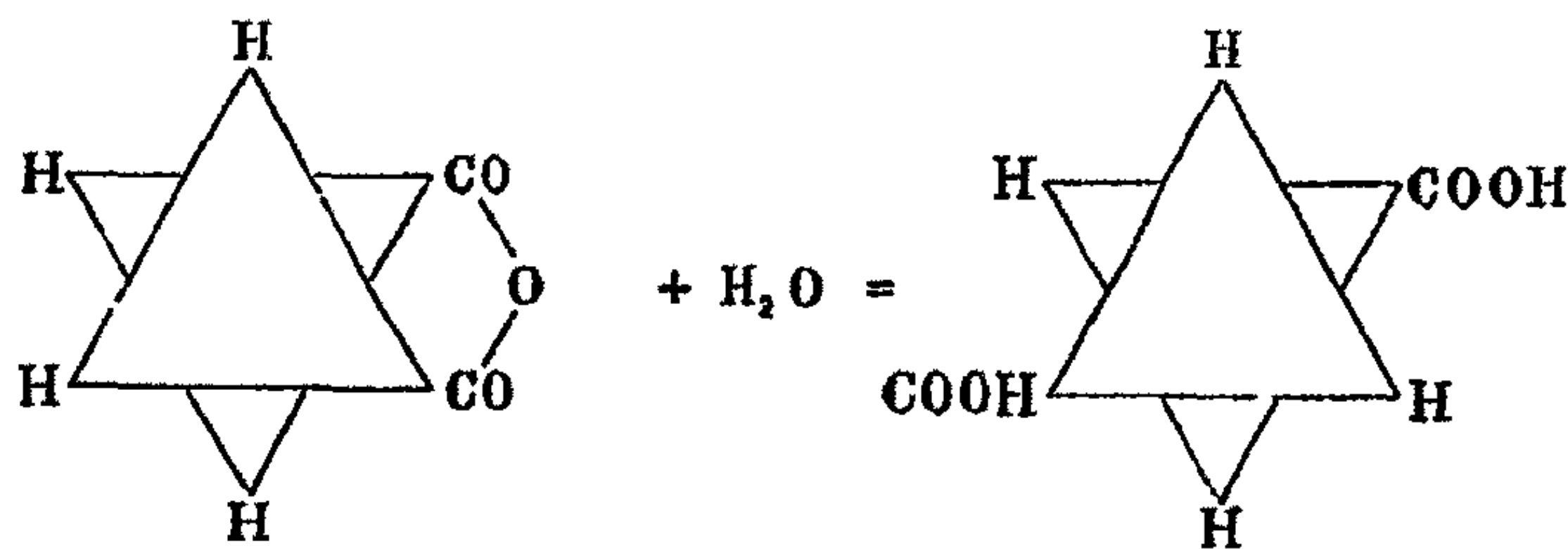
Aus diesen Sätzen ergeben sich als Folgerungen:

a) Unter dem Einfluss von Methylgruppen (Alkylgruppen) kann eine Annäherung der Carboxyle aneinander stattfinden. α) leichte Anhydrisirbarkeit: siehe trisubstituirte und tetrasubstituirte Bernsteinsäuren: β) Erhöhung der Leitfähigkeit (s. dieselben).

b) Ist die ungesättigte Dimethylfumarsäure nicht beständig, so kann eine gesättigte, zweibasische Säure, in welcher ein Carboxyl zwischen zwei Methylgruppenschwingen müsste, ebenso unbeständig sein.

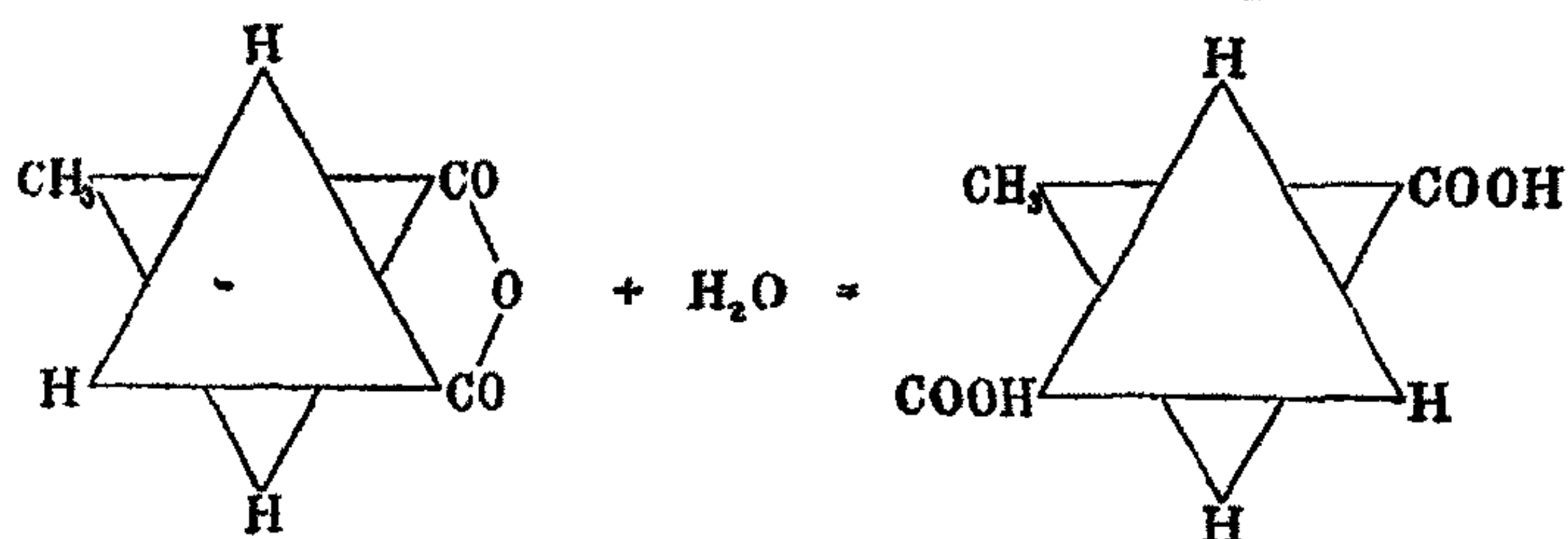
c) Wird durch irgend einen Einfluss (Wasserentziehung) Carboxyl an Carboxyl angenähert, so wird, sobald der die Annäherung erzwingende Grund wegfällt, Carboxyl sich von Carboxyl entfernen und zwar, wenn es von Alkyl keinen Widerstand erleidet, ohne Weiteres, kommt es aber dadurch in die Nähe von Alkylen, dann wird diese Entfernung der Carboxyle von einander sich nur unter Anwendung von Druck erreichen lassen. Alle diese Forderungen stehen mit den Thatsachen auf das Beste im Einklang, wie ich an folgenden Beispielen der Bernsteinsäuregruppe zeigen will.

Bernsteinsäureanhydrid geht durch Auflösen in kaltem Wasser in Bernsteinsäure über:



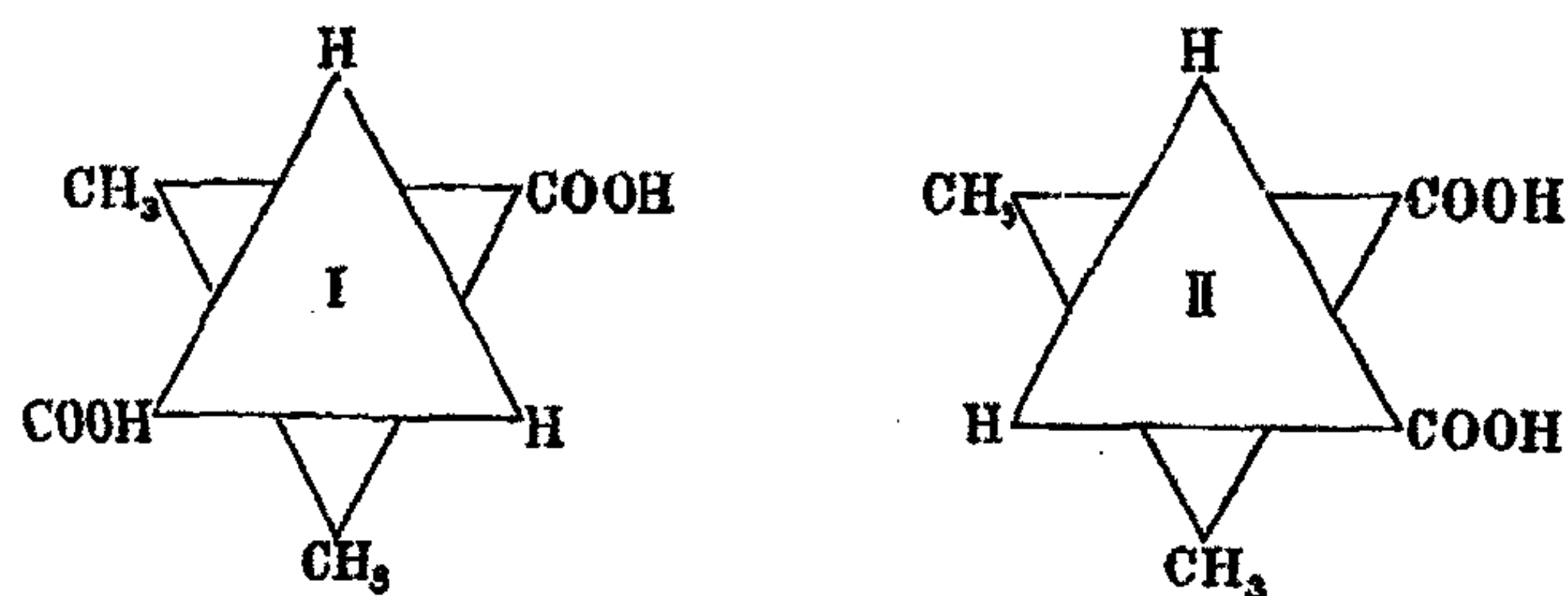
Eine isomere Bernsteinsäure existirt nicht, da der Entfernung der Carboxyle kein Widerstand sich bietet; Umlagerungsversuche sind erfolglos gewesen.

Monoalkylbernsteinsäuren verhalten sich analog:



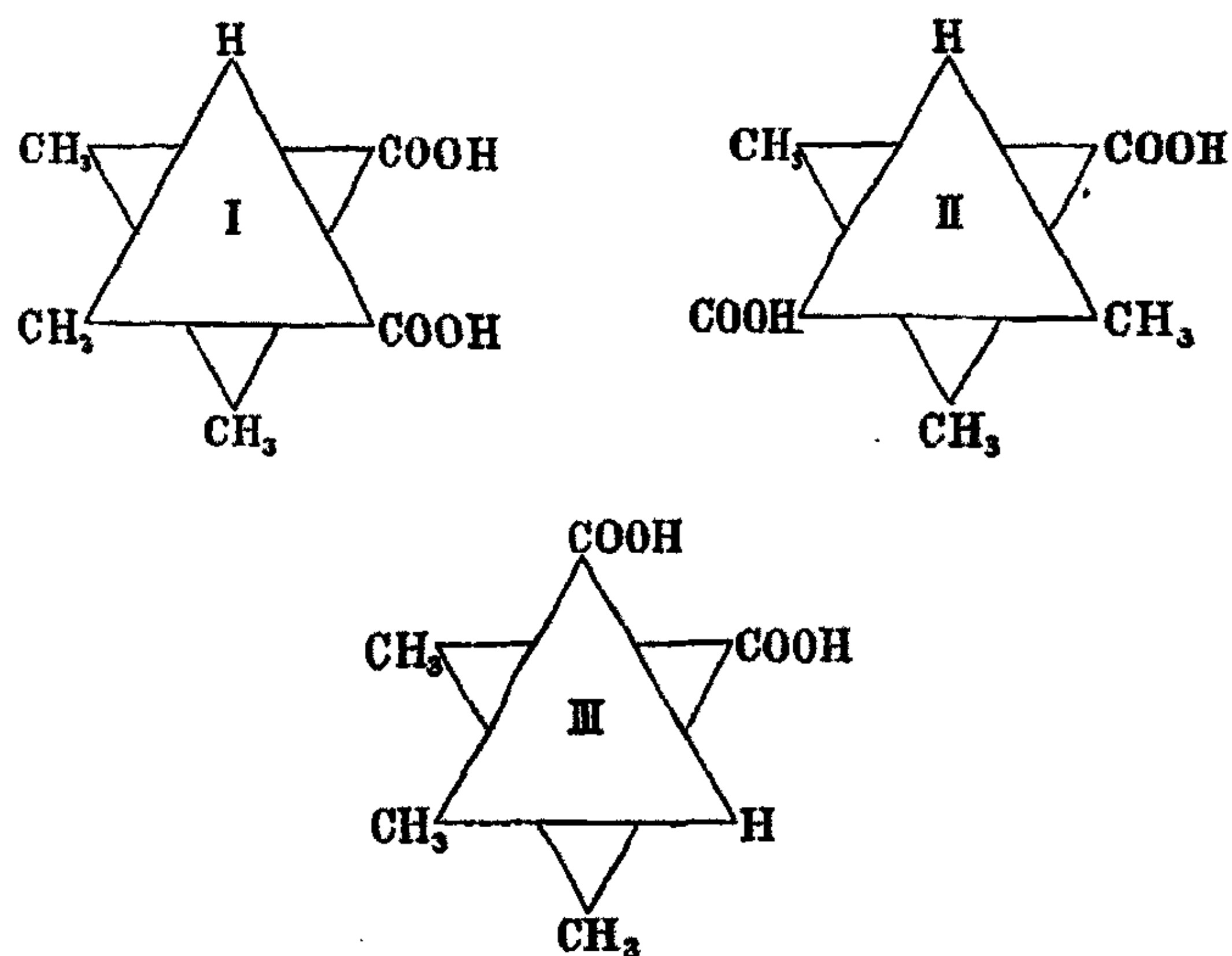
Die Nähe einer Methyl- und Carboxylgruppe hat keine Collision zur Folge (Citraconsäure bezw. Mesoconsäure).

Asymm. Dimethylbernsteinsäure



wird nur in Form II existieren, da in I eine Carboxylgruppe mit zwei Methylen collidirt. Form II entspricht der für die Anhydridbildung günstigen Configuration.

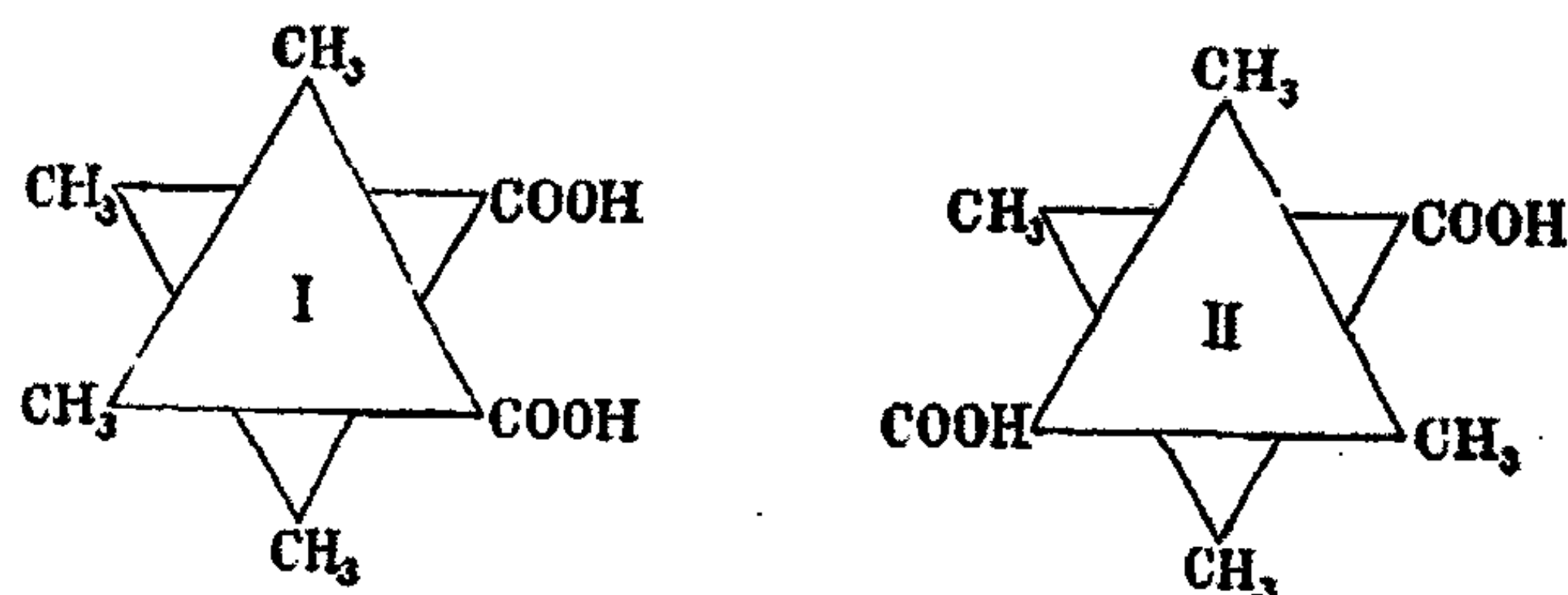
Trimethylbernsteinsäure muss sich analog verhalten:



I und III stellen die beiden activen enantiomorphen, zur Anhydridisirung geneigten Configurationen dar. II wird nicht existenzfähig

sein: Collision von zwei Methylen mit einer Carboxylgruppe. Die Trimethylbernsteinsäure (Schmp. 139.5°) ist ein Gemisch von I und III (Rechts- und Linksfolge).

Tetramethylbernsteinsäure existirt nur in der Form I,



da in II die bei der Trimethylbernsteinsäure erwähnte Collision zweimal vorhanden ist.

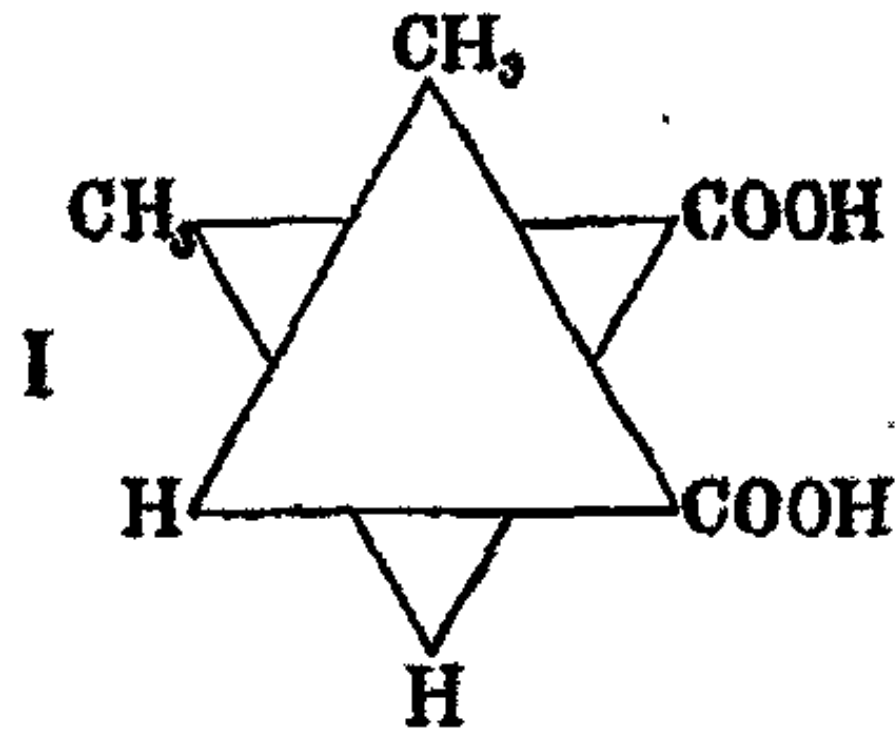
Ehe ich zu den geometrisch isomeren Säuren übergehe, will ich nur noch betonen, dass zwar bei den vorstehend erwähnten Derivaten Uebergänge niemals beobachtet worden sind, dass aber vielleicht doch einmal besondere Methoden auch zu den den unbegünstigten Configurationen entsprechenden Säuren führen können, obwohl nach den bei der Pyrocinchonsäure gemachten Erfahrungen — wo die Existenz der isomeren Säure schon aus der van 't Hoff'schen Theorie gefolgert werden muss — dies wenig wahrscheinlich ist. Für die relative Grösse, mit welcher die besprochenen Säuren in der angegebenen Reihenfolge zur Anhydridbildung geneigt sind, kommen noch zwei Momente in Betracht, welche aus obigen Bildern nicht ohne Weiteres zu ersehen sind:

1. die durch die eintretenden Alkylgruppen bedingte Annäherung der beiden Dreiecke aneinander (von oben nach unten und umgekehrt), wie ich dies früher ausgeführt habe und

2. die Aenderung der Dreieckswinkel. Letztere kann man sich in der Weise vorstellen, dass die die drei Methylwasserstoffe des Aethans verbindenden Linien ein gleichseitiges, die die Gruppen CH_3 , CH_3 , COOH verbindenden ein gleichschenkliges und endlich bei CH_3 , H , COOH ein ungleichseitiges Dreieck darstellen würden. In wie weit die beiden Ebenen zu einander parallel oder geneigt stehen würden, ist für die heutigen Betrachtungen ohne Belang.

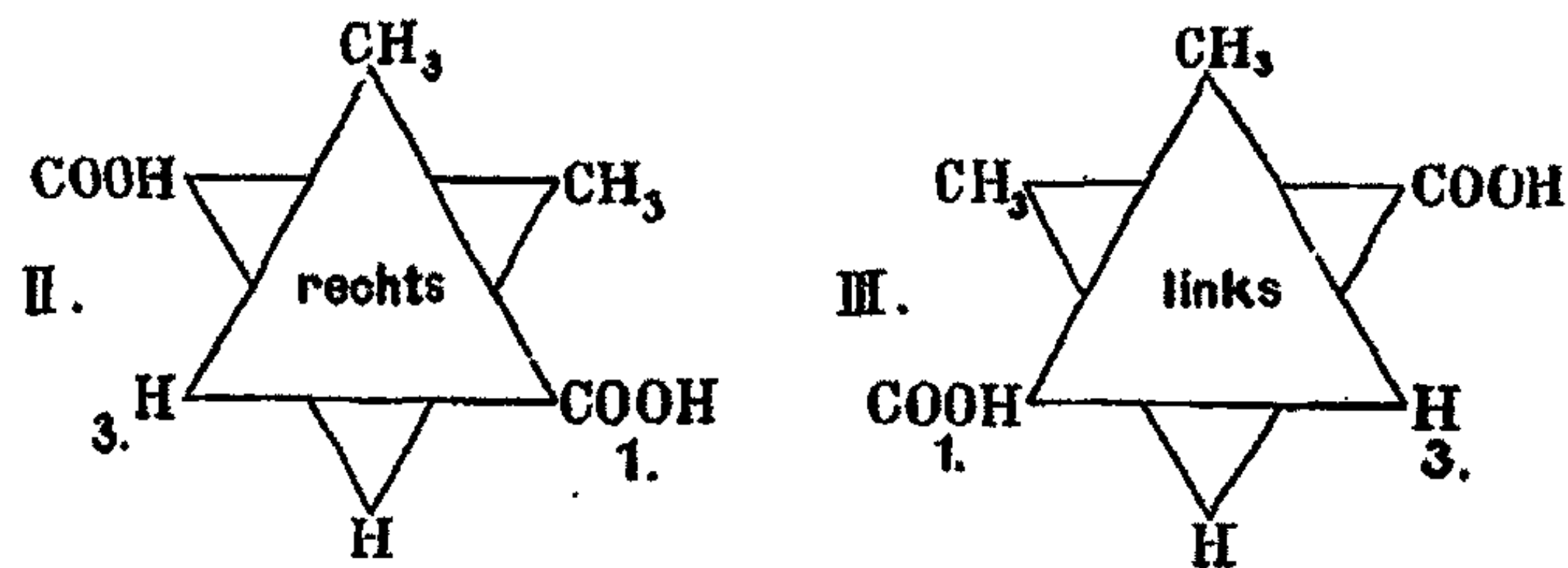
Es erübrigt mir noch zu zeigen, dass die symmetrisch disubstituirten Bernsteinsäuren mit ihren eigenartigen Isomeriefällen, ihren Umlagerungen und ihren Uebergängen in ungesättigte Säuren im Einklang mit folgenden Formeln stehen. Ich wähle als Beispiel die s. Dimethylbernsteinsäuren.

Die Antisäure, mit dem beständigen Anhydrid, entspricht folgender Figur, in welcher im oberen Dreieck von COOH zu CH₃ »Rechts«, im unteren »Linksfolge« ist:

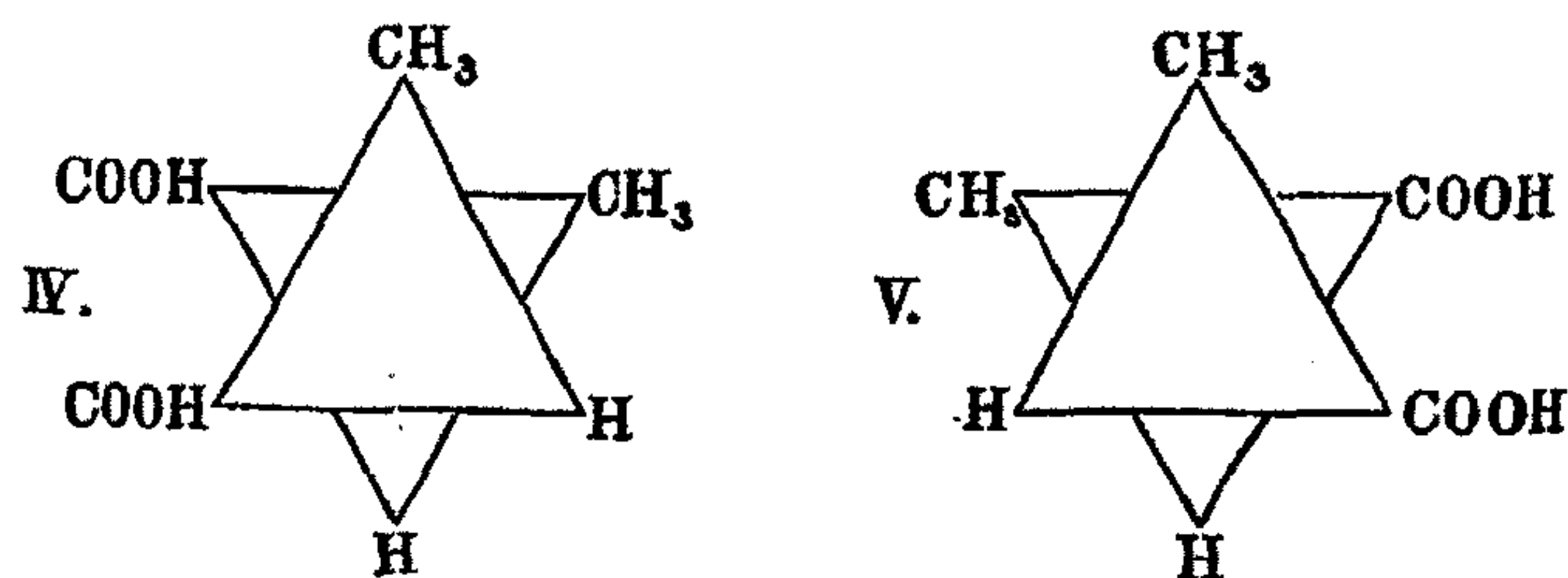


Diese Formel entspricht der von A. von Baeyer gegebenen, und es kann das Anhydrid unter dem die Carboxyle nähernden Einfluss des Sauerstoffs in die von v. Baeyer gezeichnete Lage übergehen.

Die Parasäure (Gemisch von Rechts- und Linkssäure) wird durch folgende Bilder illustriert:



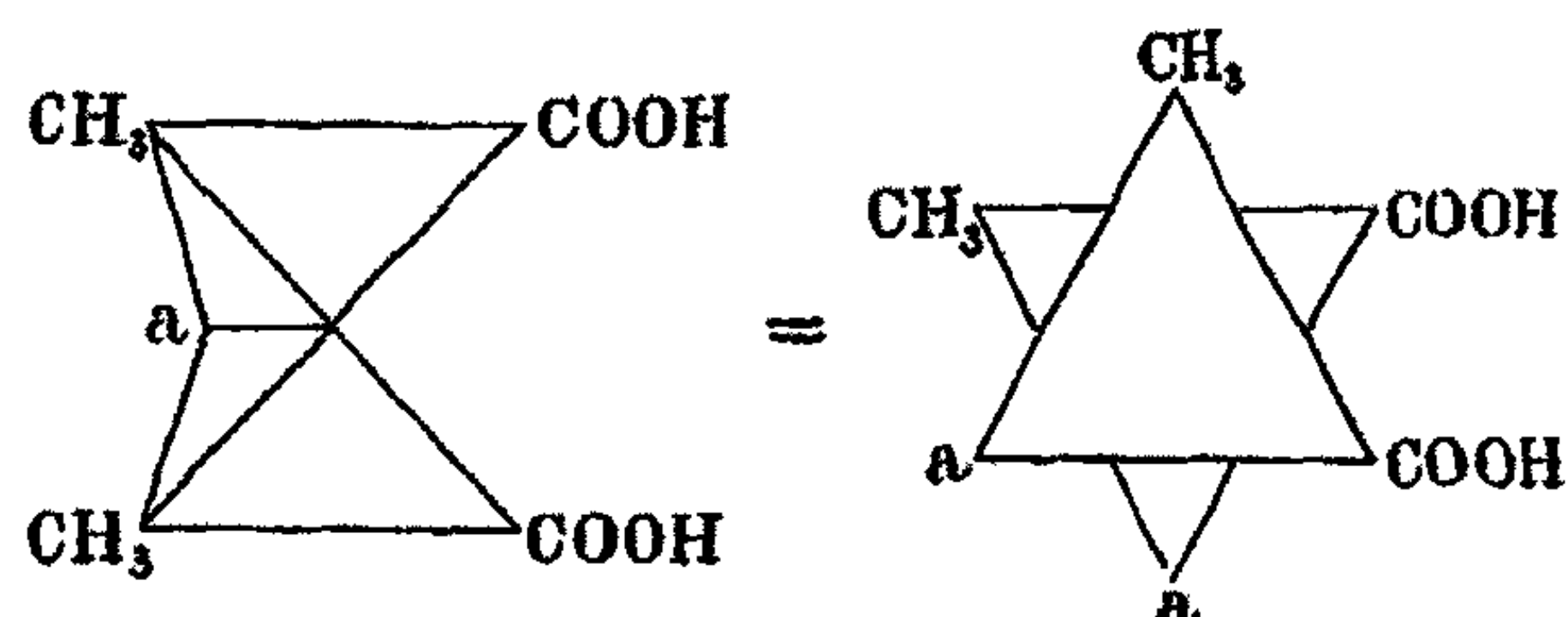
Bei dem Uebergang des Paraanhydrides (Schmp. 38°) in das der Antisäure rückt COOH 1. an die Stelle von H 3. Daraus ergeben sich folgende Symbole:



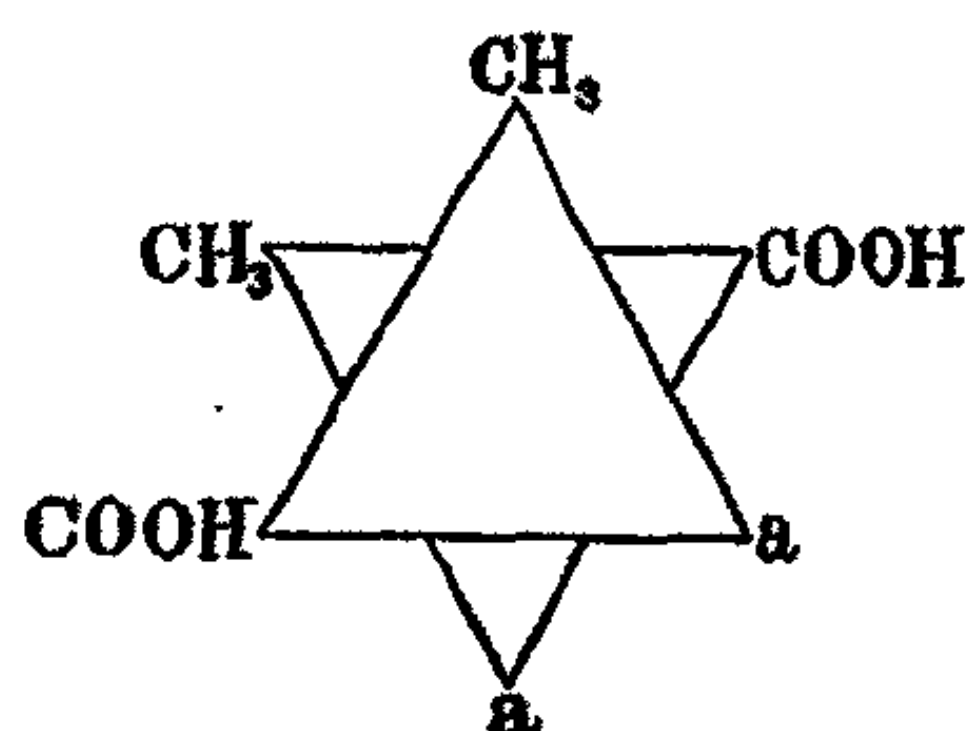
von denen IV und V mit I identisch sind. Wird diese Säure mit Wasser unter Druck erhitzt, so können die Carboxyle ihrer Tendenz, sich von einander zu entfernen, nachgeben und werden an die ursprünglichen Plätze in Fig. II und III zurückkehren. In letzteren Configurationen sind aber ebenso wie in I auch zwei Wasserstoffatome benachbart. Diese treten bei der Einwirkung von Brom gleichzeitig aus und es ertsteht die ungesättigte Säure. Die A. von

Baeyer'schen Formeln der Parasäure haben die Wasserstoffatome nicht in Correspondenz; da aber beide Säuren gleich leicht in Pyrocinchonsäure übergeben, so dürfte meine Anschauung den Vorzug verdienen. Dass bei der Entziehung von zwei Wasserstoffatomen aus beiden Säuren nur eine ungesättigte Verbindung (die Maleinöide) entsteht, hat seinen Grund in den oben gegebenen Erörterungen über die Pyrocinchonsäure.

Nach demselben Princip kann auch die Entstehung beider Dimethylbernsteinsäuren aus der Pyrocinchonsäure erklärt werden. Sobald die Anhydridbindung aufgehoben ist, tritt in einer Anzahl Molekeln die eine Carboxylgruppe an die bei der Aufhebung der Doppelbindung freiwerdende Ecke und stellt sich so entfernt von der anderen Carboxylgruppe:

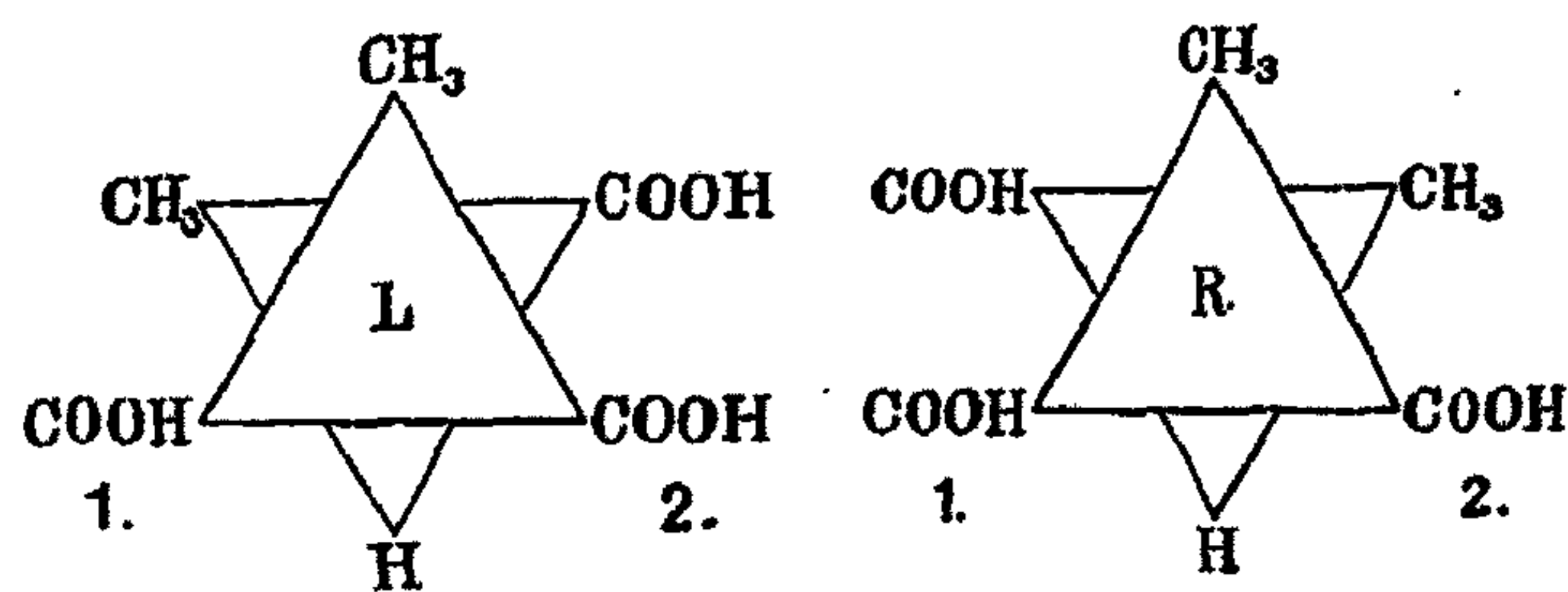


geht über in:



worauf die Anlagerung von Wasserstoff an a—a erfolgt.

Auch die Entstehung beider zweibasischen Säuren aus einer dreibasischen lässt sich nun sehr gut verstehen. Die Dimethyläthyltricarbonsäure wird durch folgende enantiomorphe Symbole ausgedrückt:



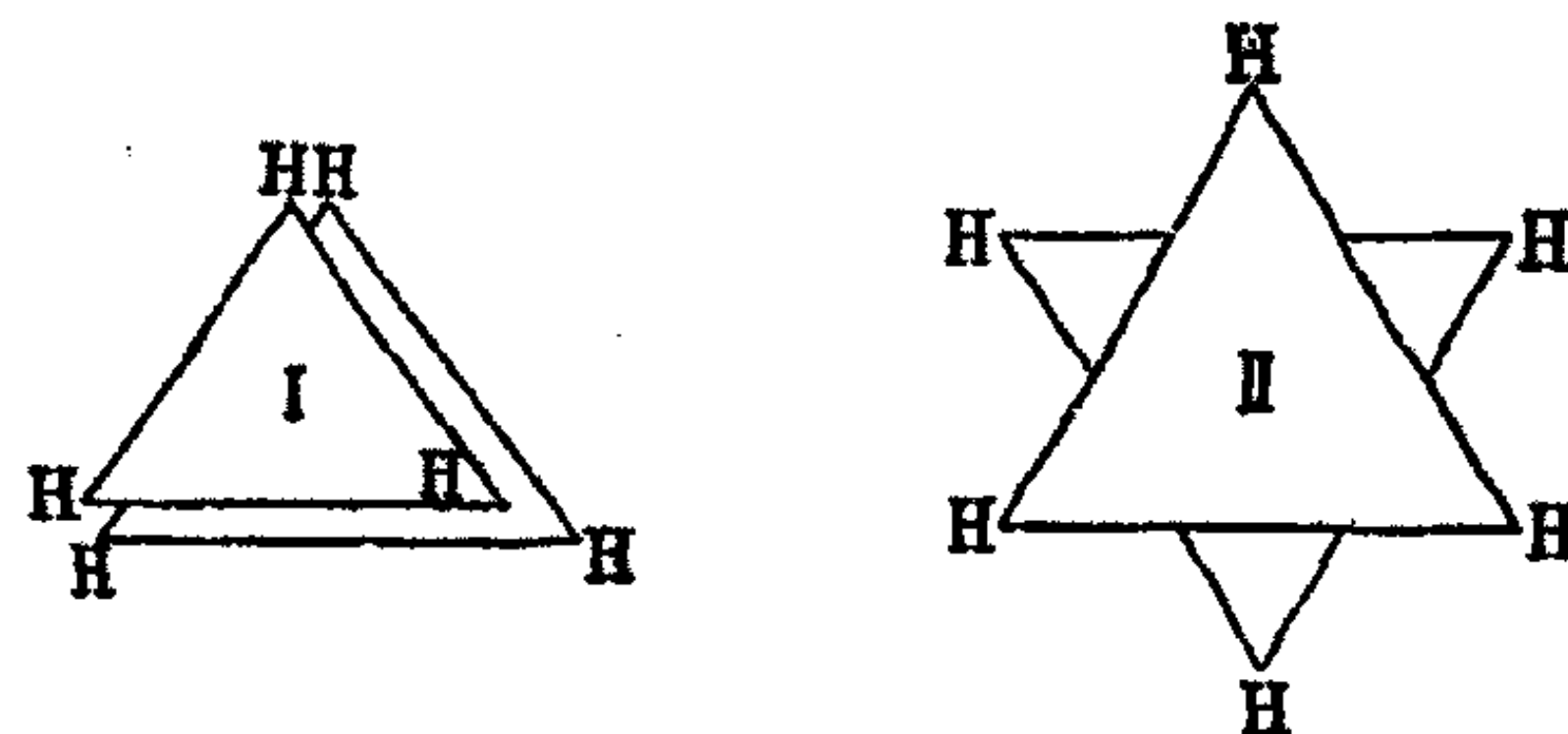
Giebt L Carboxyl 1 ab, so entsteht Fig. I (Antisäure)
 » R » 2 » » » » IV »
 » L » 2 » » » » III (Linkssäure)
 » R » 1 » » » » II (Rechtssäure)

Fig. I und IV sind identisch (s. o.), II und III zusammen stellen die inactive Parasäure dar.

Dass in der letzteren die Stellung der Carboxyle zu einander äusserlich an die Constitution der aromatischen Paraverbindungen erinnert, dürfte als ein weiterer Grund für die Beibehaltung der von mir früher¹⁾ motivirten Nomenclatur der geometrisch isomeren Verbindungen angesehen werden.

Am Schlusse dieser Erörterungen muss ich noch einmal²⁾ darauf hinweisen, dass alle gegebenen Zeichnungen natürlich nur Hilfsvorstellungen sind, welche das Modell einigermaassen ersetzen sollen. Diese Art der Zeichnung ermöglicht indes auch, die Art der Bewegung der Systeme gegeneinander darzustellen.

Im Aethan und seinen Monosubstitutionsproducten nehme ich mit van 't Hoff freie Rotation an, glaube aber, dass der Ruhezustand der Molekel nicht durch die Gleichgewichtslage I, sondern durch die Gleichgewichtslage II ausgedrückt werden muss, da in der letzteren alle Wasserstoffatome, so weit als überhaupt möglich, von einander entfernt sind.

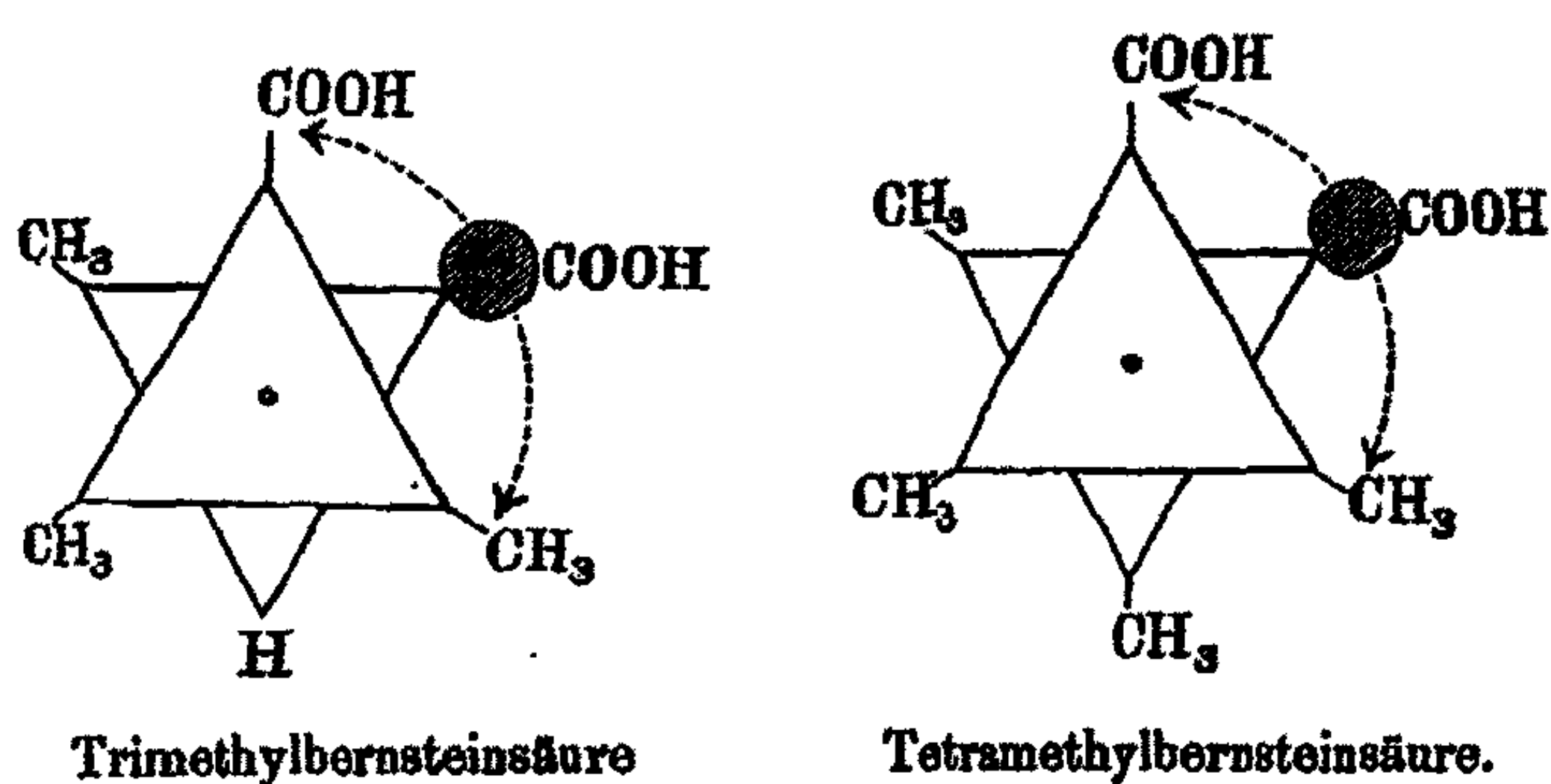
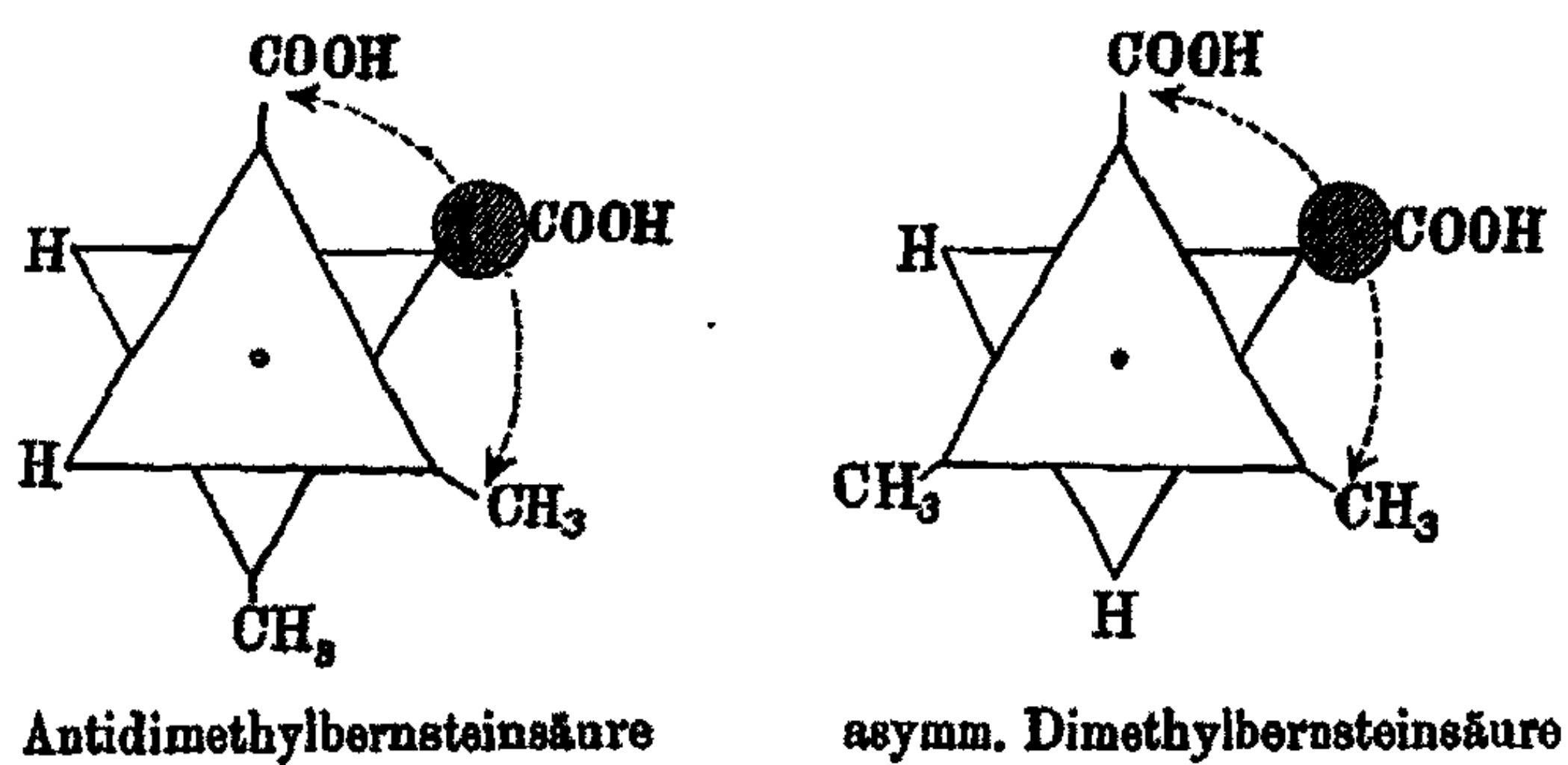
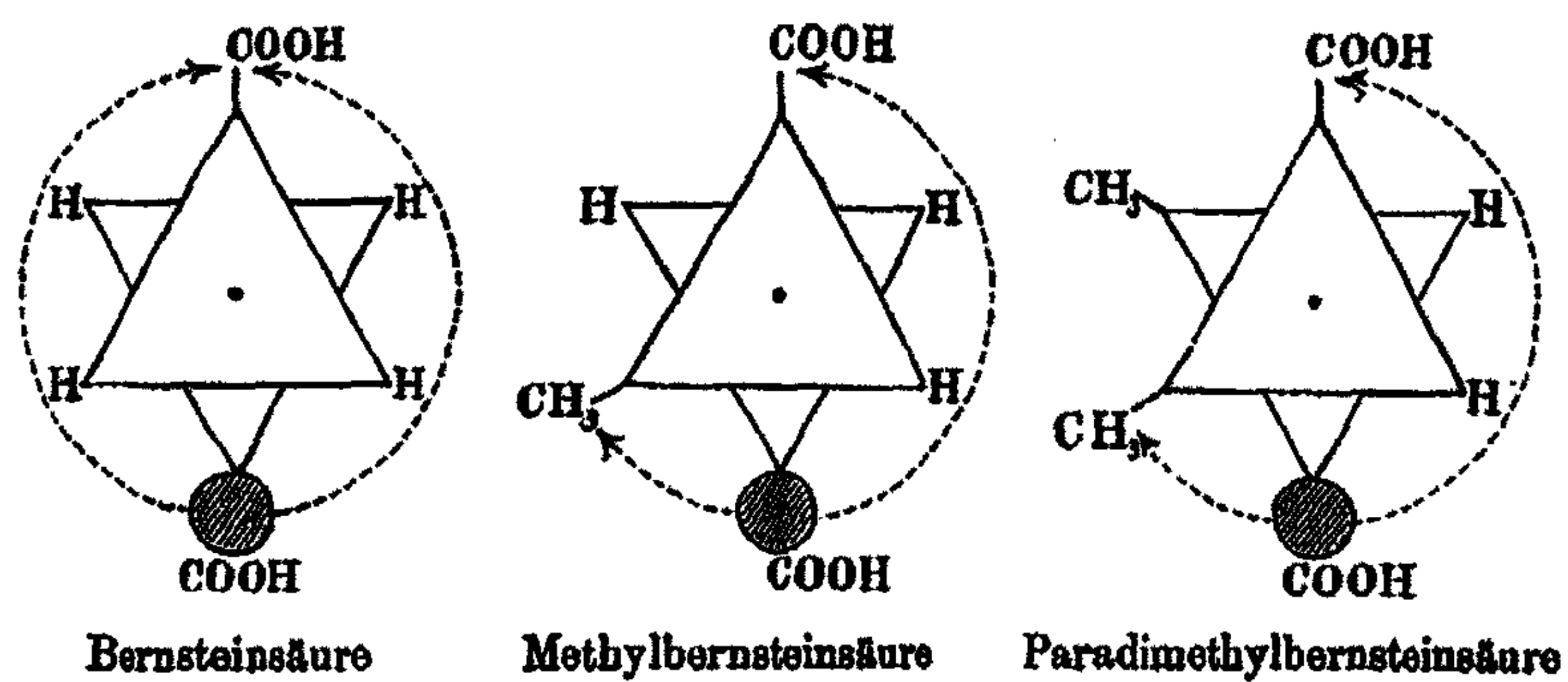


In den symmetrisch bisubstituirten (Bernsteinsäure) und den mehrfach substituirten Aethanen ist die freie Rotation der Systeme um ihre gemeinschaftliche Axe eingeschränkt³⁾ und zwar lässt sich aus der Collision von Carboxyl mit Carboxyl und Alkyl der Weg, welchen beispielsweise die Carboxylgruppe des unteren Systems bei den Schwingungen zurücklegt, durch die punktirten Bahnen darstellen.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1811.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1970.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 624.



In den vorstehenden Erörterungen habe ich den Begriff der Affinität und die zwischen sogenannten positiven und negativen Gruppen angenommene Anziehung möglichst vermieden. Dass eine als »positiv«
angesehene Gruppe manchmal auch recht im »negativen«
Sinne wirken kann, sehen wir an der riesigen Zunahme des Leitvermögens der alkylirten Bernsteinsäuren: die drei »positive«
Gruppen enthaltende Aethyldimethylbernsteinsäure ist eine nahezu neunmal stärkere Säure als die Bernsteinsäure selbst. Ob sich die meinen Betracht-

tungen zu Grunde gelegten Begriffe der Mechanik: Zug, Stoss, Reibung für die chemische Wissenschaft als brauchbar erweisen werden und ob wir durch Einführung derselben eine Aufklärung über das noch so dunkle eigentliche Wesen der Affinität und Valenz erwarten dürfen, müssen weitere Studien zeigen.

Riga, $\frac{22. \text{ März}}{3. \text{ April}}$ 1891.

186. Felix B. Ahrens: Zur Kenntniss des Sparteïns.

[Aus dem chemischen Institut der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 11. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem ich längere Zeit durch andere Arbeiten völlig in Anspruch genommen war, habe ich nun auch wieder meine Untersuchungen zur Ermittlung der Constitution des Sparteïns in vollem Umfange aufgenommen und bin heute in der Lage, der Gesellschaft über ein

Oxysparteïn, $C_{13}H_{24}N_2O$,

vorläufige Mittheilung machen zu können.

Diese Base entsteht durch directe Oxydation des Sparteïns und wird der Reactionsflüssigkeit durch Schütteln mit Chloroform entzogen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt sie als dunkelgelbes bis braunes, sehr dickes Liquidum, das auch bei langem Stehen im Exsiccator oder an der Luft keine Neigung zum Festwerden zeigte. Sie wurde daher ins Platindoppelsalz (s. u.) übergeführt, dieses durch Umkrystallisiren gereinigt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die concentrirte salzsaure Lösung mit Natronlauge übersättigt. Die dadurch trübe gewordene Lösung wurde zweimal mit Aether ausgeschüttelt, diese Lösung über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel verdunstet. Es restirte ein farbloses Oel, das beim Erkalten zu hübschen Nadeln erstarrte.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0.1133 g Base lieferten bei der Verbrennung 0.3031 g Kohlensäure und 0.1065 g Wasser.
- II. 0.1248 g Base gaben 0.3304 g Kohlensäure und 0.115 g Wasser.
- III. 0.170 g Base lieferten 17.2 cem feuchten Stickstoff bei 13° und 744.8 mm Druck.

	Gefunden			Ber. für $C_{15}H_{24}N_2O$
	I.	II.	III.	
C	72.96	72.20	—	72.58 pCt.
H	10.44	10.22	—	9.70 „
N	—	—	11.75	11.33 „

Das Oxysparteïn $C_{15}H_{24}N_2O$ bildet weisse, etwas hygroskopische Nadeln, die bei $83-84^\circ$ schmelzen; es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform; die Lösungen reagiren stark alkalisch.

Oxysparteïnchlorhydrat, $C_{15}H_{24}N_2O \cdot 2HCl + (?)H_2O$, wird durch Auflösen der Base in verdünnter Salzsäure dargestellt. Es bildet sehr schöne, grosse, breite, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die oft zu grossen Krystallaggregaten zusammentreten, bei $48-50^\circ$ in ihrem Wasser schmelzen, vorher etwas sintern, und über Schwefelsäure verwittern.

Das Bromhydrat bildet wasserhelle, gut ausgebildete Rhomben.

Das Sulfat bildet lange, feine, glänzende, leicht lösliche Nadeln.

Giebt man zu einer stark verdünnten Lösung des Chlorhydrates Platinchloridlösung und lässt die Lösung über Schwefelsäure abdunsten, so scheidet sich allmählich ein Salz in grossen, ausserordentlich schönen, rubinrothen, durchsichtigen, stark glänzenden Krystallen aus; das Salz hat die Zusammensetzung $(C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Nimmt die Krystallbildung nicht mehr zu, so scheiden sich aus der Mutterlauge erst bei sehr starkem Einengen weitere, oft nadelförmige, glänzende Krystalle aus, denen die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ zukommt. Beide Salze verlieren über Schwefelsäure Glanz und Durchsichtigkeit und halten 1 Molekül Krystallwasser hartnäckig zurück. Das erstere Salz zersetzt sich beim Erhitzen bei 209° unter lebhaftem Aufschäumen, während das zweite erst bei 221° bis 223° unter völliger Zersetzung schmilzt.

Analytische Belege:

1. Für das Salz der ersten Krystallisation:

0.3309 g verloren beim Trocknen bei 105° 0.0177 g Wasser d. i. 5.35 pCt. Berechnet für $(C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O - 3H_2O = 5.53$ pCt. Das letzte Molekül Wasser entweicht erst bei höherer Temperatur.

I. 0.1019 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung 0.1453 g Kohlensäure.

II. 0.1297 g desselben Salzes lieferten 0.1842 g Kohlensäure und 0.0694 g Wasser.

III. 0.0825 g des Salzes hinterliessen beim Glühen 0.0172 g Platin.

Demnach wurde:

	Gefunden			Berechnet für $(C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$
	I.	II.	III.	
C	38.88	38.7	—	39.04 pCt.
H	—	5.9	—	5.64 „
Pt	—	—	20.84	21.04 „

0.1404 g des völlig entwässerten Salzes gaben bei der Verbrennung 0.2055 g Kohlensäure und 0.076 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$
C	39.80	39.82 pCt.
H	6.01	5.53 >

2. Für das normale Salz:

0.1352 g desselben verloren bei 105° 0.0034 g Wasser d. i. 2.52 pCt.
Berechnet für $C_{15}H_{24}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O - H_2O = 2.6$ pCt.

I. 0.1288 g des bei 105° getrockneten Salzes gaben bei der Elementaranalyse 0.1246 g Kohlensäure und 0.054 g Wasser.

II. 0.164 g desselben Salzes lieferten 0.16 g Kohlensäure und 0.0685 g Wasser.

III. 0.1314 g hinterliessen nach dem Glühen 0.0376 g Platin.

Demnach wurden:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{15}H_{24}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$
C	26.38	26.62	—	26.70 pCt.
H	4.65	4.60	—	4.20 >
Pt	—	—	28.61	28.78 >

Versetzt man die Lösung des Chlorhydrates mit Goldchlorid, so fällt ein harziger Niederschlag, der sich schnell in Nadelchen umwandelt. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bildet das Salz fettglänzende Blättchen oder Nadeln. Das Salz zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erhitzen allmählich: es nimmt bräunliche Goldfarbe an, sintert gegen 163°, schwärzt sich und schäumt gegen 186° auf.

I. 0.0946 g Aurat lieferten bei der Verbrennung 0.108 g Kohlensäure und 0.0404 g Wasser.

II. 0.1231 g hinterliessen nach dem Glühen 0.0409 g Gold.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$
C	31.13	—	39.66 pCt.
H	4.74	—	4.26 >
Au	—	33.22	33.33 >

Das Quecksilberdoppelsalz fällt aus concentrirten Lösungen gummiartig und wird nach einiger Zeit pulverig; es schmilzt unter warmem Wasser; aus verdünnter Lösung krystallisirt es nach langem Stehen in kleinen durchsichtigen Krystallen. Es sintert bei 52° und schmilzt bei 57—58°.

Das Pikrat bildet aus Wasser sehr hübsche, lange, seideglänzende, fächerförmig angeordnete Nadeln. Es schmilzt unscharf bei 176—178°, nachdem es vorher gesintert ist.

Weitere Mittheilungen folgen in einem der nächsten Hefte.

Breslau, im April 1891.

187. E. Schulze: Ueber die Bildung stickstoffhaltiger organischer Basen beim Eiweisszerfall im Pflanzenorganismus.

(Eingegangen am 14. April.)

E. Drechsel¹⁾ hat die schöne Entdeckung gemacht, dass beim Kochen von Casein mit Salzsäure und Zinnchlorür neben Ammoniak und Amidosäuren auch organische Stickstoffverbindungen von basischer Beschaffenheit sich bilden; M. Siegfried²⁾ zeigte in einer auf Veranlassung Drechsel's ausgeführten Arbeit, dass man dieselben Produkte nach den gleichen Verfahren auch aus pflanzlichen Eiweissstoffen darstellen kann. Diese Wahrnehmungen verleihen der Thatsache, dass auch unter den im Pflanzenorganismus auf Kosten von Eiweisssubstanzen entstehenden Producten organische Basen nachzuweisen sind, ein erhöhtes Interesse.

Wenn man Keimlinge von *Lupinus luteus*, *Soja hispida* und *Cucurbita pepo*, nachdem sie 12—14 Tage im Dunkeln vegetirt haben und dabei reich an Asparagin und anderen Eiweisszersetzungsproducten geworden sind, mit Wasser extrahirt und die Extracte nach möglichst vollständiger Entfernung der Eiweissstoffe³⁾ mit Phosphorwolframsäure versetzt, so erhält man Niederschläge, welche beträchtliche Stickstoffmengen einschliessen und bei der Zerlegung mittelst Kalkmilch organische Basen liefern. Sowohl aus den Lupinen- wie aus den Kürbis-Keimlingen vermochte ich auf diesem Wege eine stickstoffreiche Base abzuscheiden, welche ich unter Mitwirkung von E. Steiger untersucht und Arginin genannt habe.⁴⁾ Aus den Sojakeimlingen habe ich zwar den gleichen Körper noch nicht isoliren, aber es doch sehr wahrscheinlich machen können, dass, wenn nicht die gleiche, so doch eine ähnliche Base auch hier sich vorfindet⁵⁾. Das Arginin bildet sehr gut krystallisirende Salze; aus der Zusammensetzung derselben leitet sich für die freie Base die Formel $C_8H_{14}N_4O_2$ ab, welcher ein Stickstoffgehalt von 32.18 pCt. entspricht. Es findet sich in den Kürbiskeimlingen nur in geringer Menge, in den Lupinenskeimlingen dagegen in so grosser Quantität, dass es in diesen nur auf Kosten der Eiweisssubstanzen entstanden sein kann.

Den Beweis dafür lieferte insbesondere ein Versuch, bei dessen Ausführung Lupinensamen von vorzüglicher Qualität (gut ausge-reift und sehr keimfähig) zur Verwendung kamen. Die Analyse zeigte, dass in denselben nur 2.5 pCt. des Gesamtstickstoffs auf

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3098; Jour. f. prakt. Chemie [2], 89, 425.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 418.

³⁾ Zur Ausfällung derselben kann man Gerbsäure verwenden.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 1177; Zeitschrift für physiolog. Chemie 11, 43.

⁵⁾ Vgl. Zeitschr. f. physiolog. Chemie, 12, 409 und 410.

nichtproteinartige Verbindungen fielen.¹⁾ Ich liess diese Samen keimen und die Keimlinge bei Lichtabschluss auf Gaze netzen sich entwickeln, welche über flache, mit destillirtem Wasser gefüllte Glasgefässe gespannt waren. Ungefähr 14 Tage nach Beginn der Keimung wurde der Versuch beendet. Die Cotyledonen wurden nun von den Keimlingen abgetrennt und zur Verhütung postmortaler Zersetzungen sofort in absoluten Alkohol geworfen; nach mehrwöchentlichem Verweilen unter letzteren wurden sie herausgenommen und in einen Exsiccator über concentrirte Schwefelsäure gebracht; sie trockneten nun rasch zu einer wenig gefärbten, leicht zerreiblichen Masse aus. Die übrigen Theile der Keimlinge wurden in der gleichen Weise behandelt (selbstverständlich nimmt der Weingeist gewisse Bestandtheile der Keimlinge auf, so dass bei der Analyse der letzteren der Stoffgehalt der weingeistigen Lösung berücksichtigt werden muss). Ich habe nun den in Alkohol unlöslichen Theil von 31.14 g Cotyledonen (wasserfrei) nach dem von E. Steiger und mir²⁾ beschriebenen Verfahren auf Arginin verarbeitet. Ich erhielt 2.42 g rohes, salpetersaures Arginin. Dasselbe wurde zur Reinigung in die in kaltem Wasser schwer lösliche Kupferverbindung $(C_6H_{14}N_4O_2)_2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$ ³⁾ übergeführt. Von letzterer erhielt ich 2.227 g = 1.314 g Arginin. Die im Untersuchungsmaterial im Ganzen vorhandene Argininmenge muss noch beträchtlich grösser gewesen sein, denn die Ausfällung der genannten Base durch Phosphorwolframsäure sowie die Gewinnung ihres salpetersauren Salzes und der im Vorigen genannten Kupferverbindung sind nicht ohne beträchtliche Verluste zu bewerkstelligen. Wollte man aber auch die der Wahrscheinlichkeit ganz und gar widersprechende Annahme machen, dass solche Verluste nicht stattfanden, so würde sich doch aus den obigen Zahlen für die Trockensubstanz der Cotyledonen noch ein Arginingehalt von 4.22 pCt. berechnen und es würde die auf diese Base fallende Stickstoffmenge 1.357 pCt. der Cotyledonen-Trockensubstanz oder 11.0 pCt. vom Gesamtstickstoff der letzteren⁴⁾ betragen. Unter der Voraussetzung, dass die übrigen Keimpflanzen-Theile gar kein Arginin enthielten, würde sich ferner nach einer Rechnung, deren einzelne Daten ich an anderem Orte mittheilen werde, für die ganzen Keimlinge (Cotyledonen und übrige Theile) ein Arginingehalt von 1.72 pCt. berechnen; vom Ge-

¹⁾ Alle hier und im Folgenden angegebenen Procentzahlen beziehen sich auf die von den Schalen befreiten Samen und Keimlinge.

²⁾ Zeitschrift f. physiolog. Chemie 11, 44 und 45. Das Arginin findet sich, wenn nicht ausschliesslich, so doch jedenfalls der Hauptsache nach in diesem Theil der Keimlinge vor.

³⁾ Beschrieben ebendaselbst, 51 und 52.

⁴⁾ Die Trockensubstanz der Cotyledonen enthielt 12.33 pCt. Stickstoff.

sammstickstoff der Keimlinge würden in diesem Falle 4.8 pCt. auf Arginin fallen. Da nun die in den ungekeimten Samen enthaltenen nichtproteinartigen Stickstoffverbindungen nur 2.5 pCt. des Gesamtstickstoffs einschliessen, so können dieselben nicht die Stickstoffmenge geliefert haben, welche nach 14tägiger Dauer der Keimung in Form von Arginin sich vorfand¹⁾; an der Bildung dieser Base müssen demnach die Proteinstoffe betheilt gewesen sein²⁾. Von den letzteren kommen hier aber nur die als Reservestoffe in den Cotyledonen abgelagerten Eiweisssubstanzen (Conglutin etc.) in Betracht, welche während der bei Lichtabschluss erfolgenden Entwicklung der Keimlinge eine rasche, mit der Bildung von Asparagin und von Amidosäuren verbundene Zersetzung erleiden; denn Nuclein und andere in Verdauungsflüssigkeit unlösliche Proteinstoffe finden sich in den Lupinensamen nur in so geringer Menge vor, dass die in ihnen enthaltene Stickstoffquantität wieder nicht ausreicht, um den Stickstoff des Arginins zu liefern.

Die im Vorigen mitgetheilte Rechnung, nach welcher der Arginin-gehalt der Keimlinge nur 1.72 pCt. betrug, basirt auf den allerungünstigsten Voraussetzungen; man darf es, wie schon oben erwähnt wurde, als zweifellos betrachten, dass mehr Arginin vorhanden war und dass demnach auf dasselbe ein höherer Bruchtheil des Gesamtstickstoffs fiel. In Uebereinstimmung damit steht es, dass der in einem eiweissfreien Keimpflanzenextract durch Phosphorwolframsäure hervor-gebrachte Niederschlag nicht weniger als 20 pCt. vom Gesamtstickstoff der Keimlinge einschloss. Allerdings gehen in diesen Niederschlag auch Körper der Xanthin- und Hypoxanthin-Gruppen, Cholin, Alkaloide und Peptone ein; es lässt sich aber nachweisen, dass der Gehalt der Lupinenkeimlinge an diesen Stickstoffverbindungen ein sehr niedriger ist, und dass demnach der grössere Theil der in jenem Niederschlag enthaltenen Stickstoffmenge entweder auf Arginin allein oder auf diese Base und andere ihr verwandte Stoffe fallen muss. Es ist aber unmöglich, dass Stickstoffverbindungen, welche einen so beträchtlichen Theil des Gesamtstickstoffs einschliessen, ohne Betheiligung der Eiweisssubstanzen in den Keimlingen sich gebildet haben.

Diese Resultate, denen ich noch die Ergebnisse einiger anderer an Keimpflanzen gemachten Beobachtungen anreihen könnte, führen zu der Schlussfolgerung, dass auf Kosten von Eiweissstoffen in Keim-

¹⁾ Es ist dabei zu beachten, dass die in einem bestimmten Samen-Quantum enthaltene absolute Stickstoffmenge während des Keimungsvorgangs nur eine unwesentliche Veränderung erleidet und sich jedenfalls nicht vergrössert; denn die unter den beschriebenen Bedingungen sich entwickelnden Keimlinge sind nicht im Stande, Stickstoff von aussen aufzunehmen.

²⁾ Es muss, mit anderen Worten, der Stickstoff des Arginins vorher ganz oder theilweise Bestandtheil von Proteinstoffen gewesen sein.

pflanzen organische Basen sich bilden können. Freilich ist damit noch nicht bewiesen, dass diese Basen beim Zerfall der Eiweissmoleküle unmittelbar entstehen; es wäre denkbar, dass sie erst aus irgend welchen uns noch unbekanntem primären Spaltungsproducten der Eiweisskörper in den Pflanzen sich bilden. Doch kann die erstere Annahme wohl für die wahrscheinlichere gelten, seitdem wir durch Drechsel's und Siegfried's Arbeiten wissen, dass man auch beim Kochen der Eiweissstoffe mit Salzsäure basische Kohlenstoffverbindungen erhält.

Bei dieser Sachlage gewinnt auch die Frage nach der Constitution des Arginins ein erhöhtes Interesse. In der Zusammensetzung unterscheidet sich dasselbe vom dem durch Drechsel aus Eiweissstoffen erhaltenen Lysatin = $C_6H_{13}N_3O_2$ nur durch Mehrgehalt von einem Atom Stickstoff und einem Atom Wasserstoff im Molekül. Ueber seine Spaltungsproducte hoffe ich bald nähere Mittheilungen machen zu können. Auch werde ich zu ermitteln suchen, ob etwa neben Arginin noch andere Basen als Producte des gleichen Zersetzungs Vorgangs in den Keimpflanzen auftreten.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

188. C. Liebermann: Ueber Allozimmtsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Meine Absicht, das gegenseitige Verhältniss zwischen Allo- und Isozimmtsäure aufzuklären, habe ich bisher deshalb nicht ausführen können, weil es mir seither nicht wieder gelungen ist, in den Besitz von Isozimmtsäure zu kommen. Bei der letzten grösseren Aufarbeitung von Rohmaterial — welches technisch in derselben Weise wie dasjenige gewonnen war, in dem ich zuerst die Allozimmtsäure auffand — erhielt ich nämlich gar keine Iso-, sondern nur Allozimmtsäure; sei es, dass das Material diesmal überhaupt keine Isozimmtsäure enthielt, oder, was wahrscheinlicher, dass die abgeänderten Reinigungsverfahren die Umwandlung von Iso- in Allozimmtsäure bewirkt hatten, oder endlich, dass die Unterschiede beider Säuren wesentlich nur physikalische sind, und dann auch die Umlagerung von physikalischen Bedingungen abhängt.

Bis ich aus neuem Rohmaterial wieder Isozimmtsäure beschafft haben werde, mag aber das Folgende zur besseren Kenntniss der Allozimmtsäure mitgetheilt werden.

Das diesmal benutzte technische Rohmaterial war wieder in der diese Berichte XXIII 2510 angegebenen Weise gewonnen worden. Bei seiner Verarbeitung verfuhr ich, namentlich behufs Zeitersparnis und zur Vermeidung zu grosser Volumina, gegen früher etwas abweichend. Das halbölige Rohmaterial, etwa 1 Kilo, wurde mit etwa 10 Liter Wasser und etwas mehr Kalkmilch, als zur Absättigung der Säuren nöthig war, mehrere Stunden auf dem Wasserbade digerirt, nach 24stündigem Stehen und öfterem Umrühren wurde von den ausgeschiedenen Kalksalzen filtrirt, das Filtrat auf $2\frac{1}{2}$ Liter eingedampft, von Neuem von den ausgeschiedenen Kalksalzen filtrirt, endlich das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der abgehobenen, die Säure enthaltenden ätherischen Lösung wurde der Aether abdestillirt, das hierbei rückständige, halbölige Säuregemenge systematisch mit kaltem Petroläther ausgelaugt und die Petrolätherlösung verdunstet. Da so eine einheitlich schön krystallisirte Säure noch nicht erzielt wurde und ich andererseits beobachtet hatte, dass Alloximmsäure ganz in derselben Weise wie Isoximmsäure¹⁾ ein gut krystallisirendes Anilinsalz bildet, dessen Löslichkeitsverhältnisse eine leichte Trennung von Benzoësäure, Zimmtsäure und Hydroximmsäure ermöglichen, so wurde das gesammte, durch Verdunsten des Petroläthers erhaltene Product (10 Theile) in Benzol (15 Theilen) kalt gelöst, und Anilin (7 Theile) hinzugefügt. Nach kurzer Zeit erstarrte die Masse zu einem Brei voluminöser Nadeln, die an der Pumpe abgesaugt und durch Auswaschen mit Ligroïn von der letzten Mutterlauge befreit wurden. Im Filtrat wurde dann durch das Wasch- und eventuell weiter hinzugefügte Ligroïn eine zweite Fällung von Anilinsalz bewerkstelligt und mit dieser in gleicher Weise verfahren. Das Filtrat wurde darauf durch Abdunsten des Benzols und Ligroïns zur Trockne gebracht. Die drei so erhaltenen Fractionen von Anilinsalz wurden getrennt je mit verdünnter Salzsäure zerlegt, mit Aether ausgeschüttelt und die erhaltenen Säuren aus Ligroïn auskrystallisirt. Die Säure aus der ersten und zweiten Fällung erwies sich durch ihren Schmelzpunkt 68° und durch die charakteristische Art des Krystallisirens — mehrere Zoll lange, die ganze Krystallisirschale durchsetzende äusserst dünne Blätter — als reine Alloximmsäure; nur die allerletzten Antheile des verdunstenden Lösungsmittels gaben eine etwas länger ölig bleibende, wohl nicht mehr ganz reine Säure, jedoch in zu geringer Masse, um hier noch eine erfolgreiche Aufsuchung der Isoximmsäure zu ermöglichen. So wurde etwa das halbe Gewicht der in Anilinsalz verwandelten Säure an reiner Alloximmsäure

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2515. Zimmtsäure, Hydroximmsäure und Benzoësäure werden auch in der gesättigten kalten Lösung in Benzol durch Anilinzusatz nicht gefällt.

— im Ganzen etwa 60 g — gewonnen. Die oben erwähnte dritte Fraction des Anilinsalzes gab bei ihrer Zerlegung etc. eine Säure, die, bei etwa 80° erweichend, einen noch beträchtlich höheren, ganz unscharfen Schmelzpunkt zeigte, daher alle verunreinigenden hier nicht weiter interessirenden Säuren enthielt und beseitigt wurde.

Allozimmtsäures Anilin ($C_9H_8O_2$)₂.C₆H₇N, im Vorstehenden in grossen Mengen und auch direct aus reiner Allozimmtsäure erhalten, zeigte keine merklichen Verschiedenheiten von dem früher erhaltenen Isozimmtsäuren Anilin. Auch der Schmelzpunkt (83°), sowie die eigenthümliche Zusammensetzung:

	Gefunden	Ber. für (C ₉ H ₈ O ₂) ₂ .C ₆ H ₇ N
N	3.89	3.60 pCt.

waren dieselben. Leider stand mir Isozimmtsäure und isozimmtsäures Anilin zum directen Vergleich nicht mehr zur Verfügung. Hat auch diese äusserste Aehnlichkeit zwischen gleichen Derivaten so äusserst nahestehender Verbindungen, wie es Iso- und Allozimmtsäure sind, nichts absolut Ungewöhnliches, so musste sie mir doch sehr auffallen, und den Gedanken nahe legen, ob nicht vielleicht Isozimmtsäure bei der Umwandlung in das Anilinsalz in Allozimmtsäure übergehen, wodurch sich auch das gänzliche Fehlen von Isozimmtsäure bei der obigen Darstellung erklären würde.

Um dieselbe Zeit theilte mir Herr Professor E. Erlenmyer, ohne von vorstehenden Versuchen Kenntniss zu haben, brieflich mit, dass er die inzwischen von ihm aus β -Bromzimmtsäure gewonnene Isozimmtsäure¹⁾ in ihr Anilinsalz umgewandelt und durch Zersetzung des Letzteren Allozimmtsäure erhalten habe. Er sei daher geneigt, die Isozimmtsäure für eine dimorphe, sehr labile Form der Allozimmtsäure anzusehen. Ich bemerke vorgreifend, dass auch mir diese Anschauung sich mehr und mehr aufdrängt. Alles dies musste mich veranlassen, soweit es meine leider fast aufgebrauchten früheren Präparate an Isozimmtsäure getatteten, einen etwaigen derartigen Uebergang zu kontrolliren. Ursprünglich reine und klare Isozimmtsäurekrystalle, welche durch Stehen am Licht porzellanartig geworden waren (das diese Berichte XXIII, 2512, erwähnte Präparat) zeigten nach dem Umkrystallisiren aus kaltem Ligroïn und Beseitigung von etwas Zimmtsäure den Schmelzpunkt 67—68° der Allozimmtsäure. Ein eigenthümliches Bild bot das Originalpräparat der von Herrn Dr. Fock früher (diese Berichte XXIII., 147) gemessenen Isozimmtsäurekrystalle welche damals den Schmelzpunkt 57° gezeigt hatten, unter der Lupe dar. Sie waren noch durchsichtig, aber an der Oberfläche geflossen und an den Berührungsstellen mit der Glaswand des Präparatenröhrchens befanden sich einzelne kleine ölige Tropfen. Wahrscheinlich

¹⁾ Diese Berichte XXIII., 3130.

war der Schmelzpunkt der Substanz an diesen Stellen durch Verunreinigungen herabgedrückt, welche bei der Handhabung der Krystalle während der Messung (durch Berührung, Staub, Wachs etc.) hinein gekommen waren. Mit wenig Ligroin abgewaschen, dann aus diesem Mittel umkrystallisirt, schmolzen sie jetzt wie Allozimmtsäure bei 68—69°.

Wie ich früher (loc. c.) angeführt habe, besteht der Hauptunterschied¹⁾ zwischen Allo- und Isozimmtsäure ausser in der Schmelzpunktdifferenz von 11° und der schwereren Löslichkeit in kaltem Ligroin in der verschiedenen Krystallform. Es erschien daher als die dringende Aufgabe, wieder messbares Material darzustellen, was mir trotz des grossen Krystallisationsvermögens der Allozimmtsäure früher nicht immer (loc. c.) hatte glücken wollen. Ich fand jetzt, dass man zu messbaren Krystallen leicht gelangt, wenn man Allozimmtsäure in sehr viel überschüssigem, bei 50—60° siedendem, kaltem Ligroin löst und die Lösung aus Krystallisirgefässen²⁾ im Paraffinexsiccator³⁾ verdunsten lässt. Herr Privatdocent Dr. Fock hatte auch diesmal wieder die grosse Güte, mir seine bewährte Hülfe zu leihen. Es zeigte sich, dass die diesmaligen Krystalle der Allozimmtsäure (II) in der Krystallform mit den früheren (I) durchaus übereinstimmten, dass aber ihre Ausbildung eine von der früheren verschiedene ist und dass sie überhaupt in ihrer hemimorphen bezw. hemiëdrischen Ausbildung ganz besondere Verhältnisse darbieten, ohne dass aber bisher die Formen der Allozimmtsäure auf die an der Isozimmtsäure beobachteten zurückzuführen wären. Ich lasse hier die mir von Herrn Dr. Fock gütigst gemachten Mittheilungen folgen:

A l l o z i m m t s ä u r e.

Das vorliegende Präparat (II) zeigt eine ganz andere Ausbildung als das früher untersuchte (I). Während die Krystalle von (I) tafelförmig nach dem Orthopinakoïd waren, sind diejenigen von (II) prismatisch nach der Symmetrieachse. Als neue Querfläche erscheint überdies das hintere Hemidoma $t = \{401\} + 4P\infty$; dasselbe ist

¹⁾ Der Unterschied in der Löslichkeit der Kalksalze — das der Allozimmtsäure habe ich als »etwas schwerer löslich« bezeichnet — ist nicht sehr bedeutend. Nach meinen jetzt vorliegenden Bestimmungen löst sich 1 Theil allozimmtsaurer Kalk (auf wasserfrei berechnet) in 9.5 Theile Wasser, während der isozimmtsäure zur Lösung 8 Theile Wasser bedarf.

²⁾ Es wurden Krystallisirgefässe mit ebenem Boden angewendet, um der Tendenz der Krystalle, abgerundete Flächen zu bilden, entgegenzuarbeiten.

³⁾ Zur Beschickung solcher Exsiccatoren wendet man zweckmässig das käufliche »flüssige Paraffin« an, in welchem man soviel festes Paraffin auflöst, dass das Ganze nach dem Erkalten eine vaselineartige Masse bildet.

stets stark gekrümmt, aber von gleicher Grösse wie das Orthopinakoid a , die primären Hemidomen $r = \{\bar{1}01\}$ und $s = \{101\}$ treten nur untergeordnet auf.

Als Endflächen wurden neben dem primären Prisma auch noch die Formen zweier Hemipyramiden beobachtet, dieselben zeigten indessen eine solche Rundung, dass eine Messung nicht durchführbar war.

Im Gegensatze zu (I) sind ferner die Krystalle von (II) in der Regel nur an einem Ende ausgebildet, oder das andere Ende ist von derartig gerundeten Formen gebildet, dass eine Bestimmung derselben unmöglich wird. Die Substanz scheint demnach hemimorph zu sein.

An der Identität der Präparate (I) und (II) ist nach den erhaltenen Messungsergebnissen nicht zu zweifeln:

	Berechnet	Beobachtet	
		I.	II.
$m:m = (110):(\bar{1}10)$	—	64° 6'	63° 57'
$a:r = (\bar{1}00):(\bar{1}00)$	—	58° 9'	58° 11'
$a:s = (100):(101)$	—	56° 14'	56° 17'
$m:r = (\bar{1}10):(\bar{1}01)$	73° 44'	73° 37'	74° 0'
$m:s = (110):(101)$	72° 51'	72° 35'	72° 40'
$a:t = (\bar{1}00):(\bar{4}01)$	23° 7'	—	ca. 23°

Die aus der Mutterlauge von (II) erhaltenen Krystalle sind, wie die zuerst (I) beschriebenen, tafelförmig nach dem Orthopinakoid. Dieselben besitzen überdies eine weit vollkommeneren, allseitigen holoëdrischen Ausbildung. Als Randflächen wurden ausser den bereits beobachteten Formen $m = \{110\}$, $r = \{\bar{1}01\}$ und $s = \{101\}$ auch noch das Klinodoma $q = \{011\}$ beobachtet, und zwar in vorherrschender Ausdehnung.

	Beobachtet	Berechnet
$q:q = (011):(0\bar{1}1) = 91° 50'$		91° 41'
$q:a = (011):(100) = 89° 5'$		89° 3'
$q:m = (011):(110) = 52° 0'$		51° 55'
$q:m = (011):(\bar{1}10) = 53° 26'$		53° 11'
$q:s = (011):(101) = 53° 48'$		53° 58½'
$q:r = (011):(\bar{1}01) = 54° 20'$		54° 21'

In physikalischer Hinsicht wurde Allozimmtsäure noch folgenden Versuchen unterworfen:

Drehungsvermögen: 3 g Allozimmtsäure in 9 ccm Alkohol gelöst, liessen im 1 dm-Rohr keine Spur einer Drehung wahrnehmen.

Eine Veränderung der Allozimmtsäure hatte beim Lösen nicht stattgefunden, da sie nach dem Verdunsten des Alkohols rein zurückgewonnen wurde. Einer gleichen Prüfung auf Drehungsvermögen hatte ich, wie hier noch nachträglich bemerkt sein mag, auch früher die Isozimmtsäure mit dem gleichen negativen Erfolg unterworfen. Allerdings war die Concentration damals nicht besonders stark (1 g auf 20 g Alkohol im 1 cm-Rohr) genommen worden, so dass ein sehr schwaches Drehungsvermögen möglicherweise hätte übersehen werden können.

Das elektrische Leitungsvermögen der Allozimmtsäure hat Hr. Prof. Ostwald zu bestimmen die Güte gehabt. Die von ihm gefundene Constante $K = 0.0138$ weicht von der in Hrn. Ostwald's Laboratorium früher für Isozimmtsäure gefundenen $K = 0.0158$ zwar etwas stärker ab, als die gewöhnlichen Versuchsfehler, scheint aber Hrn. Ostwald solange noch keinen Unterschied zu begründen, als er die Versuche an der Isozimmtsäure nicht nochmals persönlich kontrollirt hat.

Saures allozimmtsäures *p*-Toluidin, $(C_9H_8O_2)_2 C_7H_9N$. Zu einigen mehr präparativen Darstellungen mit Allozimmtsäure gab noch ihre auffallende Bildung eines unlöslichen Anilinsalzes Anlass. Mit Dimethylanilin und mit *o*-Toluidin wurde eine derartige Ausscheidung nicht beobachtet, wohl aber mit *p*-Toluidin. Die kalte benzolische Lösung der Säure und der Base erstarren nach dem Vermischen auch hier bald zu einem Krystallbrei seideglänzender farbloser Nadeln, welche unverändert aus Wasser umkrystallisirbar sind und bei 79–80° schmelzen. Ihre Zusammensetzung ist der des Anilinsalzes analog.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_8O_2)_2 C_7H_9N$
N	3.60	3.47 pCt.

Indessen sind nicht alle Ammoniaksalze der Allozimmtsäure in derselben eigenthümlichen Weise zusammengesetzt.

Allozimmtsäures Phenylhydrazin, $C_9H_8O_2 \cdot C_6H_5N_2$. Die Verbindung fällt beim Vermischen äquivalenter Mengen der Componenten in benzolischer Lösung. Bei wenig Benzol erstarrt die Masse, löst sich aber durch mehr Benzol wieder, und kann dann durch Ligroinzusatz gefällt werden. Farblose Blättchen oder Nadeln, die bei 74° schmelzen und aus heissem Benzol umkrystallisirbar sind.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_2$
C	70.52	70.31 pCt.
H	6.41	6.25 „
N	10.50	10.90 „

Zimmtsäures Phenylhydrazin, $C_9H_8O_2 \cdot C_6H_5N_2$, wurde zum Vergleich ebenso dargestellt. Es lässt sich aus kochendem Wasser

gut umkrystallisiren. Schöne, in kaltem Benzol und Wasser schwerer, viel schwerer als die vorige Verbindung, lösliche Nadeln. Schmelzpunkt 110° .

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_2$
N	10.09	10.90 pCt.

Hydrozimmtsäures Phenylhydrazin ist in Benzol äusserst leicht löslich. Durch Ligroin gefällt, schmilzt es bei 57° . Seideglänzende Nadeln.

Allozimmtsäures Tropin, $C_9H_9O_2 \cdot C_8H_{15}NO$, scheidet sich beim Vermischen ätherischer Lösungen äquimolecularer Mengen der Componenten zuerst milchig, dann ölig aus, nach kurzer Zeit verwandelt sich das Oel in hübsche Krystalle, die neutral reagiren und bei 138° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{23}NO_3$
C	70.59	70.59 pCt.
H	8.14	7.95 »
N	5.17	4.84 »

Zimmtsäures Tropin fällt dagegen ölig, ohne später krystallinisch zu erstarren.

Meine Bestrebungen bei der Allozimmtsäure waren weiter darauf gerichtet, aus ihr ihre eigenen Additionsproducte statt derer der Zimmtsäure zu erhalten. Bisher ist mir dies nur in einem Falle und nur unter Aufopferung grosser Mengen Substanz gelungen.

Da ich annahm, dass eine derartige Addition ohne gleichzeitige Umlagerung sich bei den Aethern der Allozimmtsäure leichter als bei der Säure selbst würde bewerkstelligen lassen, ging ich vom Allozimmtsäuremethylester aus, der sich leicht aus allozimmtsäurem Silber durch 48stündiges Stehenlassen mit einer ätherischen Lösung von Jodmethyl bildet.

Derselbe stellt ein dem Isozimmtsäuremethylester gleichendes, farbloses, sehr stark lichtbrechendes Oel dar, dessen Geruch wie der des Isozimmtsäure- und des geschmolzenen Zimmtsäuremethylesters, an Camillenthee erinnert.

Der Allozimmtsäuremethylester wurde in seinem 15fachen Gewicht trockenen Schwefelkohlenstoffs gelöst, und die für gleiche Moleküle berechnete Brommenge durch einen äusserst engen kapillaren Heber unter Abkühlung und häufigem Umschütteln des Gefässes so langsam zufließen gelassen, dass das Zusammenbringen der Reagentien mehrere Stunden in Anspruch nahm. Die Absorption des Broms ging ohne Bromwasserstoffentwicklung vor sich, da aber schliesslich vollständige Entfärbung noch nicht eingetreten war, wurde bis zum nächsten Tage stehen gelassen, wo Alles entfärbt, aber auch eine Spur Bromwasserstoff gebildet war.

Aus dem Schwefelkohlenstoff waren grosse, mehrere Gramm schwere, prachtvoll ausgebildete, wasserklare Krystalle auskrystallisiert, die sich durch ihre chemischen Eigenschaften wie auch durch ihren Schmelzpunkt 117° als Zimmtsäuremethylesterdibromid erwiesen.

Beim freiwilligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes schied sich eine weitere beträchtliche Menge dieser Substanz aus, sodass also der grösste Theil des Allozimmtsäureesters in das zugehörige Zimmtsäurederivat übergegangen war¹⁾. Beim völligen Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes aber blieb ein halbkrySTALLINISCH ÖLIGER, zäher Rückstand, welcher zunächst auf Porzellan abgesaugt wurde.

Allozimmtsäuremethylesterdibromid, $C_9H_7Br_2O_2 \cdot CH_3$. Die in das Porzellan aufgesaugte Masse wurde darauf aus diesem mit Petroläther kalt extrahirt und ebenso die vorher auf dem Porzellan zurückgebliebenen, dann feingepulverten Krystalle. Kalter Petroleumäther löst Zimmtsäuremethylesterdibromid so gut wie gar nicht, die Allozimmtsäureverbindung dagegen reichlich auf. Der Verdunstungsrückstand dieser Lösung war meist ölig, erstarrte aber beim Reiben vollkommen. Nochmals aus wenig kochendem Petroläther umkrystallisiert, gab er weisse blumenkohlartige Kryställchen, welche scharf bei $52-53^{\circ}$ schmolzen. Sie sind in Alkali unlöslich, reduciren Kaliumpermanganat nicht und entwickeln, über freier Flamme erhitzt, Brom. Bei der Analyse ergaben sie:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{10}Br_2O_2$
	I.	II.	
C	37.08	—	37.27 pCt.
H	3.35	—	3.11 »
Ph	49.35	49.71	49.68 »

Die Verbindung ist also Allozimmtsäuremethylesterdibromid, welches sich von der isomeren Zimmtsäureverbindung bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse und der Schmelzpunkte ganz ebenso unterscheidet, wie Allozimmtsäure von Zimmtsäure. Von dem Allozimmtsäureester werden stets nur kleine Mengen (10—30 pCt.) in diese Verbindung umgewandelt.

Zum besseren Nachweis, dass hier die Alloverbindung vorliegt, versuchte ich aus dem Esterbromid das Brom wieder herauszunehmen, und zur Allozimmtsäure zurückzukehren.

Vorversuche am Zimmtsäuremethylesterdibromid hatten mir ergeben, dass sich die Bromentziehung ohne Ersatz hier leicht durch Be-

¹⁾ Für Isozimmtsäuremethylester habe ich (XXIII, 151) bereits dieselbe Umwandlung in Zimmtsäuremethylesterdibromid angegeben, aber ich habe die Reaction damals mit viel weniger Substanz und daher ohne eingehendere Berücksichtigung der Nebenproducte studiren müssen.

handeln der methylalkoholischen Lösung mit Zinkdrehsplänen in ähnlicher Weise bewerkstelligen lässt, wie dies für Aethylenjodid durch Erlenmeyer¹⁾ und für Aethylenbromid durch Gladstone und Tribe²⁾ geschehen ist. Beim Uebergiessen des Zinks mit der alkoholischen Zimmtsäuremethylesterdibromidlösung tritt die Reaction unter beträchtlicher Erwärmung von selbst ein, und wird durch $\frac{1}{2}$ —1stündiges Erwärmen im Wasserbade zu Ende geführt. Nach dem Abgiessen vom Zink wurde die alkoholische Lösung im Wasserbade verdunstet, und der Rückstand mit etwas salzsäurehaltigem Wasser zur Entfernung des Bromzinks abgespült. Es blieb ein öliger, aber alsbald erstarrender Rückstand, der aus verdünntem Methylalkohol umkristallisirt bei 34° schmolz und sich als Zimmtsäuremethylester erwies. Durch Verseifen mit Natronlauge und etwas Alkohol erhielt man aus ihm reine Zimmtsäure vom Schmp. 133° ³⁾.

Bei der gleichen Behandlung des Allozimmtsäuremethylesterdibromids ergaben sich äusserlich dieselben Erscheinungen. Auch hier war aber das Hauptproduct Zimmtsäureester, gegen welches der gleichfalls stets vorhandene Allozimmtsäureester an Menge beträchtlich zurücktrat. Die relativen Mengen konnten nach dem Verseifen der Aether durch Trennung der Säuren festgestellt werden. Natürlich muss die Verseifung sehr vorsichtig geschehen, um eine Umlagerung der Allozimmtsäure hierbei zu vermeiden. Das Verhältniss der zurückgewonnenen Zimmtsäure zur Allozimmtsäure betrug etwa 10 : 1. Durch künftiger noch vorsichtigeres Arbeiten wird sich aber die Menge der Allozimmtsäure wohl vermehren lassen.

Ich bin noch mit Versuchen beschäftigt, festzustellen, wodurch denn hier eigentlich die Umlagerung des Allozimmtsäureesterbromids zu Zimmtsäureester stattfindet. Diese Versuche scheinen mir nicht unwichtig, denn wenn die Umlagerung hier lediglich durch Abspaltung der Bromatome erfolgt, so lässt sich hier zur Erklärung nicht die Aufeinanderfolge der Reactionen heranziehen, welche Wislicenus⁴⁾ für ähnliche Vorgänge bei der Abspaltung von Jod wohl mit Recht geltend macht. Dann müsste man ausser der Drehung der einwerthig gebundenen Kohlenstoffatome um ihre Axe noch einen Platzwechsel der Atome an demselben Kohlenstoff annehmen, der mir mit der

¹⁾ siehe dessen Lehrbuch der organ. Chem. Bd. I, S. 425.

²⁾ Diese Berichte VII, 364.

³⁾ Diese Methode der Fortnahme addirten Broms dürfte auch für die Additionsproducte der Ester anderer ungesättigter Säuren anwendbar sein; dahingehende Versuche mit den Bromiden der Ester der Croton-, Fumar-, Malein-, Citra-, Ita-, Mesaconsäure etc. sind in meinem Laboratorium im Gange.

⁴⁾ Wislicenus: Ueber die räumliche Anordnung der Atome etc. S. 31.

Wislicenus'schen Theorie eigentlich unvereinbar erscheint, insofern er sie ihrer Schärfe beraubt.

Die Versuche über Iso- und Allozimmtsäure kann ich nur langsam fördern, weniger wegen der schwierigen Materialbeschaffung als wegen der grossen Verluste, die mit der Umlagerung zusammenhängen. So gingen bei dem Versuch vom Allozimmtsäureester durch das Bromid und zu ersterem zurück nach Obigem von 20 g 19.6 g durch Umlagerung verloren. Dies ist der Grund, weshalb auch der letztere Versuch noch nicht in der wünschenswerthen Vollständigkeit durchgeführt ist.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

189. S. Gabriel: Ueber einige Abkömmlinge des Aethylamins.

[Aus dem I. Berl. chem. Univ.-Laborat. No. DCCCXXIV.]

Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.

I. Bromäthylphthalimid und Kaliumsulfhydrat.

Die Einwirkung des alkoholischen Kaliumsulfhydrates auf Bromäthylphthalimid ist bereits Gegenstand einer kurzen Notiz gewesen, welche ich vor 2 Jahren in diesen Berichten¹⁾ veröffentlicht habe. Damals wurde gezeigt, dass die Reaction wesentlich nach folgender Gleichung:



d. h. unter Bildung von Aethylmercaptophthalimid verläuft, und dass man durch Zerlegung dieses Imids mit Salzsäure zum salzsauren Aethylamidomercaptan $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})\text{HCl}$ gelangt. Die Werthe, welche bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes beider Verbindungen erhalten und am angegebenen Orte mitgetheilt worden sind:

	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NSO}_2$		$\text{C}_2\text{H}_7\text{NS.HCl}$	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
S	15.46	13.20	13.54	28.19
Cl	—	—	—	27.03 pCl.
				31.28
				32.61 »

liessen aber erkennen, dass beiden Körpern und zwar besonders dem Imid gewisse Mengen einer schwefelärmeren resp. schwefelfreien Substanz beigemischt sein müssten; das genannte Chlorhydrat konnte, so ward vermuthet, etwas Chloräthylaminchlorhydrat enthalten, dessen

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte, XXII, 1137.

Entstehung auf einen Gehalt des Mercaptophthalimids an Oxäthylphthalimid¹⁾ hätte schliessen lassen.

Aus der nachfolgenden Untersuchung, bei welcher mich Hr. stud. Wilhelm Michels mit grossem Eifer und Geschick unterstützt hat, ergibt sich jedoch, dass neben dem Mercaptophthalimid stets das entsprechende (schwefelärmere) Monosulfid entsteht, von dem es nicht in der früher angegebenen Weise durch Krystallisation, wohl aber durch Ueberführung in eine Metallverbindung völlig getrennt werden kann; hierdurch ist der zu geringe Schwefelgehalt des älteren Mercaptophthalimids erklärt; und auch die abweichenden Zahlen des salzsauren Amidomercaptans erklären sich leicht, da das aus dem Monosulfid hervorgehende salzsaure Diamidoäthylsulfid $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S} \cdot 2\text{HCl}$ (siehe weiter unten) mehr Chlor und weniger Schwefel enthält als das salzsaure Amidomercaptan.

Bei der Einwirkung des alkoholischen Kaliumsulfhydrates auf Bromäthylphthalimid $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$ entsteht immer ein Gemenge von Aethylmercaptophthalimid $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$ und Diphtalimidäthylsulfid $(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4)_2\text{S}$, gleichgültig, ob man die Reaction im offenen Gefäss auf dem Wasserbade oder ob man sie im geschlossenen Gefäss bei 100° sich vollziehen lässt; im ersteren Falle ist aber, da Schwefelwasserstoff entweichen kann, die Menge des Monosulfids grösser; man wird also, wenn letzteres verlangt wird, die Operation zweckmässig im Kolben am Rückflusskühler vornehmen.

1. Aethylmercaptophthalimid,



25 gr Bromäthylphthalimid werden in einer Druckflasche unter Erwärmen in 25 ccm Alkohol gelöst, noch lauwarm mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Kaliumsulfhydrates (z. B. 52—55 ccm statt 50 ccm 2fach normaler Lösung) vermischt und nach dem Verschliessen der Flasche 1 Stunde lang im Wasserbade erhitzt, nachdem man, sobald die Flasche heiss geworden, durch tüchtiges Schütteln eine gehörige Durchmischung herbeigeführt hat. Giesst man die erkaltete Lösung sammt dem Bodensatz von Bromkalium in Wasser, so erstarrt die Emulsion sofort zu einer Krystallmasse (ca. 19 g). Letztere wird abfiltrirt und in etwa 190 ccm warmen Alkohols gelöst; diese Lösung (A) bleibt bei Zimmertemperatur ($10 - 15^\circ$) klar, erstarrt aber, wenn man sie der Winterkälte aussetzt, zu einem Krystallbrei, der nicht ganz reines Aethylmercaptophthalimid (Schmelzpunkt $73 - 76^\circ$) darstellt.

¹⁾ Ueber das Verhalten des Oxäthylphthalimids gegen Salzsäure vgl. diese Berichte XXI 573.

Zur völligen Reinigung des Mercaptokörpers schlägt man ihn aus der Lösung A entweder in Form einer Quecksilberverbindung oder noch zweckmässiger als Bleisalz nieder. Zu dem Ende wird die Flüssigkeit entweder mit alkoholischer Sublimatlösung heiss versetzt und die krystallinisch-pulvrige Fällung abfiltrirt und ausgewaschen; dann schlämmt man sie in heissem Alkohol auf, leitet Schwefelwasserstoff ein und filtrirt die heisse Lösung vom Schwefelquecksilber ab, worauf beim Erkalten resp. Einengen das Mercaptan (Schmelzp. 78—79°) auskrystallisirt. Oder man giebt zur heissen Lösung A eine heisse, alkoholische Auflösung von Bleizucker (welche mit etwas Eisessig geklärt ist), worauf das Ganze zu einem gelben Brei der Bleiverbindung $[(C_2H_4O_2 : NC_2H_4S)_2 Pb]$ berechnet 33.40, gefunden 32.46 pCt. Pb) erstarrt. Dieses Salz wird, da es schwer filtrirbar, auf ein Colirtuch gebracht und in der Presse von der Mutterlauge befreit, dann mit Alkohol zu einem dünnen Brei verrieben und im Kolben unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure so lange erhitzt, bis die gelbe Emulsion in einen farblosen Bodensatz von Bleisulfat übergegangen ist. Darauf filtrirt man die Lösung heiss ab, wonach beim Erkalten und Einengen Aethylmercaptophthalimid anschiebt:

Berechnet für $C_{10}H_9NSO_2$		Gefunden
S	15.46	15.52 pCt.

Die reine Mercaptoverbindung krystallisirt leicht aus Alkohol, erweicht bei 76° und schmilzt bei 79—80°.

Die Zerlegung des Mercaptophthalimids durch Salzsäure braucht nicht, wie es früher (l. c.) angegeben worden ist, im Einschussrohr bei 100° vorgenommen zu werden. Es genügt, dass man das Imid (1 g) mit 20 procentiger Salzsäure (10 ccm) am Rückflusskühler kocht: nach 7 Stunden ist völlige Lösung eingetreten; dann beginnt Phtalsäure sich aus der kochenden Flüssigkeit abzuscheiden. Nach Verlauf einer weiteren Stunde lässt man erkalten und gewinnt durch Eindampfen der von der Phtalsäure abfiltrirten Lösung einen farblosen Syrup, welcher im Vacuum zu einer Krystallmasse erstarrt und alsdann aus wenig absolutem, heissem Alkohol umkrystallisirt wasserklare Nadelchen des salzsauren Amidomercaptans $(NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot SH)HCl$ ergiebt. Die Lösung dieses Salzes wird durch Pikrinsäure kaum getrübt und liefert in der Siedehitze mit Sublimatlösung versetzt beim Erkalten farblose, glitzernde Blättchen eines anscheinend complex zusammengesetzten Quecksilberchloriddoppelsalzes.

2. Diphtalimidoäthylsulfid,



Wenn man eine Lösung von 50 g Bromäthylphtalimid in 50 ccm heissem Alkohol mit der äquimolekularen Menge alkoholischen Kalium-

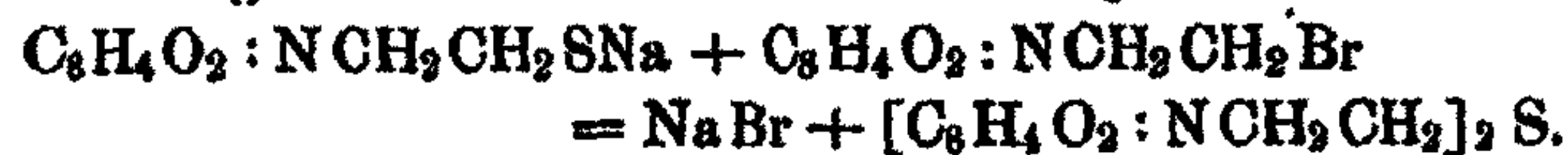
sulfhydrates (z. B. mit 75 [statt der berechneten 70] ccm einer 2.86 fach normalen Lösung) versetzt und das Gemisch nicht wie bei der Bereitung des Mercaptophthalimids im geschlossenen Gefäss, sondern im offenen Kolben am Rückflusskühler erhitzt, so tritt bald sehr lebhaft Reaction unter Abscheidung von Bromkalium und Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein. Nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen auf dem Wasserbade giesst man den Kolbeninhalt in Wasser, wobei eine Emulsion entsteht, die sich allmählich beim Stehen oder Durchrühren klärt unter Abscheidung eines gelben, zähen Oeles. Letzteres erstarrt nur sehr langsam (vgl. dagegen oben) und beträgt etwa 35 g. Man löst es nach dem Abgiessen der überstehenden, wässrigen Schicht in 350 ccm Alkohol unter Erwärmen auf; die Lösung trübt sich beim langsamen Abkühlen auf Zimmertemperatur (10 — 15°) und scheidet allmählich ein Krystallpulver (A) vom Schmelzpunkt 125 — 128° aus, dessen Menge etwa 10 g beträgt. Zur Reinigung wird die Substanz aus siedendem Alkohol, in dem sie sich jetzt ziemlich schwer löst, oder aus heissem Eisessig, von welchem sie reichlich aufgenommen wird, umkrystallisirt und in feinen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 128—129° gewonnen. Sie erwies sich bei der Analyse als Diphtalimidoäthylsulfid $[C_8H_4O_2:NCH_2CH_2]_2S$:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{20}H_{16}N_2O_4S$	I.	II.
C	63.16	62.99	— pCt.
H	4.21	4.30	— »
S	8.42	—	8.44 »

Das neben dem Monosulfid entstandene Mercaptophthalimid ist in der von dem Krystallpulver abfiltrirten Mutterlauge enthalten und wird daraus in der zuvor angegebenen Weise mittelst einer alkoholischen Bleizuckerlösung niedergeschlagen und isolirt; seine Menge betrug ca. 13 g.

Es lag nahe zur reichlicheren Gewinnung des Monosulfids eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfid (K_2S) auf Bromäthylphtalimid einwirken zu lassen. Diese Versuche führten jedoch nicht zum gewünschten Resultat.

Dagegen gelang es, allerdings mit mässiger Ausbeute, die Mercaptoverbindung in das Monosulfid überzuführen gemäss der Gleichung:



Zu dem Zwecke wurden Lösungen von 1 g Mercaptophthalimid in 2 ccm Alkohol und von 0.125 g Natrium in 2.5 ccm Alkohol vermischt, mit 1.2 g Bromäthylphtalimid in 5 ccm Alkohol versetzt und eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht, wobei sich Bromnatrium abschied. Die Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher nach dem Absaugen und Auswaschen erst mit Alkohol und

dann mit Wasser 0.7 g betrug und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Monosulfids (128—129°) zeigte.

Zur Abspaltung der Phtalsäure kann man das Diphtalimido-äthylsulfid (5 g) entweder mit Salzsäure (20 ccm vom spec. Gew. 1.17) etwa 3 Stunden im Rohre auf 180—200° erhitzen; oder man löst die Phtalylverbindung durch Erwärmen mit etwa 10 procentiger Kalilauge (1 Molekül) auf dem Wasserbade auf, versetzt die Lösung mit verdünnter Salzsäure, solange dadurch eine milchige Trübung entsteht, schüttelt das Ganze durch, wobei sich die entstandene Aethylsulfidphtalaminsäure zu harzigen Klumpen zusammenballt, wäscht diese mit Wasser ab und kocht sie alsdann mit 20 procentiger Salzsäure 1½ Stunden lang am Rückflussekühler, wobei sie bis auf Spuren in Lösung geht. Die auf diesem oder jenem Wege erhaltene salzsaure Lösung wird von der beim Erkalten auskrystallisirten Phtalsäure abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingedunstet, dann mit wenig kaltem Wasser aufgenommen, filtrirt und wieder eingedunstet. Den verbliebenen Syrup löst man in etwas heissem, 96 procentigem Alkohol auf, fügt absoluten Alkohol hinzu und filtrirt nach einstündigem Stehen die geringen, meist anorganischen Abscheidungen ab. Aus dem Filtrat setzen sich, wenn es entweder über Nacht im Exsiccator verbleibt oder warm mit Aether bis zur Trübung versetzt wird, Krystallkrusten oder feine Nadeln ab. Dieselben bestehen aus

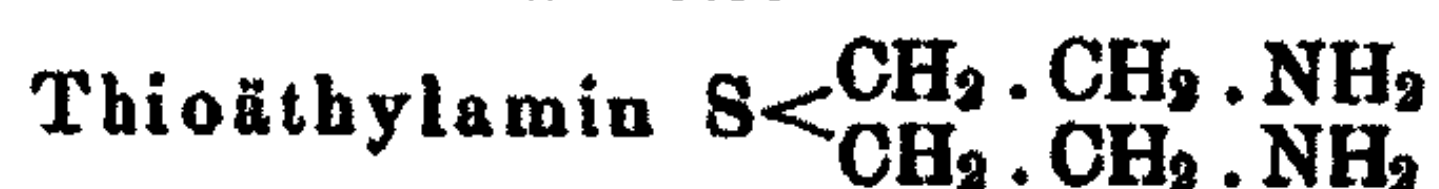
salzsaurem Thioäthylamin,



	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SCl}_2$	Gefunden		
		I.	II.	pCt.
Cl	35.79	36.62	—	
S	16.58	—	16.69	

Das Chlorhydrat schmilzt bei 131°, ist hygroskopisch und löst sich äusserst leicht in Wasser; die wässrige Lösung giebt mit Goldchlorid ein schwerlösliches, gelbes Goldsalz in radialfaserigen Kugeln, mit Platinchlorid ein Platinsalz in schwerlöslichen, gelben Nadeln und mit Pikrinsäure ein schwerlösliches Pikrat vom Schmelzpunkt 212° in spitzen Blättchen. Mit Natronlauge und Benzoylchlorid wird aus dem Chlorhydrat ein Benzoylderivat erhalten, welches aus verdünntem Holzgeist in Schuppen vom Schmelzpunkt 107—108° anschießt.

Aus einer concentrirten Lösung des Chlorhydrates scheidet sich auf Zusatz von festem Kali das freie

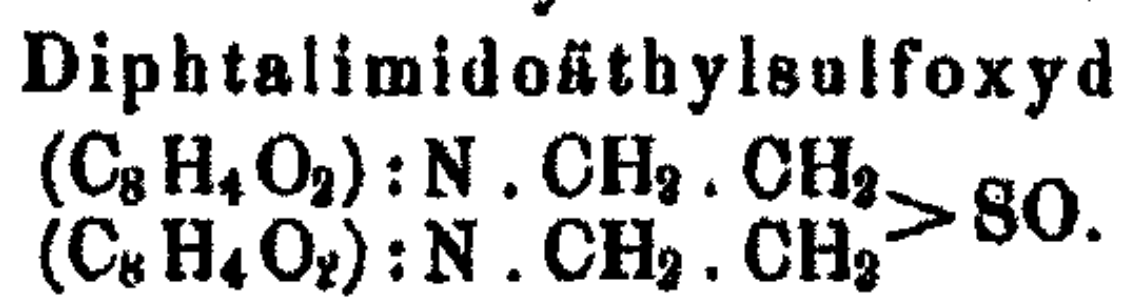


als farbloses Oel ab; es siedet bei 231—233° unter 758 mm Druck, ist mit Wasser mischbar und ertheilt demselben stark alkalische Reaction. Es besitzt in der Kälte kaum merklichen, in der Wärme deutlich basischen Geruch. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_4H_{12}N_2S$	Gefunden
C 40.00	40.25 pCt.
H 10.00	10.19 »

3. Oxydation des Diphtalimidoäthylsulfids.

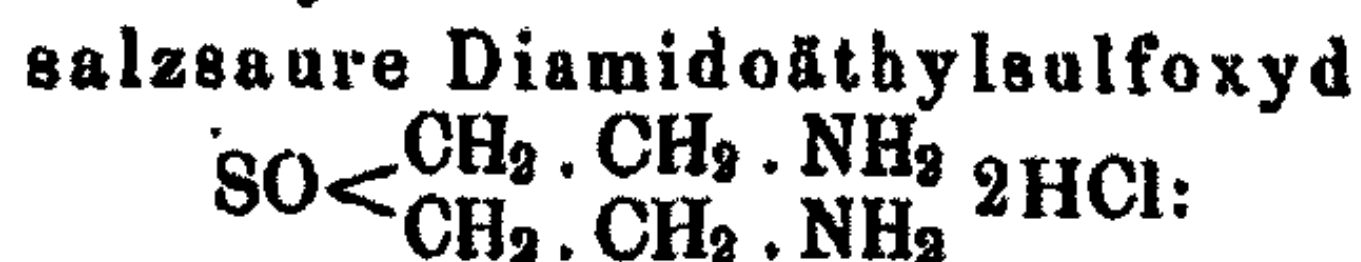
Wenn man das genannte Sulfid (1 g) mit 5 ccm Salpetersäure von der Dichte 1.25 auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt sehr bald unter Aufschäumen und Bildung nitroser Gase Lösung ein. Nach einigen Minuten giesst man die Lösung in Wasser; es bildet sich eine weisse Emulsion, die sofort zu einem Krystallbrei geseht. Die Krystalle werden abgesogen und aus siedendem Alkohol, in welchem sie sich ziemlich schwer lösen, oder aus heissem Eisessig, der sie leicht löst, umkrystallisirt. Man gewinnt lange, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 189° , welche sich durch die Analyse erwiesen als



	Berechnet	Gefunden			
	für $C_{20}H_{16}N_2SO_5$	I.	II.	III.	IV.
C	60.61	60.50	60.25	—	— pCt.
H	4.04	4.21	4.11	—	— »
S	8.08	—	—	8.19	— »
N	7.07	—	—	—	7.02 »

Kocht man das Sulfoxyd (4g) mit 20procentiger Salzsäure (60 ccm) am Rückflusskühler, so geht es allmählich in Lösung; nach dreistündlichem Kochen lässt man erkalten, wobei sich reichlich Phtalsäure abscheidet. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Eindampfen einen bräunlichen Syrup, welcher theilweise bereits auf dem Wasserbade erstarrt. Man löst ihn in ca. 18 ccm absolutem, kochendem Alkohol unter Zusatz von etwa 3 ccm Wasser auf; die Lösung geseht beim Erkalten zu einem Brei von langen, feinen Nadeln (A), deren Menge nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol nur etwa 0.3 g beträgt. Aus dem Filtrat scheiden sich auf Zusatz von absolutem Alkohol noch geringe Mengen anscheinend derselben Substanz in unreinerem Zustande ab.

Die Krystallnadeln (A) sind sehr leicht in Wasser löslich, schmecken salzig-kühlend und liefern auf dem Platinblech erhitzt eine schwammige Kohle. Die Analysen stimmen annähernd auf das erwartete



	Berechnet	Gefunden	
	für $C_4H_{14}N_2SOCl_2$	I.	II.
C	22.97	23.26	— pCt.
H	6.70	6.81	— »
S	15.31	—	15.94 »
Cl	33.97	—	32.75 »

Das vorliegende Diamin ist, wie schon die geringe Ausbeute (0.3 statt 2 g) verräth, nicht das einzige Product, welches neben Phtal-säure bei der Zerlegung des Phtalimidoäthylsulfoxydes auftritt; die übrigen Producte sind in den alkoholischen Mutterlaugen enthalten und bleiben beim Verdunsten desselben in Form eines dunkelen Syrups zurück, welcher im Exsiccator allmählich zu einer krystallinschen, von zähem Harz durchsetzten Masse erstarrt und demnächst genauer untersucht werden soll.

Ueber die

4. *Oxydation des Aethylmercaptophtalimides*
zum Diphtalimidoäthylsulfid vgl. die folgende Notiz.

Zur weiteren

5. *Oxydation des Diphtalimidoäthylsulfides*

erwärmt man es mit der 4fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.25 auf dem Wasserbade, bis es unter Entwicklung rother Dämpfe völlig in Lösung gegangen ist. Die Flüssigkeit enthält keine Schwefelsäure und giebt, im Gegensatz zur salpetersauren Lösung des Monosulfids (s. oben S. 1115), mit Wasser keine Fällung. Man dampft sie auf dem Wasserbade völlig ein; es hinterbleibt ein stark saurer Syrup, der beim Erkalten sofort zu einem Krystallkuchen erstarrt, sich leicht in Wasser und in Alkohol mit saurer Reaction löst und aus seiner Lösung in heissem Essigester in derben, glänzenden Kryställchen anschiesst. Dieselben schmecken bitter, erweichen von etwa 85° ab, und sind gegen 100° zu einer trüben Flüssigkeit geschmolzen, welche bei 102—103° völlig klar wird. Die Substanz ist

Phtalyltaurin



	Berechnet für $C_{10}H_9NSO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	42.55	42.29	—	
H	4.26	4.47	—	›
S	11.35	—	11.66	›

Bei einem Versuch, das Krystallwasser durch Erhitzen des Phtalyltaurins auf 160° zu bestimmen, trat völlige Zersetzung unter Schwärzung ein. Dass der obigen Formel entsprechend in der That ein krystallwasserhaltiges Phtalyltaurin und nicht etwa eine Taurinphthaloylsäure $C_8H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_2H_4 \cdot \text{SO}_3H + \frac{1}{2}H_2O \\ \text{COOH} \end{matrix}$ vorliegt, zeigt folgende Basicitätsbestimmung.

Eine gewogene Menge Phtalyltaurin wurde in wässriger Lösung mit überschüssigem Baryumcarbonat gekocht und im Filtrat das Baryum bestimmt; dabei wurde, auf angewandte Substanz bezogen,

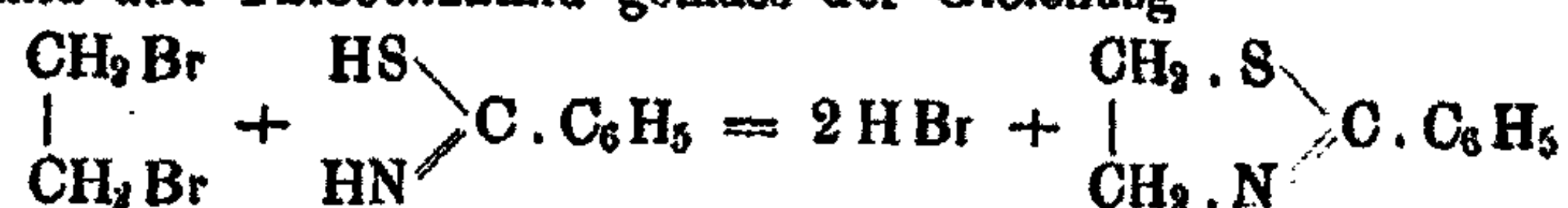
gefunden ber. für $C_{10}H_9NSO_5, 1\frac{1}{2}H_2O$: ba
0.2448; 0.2429 Baryum.

Das Phtalyltaurin zerfällt in Phtalsäure und Taurin, wenn man es mit 4 Theilen 20procentiger Salzsäure $1\frac{1}{2}$ Stunden lang kocht.

Das Kaliumsalz des Phtalyltaurins (Phtalimidoisäthionsäure) ist bereits von Pellizzari und Matteucci¹⁾ durch Erhitzen von Taurinkalium mit Phtalsäureanhydrid bereitet worden.

6. Ueber μ -Methylthiazolin.

Vor einiger Zeit²⁾ habe ich gemeinschaftlich mit Ph. Heymann eine Darstellungsweise der Thiazoline d. h. der Anhydrobasen von Amidomercaptanen der Fettreihe kennen gelehrt, welche darauf beruht, dass Alkylenbromide mit Thiamiden in der Siedehitze unter Abspaltung von Bromwasserstoff reagiren; so wird beispielsweise aus Aethylenbromid und Thiobenzamid gemäss der Gleichung



μ -Phenylthiazolin gebildet.

Während diese Methode bei allen bisher untersuchten Thiamiden der aromatischen Reihe zum Ziele geführt hat, ist es nicht geglückt, Thiamide der Fettreihe, z. B. Thiacetamid³⁾ in der gewünschten Weise umzusetzen.

Nachdem ich nun mit Hrn. W. Coblentz (vgl. die folgende Notiz) eine neue Bildungsweise des μ -Phenylthiazolins beobachtet hatte, welche darin besteht, dass man benzoylirtes Diamidoäthylsulfid [$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S-$]₂ mit Phosphorpentachlorid behandelt, das Product alkalisch macht und mit Dampf destillirt, versuchte ich, statt der Benzoylverbindung das entsprechende Derivat einer Fettsäure, und zwar zunächst der Essigsäure, darzustellen und einer analogen Behandlung zu unterwerfen.

6 g salzsaures Dithioäthylamin [$NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot S-$]₂ 2HCl werden mit 4.5 g trockenem, gepulvertem Natriumacetat vermischt und mit 18 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht; dann giesst man das Ganze in eine Schale und verjagt durch Erhitzen auf dem Wasserbade das unangegriffene Anhydrid. Der dabei verbliebene, von Kochsalz durchsetzte Syrup enthält offenbar die gewünschte Acetylverbindung; sie wurde, da sie sich in Wasser ziemlich leicht löste und nicht krystallinisch zu gewinnen war, nicht isolirt, sondern direct weiter behandelt wie folgt. Der Syrup wird mit 12 g gepulvertem Phosphorpentachlorid verrührt, wobei (event. nach gelindem Erwärmen)

¹⁾ Giornale l'Orosi Mai 1888 (diese Berichte XXI, Ref. 620).

²⁾ Diese Berichte XXIII, 157.

³⁾ Ebend. XXIV, 783.

heftiges Schäumen eintritt und die Masse sich tiefroth färbt. Man erwärmt noch einige Minuten auf dem Wasserbade, bis die Masse nicht mehr aufschäumt, löst sie dann in heissem Wasser, wobei ein dunkles Harz verbleibt. Die wässrige Lösung wird in einen Kolben gebracht, mit Alkali übersättigt und destillirt. Das Destillat ist völlig klar, besitzt aber einen süslichen Geruch; er rührt von der neuen Base her, welche wasserlöslich ist und sich fast ausschliesslich in den ersten Antheilen vorfindet. Man sammelt deshalb die ersten 15 bis 20 ccm Destillat gesondert auf und versetzt sie in einem Scheidetrichter mit festem Kali, wobei sich ein Oel an die Oberfläche hebt, welches man mit Aether ausschüttelt, mit Kali trocknet und nach Verjagen des Aethers destillirt. Dabei geht es zwischen 144.5—145° (769 mm) als farblose, stark lichtbrechende, leicht bewegliche Flüssigkeit über, welche mit Wasser mischbar ist, süslich und pyridinartig riecht und beissend schmeckt.

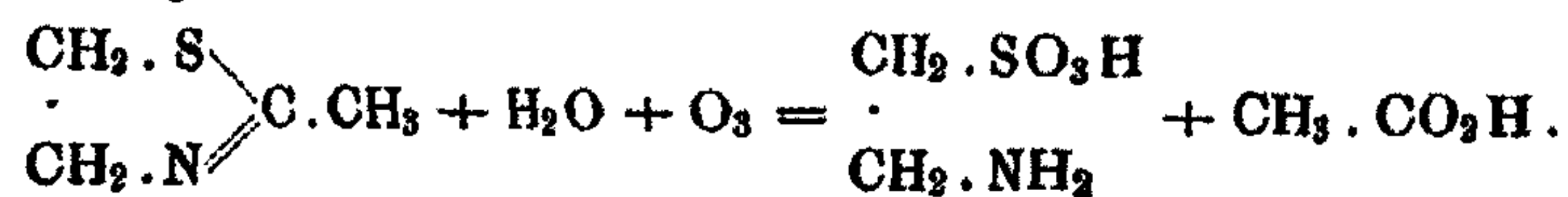
Sie ist den Analysen zufolge das erwartete

μ -Methylthiazolin,

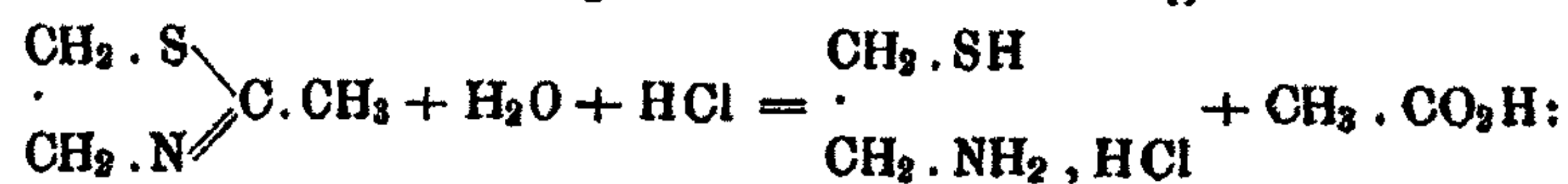


	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_7\text{NS}$	Gefunden		
		I.	II.	
C	47.52	47.82	—	pCt.
H	6.93	7.15	—	"
N	13.86	—	13.61	"

Mit der angegebenen Constitutionsformel steht das Verhalten der Substanz durchaus im Einklange: versetzt man eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Substanz mit Bromwasser, bis die Färbung desselben nicht mehr verschwindet, und dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt Taurin, welches nach folgender Gleichung¹⁾ entstanden ist:



Das Methylthiazolin wird durch Kochen resp. Eindampfen mit Salzsäure allmählich zerlegt und nach der Gleichung



die eingedampfte Lösung scheidet nämlich auf Zusatz von Kali nur noch geringe Mengen der öligen Thiazolinbase ab, zeigt den eigenthümlichen, an Schwefelwasserstoff resp. Schwefligeäure erinnernden

¹⁾ Vergl. auch diese Berichte XXIII, 159.

Geschmack des Aethylamidomercaptans und giebt mit Quecksilberchlorid eine krystallinische Fällung (s. oben), während eine Lösung von Methylthiazolin in kalter Salzsäure durch Sublimat nicht getrübt wird.

Das Methylthiazolin liefert in wässriger oder schwach salzsaurer Lösung mit Pikrinsäure ein schwer lösliches

Pikrat, $C_4H_7NS \cdot C_6H_3N_3O_7$:

Ber. f. $C_{10}H_{10}N_4O_7$	Gefunden
N 9.70	9.74 pCt.

welches in langen, etwas flachen, gelben Nadeln vom Schmp. 169 bis 170° anschießt.

Das Platinsalz des Methylthiazolins fällt aus alkoholischen Lösungen als hellgelbes Krystallpulver und löst sich sehr leicht in Wasser auf.

II. Verhalten des Bromäthylphtalimids in der Hitze.

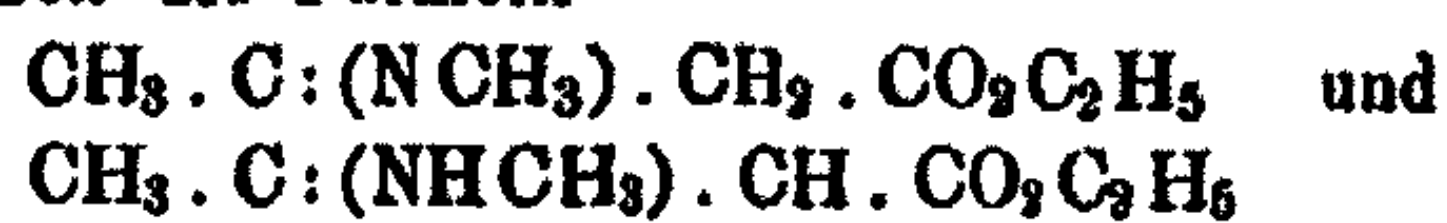
Bromäthylphtalimid zerfällt beim Erhitzen unter Schwärzung und Entwicklung von Bromwasserstoff. Nimmt man die Zerlegung der Substanz (10 g) in einem langsamen Kohlensäurestrom vor, so ist bei mässigem Erhitzen die Entwicklung des Bromwasserstoffs nach etwa einer Stunde beendet. Der Rückstand stellt eine zähe, schwarze Masse dar, welche beim Erkalten erstarrt (6.5 g). Wird nun stärker erhitzt, so bleibt im Kölbchen viel Kohle zurück, während etwa 2 g überdestilliren. Das Destillat erstarrt krystallinisch; es hinterlässt, wenn man es mit Schwefelkohlenstoff erwärmt, etwa 1 g Phtalimid; der in Lösung gegangene Antheil bildet nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine Krystallmasse. Sie wird durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 78° erhalten, welche sich durch Analyse und ihr Verhalten erwiesen als

Aethylphtalimid, $C_8H_4O_2 : N \cdot C_2H_5$ ¹⁾:

Ber. f. $C_{10}H_8NO_2$	Gefunden
C 68.56	68.57 pCt.
H 5.14	5.26 »

III. Bromäthylamin und Acetessigester.

Nach Kuckert ²⁾ vereinigt sich Acetessigester mit Methylamin zu einer festen Verbindung, welche indes schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Austritt von Wasser in $C_7H_{13}NO_2$ übergeht. Für letztere kommen die Formeln



in Betracht, und zwar dürfte die erstere Formel den Vorzug ver-

¹⁾ A. Michael, diese Berichte X, 1645.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 618.

dienen¹⁾, da Kuckert eine analoge Verbindung aus Diäthylamin und Acetessigester bereiten konnte.

Der folgende Versuch mit Bromäthylamin, welcher im Gegensatz zu den obengenannten in wässriger Lösung vorgenommen worden ist, führte zu einem bromirten Körper von ähnlicher Constitution.

Eine Lösung von 3 g Bromäthylaminbromhydrat in etwa 100 ccm Wasser und 15 ccm Normalnatronlauge wird mit 2.4 g Acetessigester durchgeschüttelt, bis eine klare Flüssigkeit entstanden ist. Nach kurzem Stehen (10 Minuten) trübt sie sich und setzt bald darnach Krystalle (ca. 1 g) ab, welche man nach einer Stunde abfiltrirt. Sie lösen sich leicht in Säuren, nicht in Alkalien, werden leicht von Alkohol und Aether aufgenommen, lassen sich aus wenig heissem Ligroin umkrystallisiren und schmelzen alsdann bei 48—50°.

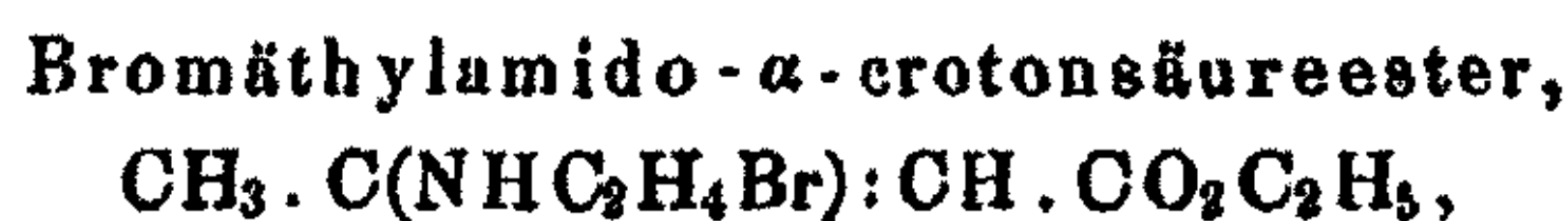
Den Analysen zufolge:

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für $C_8H_{14}BrNO_2$	I.	II.	
C	40.68	41.06	—	
H	5.93	6.14	—	>
Br	33.90	—	34.25	>

sind sie nach der Gleichung



entstanden und somit als



zu bezeichnen.

Aus γ -Brompropylaminbromhydrat gewinnt man auf analogem Wege eine ölförmige Verbindung, welche bei Zimmertemperatur selbst nach längerem Stehen nicht erstarrte.

IV. Bromäthylphtalimid und Piperidin.

Dass sich primäre Basen mit der genannten Phtalylverbindung leicht umsetzen, und dass aus den gewonnenen Producten monosubstituirte Aethylendiamine $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHX$ entstehen, ist mehrfach beobachtet worden²⁾.

Im Folgenden wird der erste Versuch mit einem secundären Amin beschrieben.

¹⁾ Conrad und Limpach, diese Berichte XX, 945.

²⁾ S. Gabriel, diese Berichte XXII, 457; vergl. auch die demnächst erscheinende Abhandlung von H. Newman.

12.5 g Bromäthylphtalimid werden mit 5 g Piperidin im Kolben vermischt, im Wasserbade 4 Stunden lang auf 100° erhitzt und dann mit Wasser ausgekocht, wobei etwas Harz zurückbleibt. Die eingedampften Filtrate hinterlassen einen krystalldurchsetzten Syrup, welchen man mit etwa 36 cem Bromwasserstoffsäure ($d = 1.49$) 2 Stunden lang im Kolben am Rückflusskühler kocht. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt verdünnt, von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirt, die Lösung auf dem Wasserbade völlig eingedampft und die verbliebene, krystallinische Masse aus heissem, absoluten Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle werden mit Alkohol gewaschen, getrocknet, in wenig Wasser gelöst und die event. filtrirte Lösung im Scheidetrichter mit festem Kali versetzt, wodurch ein Oel an die Oberfläche steigt, welches man mit Kali trocknet und dann destillirt. Dabei geht zunächst meist etwas Piperidin (Sdp. 105°) über, alsdann



	Berechnet für $C_7H_{16}N_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	65.62	65.78	—	pCt.
H	12.50	12.54	—	»
N	21.88	—	22.13	»

Die neue Base ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 183—184°, zieht Kohlensäure an unter Bildung von Krystallkrusten, riecht ähnlich dem Piperidin, aber schwächer, ist mit Wasser mischbar und ertheilt demselben alkalische Reaction.

Das Bromhydrat $C_7H_{16}N_2 \cdot 2HBr$ krystallisirt aus absolutem Alkohol in spitzen Nadeln:

	Berechnet für $C_7H_{16}N_2Br$	Gefunden
Br	55.17	55.40 pCt.

Die salzsaure Lösung der Base giebt ein ziemlich schwer lösliches Chloroplatinat in langen Nadeln, ein ebenfalls schwer lösliches Chloraurat in rhombischen Täfelchen, eine hochrothe Fällung mit Jodwismuthkalium und wird von Kaliumbichromat, sowie Kaliumferrocyanid nicht gefällt.

Die Untersuchung der Base wird fortgesetzt.

190. W. Coblentz und S. Gabriel: Zur Kenntniss des Dithio-
äthylamins (Diamidoäthylsulfids).

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCCXXV.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In einer früheren Notiz¹⁾ ist die Vermuthung ausgesprochen worden, dass bei der Einwirkung des Kaliumsulfhydrates auf Brom-äthylphtalimid neben dem Mercaptophtalimid, $C_8H_4O_2:N:CH_2CH_2SH$, das entsprechende Disulfid, $[C_8H_4O_2:N.C_2H_4S.]_2$, auftrete. Die vorangehende Abhandlung lehrt jedoch, dass das Nebenproduct aus Mono-sulfid, $[C_8H_4O_2:N.C_2H_4.]_2S$, besteht.

Das Disulfid lässt sich, wie aus den folgenden Zeilen ersichtlich, mit grosser Leichtigkeit aus der Mercaptoverbindung bereiten.

1. Oxydation des Aethylmercaptophtalimids.

Die alkoholische Lösung (A) des rohen Mercaptophtalimids (siehe die vorangehende Abhandlung S. 1111) wird auf dem Wasserbade mit gepulvertem Jod in kleinen Portionen unter Umschwenken so lange versetzt, bis bleibende Rothgelfärbung einen Ueberschuss von Jod anzeigt. Schon während des Eintragens des Halogens erfüllt sich die heisse Flüssigkeit mit Krystallblättchen vom Schmelzpunkt $138-139^\circ$, deren Menge beim Abkühlen noch etwas zunimmt. Sie werden bereits, wenn die Lösung auf etwa 50° abgekühlt ist, abfiltrirt: aus dem Filtrat setzen sich nämlich während des völligen Erkaltes Krystalle ab, welche zwischen $100-110^\circ$ resp. bis 120° schmelzen, den Analysen zufolge ein Gemisch von Mono- und Disulfid bilden und selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren keine scharfen Schmelzpunkte aufwiesen.

Die Krystalle vom Schmelzpunkt $138-139^\circ$ sind

Diphtalimidoäthylsulfid,
 $[C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.S.]_2$.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2S_2O_4$	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	
C	58.25	59.54	57.65	57.94	—	—	pCt.
H	3.88	4.48	4.11	3.98	—	—	»
N	6.80	—	—	—	6.98	—	»
S	15.53	—	—	—	—	15.61	»

Das Disulfid löst sich schwierig selbst in heissem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig auf.

Das Disulfid lässt sich auch in der Weise darstellen, dass man die heisse alkoholische Lösung der Mercaptoverbindung mit Eisen-

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XXII, 1138.

chlorid so lange versetzt, bis in einer Probe der Flüssigkeit ein Ueberschuss des Eisenoxydsalzes durch Rhodankalium nachgewiesen werden kann.

Zur Abspaltung der Phtalsäure erhitzt man das Disulfid (9 g) mit rauchender Salzsäure (36 ccm) im Rohr 2—3 Stunden lang auf 190—200°. Der nach dem Erkalten entstandene Krystallbrei wird mit kaltem Wasser etwas verdünnt und filtrirt; das farblose Filtrat hinterlässt nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade eine schwach bräunliche Krystallkruste (5 g). Aus einer Lösung derselben in etwa 95procentigem siedendem Alkohol krystallisirt salzsaures Diamidoäthylsulfid (Dithioäthylamin) $[\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{S}]_2 \cdot 2\text{HCl}$ vom Schmelzpunkt 203°, welches Hr. Coblentz inzwischen auch auf einem anderen, minder bequemen Wege¹⁾ dargestellt hat.

Wenn man eine wässrige Lösung des Chlorhydrates (1 Mol.) mit verdünntem Natriumhydrat (2 Mol.) und dann mit Benzoylchlorid (2 Mol.) versetzt, tüchtig durchschüttelt, darauf nochmal Natriumhydrat (etwa 2.5 Mol.) hinzugibt und von Neuem heftig schüttelt, so schwimmt in der Flüssigkeit eine farblose, zähe Masse, welche sehr bald erhärtet und aus heissem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 132° krystallisirt. Die Substanz ist

Dibenzamidoäthylsulfid,
 $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}]_2$.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	60.00	60.43	—	— pCt.
H	5.56	5.96	—	— „
N	7.78	—	7.81	— „
S	17.78	—	—	17.80 „

2. Verhalten der Benzoylverbindung gegen Phosphorpentachlorid.

Ein Gemisch von feingepulvertem Dibenzamidoäthylsulfid und Fünffach-chlorphosphor im Molecularverhältnisse 1 : 2 (z. B. 3.6 : 4.2 g) verflüssigt sich, wenn man es im Kolben auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, unter Aufschäumen und Bildung eines hellgelben Syrups.

Nachdem man das Ganze noch $\frac{1}{4}$ Stunde auf 100° erhitzt hat, lässt man erkalten, worauf der Syrup zu einer Krystallmasse erstarrt; man löst sie in einer kleinen Menge trockenen Chloroforms, giesst schnell von geringen Mengen unveränderten Pentachlorids ab und fügt trockenes Benzol bis zur Trübung hinzu, worauf sich beim Reiben farblose Kryställchen absetzen. Das Ganze bleibt 2 Stunden im Exsiccator stehen, dann filtrirt man schnell ab und bringt die mit Benzol abgewaschenen Krystalle (etwa 2g) schnell auf Thon über Schwefelsäure.

¹⁾ Vergl. die demnächst erscheinende Mittheilung des genannten Herrn.

Sie werden an der Luft sofort feucht und klümperig, erstarren aber dann wieder zu einer harten Krystallmasse. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser; diese Lösung giebt mit Natronlauge ein Oel, welches mit Dampf abgeblasen werden kann und durch Analyse und an seinen Eigenschaften als



Ber für C ₉ H ₉ NS		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	66.29	65.91	—	—	— pCt.
H	5.50	5.97	—	—	— „
N	8.58	—	8.74	8.65	— „
S	19.63	—	—	—	19.98 „

erkannt worden ist. Die Base ist also identisch mit der von Gabriel und Heymann¹⁾ aus Aethylenbromid und Thiobenzamid dargestellten Verbindung.

Das Pikrat der Base, C₉H₉NS · C₆H₃N₃O₇,

Ber. für C ₁₅ H ₁₃ N ₄ O ₇ S		Gefunden
N	14.29	14.22 pCt.

stellt lange gelbe Nadeln dar, ist schwer löslich und schmilzt bei 171 — 172°.

Die zuvor erwähnten hygroskopischen Krystalle gaben bei den Analysen, welche Hr. W. Michels ausgeführt hat, die folgenden Werthe:

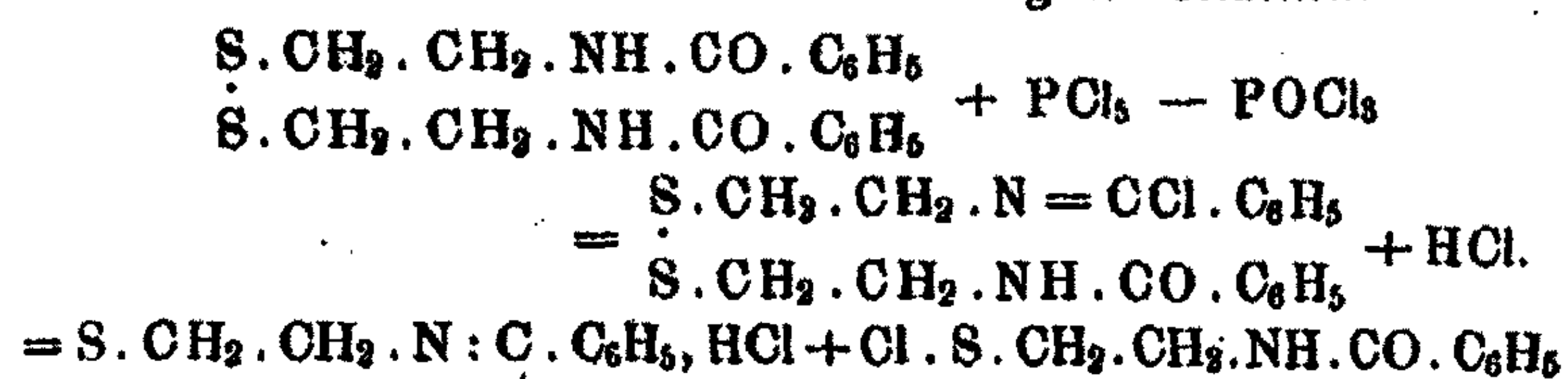
	Gefunden			Berechnet für (C ₉ H ₉ NS) ₃ 3HCl
	I.	II.	III.	
C	48.21	—	—	49.60 pCt.
H	5.26	—	—	4.82 „
N	—	6.33	—	6.42 „
S	—	—	15.85	14.70 „
Cl	—	—	21.91	24.46 „

Die Zahlen stimmen mit einiger Annäherung auf die berechneten Werthe, welchen eine Verbindung von 3 Mol. Phenylthiazolin mit 3 Mol. Chlorwasserstoff zu Grunde liegt; die beobachteten Abweichungen lassen sich vielleicht durch die grosse Hygroskopicität des Salzes erklären.

Der Vorgang bei der Umwandlung des Benzoylkörpers in Phenylthiazolin ist noch nicht völlig aufgeklärt; nur soviel lässt sich aus den vorangehenden Beobachtungen schliessen, dass nur die eine Hälfte des Dibenzamidoäthylsulfids zur Bildung der Thiazolinbase ver-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 158.

braucht wird. Das Gewicht des hygroskopischen Chlorhydrates beträgt nämlich etwa 2 g, während es etwa 4.4 g betragen müsste, wenn beide Hälften des Benzoylkörpers Material für das Thiazolin geliefert hätten. Vielleicht vollzieht sich zunächst folgende Reaction:



salzs. Phenylthiazolin.

Das Schicksal des letzten hypothetischen Gliedes der Gleichung unter dem Einflusse des zweiten Moleküls Phosphorpentachlorid ist noch zu ermitteln; wahrscheinlich findet Abspaltung von Schwefel statt, wofür folgende Beobachtung spricht. Als das syrupförmige Reactionsproduct (s. oben) zur Abtreibung des Phosphoroxychlorides auf 120—130° erhitzt wurde, gingen ins Destillat Schwefelverbindungen über: denn als das Destillat mit Wasser zersetzt und mit Bromwasser oxydirt worden war, liess sich Schwefelsäure nachweisen.

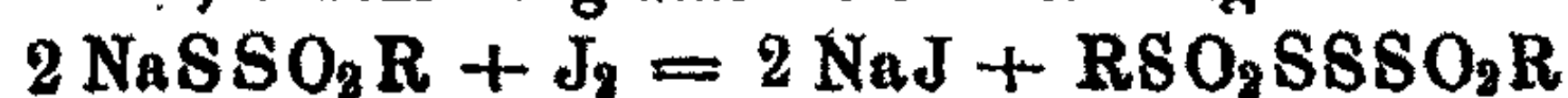
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

191. Robert Otto und Julius Tröger: Thioanhydride von aromatischen Thiosulfonsäuren und Polythiosulfonsäuren.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der
technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 11. April.)

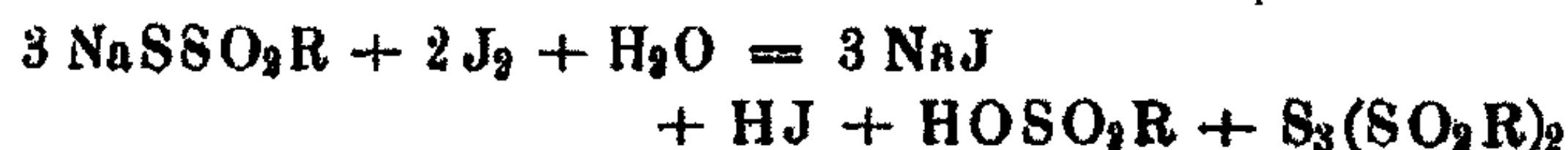
In einem höchst interessanten und inhaltreichen Aufsätze, welcher: Zur Kenntniss der gepaarten Säuren des Schwefels bezeichnet worden ist, hat C. W. Blomstrand im Jahre 1870 eine ganz kurze Mittheilung über das Verhalten der Toluolthiosulfonsäure gegen Jod gemacht¹⁾. Er versetzte das Alkalisalz dieser Säure in alkoholischer Lösung mit Jod, indem er gemäss der Gleichung:



eine Tetrathionverbindung erwartete. Die Analyse des aus Chloroformlösung mit Aether gefällten Productes (weisse Zwillingkryställchen)

¹⁾ Der Aufsatz ist als vorläufige Mittheilung in diesen Berichten III, 957 erschienen.

schien ihm jedoch eher für die Formel $\text{RSO}_2\text{SSSSO}_2\text{R}$ zu sprechen, wonach dasselbe ein Pentathiontoluyl, $\text{S}_5\text{O}_1\text{R}_2(\text{S}_5\text{O}_4\text{R})$, etwa nach der Formel:



entstanden, wäre. Weil jedoch die analysirte Substanz, obgleich sorgfältig gereinigt und dem Ansehen nach völlig homogen, nur von einer Darstellung herrührte, so müssten — meint Blomstrand — noch weitere Versuche angestellt werden, um über die Abwesenheit freien Schwefels endgültig zu entscheiden. Jedenfalls entstehe, wie zu erwarten gewesen wäre, eine Art Sulfanhydrid der Säure, das nur beim Erhitzen mit starker Kalilauge in Lösung gehe. Da seitdem unseres Wissens weitere Mittheilungen über den Gegenstand nicht erfolgt sind, so glaubten wir, denselben im Anschluss an die früheren Arbeiten des Einen von uns, über Thiosulfonsäuren, aufnehmen zu dürfen, ohne dadurch in fremde Rechte einzugreifen. Nachdem die Ergebnisse unserer diesbezüglichen Versuche die wünschenswerthe Ab- ründung erlangt haben, möge über dieselben im Nachstehenden Bericht erstattet werden.

A. Versuche mit Toluolthiosulfonsäuresalz.

I. Einwirkung von Jod auf paratoluolthiosulfonsaures Kalium.

Zu einer wässrigen Lösung von paratoluolthiosulfonsaurem Kalium¹⁾ wurde so lange eine wässrige Lösung von Jod in Jodkalium in kleinen Antheilen gefügt, bis die Flüssigkeit dauernd eine gelbliche Färbung annahm, d. h. Jod im geringen Ueberschuss enthielt. Sofort beim Zutropfen der Jodlösung entstand eine milchige Trübung und dann wurde ein an den Wänden des Gefäßes haftendes harziges Product abgeschieden. Dieses nahmen wir in Aether auf. Aus der ätherischen

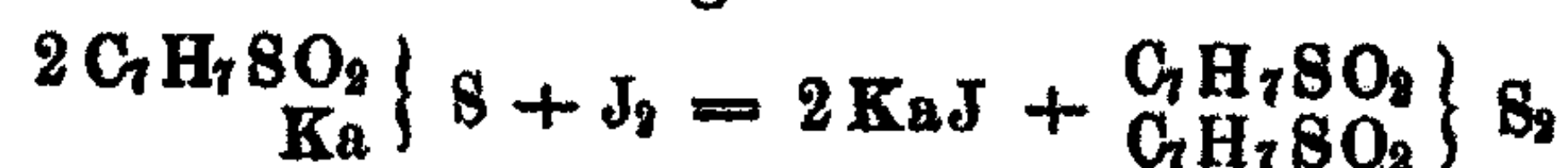
¹⁾ Das aus Paratoluolsulfonchlorid und Kaliumsulfid dargestellte Salz, dessen krystallographische Eigenschaften bereits von uns beschrieben worden sind (vergl. unsere Abhandlung: Kleine Mittheilungen über aromatische Thio- sulfonsäuren, in diesen Berichten XXIV, 491), krystallisirte aus Wasser mit einem Mol. Wasser, übereinstimmend mit den Angaben Blomstrand's (a. a. O.).

0.2895 g lufttrocknes Salz verloren bei 130° 0.225 g Wasser = 7.77 pCt. und gaben 0.1014 Kaliumsulfat = 15.70 pCt. Kalium. Die Formel $\text{C}_7\text{H}_7\text{S O}_2\text{SK} + \text{H}_2\text{O}$ verlangt 7.4 pCt. H_2O und 15.9 pCt. Kalium.

Das aus Alkohol erhaltene Salz bildet dünne, monosymmetrische durch $\left\{ 001 \right\}$ und $\left\{ 110 \right\}$ begrenzte Tafeln. Der Winkel $(001) : (110)$ wurde gleich 60° 50' gefunden. Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene.

Lösung hinterließ ein nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrendes Oel, welches durch Umkrystallisiren aus Benzin (Siedepunkt 60—80°) gereinigt wurde.

Dieses Product, welches bei 105° sinterte, bei 109° völlig geschmolzen war und in Nadeln auftrat, hatte die der Formel $C_{14}H_{14}S_4O_4$ entsprechende Zusammensetzung und ist, wenn man zudem seine Entstehung aus dem toluolthiosulfonsaurem Salz mittelst Jod, die sich im Sinne der Gleichung:



vollzogen haben muss, in Betracht zieht, als ein einfach geschwefeltes Thioanhydrid der Toluolthiosulfonsäure, als Toluol-sulfthiosulfonsäureanhydrid anzusehen, als eine Verbindung, die durch Zusammentritt von 2 Molekeln einer einfach geschwefelten Toluolthiosulfonsäure unter H_2S_2 -Austritt:



oder aber durch Verschmelzung einer Molekel jener geschwefelten Thio-säure mit einer Molekel Toluolthiosulfonsäure unter Abspaltung von H_2S :



entstanden gedacht werden kann.

I. 0.1965 g der Verbindung gaben 0.4976 g Baryumsulfat = 34.8 pCt. Schwefel.

II. 0.1650 g der Verbindung gaben 0.2735 g Kohlendioxyd und 0.0688 g Wasser, entsprechend 45.20 pCt. Kohlenstoff und 4.3 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \\ \text{S}_2 \end{array} \right\}$	Gefunden	
		I.	II.
C	44.92	—	45.2 pCt.
H	3.74	—	4.3 "
S	34.22	34.8	— "
O	17.11	—	— "
	99.99		

Während bei diesem ersten Versuche nur ein einheitliches Product, das Thioanhydrid der Toluolsulfthiosulfonsäure, und, wie anzunehmen ist, wohl rein zufällig gebildet war, lieferten alle weiteren Versuche Gemische dieser, muthmaasslich immer zunächst entstehenden Verbindung mit zwei anderen, von welchen die eine als das Thioanhydrid der Toluolthiosulfonsäure, $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \\ \text{S} \end{array} \right\}$, die andere als das Thioanhydrid einer zweifach geschwefelten Toluolthiosulfonsäure, $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \\ \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{S}_2$, als Toluoldisulfthiosulfonsäureanhydrid angesehen werden kann.

Der Kürze halber wollen wir nun die in Rede stehenden Verbindungen bei unseren weiteren Ausführungen in der Regel schlechtweg bzw. als Trithionverbindung, $([C_7H_7SO_2]_2S)$, Tetrathionverbindung, $([C_7H_7SO_2]_3S_2)$, Pentathionverbindung, $([C_7H_7SO_2]_4S_3)$, bezeichnen, analog der bekannten Bezeichnung der anorganischen Polythionsäuren als Dithionsäure, Tetrathionsäure u. s. f. Auch Schwefelsäure und freier Schwefel wurden als Producte der Einwirkung des Jods auf das Thiosalz nachgewiesen, toluolsulfonsaures Salz aber nur in ganz untergeordneten Mengen.

40 g des toluolthiosulfonsauren Kaliums wurden in Wasser gelöst und langsam mit einer 10procentigen Lösung von 20 g Jod in Alkohol versetzt, indem wir von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit, um den sonst eintretenden Gleichgewichtszustand aufzuheben, mit Wasser angemessen verdünnten. Das abgeschiedene Product, ein weisser, krystallinischer Körper, dessen Menge ungefähr 30 g betrug, war ein Gemisch, im Wesentlichen aus der Tetrathionverbindung und Pentathionverbindung mit wenig Trithionverbindung bestehend. Dem entsprechend fing es bei etwa 100° an zu schmelzen, war aber vollständig erst bei etwa 180° verflüssigt.

Durch Ausziehen mit siedendem Benzin wurde nun zunächst aus dem Rohproducte —P— ein Product erhalten, welches bei etwa 99° sinterte und bei 106° schmolz. Dieses erwies sich als ein Gemenge von Tetrathionverbindung und Trithionverbindung, wie aus folgenden analytischen Daten sich ergibt.

- I. 0.2827 g Substanz gaben 0.4982 g Kohlendioxyd und 0.1230 g Wasser.
 II. 0.2700 g Substanz gaben 0.4697 g Kohlendioxyd und 0.1020 g Wasser.
 III. 0.2245 g Substanz gaben 0.5176 g Baryumsulfat.

	Berechnet für $(C_7H_7SO_2)_2S_2$	Gefunden			Berechnet für $(C_7H_7SO_2)_3S$
		I.	II.	III.	
C	44.92	48.0	47.4	—	49.12 pCt.
H	3.74	4.8	4.2	—	4.09 "
S	34.22	—	—	31.6	28.07 "
O	17.11	—	—	—	18.71 "
	99.99				99.99 pCt.

Bei nochmaligem Umkrystallisiren dieses Productes aus Benzin wurden Krystalle erhalten, die bei 98° anfangen zu sintern und bei 109° schmolzen, bis auf einen geringen Rest, der sich erst bei 118° verflüssigte. Diese Verbindung liess aus ihrer Lösung in heissem Alkohol beim Erkalten glatt bei 133° schmelzende Krystalle fallen, die aus der reinen Trithionverbindung bestanden. (s. unten).

Das Benzinunlösliche des Rohproductes —P—, welches bei etwa 180° schmolz, wurde nun in siedendem Eisessig aufgenommen und

dadurch ein Product erhalten, welches nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 180—182° schmolz. Dieses ist die reine Pentathionverbindung.

0.2440 g derselben gaben 0.3730 g Kohlendioxyd und 0.0797 g Wasser, entsprechend 41.69 pCt. Kohlenstoff und 3.63 pCt. Wasserstoff.

0.2283 g Substanz gaben 0.6578 g Baryumsulfat, entsprechend 39.6 pCt. Schwefel.

	Berechnet nach Formel $(C_7H_7SO_2)_2S_3$	Gefunden
C	41.38	41.69 pCt.
H	3.45	3.63 »
S	39.40	39.6 «
O	15.76	— «

Bei einem anderen Versuche, den wir unter Anwendung einer Lösung von Jod in Jodkalium anstellten, wurde das Reactionsproduct mit Aether behandelt. Was Aether ungelöst liess, war im Wesentlichen Pentathionverbindung, deren Schmelzpunkt bei etwa 180° lag.

	Gefunden		Berechnet
C	42.02	42.14	41.38 pCt.
H	3.88	3.92	3.45 »
S	38.54	»	39.40 »

Der ätherische Auszug gab, nachdem er zunächst ein bei ungefähr 180°, dann ein ungefähr bis 170° schmelzendes Product abgetrennt hatte, schliesslich aus der letzten Mutterlauge Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Petroläther¹⁾ bei 95° anfangen zu sintern und bei 102° völlig geschmolzen waren. Sie bestanden aus der Tetrathionverbindung, welcher etwas Trithionverbindung beigemischt war.

0.2121 g der Substanz gaben 0.3608 Kohlendioxyd und 0.0827 Wasser.

	Berechnet für Tetrathionverbindung	Gefunden	Berechnet für Trithionverbindung
C	44.92	46.4	49.12 pCt.
H	3.74	4.3	4.09 »

Bei einem letzten, wiederum unter Anwendung einer alkoholischen Jodlösung vorgenommenen Versuche endlich wurde ein Product erhalten, das bei 100° sinterte und nach und nach beim Erhitzen bis auf etwa 175° sich verflüssigte. Die hieraus sich ergebende Annahme, dass es ein Gemenge der drei Thioverbindungen mit vorherrschender Pentathionverbindung sei, fand dadurch ihre weitere Bestätigung, dass der in Petroläther unlösliche Theil des Productes, welcher die Haupt-

¹⁾ Der Siedepunkt des Petroläthers lag zwischen 40—50°.

menge desselben ausmachte, nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig die charakteristischen, glatt bei 180—182° schmelzenden Krystalle der Pentathionverbindung lieferte und dass der in Petroläther lösliche Antheil des Rohproductes auf dem Wege der fractionirten Krystallisation sich in einen etwa bei 100° schmelzenden Theil (Tetrathionverbindung) und in einen solchen zerlegen liess, dessen Schmelzpunkt bei etwa 130° lag, der also wesentlich aus der Trithionverbindung bestand²⁾.

Spaltung der Tetrathionverbindung in Pentathionverbindung und Trithionverbindung. Die Tetrathionverbindung wird, wenn man sie lange genug in Lösungsmitteln von hinreichend hohem Siedepunkte erhitzt, im Sinne der Gleichung:



in Pentathionverbindung und Trithionverbindung zerlegt.

Einige Gramm der etwa bei 102° schmelzenden, nicht ganz einheitlichen Tetrathionverbindung wurden 1 Stunde lang am Rückflusskühler in Eisessig erhitzt. Beim Erkalten schieden sich anfangs wenige Krystalle aus, die die Form und auch den Schmelzpunkt (180°) der Pentathionverbindung zeigten. Die später sich ergebenden Krystalle erwiesen sich als zum grössten Theile aus der unveränderten Tetrathionverbindung bestehend. Diese wurden nun nochmals in Eisessig gelöst. Nachdem die Lösung wiederum etwa 3—4 Stunden erhitzt war, schied sie beim Erkalten reichliche Mengen von Pentathionverbindung aus. Das aus dem Rückstande der Mutterlauge von dieser Verbindung ausfallende Product erwies sich nach der Behandlung mit Aether als ein Gemenge von Trithion- und Pentathionverbindung. Der nicht bedeutende Rückstand der ätherischen Lösung bestand aus der unverändert gebliebenen Tetrathionverbindung. Es wird unten gezeigt werden, dass die Tetrathionverbindung des Benzols, nur viel leichter als die Toluolverbindung, die analoge Spaltung erfährt.

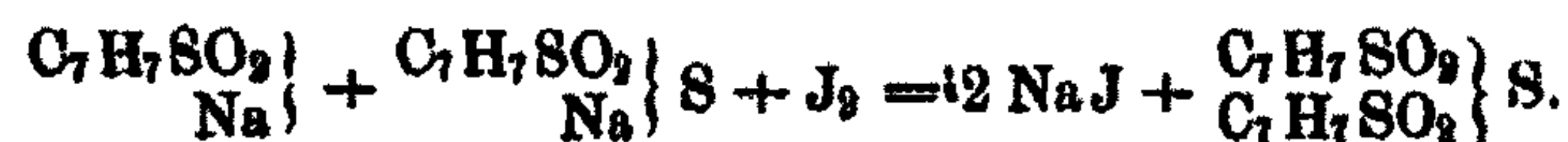
II. Synthese der Trithionverbindung,



Die Trithionverbindung, das Thioanhydrid der Toluolthiosulfonsäure, entsteht leicht und unmittelbar, wenn man auf eine

¹⁾ Die Hoffnung, das Thiosalz mittelst Jod titrimetrisch zu bestimmen, musste natürlich fallen gelassen werden, nachdem sich herausgestellt hatte, dass der Vorgang des einheitlichen Charakters entbehrt. Vor dieser Erkenntniss angestellte Versuche ergaben übrigens, dass 244 g Salz statt 127 g Jod (d. i. die Menge, welche nach Gleichung: $2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{SKa} + \text{H}_2\text{O}) + \text{J}_2 = (\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2)_2\text{S}_2 + 2\text{KaJ}$ erforderlich wäre) nur 117 g Jod benötigten. Dabei ist allerdings zu bemerken, dass lange vor Vollendung des Processes Jod und Thiosalz neben einander scheinen existiren zu können.

wässrige Lösung äquimolecularer Mengen von toluolsulfinsaurem Kalium und toluolthiosulfonsaurem Kalium Jod einwirken lässt, nach Gleichung:



Zu einer wässrigen Lösung molecularer Mengen der genannten Salze wurde langsam eine Lösung von Jodjodkalium so lange hinzugefügt, bis keine Fällung mehr eintrat. Die abgeschiedene, harzige, braune, reichlich Jod enthaltende Masse wurde zerrieben, dann anfangs mit einer Lösung von Jodkalium, schliesslich mit Wasser gewaschen und das nunmehr fast weisse Product durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzin gereinigt. So wurden Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 133—134° lag. Diese Krystalle stellen die reine Trithionverbindung dar.

- I. 0.1700 g der Verbindung gaben 0.3426 Baryumsulfat, entsprechend 27.67 pCt. Schwefel.
 II. 0.1750 g gaben 0.3135 Kohlendioxyd und 0.0770 Wasser, entsprechend 48.8 pCt. Kohlenstoff und 4.8 pCt. Wasserstoff.
 III. 0.1619 g gaben 0.3280 Baryumsulfat, entsprechend 27.83 pCt. Schwefel.

	Berechnet für $(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2)_3\text{S}$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	49.12	—	48.8	—	
H	4.09	—	4.8	—	>
S	28.07	27.67	—	27.83	>
O	18.71	—	—	—	>
	99.99				

Bei einem zweiten Versuche verlief der Process nicht so einheitlich wie bei dem eben erörterten und unter denselben äusseren Bedingungen angestellten Versuche, und bestand das Product nicht allein aus Trithionverbindung, sondern es enthielt auch etwas der Tetrathionverbindung, auffallender Weise aber keine, beiläufig bei 180° schmelzende, Pentathionverbindung. Das ergibt sich aus Nachstehendem. Das Product wurde vier Mal mit siedendem Benzin ausgezogen. Die Krystalle, welche sich aus dem ersten Auszuge abschieden, sinterten bei 99° und waren bei ungefähr 115° völlig geschmolzen. Die Krystalle aus dem zweiten Auszuge sinterten ebenfalls bei 99° und waren bis auf einen geringen Rest, der erst bis etwa 130° sich verflüssigte, bei 115° geschmolzen. Die Krystalle des dritten wie des vierten Auszuges sinterten erst über 120° und verflüssigten sich wesentlich zwischen 133—134°. Aus den ersten beiden Benzinauszügen schieden sich auch Krystalle von Schwefel aus. Was Benzin ungelöst liess, wurde nun in siedendem Eisessig aufgenommen. Die Lösung schied zunächst Krystalle ab, die gegen 130°

schmolzen, dann solche, deren Schmelzpunkt bei 134° lag, und endlich ein Product, welches bei nochmaliger Aufnahme in Eisessig Krystalle vom Schmelzpunkt 134° und demnächst solche vom Schmelzpunkt 137° lieferte.

III. Einwirkung von Jod auf ein Gemenge äquimolecularer Mengen von toluolsulfinsaurem Natrium und Schwefelnatrium.

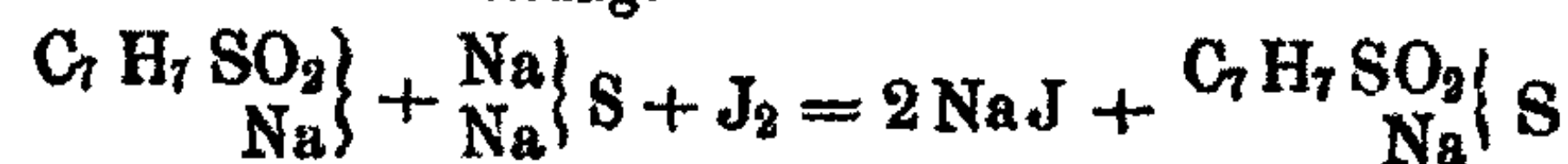
In einer wichtigen Abhandlung: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren¹⁾, erwähnt W. Spring u. A. unter der Ueberschrift: Synthesen und Spaltungen der Polythionsäuren, die Entstehung von Natriumthiosulfat durch Einwirkung von Jod auf eine Lösung, welche äquivalente Mengen von Schwefelnatrium und schwefligsaures Natrium enthält, unter Hinweis auf die Gleichung:



und nachdem er zuvor Folgendes gesagt hat:

»Man weiss schon sehr lange, dass durch Einwirkung von Jod auf unterschwefligsaure Salze tetrathionsaure Salze entstehen. Dabei treten, wie man wohl mit Recht annimmt, die Reste von zwei Molekülen des unterschwefligsauren Salzes unter Bindung von Schwefel zusammen. In ganz entsprechender Weise wird Schwefelkalium durch Jod in Zweifach-Schwefelkalium übergeführt. Nach diesen Erfahrungen durfte man erwarten, dass ein Gemenge von zwei verschiedenen schwefelhaltigen Salzen bei Behandlung mit Jod ebenfalls zur synthetischen Bildung polythionsaurer Salze Veranlassung geben würde.«

Hiernach lag es nahe, zu versuchen, ob nicht durch Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Schwefelnatrium und Toluolsulfinsäuresalz, im Sinne der Gleichung:

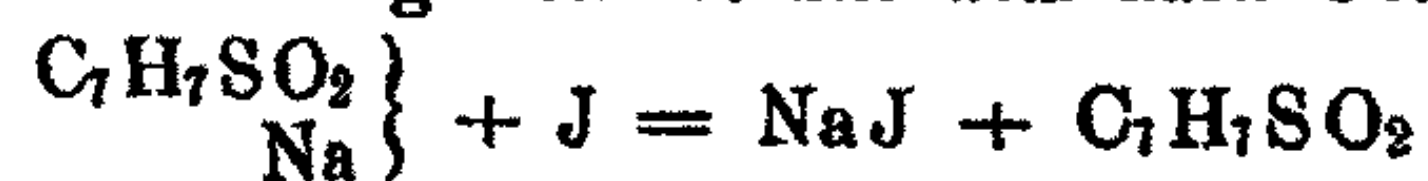


zunächst Thiosulfonsäuresalz und aus diesem dann durch weitere Einwirkung von Jod die Reihe der oben beschriebenen Thioanhydride erzeugt werden könne.

Die bezüglichen Versuche, über welche nunmehr berichtet werden soll, haben die Richtigkeit der Vermuthung dargethan. Sie beweisen, dass zunächst aus den beiden Salzen durch das Agens Thiosulfat sich bildet, welches dann der weiteren Einwirkung des Jods anheimfällt, zeigen aber auch, dass dieses Thiosulfat keineswegs das Product der Addition des aus dem Schwefelnatrium nach Gleichung:



sich ergebenden einwerthigen Rostes mit dem nach Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte VII, 1157.

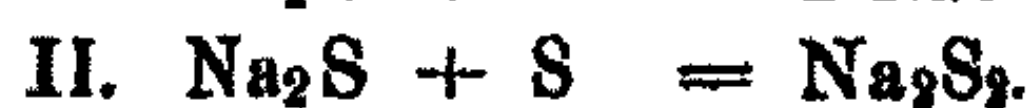
aus dem Sulfinäuresalze entstehenden und ebenfalls einwerthigen Reste darstellt, vielmehr nur als das Product der Vereinigung des intact bleibenden Sulfinäuresalzes mit dem Schwefel angesehen werden kann, der nach Gleichung:



aus dem Natriumsulfid, worauf zunächst das Jod einwirkt, eliminirt wird:



In ganz analoger Weise hat man sich unseren Beobachtungen gegenüber und entgegen der beregten Auffassung von W. Spring den Vorgang bei Bildung von Thiosulfat aus Sulfit und Sulfid mittelst Jods, sowie die Bildung von Zweifach-Schwefelnatrium aus Natriummonosulfid und Jod zu denken. Eine Synthese des Thiosulfats durch Zusammentritt der beiden, wie Spring annimmt, durch das Jod aus den componirenden Salzen zunächst ausgelöst werdenden einwerthigen Reste: NaS und NaSO_2 findet keineswegs statt, vielmehr bleibt das Sulfit unverändert und geht lediglich durch Aufnahme des aus dem Schwefelmetall durch das Jod in Freiheit gesetzten Schwefels in Thiosulfat über, wie auf ganz analoge Weise eine Lösung von Einfach-Schwefelnatrium in eine solche von Zweifach-Schwefelnatrium durch Jod verwandelt wird:



Zu einer wässrigen Lösung äquimolecularer Mengen von Natriumsulfid und toluolsulfinäurem Natrium wurde in kleinen Antheilen eine alkoholische Lösung von Jod gefügt, bis der jedesmal entstehende gelbliche Niederschlag auch bei gelindem Erwärmen sich nicht mehr löst, zum Beweis dafür, dass er nicht mehr aus Schwefel bestand, sondern aus Thioanhydriden von Thiosulfonsäuren, den Producten der weiteren Einwirkung von Jod auf das zunächst entstandene thiosulfonsaure Salz. Zur Nachweisung desselben wurde die Lösung nach Beseitigung des Ungelösten eingedunstet, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen und die daraus sich ergebenden Krystalle durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. So resultirte ein Salz von den Eigenschaften und der Zusammensetzung des toluolthiosulfonsauren Natriums.

0.1523 g des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0.0517 g Natriumsulfat, entsprechend 10.99 pCt. Natrium, $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{SNa}$ verlangt 10.95 pCt. Natrium.

Zur weiteren Identificirung des Salzes wurde dasselbe mit Bromäthyl esterificirt. So wurde eine Verbindung erhalten, welche alle Eigenschaften des Aethyläthers der Paratoluolthiosulfonsäure (Aethyl-

tolylthiooxyd) besass, z. B. wie dieser beim Verseifen mit Kalilauge Aethylthiooxyd und toluolthiooxyd lieferte¹⁾.

Bei einem zweiten Versuche wurde die Lösung der Salze mit soviel Jodlösung versetzt, als erforderlich war, um alles Thiosalz in Thiooxydsäureanhydride zu verwandeln. Das so erhaltene Product gab beim Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei Schwefel angelöst blieb, und demnächst aus Benzin, bei 134° schmelzende Krystalle der Tri-thionverbindung.

0.2065 g desselben gaben 0.3700 g Kohlendioxyd und 0.0750 g Wasser, entsprechend 48.89 pCt. Kohlenstoff und 4.03 pCt. Wasserstoff.

$(C_7H_7SO_2)_2S$ verlangt 49.12 pCt. Kohlenstoff und 4.09 pCt. Wasserstoff.

Bei einem letzten Versuche wurde wiederum ein bei 134° schmelzender Körper erhalten, welcher die Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des Thiooxyds der Toluolthiooxydsäure zeigte.

0.1610 g der schliesslich aus Eisessig umkrystallisirten Verbindung gaben 0.2947 g Kohlendioxyd und 0.0640 g Wasser, entsprechend 49.9 pCt. Kohlenstoff und 4.42 pCt. Wasserstoff.

$(C_7H_7SO_2)_2S$ verlangt 49.12 pCt. Kohlenstoff und 4.09 pCt. Wasserstoff.

Auch bei diesem Versuche war freier Schwefel gebildet worden.

Hiernach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass der Process der Einwirkung des Jods auf das Gemenge von Schwefelalkalimetall und Sulfoxydsäuresalz in der Eingangs dieses Kapitels behaupteten Weise vor sich geht. Ebenso lässt sich leicht darthun, dass in analoger Weise die Bildung von Thiooxyd aus Sulfit und Schwefelalkalimetall mittelst Jod und die Ueberführung von Einfachschwefelnatrium in Disulfid durch dasselbe Agens von Statten geht.

Versetzt man nämlich eine wässrige Lösung von äquimolecularen Mengen jener beiden Salze mit noch so geringen Mengen einer alkoholischen Lösung von Jod oder einer wässrigen Lösung von Jodkalium, so entsteht jedesmal eine Abscheidung von Schwefel, die erst nach einiger Zeit, namentlich wenn man tüchtig schüttelt oder gelinde erwärmt, wieder verschwindet, und dieselbe Erscheinung zeigt sich auf Zusatz der geringsten Menge Jodlösung zu einer Lösung von Schwefelnatrium, so dass also auch hier der Vorgang in zwei scharf von einander getrennten Phasen stattfindet und demnach die Spring'sche Deutung ausgeschlossen ist.

IV. Verhalten des toluolthiooxydsäuren Kaliums gegen Chlor.

Die Einwirkung des Chlors auf das Thiosalz ist bis zu einem gewissen Grade analog der des Jods, es entstehen je nach den Um-

¹⁾ Vergl. R. Otto & A. Rössing, die Producte der Verseifung der Thiooxydsäureester. Diese Berichte XIX, 1235.

ständen in wechselnden Mengen und Mengenverhältnissen Thioanhydride von Thiosulfonsäuren, daneben aber bildet sich unter Abspaltung von Schwefel, anfangs wohl als Chlorschwefel, schliesslich als Schwefelsäure, welche stets in namhafter Menge neben Toluolsulfonsäure in dem wässrigen Filtrate von dem unlöslichen Reactionsproducte nachgewiesen werden konnte, Toluolsulfonchlorid:



25 g des Thiosulfonsäuresalzes wurden, in Wasser gelöst, der Einwirkung eines langsamen Chlorstromes ausgesetzt. Es schieden sich sofort anfangs festweiche, bald krystallinisch werdende Massen aus, unter Sauerwerden der Flüssigkeit. Als die Lösung, welche von Zeit zu Zeit mit Kaliumcarbonat neutralisirt wurde, auf das Chlor nicht mehr reagierte, wurde das unlösliche Reactionsproduct, dessen Menge etwa 18 g betrug und welches bei etwa 100° anfang zu schmelzen, aber erst bei etwa 180° vollständig geschmolzen war, mit Aether behandelt. Das Aetherunlösliche, etwa 12 g betragend, bestand im Wesentlichen aus der Pentathionverbindung. Es lieferte beim Umkrystallisiren aus heissem Eisessig die für diese Verbindung charakteristischen und bei 182° schmelzenden Krystalle. Die ätherische Lösung gab bei fraktionirter Krystallisation anfangs zwischen 100—160°, grösstentheils aber über 140° schmelzende Krystalle, dann aus der Mutterlauge ein Product, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in 3 Theile zerlegt werden konnte, von welchen der eine bei 95—172°, der andere bei 125—160°, der letzte bei 170—180° schmolz. Die Mutterlauge der letzten Krystallisation hinterliess eine dickölige Masse, welche auf Hineinbringen eines Krystalles von Toluolsulfonsäureäthyläther sofort erstarrte und wesentlich aus dieser Verbindung (Schmelzpunkt 33°) bestand, z. B. bei der Verseifung mit Ammoniak ein Amid von allen Eigenschaften des *p*-Toluolsulfonsäureamids (Schmelzpunkt 137°) lieferte.

Bei einem zweiten, unter Anwendung von 15 g des toluolthiosulfonsauren Salzes angestellten Versuche enthielt das wasserunlösliche Reactionsproduct 7 g von in Aether nicht Löslichem. Dieses bestand nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig wesentlich wieder aus etwas über 180° schmelzender Pentathionverbindung. Der Rückstand der Lösung, die sich beim Behandeln des Rohproductes mit Aether ergab, wurde unmittelbar mit heissem Ammoniak behandelt. Die dadurch erhaltene Lösung lieferte beim Erkalten reichliche Mengen von bei 137° schmelzendem Toluolsulfonamid, wodurch ein weiterer Beweis für das Vorkommen von Toluolsulfonchlorid unter den Reactionsproducten geliefert ist.

IV. Krystallographisches über die Thioanhydride
der Toluolreihe¹⁾.

Thioanhydrid der Paratoluolthiosulfonsäure,
(C₇H₇SO₂)₂S.

Krystallesystem monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2.8289 : 1 : 3.2212.$$

$$\beta = 60^\circ 7'.$$

Beobachtete Formen: $\{001\}$, $\{100\}$, $\{011\}$, $\{111\}$, $\{\bar{1}11\}$.

$$(001) : (100) = 60^\circ 7'$$

$$(001) : (011) = 70^\circ 18'$$

$$(001) : (111) = 62^\circ 7'.$$

Die Krystalle, welche aus toluolsulfinsaurem Salz und Schwefelnatrium mittelst Jod erhalten wurden, sind weisse, nach der Basis tafelartige und nach der *b*-Axe langgestreckte Krystalle; die aus Toluolsulfinsäure- und Toluolthiosulfonsäuresalz mittelst Jod dargestellten hingegen bilden farblose, durchsichtige, dünne Tafeln nach der Basis.

Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene. Durch $\{001\}$ tritt eine optische Axe heraus. Die Doppelbrechung ist sehr stark.

Pentathionverbindung des Toluols: (C₇H₇SO₂)₂S₃.

Aus einer heissen Lösung in Essigäther beim Erkalten erhaltene, sehr kleine, lebhaft demantglänzende, spitzpyramidale Krystalle, gebildet durch eine tetragonale Pyramide erster Ordnung $\{111\}$, zu welcher sich manchmal eine andere $\{112\}$ gesellt.

$$a : b : c = 1 : 1 : 2.732, \text{ berechnet aus: } (111) : (111) = 86^\circ 24'.$$

Die Flächen der Pyramiden sind fast immer gestreift oder auch treppenförmig durch das alternirende Auftreten der oberen und unteren Flächen derselben.

Obwohl die Messungen für das tetragonale System sprechen, könnten doch die Krystalle auch rhombisch sein und einer der sogenannten »Formes limites« angehören. Die Entscheidung darüber

¹⁾ Die krystallographische Untersuchung der in dieser Abhandlung beschriebenen neuen Verbindungen hat auf den Wunsch des Einen von uns bereitwilligst Herr Dr. Luigi Brugnatelli am Mineralogischen Institut der Universität Pavia ausgeführt, wofür ihm auch an dieser Stelle wärmster Dank ausgesprochen werden soll. Die von ihm uns gewordenen bezüglichen Mittheilungen werden thunlichst wörtlich wiedergegeben werden.

würde nur eine ausführliche optische Untersuchung geben, was im vorliegenden Falle wegen der Kleinheit der Krystalle nicht möglich ist. Ich konnte nur beobachten, dass die Auslöschung parallel der krystallographischen Axe geschieht und dass auf den Pyramidenflächen kein Axenaustritt stattfindet. Es ist sehr interessant, dass der Werth der c-Axe dieser Verbindung sehr nahe ist dem der a-Axe der Trithionverbindung des Toluols, wie der gleichen des Benzols¹⁾. Es wäre also rathsam, bei diesen letzten die a- und c-Axen zu wechseln; dann wäre:

Trithionverbindung des Toluols. Monosymm.

$$a : b : c = 3.2212 : 1 : 2.8289 \quad \beta = 60^\circ 7'.$$

Pentathionverbindung des Toluols. Tetragonal.

$$a : b : c = 1 : 1 : 2.732.$$

Trithionverbindung des Benzols. Monosymm.

$$a : b : c = 2.8280 : 1 : 2.832 \quad \beta = 67^\circ 6'.$$

B. Versuche mit Benzolthiosulfonsäuresalz.

I. Einwirkung von Jod auf benzolthiosulfonsaures Kalium.

Zu einer wässrigen Lösung einer beliebigen Menge von benzolthiosulfonsaurem Kalium wurde langsam soviel einer etwa 10procentigen Lösung von Jod in Alkohol gegeben, bis keine Fällung mehr eintrat. Das Product, anfangs ein etwas harziger, dann weisser, krystallinischer Körper, wurde nun nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknet und zunächst mit Petroläther, hierauf mit Benzin bei Siedhitze ausgezogen. Was ungelöst blieb, wurde in siedendem Eisessig aufgenommen. Die so resultirenden, bei 133—134° schmelzenden, schön ausgebildeten Krystalle bestanden aus der reinen Trithionverbindung, dem Thioanhydrid der Benzolthiosulfonsäure:



wie die ⁴nächstehenden analytischen Daten zeigen:

0.1802 g der Verbindung gaben 0.3024 Kohlendioxyd und 0.0555 Wasser, entsprechend 45.76 pCt. Kohlenstoff und 3.44 pCt. Wasserstoff.

0.1951 g derselben gaben 0.4263 Baryumsulfat, entsprechend 30.01 pCt. Schwefel.

	Berechnet nach Formel (C ₆ H ₅ SO ₂) ₂ S	Gefunden
C	45.86	45.76 pCt.
H	3.18	3.44 »
S	30.57	30.01 »
O	20.38	— »
	99.99	

¹⁾ Siehe unten.

Was Petroläther und Benzin von dem Rohproducte aufgenommen hatten, darf im Wesentlichen als ein Gemenge von Tetrathionverbindung (Schmelzpunkt 77—78°) und Pentathionverbindung (Schmelzpunkt 101—102°) angesehen werden. Der bereits in Angriff genommene Versuch, diese durch fractionirte Krystallisation aus geeigneten Lösungsmitteln aus dem Gemenge zu isoliren, um ihre Eigenschaften festzustellen, wurde nicht durchgeführt, nachdem es gelungen war, die genannten Verbindungen auf einem anderen, unten zu erörternden Wege im Zustande völliger Reinheit zu erhalten.

Bei einem zweiten Versuche wurde das in Wasser unlösliche Reactionsproduct in Alkohol aufgenommen. Der Schmelzpunkt der aus der Lösung bei fractionirter Krystallisation sich ergebenden Producte zeigte, dass auch hier ein Gemenge der drei Polythionverbindungen vorlag. Es enthielt z. B. ein etwa bei 130° schmelzender Antheil 44.1 pCt. Kohlenstoff, bestand demnach vorwiegend aus der Trithionverbindung, welche 45.9 pCt. Kohlenstoff und 3.2 pCt. Wasserstoff verlangt.

Wie unter den Producten der Einwirkung von Jod auf das Salz der Thiotoluolverbindung, so konnten auch unter denen der Einwirkung von Jod auf die entsprechende Benzolverbindung immer Schwefelsäure und freier Schwefel nachgewiesen werden. Benzolsulfonsäuresalz entstand nur in ganz untergeordneter Menge.

II. Einwirkung von Chlor auf benzolthiosulfonsaures Kalium.

Eine wässrige Lösung von benzolthiosulfonsaurem Salz wurde ganz wie bei den entsprechenden Versuchen mit toluolthiosulfonsaurem Kalium, mit Chlor behandelt, das starre Reactionsproduct, welches nur schwach nach Benzolsulfonchlorid roch, mit Aether geschüttelt, wodurch es etwa zur Hälfte in Lösung ging. Der Rückstand dieser Ausschüttelung gab, in Alkohol aufgenommen, zunächst Krystalle, die glatt zwischen 76 und 77° schmolzen und schliesslich ein Product — P — das bei 110—115° grösstentheils schmolz, völlig aber erst bei etwa 123° geschmolzen war.

Die bei 76—77° schmelzenden blättrigen Krystalle bestanden aus der reinen Tetrathionverbindung, dem Thioanhydrid der Benzolsulfthiosulfonsäure: $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \end{matrix} \left\{ \text{S}_2 \right.$, wie die nachstehende Analyse beweist:

0.3004 g derselben gaben 0.4530 Kohlendioxyd und 0.0814 Wasser, entsprechend 41.12 pCt. Kohlenstoff und 3.01 pCt. Wasserstoff.

0.2483 g derselben gaben 0.6753 Baryumsulfat, entsprechend 37.48 pCt. Schwefel.

Berechnet nach Formel (C ₆ H ₅ SO ₂) ₂ S ₂		Gefunden
C	41.62	41.12 pCt.
H	2.89	3.01 »
S	36.99	37.48 »
O	18.49	— »
	<u>99.99</u>	

Das in Aether nicht eingegangene Product war in heissem Eisessig unter Hinterlassung von Schwefel löslich. Die Lösung lieferte zunächst Krystalle, welche nach Behandlung mit Schwefelkohlenstoff zur Beseitigung von beigemengtem Schwefel zwischen 106 und 115° schmolzen, dann solche, die bei 70° etwa sinterten und bei 95° völlig geschmolzen waren, und schliesslich ein Product, das gegen 80° anfang zu sintern und gegen 109° völlig flüssig war, hiernach im wesentlichen als ein Gemenge der Tetraverbindung mit der bei 101—102° schmelzenden Pentathionverbindung (s. unten) angesehen werden darf. In der von den Thiosulfonsäureanhydriden abgegangenen Flüssigkeit war ausser Schwefelsäuresalz auch eine reichliche Menge von benzolsulfonsaurem Kalium enthalten (nachgewiesen durch Ueberführung in obiges Chlorid und demnächst in das bei 148° schmelzende Amid).

Als nun, um für die krystallographische Untersuchung gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, die oben beschriebene bei 76—77° schmelzende, reine Tetrathionverbindung in heissem Eisessig aufgenommen wurde, fand Hr. Brugnatelli, dass die aus der Lösung zuerst ausfallenden Krystalle —K— des einheitlichen Charakters entbehrten, aus zwei mit verschiedenen Kennzeichen ausgestatteten Körpern bestanden, aus sehr dünnen, glasglänzenden, durchsichtigen und bättrigen Krystallen, die sich durch ihren Schmelzpunkt (77°) als unverändert gebliebene Tetrathionverbindung zu erkennen gaben, und Krystallen von ganz gleichem Aussehen wie diejenigen der Pentathionverbindung des Toluols; Von diesen muthmaasste Hr. Brugnatelli deshalb, dass sie die Pentathionverbindung des Benzols seien, zumal sie sich mit der entsprechenden Toluolverbindung als isomorph erwiesen¹⁾. Aus diesem Antheile des Gemisches, der bei 78° anfang zu schmelzen, aber erst bei etwa 120° völlig geschmolzen war und demnach keine einheitliche Verbindung darstellen konnte, gelang es nun Brugnatelli, durch Umkrystallisiren aus Essigäther die reine Pentathionver-

¹⁾ Für die Annahme, dass hier ein solches Gemisch vorlag, spricht auch die elementare Zusammensetzung desselben. Es enthielt 40.4 pCt. Kohlenstoff und 2.9 pCt. Wasserstoff. Die Tetrathionverbindung verlangt 41.6 pCt. Kohlenstoff und 2.9 pCt. Wasserstoff, die Pentaverbindung 38.1 pCt. Kohlenstoff und 2.7 pCt. Wasserstoff.

bindung, das Thioanhydrid der Benzoldisulfthiosulfonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{S}_2$ leicht zu isoliren. Die zunächst aus der Lösung in Essig-äther ausfallenden Krystalle, die bis auf einen sehr geringen, bis 110° schmelzenden Rest zwischen 101 und 102° sich verflüssigten, waren, wie die nachstehenden analytischen Daten unzweifelhaft darthun, die Pentathionverbindung.

0.2341 g der Verbindung gaben 0.3272 Kohlendioxyd und 0.0610 Wasser, entsprechend 38.1 pCt. Kohlenstoff und 2.89 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{S}_5$	Gefunden
C	38.09	38.1 pCt
H	2.65	2.89 „
S	42.33	— „
O	16.93	— „
	100.00	

Hiernach ist nur anzunehmen, dass sich die Tetrathionverbindung beim Umkrystallisiren aus Eisessig theilweise nach Gleichung:



in Pentathionverbindung und Trithionverbindung gespalten hatte. Leider ging die Mutterlauge von K (s. oben) verloren, in welcher die Hauptmenge der bei der Spaltung entstandenen Trithionverbindung enthalten gewesen sein musste, aber es zeigte der zu 40.7 pCt. gefundene Schwefelgehalt der oben mit P bezeichneten Fraction aus Alkohol, im Verein mit seinem Schmelzpunkt ($110 - 123^\circ$), dass das in Aether Lösliche des ursprünglichen Reactionsproductes mindestens nach seiner Aufnahme in Alkohol Trithionverbindung enthielt. Diese erfordert 30.6 pCt., die Pentathionverbindung hingegen 42.33 pCt. Schwefel. Es ist bemerkenswerth, dass sich die Spaltung der Tetrathionverbindung des Benzols in Pentathionverbindung und Trithionverbindung leichter vollzieht, als die der entsprechenden Toluolverbindung, die anhaltend in Eisessig erhitzt werden musste, um grösstentheils in Penta- und Trithionverbindung zerlegt zu werden (s. oben).

Die weiteren Versuche der Einwirkung von Chlor auf benzolthiosulfonsaures Kalium in wässriger Lösung zeigten, dass der Process durch geringfügige, nicht näher zu bezeichnende Umstände in nicht geringem Grade beeinflusst wird. So wurde z. B. bei zwei Versuchen keine Spur der Tetraverbindung erhalten, nur Pentathionverbindung und Trithionverbindung, was von Neuem auf die leichte Spaltbarkeit der doch bestimmt auch hier zunächst entstehenden Tetrathionverbindung hindeutet. Dafür resultirte aber bei diesen Versuchen eine wesentliche Menge Benzolsulfonchlorid und dementsprechend auch

eine grössere Menge von Schwefelsäure und sulfonsaurem Salz. Das Sulfonsäurechlorid blieb aus der letzten Mutterlange des ätherischen Auszuges des Reactionsproductes ölig zurück und konnte leicht durch Ueberführung in das bei 148° schmelzende Amid constatirt werden. Bei einem der in Rede stehenden Versuche war die Ausbeute an wasserunlöslichen Producten eine auffallend geringe, betrug nur etwa 10 g aus 50 g Thiosalz. Bei einem letzten Versuche endlich, bei welchem die Lösung des Thiosalzes während der Behandlung mit Chlor in Eis gekühlt wurde, betrug die Ausbeute an starrem, wasserunlöslichen Producte etwa 25 g. Dieses war nur zum geringsten Theile in Aether löslich und bestand fast ganz aus bei $128-132^{\circ}$ schmelzender Trithionverbindung mit ganz geringer Beimengung von Tetrathionverbindung. Pentathionverbindung war nicht vorhanden, sie war durch das Chlor zu Tetrathionverbindung oder noch weiter zu Benzolsulfonchlorid, welches in reichlicher Menge nachgewiesen wurde, »abgebaut« worden. Auch Schwefelsäure und Sulfonsäure waren natürlich in entsprechender Menge gebildet. Da bei diesem Versuche nur so lange Chlor eingeleitet wurde, als dadurch eine Fällung eintrat, so ist nur anzunehmen, dass schon, bevor alles Thiosalz zersetzt ist, unter Umständen jener Abbau der Pentathionverbindung eintreten kann, wonach die hier in Betracht kommenden Prozesse nicht nach einander, sondern neben einander sich vollziehen.

III. Krystallographisches über die Thioanhydride der Benzolreihe.

Thioanhydrid der Benzolthiosulfonsäure, $(C_6H_5SO_2)_2S$.

Weisse, halbdurchsichtige, nach der b-Axe langgestreckte Krystalle.

Krystalssystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2.8320 : 1 : 2.8280.$$

$$\beta = 67^{\circ} 6'.$$

Beobachtete Formen:

$$\{001\}, \{100\}, \{011\}, \{111\}, \{\bar{1}11\}.$$

$$(001) : (100) = 67^{\circ} 6'$$

$$(001) : (011) = 69^{\circ} 0'$$

$$(100) : (111) = 63^{\circ} 20'.$$

Es wurde keine Spaltbarkeit beobachtet.

Optische Axenebene parallel der Symmetrieebene.

Es ist sehr interessant, dass diese Verbindung mit der entsprechenden Trithionverbindung vom Toluol die grösste Analogie hinsichtlich der Ausbildung ihrer Formen zeigt. Der Vergleich der krystallo-

graphischen Constanten der beiden Verbindungen ist auch sehr wichtig, da bei denselben die Axe a gleich ist. In der That hat man:

Benzolverbindung: $a : b : c = 2.8289 : 1 : 3.2212$. $\beta = 60^\circ 7'$.

Toluolverbindung: $a : b : c = 2.8320 : 1 : 2.8280$. $\beta = 67^\circ 6'$.

Tetrathionverbindung des Benzols, $(C_6H_5SO_2)_2S_2$.

Sehr dünne, glasglänzende, durchsichtige, blättrige Krystalle.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 2.2740 : 1 : 1.7425$.

$\beta = 61^\circ 30'$.

Beobachtete Formen: $\{001\}$, $\{100\}$, $\{\bar{1}11\}$.

$(100) : (001) = 61^\circ 30'$

$(001) : (\bar{1}11) = 69^\circ 14'$

$(100) : (111) = 80^\circ 42'$.

Ebene der optischen Axen parallel $\{010\}$. Durch $\{001\}$ tritt eine Axe heraus. Die Doppelbrechung ist sehr stark.

Pentathionverbindung des Benzols, $(C_6H_5SO_2)_3S_3$.

Durchsichtige, glasglänzende Krystalle von pyramidalem Habitus.

Krystallsystem: tetragonal mit trapezoëdrischer Hemiëdrie.

$a : b : c = 1 : 1 : 2.404$,

berechnet aus:

$(111) : (\bar{1}11) = 85^\circ 26'$.

Beobachtete Formen: $\{001\}$, $\{111\}$, $\{112\}$.

Der Charakter der Hemiëdrie wurde durch die Beobachtung der Circular-Polarisation bestimmt. Alle untersuchten Krystalle waren rechtsdrehend. Doppelbrechung negativ: $\omega = 1.7201$. $s = 1.7077$.

Da diese Verbindung mit der entsprechenden des Toluols isomorph ist, so kann man annehmen, dass auch diese letztere circularpolarisierend sei. Wegen der Kleinheit der Krystalle konnte aber ein experimenteller Beweis dafür nicht ausgeführt werden.

C. Verhalten der Thioanhydride gegen verschiedene Agentien.

Das Wenige, zum Theil noch Fragmentarische, was wir in dieser Beziehung bislang ermittelt haben, möge im Nachstehenden kurz zusammengestellt werden.

Die beschriebenen Thioverbindungen lösen sich sämmtlich leicht in wässriger Kalilauge bei gelindem Erwärmen, ebenso in einer wässrigen Lösung von Schwefelkalium zu Flüssigkeiten, welche

auf Zusatz von Salzsäure Schwefel fallen lassen und dann Sulfinsäuren enthalten, sehr wahrscheinlich in Folge ihres Gehaltes an Thiosulfonsäuren, die sich bekanntlich leicht in Schwefel und Sulfinsäuren zerlegen. Ob in den auf angegebene Weise aus den Tetra- und Pentathionverbindungen, welche (s. oben) als Thioanhydride von einfach bzw. zweifach geschwefelten Thiosulfonsäuren aufgefasst werden können, entstehenden Lösungen Salze von Sulfthiosulfonsäuren bzw. Disulfthiosulfonsäuren vorkommen und ob diese daraus sich isoliren lassen, ob vielleicht auch andere, z. B. Alkylderivate dieser in freiem Zustande muthmasslich äusserst unbeständigen Verbindungen darstellbar sind, das sind Fragen, die erst durch weitere Versuche, welche wir uns vorbehalten, ihre Erledigung finden können. Wir erwähnen noch, dass bei Behandlung der Pentathionverbindung des Toluols mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium in der Kälte der geringe nicht in Lösung gegangene Theil, nach seinem Schmelzpunkte zu urtheilen, wesentlich aus der Trithionverbindung bestand, die unter den obwaltenden Umständen nur auf dem Wege der Entschwefelung aus der Pentathionverbindung entstanden sein konnte.

Auch bei Behandlung der Pentathionverbindung des Toluols mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre bei 100° schied sich Schwefel ab und resultirte eine Flüssigkeit, die sich wie das Ammonsalz der Thiosulfonsäure verhielt.

Durch nascenten Wasserstoff in saurer Lösung werden sämtliche Thioanhydride unter Bildung von Benzol- bzw. Toluolsulphydrat reducirt.

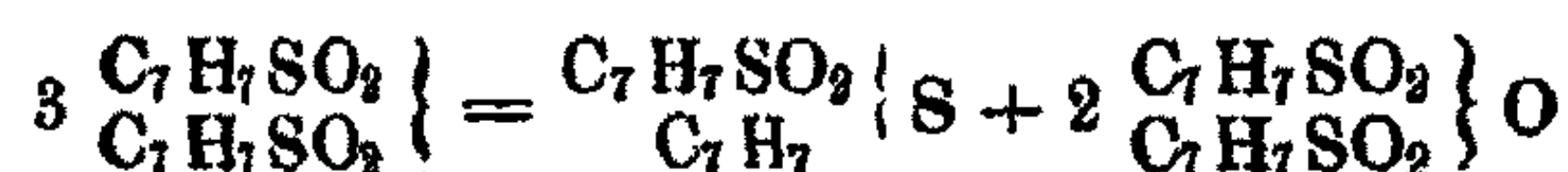
Moleculares Silber entschwefelte die Pentathionverbindung des Toluols unter Bildung von Toluoldisulfoxyd und Toluolsulfonsäure. 5 g der Pentathionverbindung wurden in Eisessig gelöst mit einem grossen Ueberschuss von reinem molecularen Silber 2 Tage am Rückflusskühler erhitzt. Das dunkel gefärbte Filtrat von dem reichliche Mengen Schwefelsilber enthaltenden metallischen Silber hinterliess beim Eindunsten einen dunklen, mit Krystallen durchsetzten Syrup —S—, ein Gemenge von Toluoldisulfoxyd und Sulfonsäure. Die daraus isolirten Krystalle zeigten nach gehöriger Reinigung den Schmelzpunkt (77 bis 78°) und auch die sonstigen Eigenschaften des Disulfoxyds.

0.1302 g des aus dem Wasserlöslichen von Schwefel dargestellten und bei 150° getrockneten Baryumsalzes gaben 0.063 Baryumsulfat, entsprechend 28.62 pCt. Baryum, Toluolsulfonsaures Baryum verlangt 28.6 pCt. Baryum.

Das aus dem Baryumsalze dargestellte Chlorid konnte durch Ammoniak in ein bei 136 — 137° schmelzendes Amid verwandelt werden. Der Schmelzpunkt des Paratoluolsulfonamids liegt bei 137° .

Hiernach kann man wohl annehmen, dass die Pentathionverbindung zunächst durch das moleculare Silber unter Abgabe von 3 Atomen

Schwefel in eine intermediäre Verbindung, $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \\ \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \end{matrix} \left\{ \right.$ übergeht, dass diese aber sofort weiter nach Gleichung:



in Disulfoxyd und Sulfonsäureanhydrid zerfällt, wovon letzteres dann in Sulfonsäure sich verwandelt, ähnlich wie aus dem Toluolsulfonjodid durch Jodentziehung mittelst molecularen Silbers muthmasslich zunächst jene intermediäre Verbindung hervorgeht und sich weiter in die genannten Verbindungen spaltet¹⁾.

Diesen Versuchsergebnissen gegenüber ist wohl die Annahme gestattet, dass auch die Trithion- und Tetrathionverbindungen durch moleculares Silber Entschwefelung unter Bildung von Disulfoxyden und Sulfonsäuren erleiden würden.

Endlich möge noch erwähnt werden, dass alle in Rede stehenden Thioanhydride beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure unter Abspaltung von Schwefel die bekannte indigblaue Sulfinssäure-reaction geben.

D. Verhalten des Jods gegen ein Gemenge von äthylsulfonsaurem Natrium und Schwefelnatrium.

Die oben unter A III mitgetheilten Versuche veranlassten uns, auch das Verhalten des Jods gegen ein Gemenge von Natriumsulfid und Natriumsalz einer der Reihe der aliphatischen Verbindungen angehörenden Sulfinssäure — der Aethylsulfonsäure — in den Bereich der Untersuchung hineinzuziehen, um zu entscheiden, ob auch hier zunächst die Bildung von Thiosalz und dann von Thioanhydriden von Thiosulfonsäuren stattfindet.

Eine wässrige Lösung äquimolecularer Mengen von Schwefelnatrium und äthylsulfonsaurem Natrium wurde in kleinen Antheilen mit einer alkoholischen Lösung von Jod bis zum geringen Ueberschuss versetzt, wobei jedesmal zunächst Abscheidung von Schwefel stattfand der dann sich unschwer löste. Die so resultirende, völlig klare und schwach sauer reagirende Flüssigkeit gab an Aether ausser einer kleinen Menge Jod kaum etwas ab und stellte im Wesentlichen eine Lösung von äthylthiosulfonsaurem Natrium dar, die dem Verdunstungsrückstande durch absoluten Alkohol entzogen werden konnte. Das

¹⁾ Vergl. R. Otto u. J. Tröger: Jodide aromatischer Sulfonsäuren. Diese Ber. XXIV, 478. Auf S. 484 dieser Abhandlung muss es in der zweiten Gleichung statt:



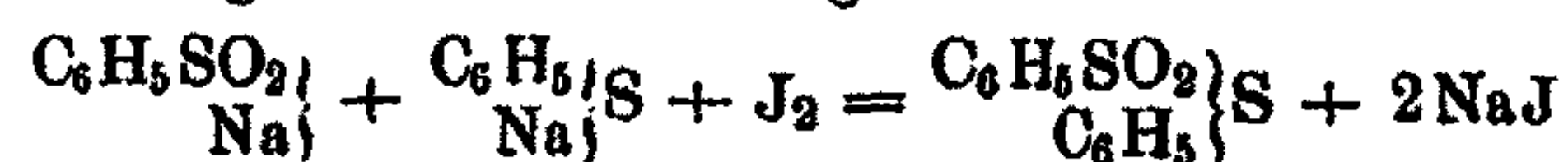
Salz, welches leicht in Wasser löslich war, gab beim Behandeln mit Zink und Salzsäure Aethylmercaptan. Die wässrige Lösung, mit Salzsäure versetzt, schied reichlich Schwefel ab und enthielt nach Entfernung desselben nur noch Sulfinssäure. Hiernach war der Process wesentlich bei der Bildung der Thiosulfonsäure stehen geblieben. Es mag hier daran erinnert werden, dass es uns auch nicht hat gelingen wollen (a. a. O.), das Jodid einer aliphatischen Sulfonsäure (der Aethylsulfonsäure) durch Einwirkung von Jod auf ein Alkalisalz der entsprechenden Sulfinssäure darzustellen.

**192. Robert Otto und Julius Tröger:
Ueber die Einwirkung von Jod auf benzolsulfinsaures Natrium
bei Gegenwart von Mercaptanen.**

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie
der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

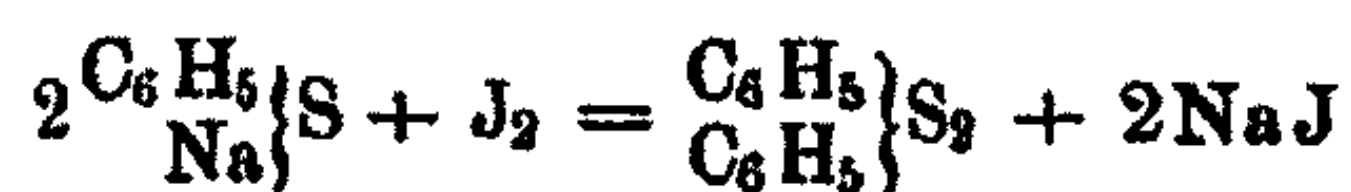
(Eingegangen am 11. April.)

Die in der vorstehenden Abhandlung erwähnten Versuche der Synthese von Thioanhydriden von Thiosulfonsäuren aus Alkalisalzen dieser Säuren und von Sulfinssäuren mittelst Jod legten den Gedanken nahe, zu versuchen, auf ähnliche Weise, durch Einwirkung von Jod auf sulfinsaure Alkalisalze bei Gegenwart von Mercaptiden, die Synthese von Estern der Thiosulfonsäuren (sogen. Disulfoxyde) zu bewirken. So fragte es sich z. B., ob bei Einwirkung von Jod auf eine Lösung äquimolecularer Mengen von benzolsulfinsaurem Natrium und Thio-phenolnatrium gemäss der Gleichung:



der Phenyläther der Benzolthiosulfonsäure, das sogen. Phenyldisulfoxyd, gebildet wird.

Der Versuch hat ergeben, dass dem nicht so ist, dass vielmehr das Jod zunächst auf das Mercaptid einwirkt, dieses vorweg in Disulfid verwandelt:



und dann erst auf das sulfinsaure Salz reagirt.

Eine alkoholische Lösung äquimolecularer Mengen von benzolsulfinsaurem Natrium und Natriumphenylmercaptid wurde mit etwas mehr als der erforderlichen Menge Jod langsam versetzt. Es schieden sich sofort reichliche Mengen nadelförmiger Krystalle aus, die den

Habitus des Phenylsulfids besaßen. Als alles Jod zugefügt war wurde die Flüssigkeit ohne Weiteres bis zur völligen Fällung der, wasserunlöslichen Producte mit Wasser verdünnt, der Niederschlag (N) gesammelt, gewaschen und untersucht. Er bestand aus einem Gemenge von Phenylsulfid und Benzolsulfonjodid. In heissem Alkohol löst er sich reichlich auf. Die Lösung, welche durch frei gewordenes Jod stark braun gefärbt war, gab beim Erkalten bei 60° schmelzende, nadel-förmige Krystalle von Phenylsulfid und das Filtrat von diesen enthielt ausser einem Reste der Verbindung Benzolsulfonsäureäthyläther. Ein anderer Theil des Niederschlages —N— wurde mit heissem wässrigen Ammoniak behandelt, wobei unter Hinterlassung von Phenylsulfid eine Flüssigkeit entstand, die beim Erkalten reichliche Mengen von Benzolsulfonamid (Schmelzpunkt 148°) fallen liess.

Diese Versuche beweisen zur Genüge, dass in dem Reactions-producte ausser Phenylsulfid das Jodid der Benzolsulfonsäure enthalten war¹⁾.

Dass bei der Einwirkung des Jods auf die alkoholische Lösung des Sulfinsäuresalzes und des Mercaptides letzteres zunächst für sich in Disulfid verwandelt wird, ergibt sich auch daraus, dass anfangs die Flüssigkeit farblos bleibt und rein weisse Krystalle von Disulfid abscheidet, erst später die dunkle Färbung annimmt, welche die Gegenwart von Sulfonsäurejodid anzeigt.

Es schien nun noch von Interesse, durch einen Versuch zu entscheiden, ob etwa die beabsichtigte Synthese eines Disulfoxyds bei Anwendung eines Mercaptans, welches eine geringere Neigung besitzt, in Disulfid überzugehen, als das Phenylsulfhydrat, ausgeführt werden könne. Wir bedienten uns zu dem Zwecke des Aethylmercaptans. Aequivalente Mengen von Natriumäthylmercaptid und benzolsulfinsäurem Natrium wurden in Alkohol mit Jod bis zur schwach gelblichen Färbung der Flüssigkeit und dann mit Wasser versetzt. Es schieden sich reichliche Mengen von Oeltropfen aus, die durch ihren Siedepunkt (150—152°) und an ihren sonstigen Eigenschaften unzweifelhaft als Aethylsulfid erkannt wurden. Die auf dem Wege der Destillation völlig von dieser Verbindung befreite Flüssigkeit enthielt unverändertes sulfinsäures Salz und war frei von Mercaptid. Sie gab dementsprechend nach dem Verjagen des Alkohols mit Jodlösung nun einen aus Benzolsulfonjodid bestehenden gelben Niederschlag, der z. B. durch Behandeln mit wässrigem Ammoniak in bei 148° schmelzendes Benzolsulfonamid verwandelt werden konnte.

Es war also auch in diesem Falle das Mercaptan vorweg zu Disulfid verwandelt worden.

¹⁾ Ueber das Verhalten der Jodanhydride aromatischer Sulfonsäuren vergleiche unsere Abhandlung in diesen Berichten XXIV, 478.

199. Robert Otto und Adelbert Rössing:
 Beiträge zur Kenntniss aromatischer und aliphatischer Thio-
 sulfonsäuren.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der
 technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 15. April.)

I. Ueber die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthyläthers
 auf Alkalisalze aromatischer Thiosulfonsäuren.

Bereits im Jahre 1885 wurde von uns nachgewiesen¹⁾, dass bei
 Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf die Alkalisalze aroma-
 tischer Sulfinsäuren wesentlich unter Abspaltung von Kohlendioxyd
 die bis dahin lange vergeblich gesuchten mit den Sulfonen isomeren
 Ester der Sulfinsäuren sich bilden:



Diese Reaction, die deshalb ein besonderes Interesse für sich in
 Anspruch nehmen durfte, weil sie unter Berücksichtigung der That-
 sache, dass bei Einwirkung von Halogenalkylen auf jene Salze Sul-
 fone entstehen, wie der eine von uns schon im Jahre 1880 nach-
 gewiesen hatte³⁾, die Sulfinsäuren als tautomere Verbindungen zu
 erkennen gab von der Constitutionsformel:



liess es angezeigt erscheinen, die Einwirkung von Chlorkohlensäure-
 äther auf Alkalisalze von Thiosulfonsäuren experimentell festzustellen.
 Es fragte sich, im Falle diese Verbindungen auf einander unter
 Abspaltung von Kohlendioxyd reagirten, ob wie bei Einwirkung
 von Halogenalkylen auf Alkalisalze von Thiosulfonsäuren gemäss der
 Gleichung:



die normalen Ester der Thiosulfonsäuren (sogenannte Disulfoxyde)

¹⁾ Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren.
 I. Existenz der den Sulfonen isomeren Ester der Sulfinsäuren. Diese Berichte
 XVIII, 2498.

²⁾ R einen einwerthigen Rest eines aromatischen Kohlenwasserstoffs be-
 deutend.

³⁾ R. Otto: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der
 Sulfinsäuren. Diese Berichte XIII, 1272.

oder aber mit diesen isomere, etwa der Formel $\overset{\text{VI}}{\text{R}}\overset{\text{II}}{\text{S}}\text{O}\overset{\text{II}}{\text{S}}\text{O}\text{C}_n\text{H}_{m+1}$ entsprechende Verbindungen gebildet werden¹⁾.

Die Versuche, über die im Nachstehenden Bericht erstattet werden soll, haben dargethan, dass die Reaction in ganz anderer als der vermutheten und in weit verwickelterer Weise sich vollzieht, dass dabei weder die erwarteten Disulfoxyde mit verschiedenen Kohlenwasserstoffresten noch isomere Verbindungen entstehen, sondern im Wesentlichen Disulfoxyde mit zwei gleichen aromatischen Kohlenwasserstoffresten, Sulfin säuren, Sulfin säureester und Thioanhydride von Thio-sulfonsäuren unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Schwefel.

1. Versuche mit toluolthiosulfonsaurem Salze.

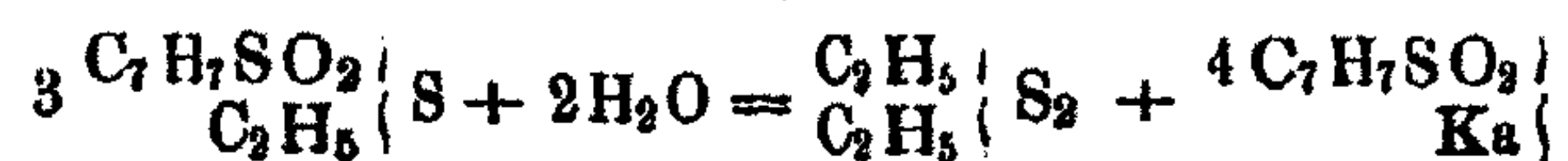
Paratoluolthiosulfonsaures Kalium, mit Weingeist übergossen, wird nach und nach mit so viel Chlorkohlensäureäthyläther in kleinen Antheilen versetzt, dass ein geringer Ueberschuss desselben vorhanden ist, wobei man die Flüssigkeit, welche bald unter Entwicklung von Kohlensäure eine saure Reaction annimmt, zeitweilig mit Kaliumcarbonat neutralisirt und den schliesslichen Ueberschuss des Chlorkohlensäureesters durch Zusatz einer entsprechenden Menge von Thiosalz beseitigt.

Auf jede Molekel angewandten Thiosalzes ist etwa ein Molekel vom Kohlensäureäther erforderlich. Nach Beendigung der Reaction verdünnt man mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Was dieser und Wasser ungelöst lassen — U — wird gesammelt, die ätherische Lösung verdunstet. Es bleibt ein Oel, welches bald zum Theil krystallinisch erstarrt. Die Krystalle — K —, welche das Oel absetzt, bestehen zum grössten Theile aus Toluoldisulfoxyd. Durch Umkrystallisiren derselben aus Alkohol resultirten übereinstimmend mit dieser Verbindung bei 77—78° schmelzende Blättchen, welche auch die sonstigen Eigenschaften des Tolyesters der *p*-Toluolthio-sulfonsäure zeigten, z. B. bei der Verseifung mit Kali toluolsulfinsäures Kalium und bei 45° schmelzendes *p*-Toluoldisulfid gaben, durch Zinkstaub leicht in toluolsulfinsäures Zink und Zinktolylmercaptid übergeführt wurden.

Das von den Krystallen abgegangene Oel bestand wesentlich aus dem Aethyläther der Toluolsulfinsäure. Dementsprechend gab es bei

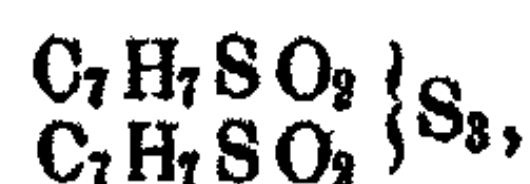
¹⁾ Vergl. R. Otto: Synthese der sogenannten Alkyldisulfoxyde. Diese Berichte XV, 121. Auf S. 120 dieser Abhandlung in dem vorletzten Absatze befindet sich ein Druckfehler, der bei dieser Gelegenheit berichtigt werden möge. Es heisst dort, dass der Toluolthiosulfonsäureäthyläther aus toluolthiosulfonsaurem Kalium dargestellt sei, während es heissen muss: toluolthiosulfonsaurem Natrium. Auf dieses Salz beziehen sich auch die in der Fussnote der Seite angeführten analytischen Daten.

der Verseifung mit Natronlauge, welche äusserst leicht von Statten ging, Alkohol und sulfinsaures Salz, und ging beim Verweilen an der Luft unter Bildung von Alkohol und Toluolsulfonsäure in eine festweiche Masse von Toluoldisulfoxyd über¹⁾. Toluolthiosulfonsäureäthyläther konnte in dem obigen Producte aus dem ätherischen Auszuge nicht enthalten sein, da dasselbe bei der Verseifung, welche zu dem Zwecke unter besonderen Vorsichtsmassregeln vorgenommen wurde, keine Spur von Aethyldisulfid lieferte. Toluolthiosulfonsäureäther liefert aber bei der Zerlegung durch Kali nach Gleichung;



Aethyldisulfid und toluolsulfinsaures Kalium²⁾. Dagegen waren in dem Oele und wahrscheinlich auch in den daraus abgeschiedenen Krystallen — K — kleine Mengen von Thioanhydriden von Toluolthiosulfonsäuren enthalten, wie daraus mit Sicherheit entnommen werden darf, dass dasselbe bei der Verseifung eine Lösung gab, die bei Uebersättigung mit Salzsäure Schwefel abschied und dann Sulfinsäure enthielt (s. u.).

Das mit U bezeichnete wasser- und ätherunlösliche Reactionproduct wurde nach Behandlung mit Schwefelkohlenstoff — zur Beseitigung von beigemengtem Schwefel — in heissem Eisessig aufgenommen. Die aus der Lösung sich zuerst ausscheidenden Krystalle, welche bei 182° ungefähr schmelzen, besaßen die Eigenschaften und Zusammensetzung des in einer der vorstehenden Abhandlungen von dem Einen von uns gemeinschaftlich mit J. Tröger³⁾ beschriebenen Thioanhydrides der Toluoldisulthiosulfonsäure:



kurz dort als Pentathionverbindung der Toluolreihe bezeichnet.

0.463 g Substanz gaben 0.7020 g Kohlendioxyd und 0.1462 g Wasser.
0.3055 g Substanz gaben 0.8820 g Baryumsulfat.

	Berechnet nach (C ₇ H ₇ SO ₂) ₂ S ₃	Gefunden
C	41.4	41.5 pCt.
H	3.5	3.5 »
S	39.4	39.6 »

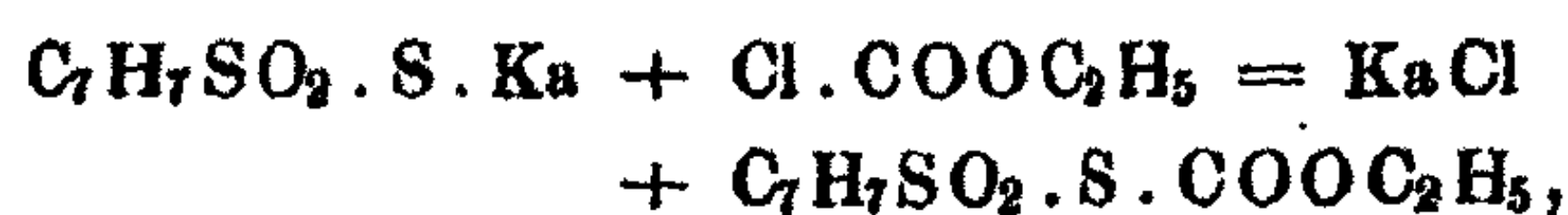
¹⁾ Vergl. die Eigenschaften des Aethyläthers der Paratoluolsulfinsäure in der citirten Abhandlung. Diese Berichte XVIII, 2493.

²⁾ Vergl. R. Otto: Synthese der sogenannten Alkyldisulfoxyde. Diese Berichte XV, 121, sowie R. Otto und A. Rössing: Die Producte der Verseifung der Thiosulfonsäureester. Diese Berichte XIX, 1235.

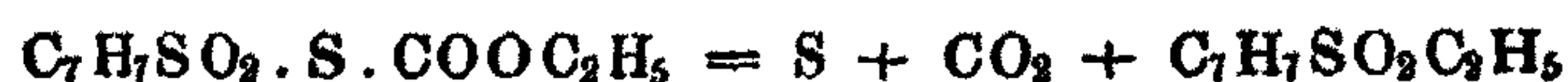
³⁾ Thioanhydride aromatischer Thiosulfonsäuren und Polythiosulfonsäuren.

Die Mutterlauge von dieser Pentathionverbindung lieferte Krystalle von niederen aber nicht glatten Schmelzpunkten, hiernach wie aus ihrem Verhalten bei der Verseifung mit Kali zu schliessen, Gemenge im Wesentlichen der Pentathionverbindung und der bei 133° schmelzenden entsprechenden Trithionverbindung.

Die von U abgegangene wässrige Flüssigkeit enthielt ausser etwas unveränderten Thiosalzes wesentlich nur sulfinsaures Salz. Toluolsulfonsaures Kalium war nur in ganz untergeordneten Mengen nachzuweisen. Um dem Einwand voll und ganz zu begegnen, das gefundene Disulfoxyd entstände nicht in Folge der eigentlichen Reaction, sondern sei ein secundäres Product der Zersetzung des Sulfin säureäthers, haben wir bei einem Versuche das unmittelbar nach Beendigung der Reaction ausgeätherte Oel sofort mit Kalilauge behandelt und dabei eine reichliche Menge, aus 20 g Thiosalz 1 g Toluoldisulfid erhalten, entsprechend 3.4 g Disulfoxyd, was nicht möglich gewesen wäre, wenn das Oel nicht Disulfoxyd von vornherein enthalten hätte. Dafür spricht natürlich auch die Abwesenheit von toluolsulfonsaurem Salze in dem Filtrate von U. Endlich bemerken wir noch, dass wir uns durch besondere Versuche auch davon überzeugten, dass bei der Reaction ausser Kohlendioxyd keine gasigen Zersetzungsproducte, namentlich kein Aethylen, kein Chloräthyl und auch kein Kohlenoxysulfid auftraten. Die geruchlosen Gase, die sich entwickelten, traten an Bromwasser nichts ab und wurden von Kalilauge völlig absorbirt. Was nun den Verlauf der complicirten Reaction anlangt, so darf man wohl annehmen, dass zunächst bei Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf das Thiosalz im Sinne der Gleichung:



ähnlich wie bei Einwirkung des Esters auf Alkalisalze aliphatischer Säuren intermediär eine Carboxäthylverbindung (Carbotoluolthiosulfonsäureäthyläther) entsteht¹⁾, welche dann weiter zum Theil nach Gleichung:

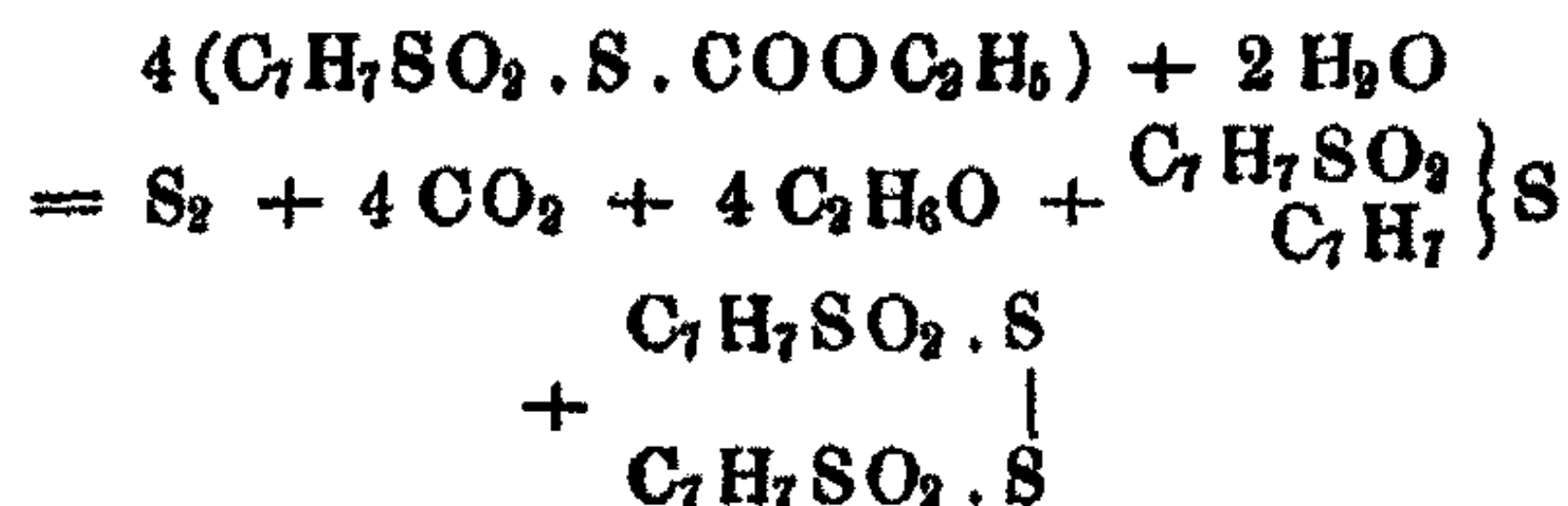


in Schwefel, Kohlendioxyd und Sulfin säureäther, zum Theil unter Mitwirkung des Wassers nach Gleichung:



¹⁾ Vergl. R. Otto & W. Otto: Bildung von Estern und Anhydriden mittelst Chlorkohlensäureäther. Archiv. d. Pharm. 28, 499.

in Schwefel, Kohlendioxyd, Alkohol und freie Sulfinssäure zerfällt, während der Rest sich gemäss der Gleichung:



zu Schwefel, Kohlendioxyd, Alkohol, Toluoldisulfoxyd und dem Sulfanhydrid der Toluolsulfthiosulfonsäure zerlegt. Dass dieses unter den Producten der Reaction nicht, oder nur in geringer Menge gefunden wurde, darf nicht Wunder nehmen, da die Verbindung wie in der angegebenen Abhandlung über Thioanhydride u. s. w. nachgewiesen wurde, leicht in Tri- und Pentathionverbindung:



gespalten wird und wohl in Folge davon auch unter den Producten der Einwirkung von Jod oder Chlor auf Toluolthiosulfonsäuresalz entweder nicht oder nur in ganz geringen Mengen enthalten war, wie jene Abhandlung darthut. Die Zersetzungsproducte der präexistirenden Tetrathionverbindung waren unzweifelhaft unter den Producten der in Rede stehenden Reaction vorhanden, und da geringe Mengen der Tetrathionverbindung neben Toluoldisulfoxyd in den oben erwähnten Aetherauszug übergingen, darf mindestens als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, diese werden bei der Behandlung des Oeles aus demselben mit Kali Veranlassung zur Bildung von Thiosulfonsäuresalz gegeben haben, welches seinerseits beim Uebersättigen der kalischen Flüssigkeit mit Salzsäure Veranlassung zur Abscheidung von Schwefel geben musste (s. o.)¹⁾. Einer ganz besonderen Berücksichtigung erscheint uns die Bildung von Toluolsulfinssäureäther bei der Reaction werth zu sein. Da man nicht wohl annehmen kann, dass die bei dem Prozesse sich bildende freie Sulfinssäure durch den Weingeist der Lösung oder durch das Aethyl des Chlorkohlensäureesters ätherificirt wird — denn nachgewiesenermaassen wird freie Sulfinssäure weder durch Alkohol noch durch jenen Aether in die Aethylverbindung verwandelt — so bleibt nur übrig, den Sulfinssäureester als das Product der Einwirkung des Kohlensäureesters auf das Thiosalz anzusehen. Da zeigt sich nun, dass bei der Esterifikation mittelst des Chlorkohlensäureesters, in einer solchen besteht ja schliesslich die in Rede stehende Reaction, das Thiosalz sich ganz anders verhält als bei der Esterifikation mittelst Halogenalkylen,

¹⁾ Freie Thiosulfonsäuren zerlegen sich schnell in Schwefel- und Sulfinssäuren.

wo Thioäther (die sogen. Disulfoxyde) entstehen [s. o.], das Thiosalz also wie eine Verbindung: $\overset{\text{VI}}{\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}} \text{OKa}$ reagiert.

Mit anderen Worten, die Unmöglichkeit der Einführung von Aethyl durch Chlorkohlensäureäther in die Molekel des toluolthiosulfonsauren Salzes für das Kalium desselben, deutet darauf hin, dass dem Chlorkohlensäureäther gegenüber das Salz nicht $\overset{\text{VI}}{\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}} \text{OKa}$ sein

kann, denn sonst wäre nicht begreiflich, weshalb sich nicht, wie bei Einwirkung von Halogenäthyl, der existenzfähige Thioäther (Tolyläthyl-disulfoxyd) bilden sollte. Giebt man dieses zu, so liegt es wohl am nächsten, anzunehmen, dass dem Agens gegenüber das Thiosalz:

$\overset{\text{VI}}{\text{SC}_7\text{H}_7}$
O
S
OKa

constituirt sei, dass aus diesem bei Einwirkung von Chlor-

kohlensäureäther unter Austritt von CO_2 : $\overset{\text{VI}}{\text{SC}_7\text{H}_7}$
O
S
 OC_2H_5 und aus dieser

Verbindung, einer Isomeren des normalen Thioäthers, sofort durch Abspaltung von S der Sulfin säure ester entsteht, wobei die Valenz des Schwefels von 6 auf 4 herabgeht. Oder aber darf man annehmen, dass der bei Abspaltung von S aus dem Thiosalz sich ergebende Rest $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{Ka}$ sich gegen Chlorkohlensäureäther verhält wie toluolsul-

finsaures Salz, also dem Agens gegenüber wie $\overset{\text{IV}}{\text{SC}_7\text{H}_7}$
O
OKa, nicht aber wie

$\overset{\text{VI}}{\text{SC}_7\text{H}_7}$
O
O
Ka

auftritt, in welchem Falle er durch Eintritt von Aethyl für

das Kaliumatom in Aethyltolylsulfon hätte verwandelt werden müssen und nicht, was thatsächlich der Fall, in die isomere Ester Verbindung.

2. Versuche mit benzolthiosulfonsaurem Salze.

Diese haben den Beweis geliefert, dass sich das benzolthiosulfonsaure Kalium gegen Chlorkohlensäureäther ganz analog dem toluolthiosulfonsaurem Salze verhält.

Aus der durch Einwirkung der Verbindungen in Alkohol erhaltenen Flüssigkeit wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch

Schütteln mit Aether ein Product erhalten, welches im Wesentlichen ein Gemenge von, nach der Reinigung durch Umkrystallisieren aus Alkohol, bei 45° schmelzendem Benzoldisulfoxyd und flüssigem Benzolsulfinsäureäthyläther darstellte, das kleine Mengen von Thioanhydriden von Benzolthiosulfonsäure enthielt. Das Benzoldisulfoxyd gab bei der Verseifung mit Kali ausser sulfinsaurem Kalium Phenyldisulfid (Schmelzpunkt 50°) und der Ester der Sulfinsäure Alkohol und die Säure, die leicht durch Ueberführung in Thiophenol mittelst nascirenden Wasserstoffs erkannt werden konnte. Benzolthiosulfonsäureäthyläther war in dem mit Aether aufgenommenen Producte, da dieses bei der Verseifung kein Aethylsulfid gab, nicht enthalten. Das in Wasser und Aether unlösliche Reactionsproduct bestand aus Anhydriden von Benzolthiosulfonsäure, wie sie in der vorhin erwähnten Abhandlung als Producte der Einwirkung von Jod und auch von Chlor auf benzolthiosulfonsaures Kalium beschrieben worden sind, namentlich der Pentathionverbindung (Schmelzpunkt 102°) und Trithionverbindung (Schmelzpunkt 133°). Die sehr leicht sich in diese beiden Verbindungen spaltende Tetrathionverbindung (Schmelzpunkt 77 — 78°) war, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge vorhanden. Das Gemisch dieser Verbindung löste sich in Kalilauge beim Erwärmen zu einer Flüssigkeit auf, welche Thiosulfonsäuresalz enthielt.

Die wässrige Flüssigkeit enthielt im Wesentlichen ausser Chlorkalium nur noch benzolsulfinsaures Kalium. Auch bei dieser Reaction entstand freier Schwefel, aber ausser Kohlensäure kein gasförmiger Körper, wovon wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugen konnten.

II. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Alkalisalze von Thiosulfonsäuren.

Nach einer Angabe von W. Spring, die sich in seiner Abhandlung: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren¹⁾ findet, soll das Natriumsalz der Aethylthiosulfonsäure (aus Aethylsulfonchlorid und Natriumsulfid entstehend) von Phosphorpentachlorid leicht unter Bildung eines Chlorides angegriffen werden, welches sich beim Erhitzen und selbst in der Kälte langsam unter Abspaltung von Schwefel zersetzt. Mit Natronlauge regenerire das Chlorid leicht das Natriumsalz, so dass ihm offenbar die Formel $C_2H_5S_2OCl$ zukäme.

Diese Angaben erweckten insofern unser Interesse, weil sie, wenn sie sich bewahrheiteten, das Natriumsalz der Thiosulfonsäure, welches

anderen Agentien gegenüber sich wie eine Verbindung $\begin{array}{c} \text{VI} \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{SNa} \end{array}$ verhält

¹⁾ Diese Berichte VII, 1162.

— es giebt z. B. mit Halogenalkylen Ester der Sulfonsäure (sogen. Disulfoxyde) — als eine Hydroxyl enthaltende Verbindung von der

Formel $\begin{array}{c} \text{VI} \\ \text{S} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{O} \\ \text{S} \\ \text{O Na} \end{array}$ erscheinen lassen. Im Lichte dieser Thatsachen wären

denn allgemein die Thiosulfonsäuren unzweifelhaft als tautomere Verbindungen nachgewiesen, als Körper mit Desmotropie erkannt. Es schien uns demnach wohl angezeigt, die Angaben von W. Spring näher zu prüfen, zumal mittlerweile in den aromatischen Thiosulfonsäuren leicht zugängliche und meistens wohl charakterisirte Derivate liefernde Verbindungen bekannt geworden waren.

2 Moleküle äthylthiosulfonsaures Kalium (bei 130° getrocknet) wurden mit 1 Molekül Phosphorpentachlorid innig verrieben, das Reactionsproduct in Eiswasser gegeben, nach einiger Zeit das darin unlösliche gelbliche Oel von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, durch Waschen mit einer sehr verdünnten Lösung von Natriumcarbonat von anhängender Säure befreit und dann in Aether aufgenommen. Das beim Verdunsten der ätherischen Lösung in gelinder Wärme bleibende Product wurde schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.958 g desselben gaben 0.164 g Chlorsilber, entsprechend 4.2 pCt. Chlor.

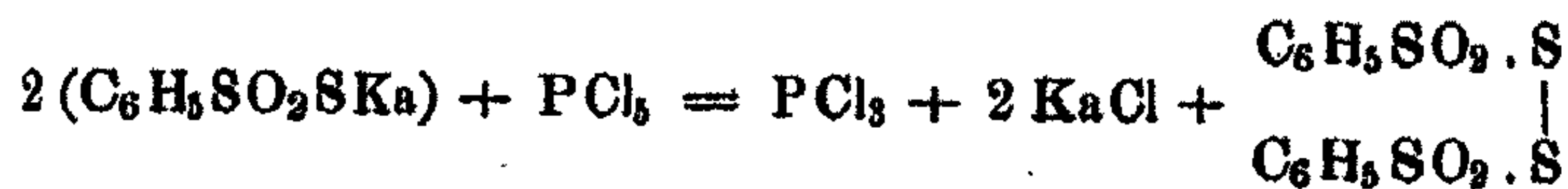
$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{OCl}$ verlangt 24.6 pCt. Chlor. 0.324 g eines Productes einer zweiten, unter gleichen Bedingungen wie die erste vorgenommenen Darstellung gaben 0.040 g Chlorsilber, entsprechend 3.08 pCt. Chlor.

Der geringe Chlorgehalt des Productes beweist, dass dasselbe das gesuchte Chlorid — falls überhaupt — nur in sehr untergeordneter Menge enthalten kann, wenn es sich auch bei Behandlung mit Kalilauge wesentlich, in Uebereinstimmung mit den Angaben von W. Spring, in thiosulfonsaures Kalium zurückverwandeln liess. Die durch Behandlung des Oeles mit wässriger Kalilauge in gelinder Wärme in kurzer Zeit entstandene Lösung wurde nach der Beseitigung des freien Alkalis mittelst Kohlensäure eingedunstet und der Rückstand mit siedendem absoluten Alkohol ausgezogen. Unter Hinterlassung von wenig Chlorkalium und Carbonat wurde eine Lösung erhalten, die beim Verdunsten Krystalle eines Salzes ausschied von den Eigenschaften und der Zusammensetzung des thiosulfonsauren Salzes.

0.5785 g des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.30 g Kaliumsulfat, entsprechend 23.2 pCt. Kalium. Die Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{SKa}$ verlangt 23.8 pCt. Kalium.

Den Schlüssel zur Lösung der Frage nach der Natur des fraglichen Productes gaben uns die wohlcharakterisirten Producte der Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Kaliumsalz der Benzolthiosulfonsäure in die Hand.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Salz scheint ausser von den Mengenverhältnissen der auf einander reagirenden Verbindungen und der Temperatur wesentlich auch von ganz unscheinbaren Umständen beeinflusst zu werden, denn wir erhielten anscheinend unter ganz gleichen Bedingungen sehr verschiedene Ausbeuten, wenn auch die Natur der Reactionsproducte schliesslich auf ein und denselben Vorgang zurückführte. Um es vorweg kurz zu sagen, wirkt Phosphorchlorid zunächst wie freies Chlor auf das Salz ein, im Sinne der Gleichung:



entsteht Phosphorchlorür, Chlorkalium und das Thioanhydrid der Sulfothiobenzolsulfonsäure, schlechtweg in der mehrfach erwähnten Abhandlung über Thioanhydride aromatischer Thiosulfonsäuren u. s. w. als die Tetrathionverbindung der Benzolreihe bezeichnet. Da diese Verbindung sich aber, wie in jener Abhandlung bewiesen wurde, leicht in die Pentathionverbindung und die Trithionverbindung spaltet, so liegt es auf der Hand, dass in der Regel, wenn überhaupt irgend welche nur sehr geringe Mengen jener präexistirenden Tetrathionverbindung, wesentlich nur deren Spaltungsproducte erhalten werden können. Wenn nun auf jede Molekel des Thiosalzes mehr als eine halbe Molekel Phosphorchlorid einwirkt, so ist es nicht ausgeschlossen, dass das Plus auf die genannten Thioanhydride weiter einwirkt, wobei unter Abspaltung von Schwefel Benzolsulfonchlorid, vielleicht aber auch kleine Mengen des jedenfalls wenig beständigen Chlorids der Thiosulfonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{SCl}$, gebildet werden könnten¹⁾.

Allerdings ist zu bemerken, dass wir direct die Einwirkung von Phosphorchlorid auf jene Thioanhydride noch nicht studirt haben — das behalten wir uns noch vor — weil es vorläufig zu genügen schien, den Nachweis dafür geliefert zu haben, dass die fragliche Reaction wesentlich auf die Bildung jener Thioanhydride hinausläuft, und dass bei denselben das Thiosalz nicht sich wie eine die Hydroxylgruppe enthaltende Verbindung verhält.

Der an den jedenfalls zunächst gebildeten Thioanhydriden etwa weiter noch stattfindende Process ist für die Frage nach der Tautomerie der Thiosulfonsäure zweifellos irrelevant.

Bei den vielen Versuchen der Einwirkung des Phosphorchlorids auf das Thiosalz wurden die Verbindungen theils im Verhältnisse gleicher Molekeln, theils im Verhältnisse von 1 Molekel zu $\frac{1}{2}$ Molekel

¹⁾ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{S} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{S} \end{array} + \text{PCl}_5$ könnten geben $2\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{SCl} + \text{PCl}_3$.

unter möglicher Vermeidung von Temperaturerhöhung innig mit einander vermischt, das Reactionsproduct in kaltes Wasser eingetragen und nach einiger Zeit das Wasserunlösliche — M — mechanisch abgetrennt. Dieses, welches entweder frei von Chlor war oder nur sehr geringe Mengen davon enthielt, bestand entweder aus einer harten Masse, oder es war backig. In letzterem Falle wurde es zur Entfernung der, übrigens nicht bedeutenden, flüssigen Beimengung (Sulfo-benzolchlorid?)¹⁾ auf eine Platte von verglühtem Porcellan gebracht. Bei allen Versuchen enthielt die von M abgehende wässrige Flüssigkeit, ausser Salzsäure und Phosphorsäure, phosphorige Säure und Spuren von Schwefelsäure.

Das Wasserunlösliche — M — bestand in jedem Falle aus einem Gemenge der drei oben erwähnten Thioanhydride, in welchem immer die Pentathionverbindung und Trithionverbindung überwogen. Durch fractionirte Krystallisation aus geeigneten Lösungsmitteln, in der aus der so oft angezogenen Abhandlung über Thioanhydride u. s. w. sich ergebenden Weise, gelang es, aus dem Rohproducte die eine wie die andere Verbindung im Zustande völliger Reinheit zu isoliren und durch ihre Eigenschaften, ihren Schmelzpunkt und ihr chemisches Verhalten unzweifelhaft zu identificiren. Auch wurde nachgewiesen, dass die so erhaltene, glatt bei 77—78° schmelzende Tetrathionverbindung sich beim Umkrystallisiren aus Eisessig in Trithionverbindung vom Schmelzpunkt 134° und Pentathionverbindung vom Schmelzpunkt 101—102° zerlegen liess.

0.3657 g dieser Pentathionverbindung gaben 1.1484 g Baryumsulfat, entsprechend 43.12 pCt. Schwefel. $(C_6H_5SO_2)_2S_3$ verlangt 42.3 pCt. Schwefel.

Endlich gaben alle hier in Rede stehenden Producte beim Erwärmen mit Kalilauge Flüssigkeiten, die Thiobenzolsulfonsäuresalz enthielten.

Hiernach darf man wohl annehmen, dass das oben erwähnte, fragliche, wenig charakterisirte Product der Einwirkung von Phosphorchlorid auf äthylthiosulfonsaures Salz im Wesentlichen aus Verbindungen besteht, welche den bestimmt nachgewiesenen Producten der Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Salz der aromatischen Thiosulfonsäure sich an die Seite stellen, also aus Thioanhydriden von Aethylthiosulfonsäuren. Die Frage, worauf der geringe Chlorgehalt des Productes zurückzuführen ist, muss vorläufig als eine offene betrachtet werden.

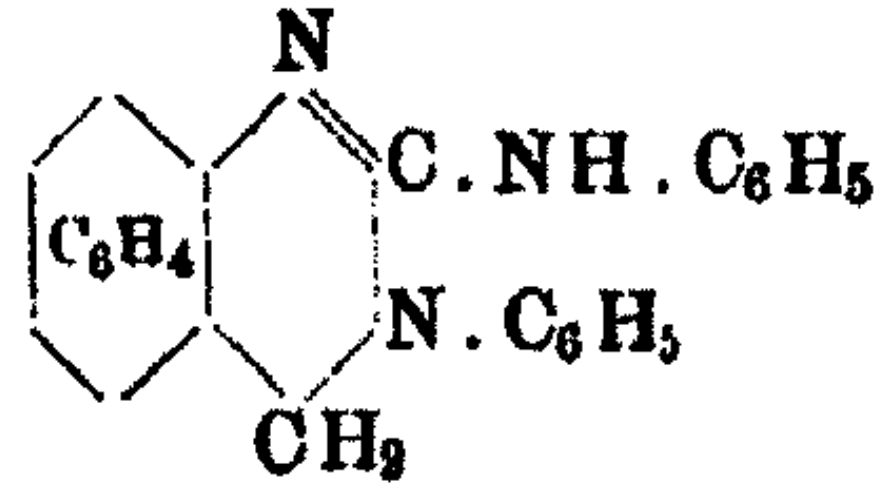
¹⁾ Dem Geruche nach zu urtheilen.

194. C. Paal und A. Bodewig: Zur Kenntniss der Chinazoline.

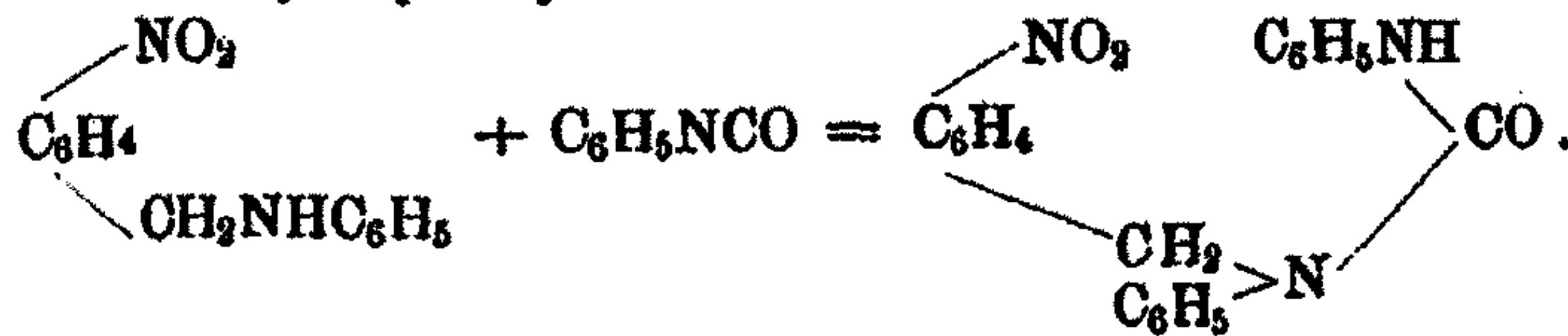
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. April.)

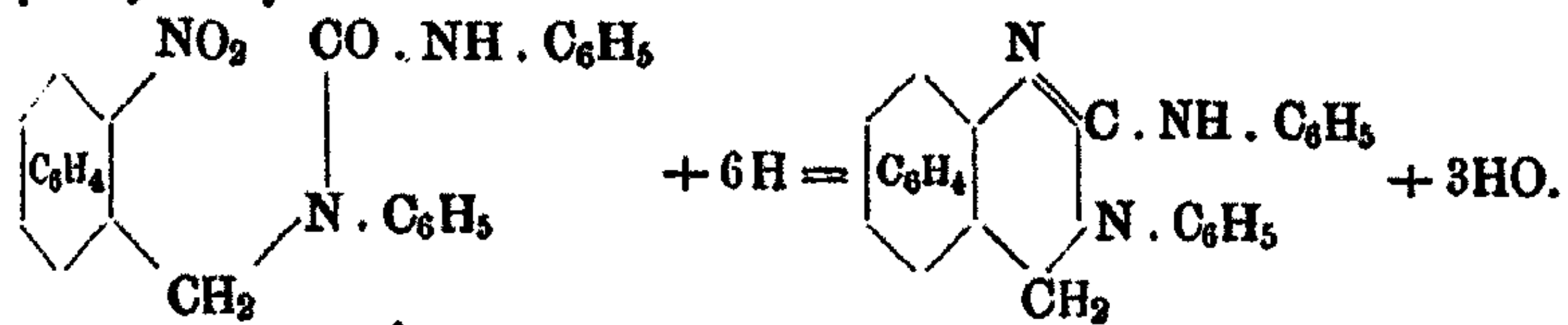
In der Absicht, zum 2-Phenylamido-3(7)-phenyldihydrochinazolin



zu gelangen, liessen wir auf *o*-Nitrobenzylanilin Phenylcyanat einwirken. Die beiden Verbindungen addiren sich quantitativ zum *o*-Nitrobenzylidiphenylharnstoff:

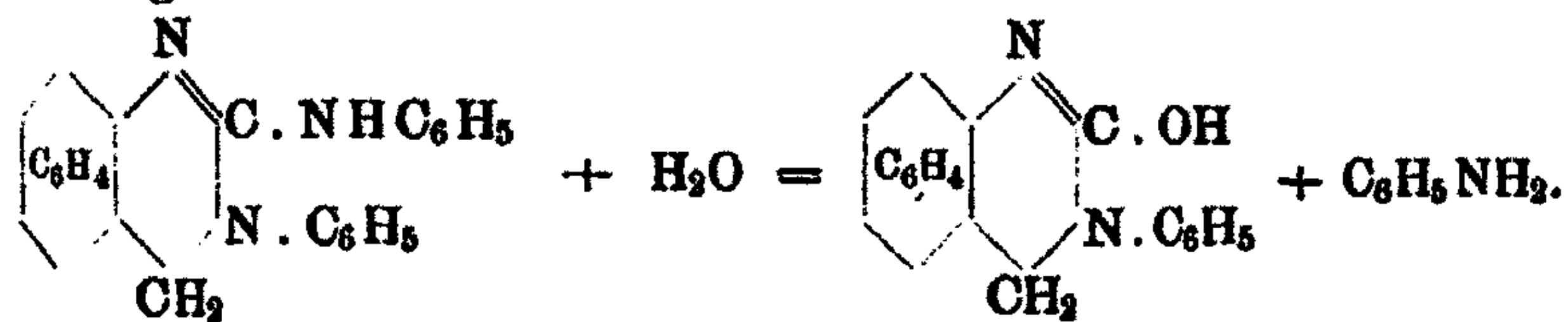


Diesen hofften wir durch Reduction in das gesuchte Anilidophenyldihydrochinazolin überzuführen:

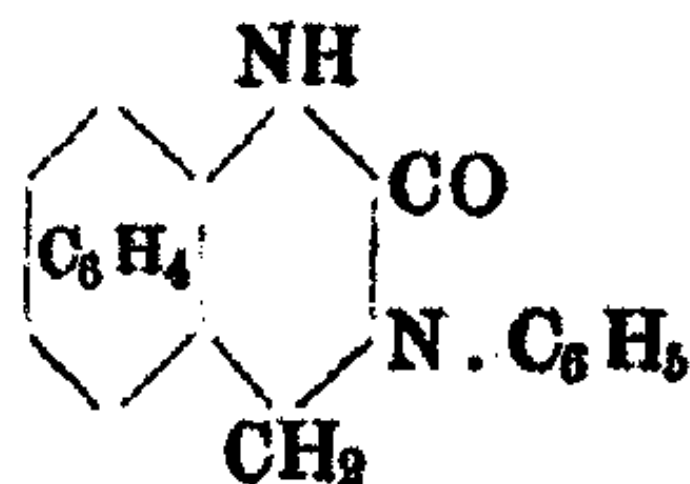


Der Process verlief aber in etwas anderer Weise. Bei der Reduction des Harnstoffs mit Zinn und Salzsäure entstand eine schwach basische Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ neben reichlichen Mengen von Anilin. Vergleicht man die empirische Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ der neuen Base mit derjenigen des erwarteten Anilidophenyldihydrochinazolins, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3$, so findet man, dass erstere Verbindung ein Atom Sauerstoff an Stelle des Anilidrestes $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ in letzterer enthält.

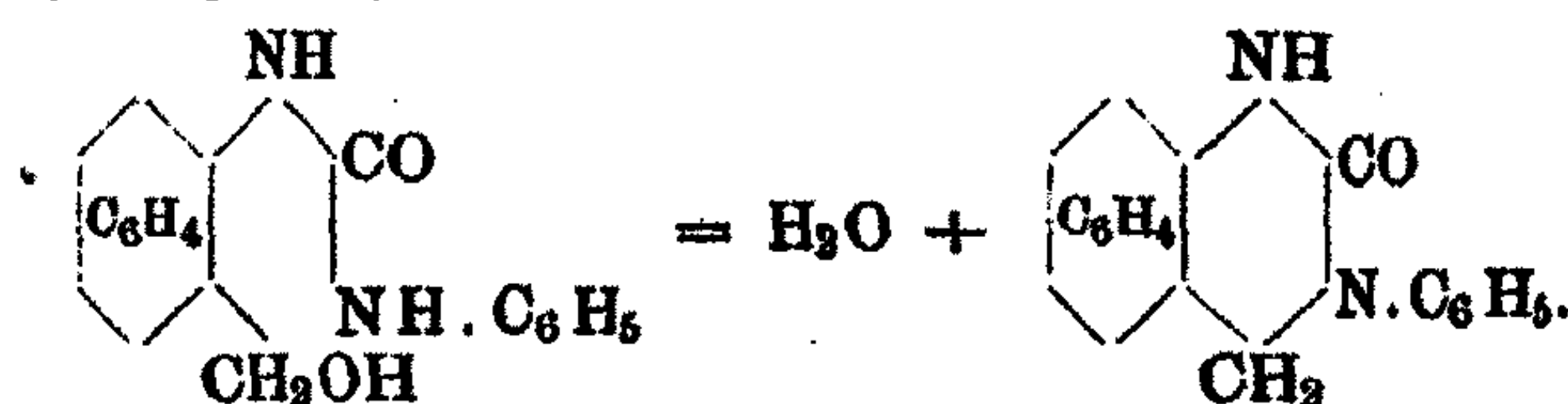
Die Entstehung der neuen Base ist leicht verständlich unter der Annahme, dass sich in der ersten Phase nach obiger Gleichung wirklich Phenylamidophenyldihydrochinazolin bildet, das aber in Folge seiner geringen Beständigkeit unter Aufnahme von Wasser in die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ und Anilin zerfällt:



Eine Substanz $C_{14}H_{19}N_3O$, welcher obige Formel oder die tautomere



zukommt, ist vor einiger Zeit von Söderbaum und Widman¹⁾ durch Behandlung des *o*-Oxytolylphenylharnstoffs (aus *o*-Amidobenzylalkohol und Phenylecyanat) mit Salzsäure erhalten und als Benzophenyldihydroacimiazin bezeichnet worden.



Zum Vergleich mit unserer Substanz haben wir die Base von Söderbaum und Widman nach den Angaben dieser Forscher dargestellt. Die beiden Basen erwiesen sich, wie aus der nachstehenden Beschreibung hervorgeht, als durchaus verschieden.

o-Nitrobenzylidiphenylharnstoff

entsteht durch kurzes Erhitzen äquimolekularer Mengen *o*-Nitrobenzylanilin und Phenylecyanat auf 120° . Die Addition vollzieht sich quantitativ. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem gelblichen Glase, das beim Uebergiessen mit Alkohol sogleich krystallinisch wird. Aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt, erhielten wir die Substanz in weissen Blättchen oder Täfelchen vom Schmp. $124-125^\circ$, die sich in den meisten organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, leicht lösen.

- I. 0.205 g Substanz gaben 0.5193 g Kohlensäure und 0.092 g Wasser.
 II. 0.33 g Substanz gaben 0.843 g Kohlensäure und 0.1437 g Wasser.
 0.2333 g Substanz gaben 25 ccm Stickstoff bei Temp. $= 18^\circ$ und Barom. $= 740$ mm.

	Gefunden		Ber. für $C_{20}H_{17}N_3O_2$
	I.	II.	
C	69.08	69.66	69.17 pCt.
H	4.98	4.84	4.89 „
N	—	12.04	12.10 „

Trägt man *o*-Nitrobenzylidiphenylharnstoff in überschüssiges alkoholisches Kali ein und erwärmt vorsichtig bis zur Lösung, so tritt unter Rothfärbung eine Spaltung des Harnstoffs ein.

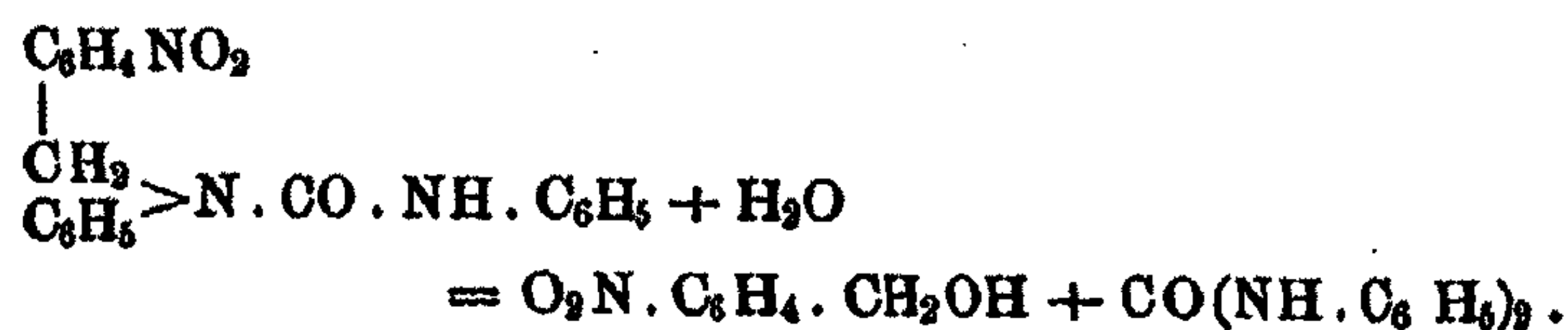
¹⁾ Diese Berichte XXII, 1670, 2934, 2938.

Auf Zusatz von Wasser fällt sym. Diphenylharnstoff in weissen Nadelchen aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden. Weisse, bei 233° schmelzende Nadeln.

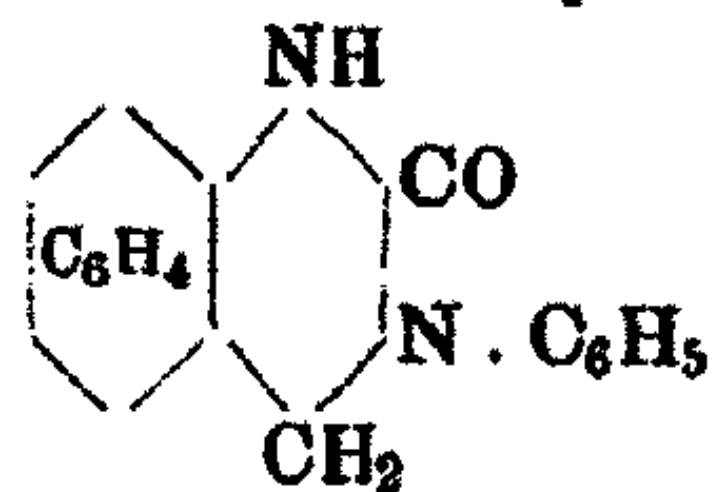
- I. 0.196 g Substanz = 0.53 g Kohlensäure¹⁾.
 0.213 g Substanz = 24.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 19° und Barom. = 742 mm.
 II. 0.1785 g Substanz = 0.4785 g Kohlensäure und 0.091 g Wasser.
 0.1415 g Substanz = 16.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 20° und Barom. = 743 ccm.

	Gefunden		Ber. für C ₁₃ H ₁₃ N ₂ O
	I.	II.	
C	73.74	73.11	73.58 pCt.
H	—	5.65	5.66 »
N	12.91	13.05	13.21 »

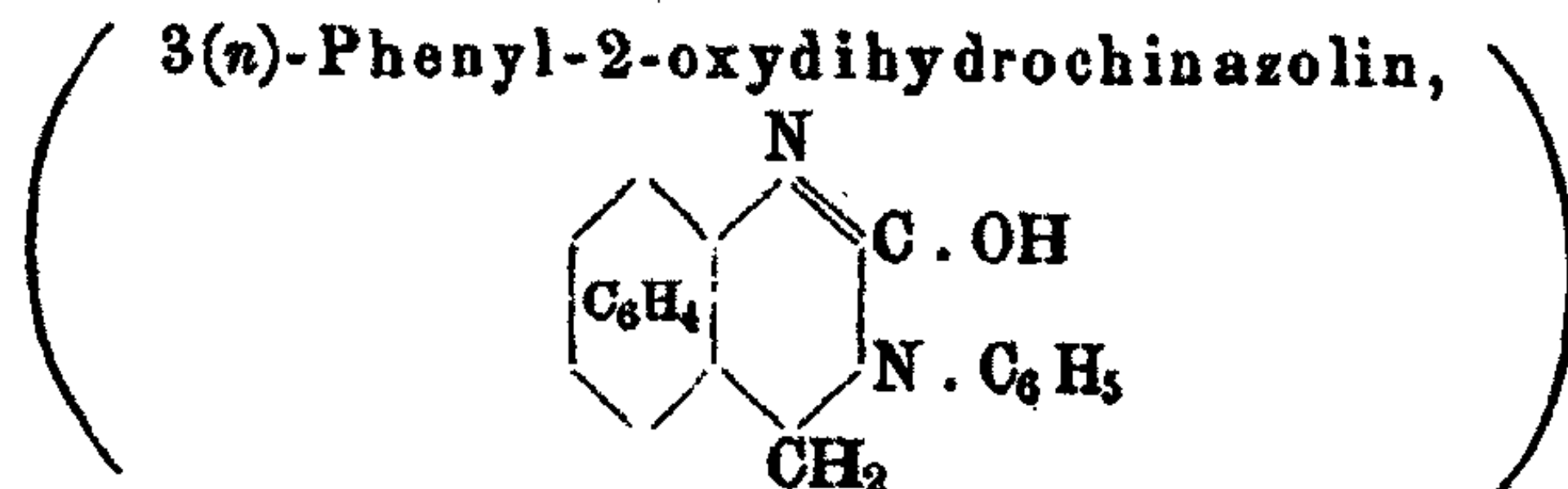
Aus dem alkalischen Filtrat des mit Wasser ausgefallten Diphenylharnstoffs schieden sich beim Ansäuern braune, amorphe Flocken ab, die nicht zum krystallisiren gebracht werden konnten. Offenbar zerfällt der *o*-Nitrobenzylidiphenylharnstoff unter dem Einfluss des alkoholischen Kali in Diphenylharnstoff und *o*-Nitrobenzylalkohol, welcher letzterer durch das überschüssige Alkali in amorphe Producte umgewandelt wird.



3(*n*)-Phenyl-2-ketotetrahydrochinazolin,



oder



Die Reduction des *o*-Nitrobenzylidiphenylharnstoffs geschah in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure. Auf Zusatz von über-

¹⁾ Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

schüssiger concentrirter Salzsäure fällt das Zinndoppelsalz der Base $C_{14}H_{12}N_2O \cdot HCl \cdot SnCl_2$ krystallinisch aus. Das bei der Reduction abgespaltene Anilin bleibt in Lösung und wurde daraus nach dem Uebersättigen mit Alkali im Wasserdampfstrom übergetrieben. Im Destillat konnte es durch seine Farbenreactionen leicht nachgewiesen werden.

Da das salzsaure Salz der neuen Base, wie Versuche lehrten, durch Wasser dissociirt wird, so erwies es sich in der Folge als zweckmässig, die Zerlegung des Zinndoppelsalzes nicht durch Schwefelwasserstoff, sondern durch gelbes Schwefelammon zu bewerkstelligen. Das Salz wurde damit fein verrieben, längere Zeit stehen gelassen und aus dem weissen, ungelöst bleibenden Rückstande die Base durch Auskochen mit Alkohol isolirt. Sie krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen, gut ausgebildeten Nadeln, welche bei 170° schmelzen und sich leicht in Benzol, mässig in Alkohol und Aether, fast gar nicht in Ligroin lösen.

I. 0.2285 g Substanz = 0.6246 g Kohlensäure und 0.113 g Wasser.
0.3035 g Substanz = 34 ccm Stickstoff bei Temp. = 17° und Barom. = 736 mm.

II. 0.1125 g Substanz = 12.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 17° und Barom. = 736 mm.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$
	I.	II.	
C	74.55	—	75.00 pCt.
H	5.49	—	5.35 »
N	12.58	12.50	12.50 »

Wir versuchten den Körper in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium zu reduciren. Aus dem Reactionsproducte wurde eine Substanz gewonnen, die sich durch Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeit und Analyse als mit der ursprünglichen Base identisch erwies.

0.1167 g Substanz = 0.3217 g Kohlensäure und 0.062 g Wasser.

0.1438 g Substanz = 16.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 19° und Barom. = 732 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$
C	75.19	75.00 pCt.
H	5.90	5.35 »
N	12.69	12.50 »

Isomere Base $C_{14}H_{12}N_2O$

(Benzophenyldihydroacimiazin)

Nach den Angaben von Söderbaum und Widman (loc. cit.) wurde *o*-Amidobenzylalkohol in Benzol gelöst und dazu die äqui-

moleculare Menge Phenylcyanat gegeben. Die Mischung verwandelt sich in einen Krystallbrei des bei 191—192° schmelzenden *o*-Oxytolylphenylharnstoffs. Wir haben den Körper sowohl aus Aceton, als auch aus abs. Alkohol-Ligroin und verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei sich der Schmelzpunkt nicht änderte.

Der Harnstoff wurde mit überschüssiger, concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade digerirt, wobei nur theilweise Lösung eintrat.

Die Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt und die Base durch wässriges Ammoniak in weissen Flocken gefällt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erhielten wir sie in weissen glänzenden Blättchen oder flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 144—145°. (Söderbaum und Widman fanden den Schmelzpunkt bei 145 bis 146°.

0.1764 g Substanz = 0.4847 Kohlensäure und 0.0858 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$
C	74.93	75.00 pCt.
H	5.40	5.35 "

In dem von der Salzsäure nicht gelösten Rückstand vermutheten wir das salzsaure Salz der Base. Der Körper erwies sich in der That als chlorhaltig, es gelang aber nicht, dasselbe durch Digeriren mit verdünntem Alkohol und Ammoniak aus der Substanz zu entfernen.

Wie ersichtlich sind die beiden Basen von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2O$, denen nach ihrer Bildungsweise eigentlich die gleiche Constitution zugeschrieben werden müsste, von einander vollständig verschieden. Die eine krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 170°, die andere in flachen Nadeln oder Blättchen, die bei 145° schmelzen.

Ob hier ein besonderer Fall von Tautomerie vorliegt, in welchem sowohl Lactam- als Lactimform unter gewöhnlichen Verhältnissen beständig sind, oder ob die Verschiedenheit der zwei Isomeren auf anderen Ursachen beruht, wird sich voraussichtlich durch ein eingehendes vergleichendes Studium der beiden Verbindungen entscheiden lassen. Versuche in dieser Richtung sind bereits in Angriff genommen. Auch soll die durch Reduction aus dem Additionsproducte von *o*-Nitrobenzylanilin und Phenylsenföhl entstehende Base mit dem von Söderbaum und Widman l. c. dargestellten Benzophenyldihydrothiomiazin $C_{14}H_{12}N_2S$ verglichen werden.

195. Walther Hempel und L. M. Dennis: Ueber die volumetrische Bestimmung der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe.

[Eingegangen am 15. April].

In Ermangelung geeigneter Trennungsmethoden bezeichnet man bei der Gasanalyse die Kohlenwasserstoffe, welche mit concentrirter Schwefelsäure oder Bromwasser absorbirbar sind, als schwere Kohlenwasserstoffe. Sehr verschiedenartige Verbindungen, die zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur eigentliche Gase (Acetylen, Aethylen u. s. w.), zum Theil Dämpfe (Benzol, Naphtalin u. s. w.) sind, werden so unter einem gemeinsamen Sammelnamen zusammengefasst. Es ist hierin der Hauptgrund zu suchen, warum die volumetrische Leuchtgasanalyse oftmals keinerlei Zusammenhang mit der Leuchtkraft erkennen lässt. Je nachdem nämlich die kohlenstoffreichen, dampfförmigen Kohlenwasserstoffe vorwiegen oder zurücktreten, ändert sich die Leuchtkraft in sehr starker Weise.

Bunsen¹⁾ hat die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe bestimmt, indem er das sorgfältig zuvor über Chlorcalcium getrocknete Gas durch eine lange und weite, wenig geneigte, mit absolutem Alkohol gefüllte Glasröhre und darauf durch eine mit Alkohol gefüllte Waschflasche streichen liess. Die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe werden von dem Alkohol zurückgehalten und können durch Eingiessen in eine gesättigte, wässrige Kochsalzlösung abgeschieden werden. Abgesehen davon, dass man bei dieser Art der Bestimmung sehr grosse Quantitäten von Gas anwenden muss, giebt der Versuch über die Volumprocente, in welchen die Dämpfe im Gas enthalten sind, keinerlei Aufschluss.

Berthelot versucht mittelst Bromwasser die Kohlenwasserstoffe zu trennen, was aber nach Treadwell und Stokes²⁾ zu ungenauen Resultaten führt.

E. St. Claire-Deville³⁾ hat eine grosse Reihe von Bestimmungen ausgeführt, indem er die Dämpfe durch Abkühlung auf -22°C . abschied. Die Verfasser haben die angeführten Methoden auf ihre Brauchbarkeit geprüft und sind in Folge davon zu einem ganz einfachen, schnell ausführbaren Verfahren gekommen, welches gestattet, in ungefähr 20 Minuten den Gehalt an Dämpfen in Volumprocenten genau zu ermitteln.

Zur Ausführung von Bunsen's Verfahren wurden 1427 Liter des Dresdner Leuchtgases verwendet. Man erhielt 15.4 ccm flüssiger

¹⁾ Gasometrische Methoden, 2. Aufl. Seite 144.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3131.

³⁾ Journal des usines à Gaz 1889, 13.

Kohlenwasserstoffe, aus welchen durch fractionirte Destillation und Ausfrieren 3.5 ccm reines Benzol abgeschieden werden konnten.

1497 Liter gaben nach der Methode von E. St. Claire-Deville 13 ccm flüssige Kohlenwasserstoffe mit 5 ccm Benzol.

Dass beide Methoden nicht übereinstimmende Werthe lieferten, ist in dem Umstande zu suchen, dass es unmöglich ist, eine Temperatur von -22° für mehrere Tage constant zu halten. Obgleich bei unseren Versuchen die Verhältnisse sehr günstig waren, da wir dieselben während sehr kalter Wintertage anstellten, sind wir trotz aller Sorgfalt nicht im Stande gewesen, sehr bedeutende Temperaturschwankungen zu vermeiden. Immerhin lehrt der Versuch, dass die Bunsen'sche Methode auf das gewöhnliche Leuchtgas angewendet, mehr Kohlenwasserstoffe liefert als die von E. St. Claire-Deville. Wir haben dann versucht, ob man nicht unter Anwendung von ganz wenig absolutem Alkohol aus 100 ccm Gas die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe absorbiren und direct volumetrisch bestimmen könnte.

Es hat sich gezeigt, dass dies mit Leichtigkeit gelingt, vorausgesetzt, dass man nur nachträglich die Alkoholdämpfe mit ganz wenig Wasser wieder absorbirt. Das anzuwendende Verfahren ist das nachfolgende:

Das Leuchtgas wird in einer einfachen Gasbürette¹⁾ über mit Leuchtgas gesättigtem Sperrwasser gemessen. Hierauf wird es vermittelst einer ganz engen Verbindungscapillare in eine Gaspipette übergeführt, in welcher sich über Quecksilber 1 ccm absoluten Alkohols befindet und mit diesem 3 Minuten lang geschüttelt. Man bedient sich hierfür zweckmässig einer Gaspipette, die nach Art der Explosionspipetten²⁾ eingerichtet ist. Durch Heben oder Senken der Niveaugugel kann man vermittelst einer an die Capillare der Pipette angesteckten Bürette mit Leichtigkeit jede beliebige Quantität von Alkohol oder Wasser einsaugen oder austreiben. Um zu verhindern, dass der angewendete Alkohol ausser den Dämpfen Gase absorbirt, sättigt man denselben vor dem eigentlichen Versuche mit dem Leuchtgas, indem man ungefähr 50 ccm Leuchtgas in die Pipette einsaugt und mehrere Minuten mit dem Alkohol schüttelt und dann wieder austreibt. Beim Ueberführen des Gases lasse man das Sperrwasser nur bis in die Capillare treten; man vermeide die Verdünnung des Alkohols. Das durch das Schütteln mit Alkohol von den dampfförmigen Kohlenwasserstoffen befreite Gas wird hierauf in die Bürette zurückgeführt, wobei man ängstlich vermeidet, dass Alkohol in die Verbindungscapillare tritt, um eine Verunreinigung des Gummischlussstückes der Bürette auszuschliessen. Um nun den Alkoholdampf aus

¹⁾ Gasanalytische Methoden von Walther Hempel S. 22, Fig. 17.

²⁾ Ebenda selbst S. 102, Fig. 44.

dem Gasreste zu absorbieren, bringt man denselben wieder in eine Pipette, in welcher sich 1 ccm Wasser über Quecksilber befindet, und schüttelt 3 Minuten lang, worauf man das Gas in die Bürette zurückführt. Die so erhaltene Volumdifferenz entspricht den Dämpfen. Das verwendete Wasser muss ebenfalls vorher mit dem Gase gesättigt sein. Temperaturdifferenzen sind möglichst zu vermeiden.

Ueber die Genauigkeit, welche so erreicht werden kann, geben nachfolgende Zahlen Aufschluss.

Hundert Kubikcentimeter Dresdner Leuchtgas in einer mit Quecksilber gefüllten Gasbürette mit Temperatur- und Barometercorrection (Pettersson'sches Rohr) gemessen, ergaben in 2 Versuchen:

0.74 und 0.70 pCt dampfförmiger Kohlenwasserstoffe.

Um ein Gas von bekanntem Gehalt an dampfförmigen Kohlenwasserstoffen zu erhalten, wurden 90 ccm des obigen Leuchtgases eine ganz kurze Zeit in einer Pipette mit Benzol zusammengebracht. Es ergab sich eine Volumvermehrung auf 93.1 ccm. Dieses Gas in der beschriebenen Weise behandelt ergab

89.4 ccm. Gasrest.

Bei einem zweiten Versuch gaben in ganz gleicher Weise 90 ccm Gas nach dem Behandeln mit Benzol 93, nach der Absorption mit Alkohol 89.4 ccm.

Die Versuche lehren, dass man im Stande ist, mit 1 ccm Alkohol und 1 ccm Wasser aus einem Gas, welches etwa 3 pCt. Dämpfe enthielt, diese quantitativ genau zu absorbieren.

Das Gas, in einer gewöhnlichen, mit Wasser gefüllten Gasbürette gemessen, im Uebrigen aber ganz gleich verfahren, ergab:

0.5 — 0.63 pCt. Dämpfe.

Ein Oelgas in dieser Weise analysirt ergab 4.6 pCt. dampfförmige Kohlenwasserstoffe.

Da die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe in beträchtlichem Grade in Natronlauge löslich sind, so fiel bei der gewöhnlichen Leuchtgasanalyse die Kohlensäurebestimmung immer etwas zu hoch aus.

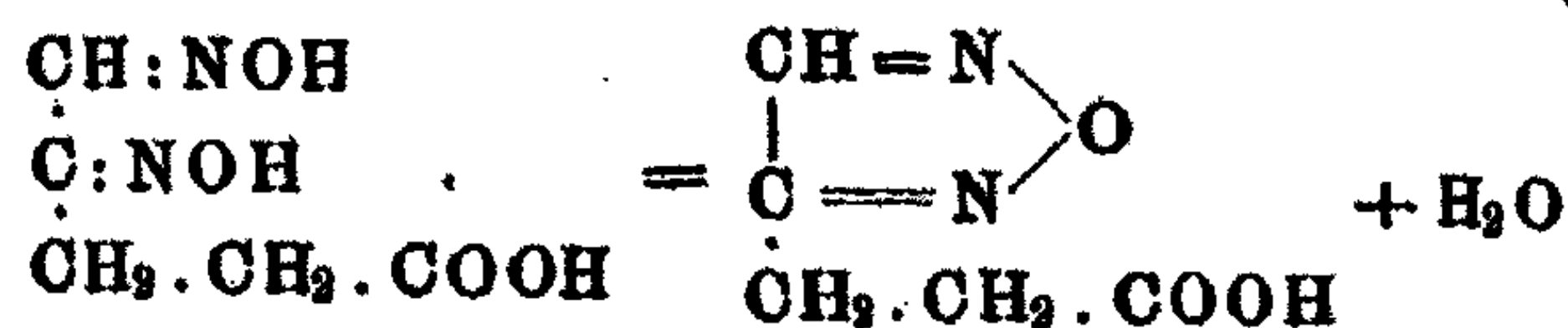
Dieser Fehler wird nun in einfachster Weise vermieden, wenn man die Bestimmungsmethoden in nachstehender Reihenfolge vornimmt: Dampfförmige Kohlenwasserstoffe, Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Sumpfgas.

196. Ludwig Wolff und Paul F. Gans:
Ueber Furzancarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

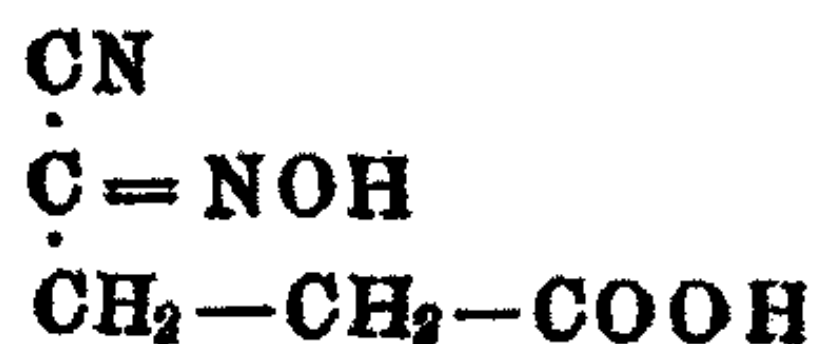
(Eingegangen am 15. April.)

Diisonitrosovaleriansäure verliert, wie der Eine von uns kürzlich darlegte¹⁾, unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure ein Mol. Wasser und geht dabei in eine einbasische Säure, die Furzanpropionsäure, über, deren Bildungswiese durch die Gleichung:



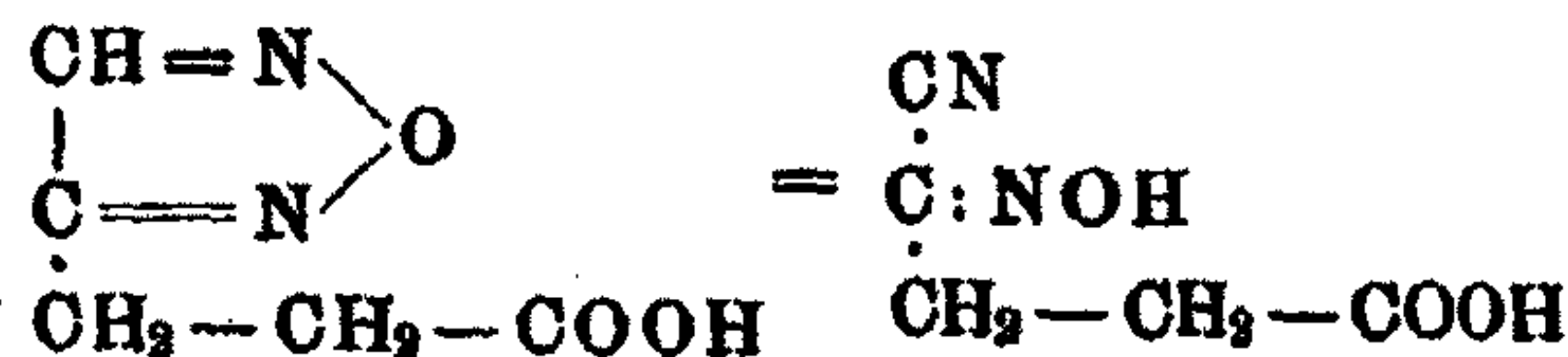
zum Ausdruck gebracht wurde. Die Grundlagen dieser Auffassung bildeten folgende Beobachtungen.

Die Furzanpropionsäure besitzt noch die normale Kette von 5 Kohlenstoffatomen — Ueberführung derselben in Glutarsäure — und enthält ihrem gesammten Verhalten nach die Stickstoffatome weder in Form von Cyan- noch Nitrosogruppen; hierzu gesellt sich noch die interessante Thatsache, dass die Säure durch kalte Natronlauge oder Ammoniak momentan in die isomere Cyannitrosobuttersäure verwandelt wird, deren Constitution sich mit aller Sicherheit durch die Formel



wiedergeben lässt.

Die Umlagerung der Furzanpropionsäure erfolgt demgemäss im Sinne der Gleichung:



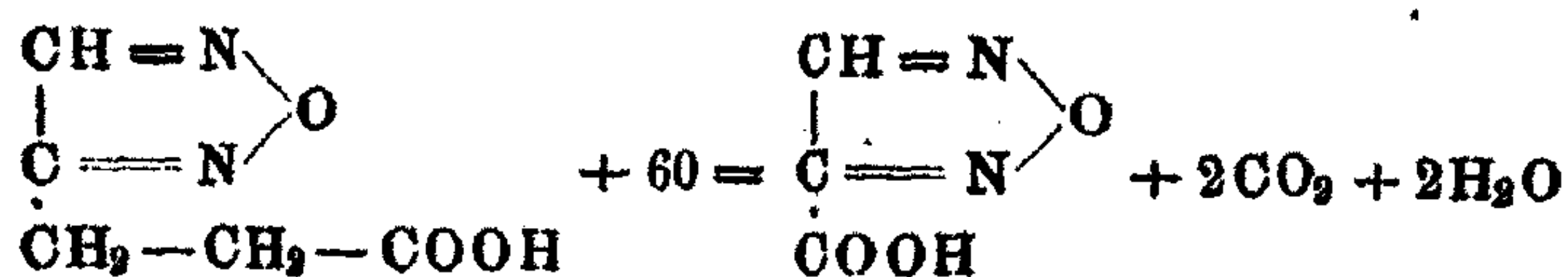
und erscheint durch die Wanderung des Wasserstoffatoms des Furzanringes an Sauerstoff unter Rückbildung der Isonitrosogruppe hervorgerufen.

Eine wichtige Stütze war dieser Art der Interpretation gegeben, wenn es gelang, die Furzanpropionsäure zu Furzancarbonsäure zu oxydiren und in letzterer einen Körper mit dem typischen Verhalten gegen kalte wässrige Alkalien aufzufinden, denn dann war es wohl unzweifelhaft, dass die Verbindungen aus obigem ringförmigen Atom-

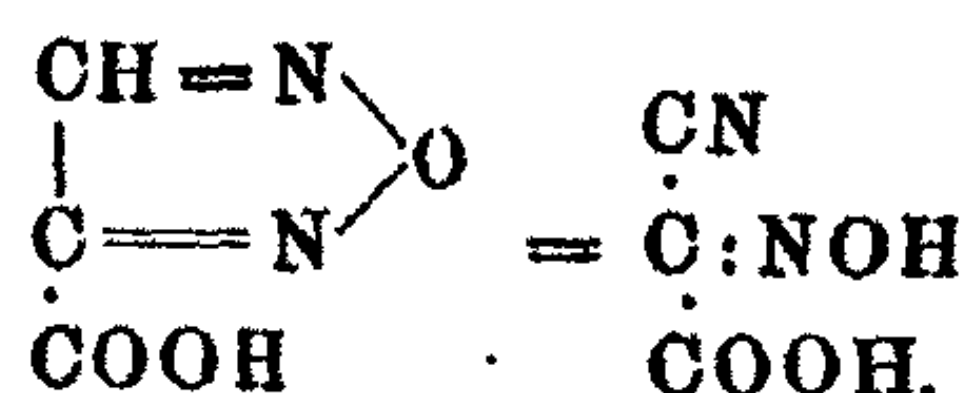
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 260, 79.

complex mit einer Seitenkette von einem bzw. drei Kohlenstoffatomen bestehen.

In der That konnten wir unter besonderen Versuchsbedingungen die Oxydation entsprechend der Gleichung:

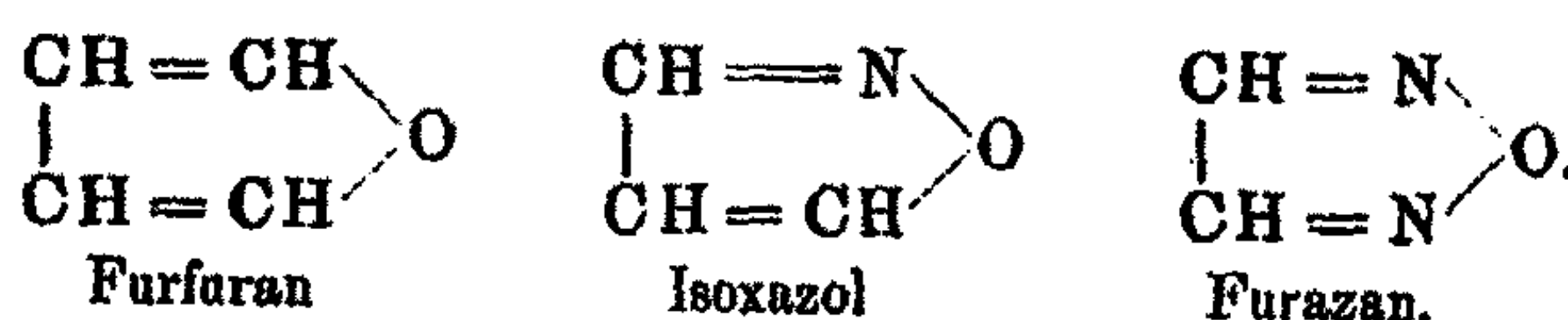


bewerkstelligen und die so erhältliche Furazancarbonsäure mittelst Alkalien in Cyannitrosoessigsäure und des Weiteren in die von Baeyer entdeckte Nitrosomalonsäure überführen. Diese Umlagerung ist der gleichen Art wie die oben für die Furazanpropionsäure angegebene nämlich:



Damit halten wir die gegebene Constitution der in Rede stehenden Furazanverbindungen endgültig erwiesen.

Es wurde früher schon darauf hingewiesen¹⁾, wie sehr der Charakter der Furazanverbindungen verändert erscheint, wenn beide Wasserstoffatome des Ringes durch Radicale ersetzt sind; so ist das Diphenylfurazan von Auwers und V. Meyer²⁾ eine sehr beständige Verbindung, auf welche Natronlauge ohne jeden Einfluss bleibt. Völlig analog liegen nun die Verhältnisse bei den Isoxazolen³⁾, welche als Furfuran aufgefasst werden können, in dem eine an Sauerstoff gebundene Methylgruppe durch Stickstoff ersetzt ist. Sie stehen mithin zu dem Furfuran in derselben Beziehung wie das Furazan zum Isoxazol:



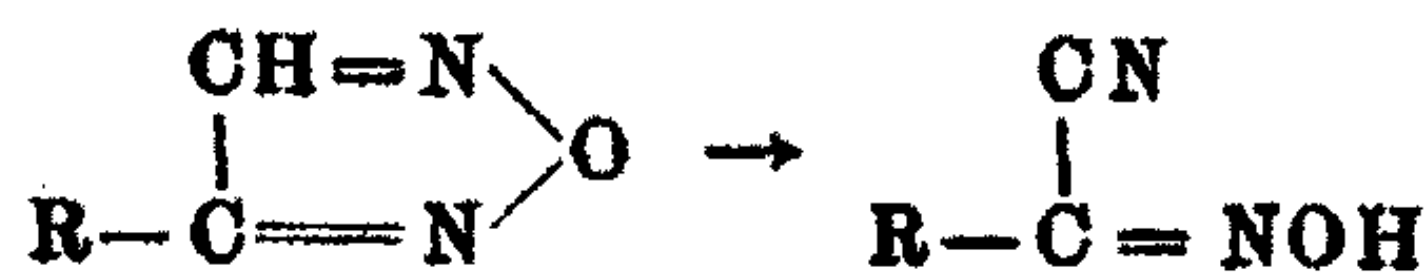
Diese nahen Beziehungen kommen denn auch zum Ausdruck in dem Verhalten der beiden Körperklassen gegen Natronlauge oder Natriumäthylat. Enthalten nämlich diese Verbindungen noch eine an Stickstoff gebundene Methylgruppe, so findet die moleculare Umlagerung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 260, 100.

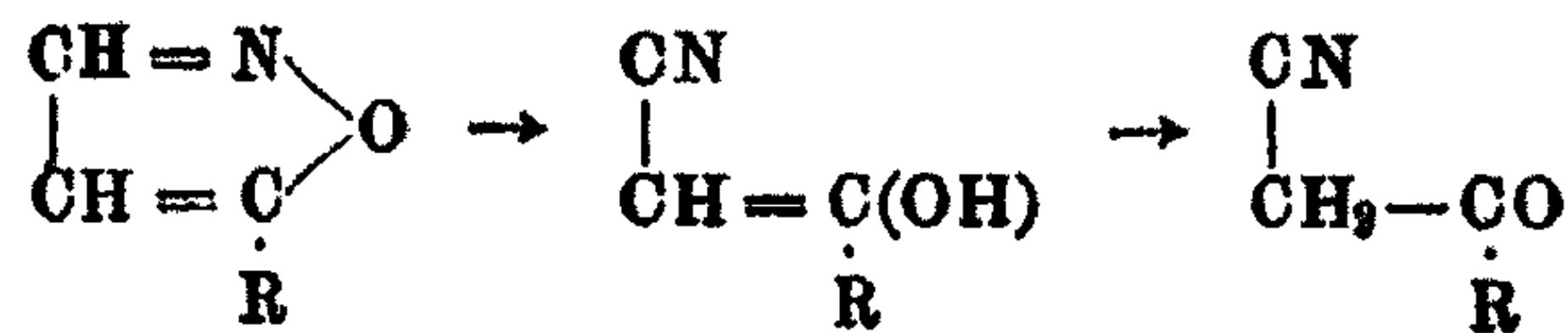
²⁾ Diese Berichte XXI, 809.

³⁾ Claisen und Stock, diese Berichte XXIV, 130.

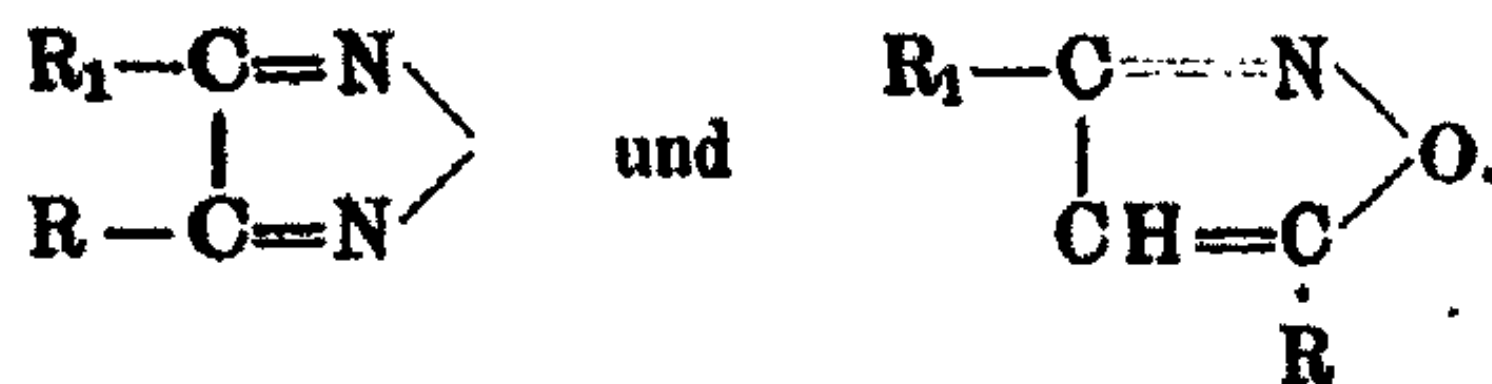
in gleichem Sinne statt, es entstehen Cyannitrosokörper bzw. Cyan-
ketone, wie es die folgenden Schemata versinnbildlichen:



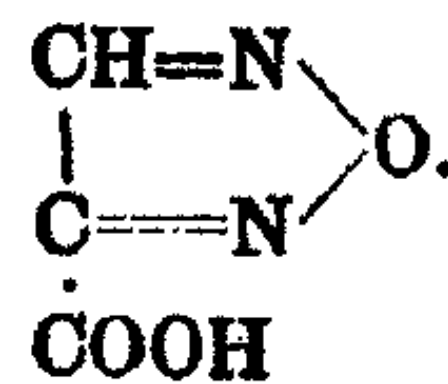
und



Dagegen ist das Molekül dem Einfluss alkalischer Lösungen
enthoben, wenn sich an Stelle des Wasserstoffatoms der vermerkten
Methingruppe ein Radical (R_1) befindet, z. B. bei:



Oxydation der Furazanpropionsäure; Furazancarbonsäure.



Bei der Oxydation der Säure mittelst übermangansaurem Kalium
sind die Versuchsbedingungen von besonderer Wichtigkeit, weil einer-
seits die Reaction leicht zu weit geht, andererseits ein Theil der Säure
unverändert bleibt, wodurch die Reinigung des Productes sehr erschwert
wird. Nach folgendem Verfahren gelingt es, 65 pCt. der Theorie
an reiner Säure zu erhalten.

Je 2 g der Säure werden in einer Mischung von 20 g concentrirter
Schwefelsäure und 100 ccm Wasser gelöst und bei einer Temperatur
von 85—90° mit einer heiss gesättigten wässrigen Lösung von 20 g
Permanganat in etwa 4 Portionen derart versetzt, dass man vor wei-
terem Zusatz des Oxydationsmittels stets völlige Entfärbung der Flüs-
sigkeit abwartet. Die Oxydation verläuft im Anfang ziemlich rasch unter
lebhafter Kohlensäureentwicklung, verlangsamt sich später etwas und
ist nach Verlauf von 8—9 Stunden beendet. Man filtrirt vom Braun-
stein ab und schüttelt das Filtrat, welches als Nebenproducte Blau-
säure und wenig Salpetersäure enthält, direct mit Aether aus. Die
neue Säure bleibt anfangs ölig zurück, erstarrt aber bald zu grossen,
weissen Blättern, welche durch zweimaliges Umkrystallisiren aus
siedendem Benzol in völlig reinem Zustand gewonnen werden können.

In den Mutterlaugen befindet sich ein schwer zu trennendes Gemisch der unveränderten Verbindung mit Furazancarbonsäure, das zweckmässig einer weiteren Oxydation unterworfen wird.

Nach der Analyse besitzt die Säure die Zusammensetzung $C_3H_2N_2O_3$.
0.1970 g (Schwefelsäure-trocken) gaben 0.2271 g Kohlensäure und 0.0275 g Wasser.

0.1814 g gaben 37.6 com. Stickstoff bei 11° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_3H_2N_2O_3$	Gefunden
C	31.57	31.42 pCt.
H	1.75	1.54 „
N	24.56	24.49 „

Die Furazancarbonsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Chloroform und Benzol, wenig in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Aus siedendem Benzol krystallisirt sie in grossen, atlasglänzenden Blättern oder Nadeln, welche bei 107° zu farblosem Oel schmelzen.

In wässrigen Alkalien löst sie sich mit tiefgelber Farbe auf und giebt dabei augenblicklich die Salze der isomeren Cyannitrosoessigsäure; durch kochendes Wasser wird sie langsam unter Bildung von Blausäure zersetzt.

Die wässrige Säurelösung röthet Lakmus und liefert mit Carbonaten wohlcharakterisirte, gegen siedendes Wasser wenig beständige Salze.

Furazancarbonsaures Calcium, $(C_3HN_2O_3)_2Ca + H_2O$, durch Sättigen der kalten Säurelösung mittelst kohlensaurem Calcium dargestellt, krystallisirt in kleinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln; es enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches über Schwefelsäure nicht abgegeben wird. Bei 100° tritt bereits Zersetzung ein.

I. 0.2038 g der lufttrockenen Substanz gaben 0.0970 g Calciumsulfat.

II. 0.1789 g gaben 0.0855 g Calciumsulfat.

	Berechnet	Gefunden	
	(für $CC_3HN_2O_3)_2Ca + H_2O$	I.	II.
Ca	14.08	14.01	13.85 pCt.

Die aus dem Salz in Freiheit gesetzte Säure war unveränderte Furazancarbonsäure. Beim Kochen seiner wässrigen Lösung lagert es sich langsam in das später beschriebene Salz der Cyannitrosoessigsäure um; daneben entsteht Blausäure.

Furazancarbonsaures Silber, $C_3HN_2O_3Ag$, fällt als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man die Lösung des Calciumsalzes mit salpetersaurem Silber versetzt. Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in biegsamen, glänzenden Nadeln aus, welche beim gelinden Erwärmen verpuffen. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird es in ein

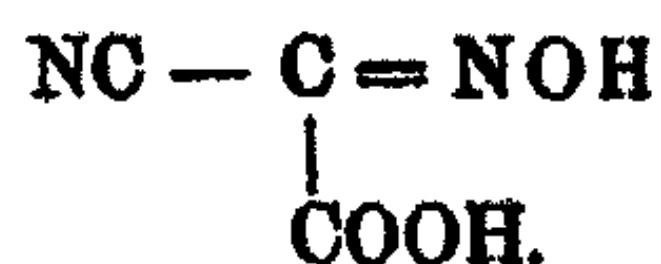
gelbes, krystallinisches, auch in siedendem Wasser kaum lösliches Salz zersetzt.

0.1591 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0.0996 g Chlorsilber und 0.0026 g Silber.

Ber. für $C_3H_2N_2O_3Ag$
Ag 48.86

Gefunden
48.71 pCt.

Umlagerung der Furazancarbonsäure, Cyannitrosoessigsäure,



Furazancarbonsäure wird von überschüssiger Natronlauge mit intensiv gelber Farbe aufgenommen und sofort in Cyannitrosoessigsäure umgewandelt, doch ist es bei Verarbeitung grosser Substanzmengen vortheilhaft, die alkalische Lösung einige Stunden sich selbst zu überlassen. Der mit Schwefelsäure stark angesäuerten Flüssigkeit entzieht Aether sehr leicht die neue Verbindung, welche nach Abdunsten des Lösungsmittels in berechneter Menge zunächst als farbloses Oel hinterbleibt und im Exsiccator bald in eine strahlenförmig krystallisirte Masse übergeht.

Zu den folgenden Analysen wurde die Säure einmal aus einer Mischung von Aether und Benzol und dann aus wenig Wasser umkrystallisirt. Im lufttrockenen Zustand enthält sie $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, welches im Vacuum bei Zimmertemperatur langsam entweicht.

I. 0.1864 g lufttrockene Substanz gaben 0.2025 g Kohlensäure und 0.0419 g Wasser.

II. 0.1776 g gaben 0.1917 g Kohlensäure und 0.0437 g Wasser.

0.1807 g gaben 35.3 ccm Stickstoff bei 11° und 741 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$		I.	II.
C	29.26		29.61	29.43 pCt.
H	2.43		2.46	2.70 >
N	22.76		22.71	— >

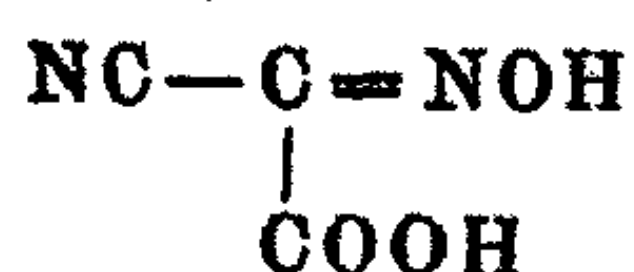
0.1889 g lufttrockene Substanz verloren im Vacuum 0.0135 g Wasser und gaben dann 0.2048 g Kohlensäure und 0.0279 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden
	für $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$	$C_3H_2N_2O_3$	
H_2O	7.31	—	7.14 pCt.
C	—	31.57	31.81 >
H	—	1.75	1.76 >

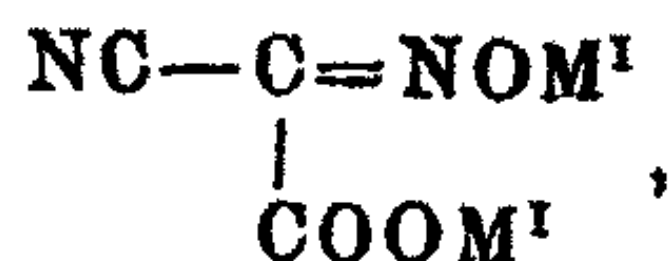
Die Cyannitrosoessigsäure ist in Wasser, Aether und Alkohol sehr leicht, in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff schwer löslich; sie lässt sich am Besten derart reinigen, dass man ihre concentrirte äthe-

rische Lösung mit Benzol bis zur beginnenden Trübung versetzt und in den Exsiccator bringt; es krystallisiren dann prachtvoll ausgebildete, wasserhelle Prismen aus, die an sehr feuchter Luft etwas hygroskopisch sind. Die krystallwasserhaltige Säure schmilzt bei 103° unter Kohlensäureentwicklung zu farblosem Oel, das sich, gegen 130° erhitzt, unter explosionsartigem Anschäumen in einen gut krystallisirten Körper, vermuthlich Cyanursäure zersetzt. Die wasserfreie Verbindung schmilzt unter den gleichen Erscheinungen bei 129° .

Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und giebt, wie alle Nitrososäuren, mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, welche auf Zusatz einer Mineralsäure verschwindet. Beim Kochen mit Wasser entwickelt die Säure Blausäure, durch kochende Kalilauge wird sie in Ammoniak und Nitrosomalonsäure übergeführt. Diese letztere Reaction ist bezeichnend für die der Säure zuertheilte Constitution:



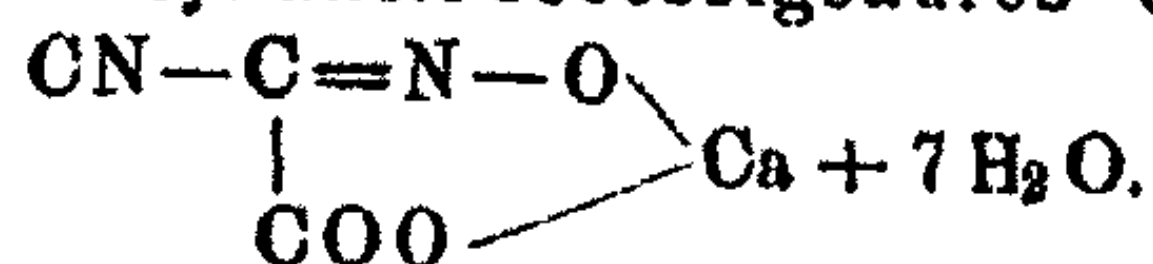
Auffallender Weise verhält sie sich kohlensauren Alkalien und Erdalkalien gegenüber als starke zweibasische Säure und liefert damit Salze von der Formel:



welche im wasserfreien Zustand gelb gefärbt sind und sich in Wasser mit gelber Farbe lösen; die sauren Salze sind farblos. Diese starksauren Eigenschaften der Isonitrosogruppe stehen offenbar in ursächlichem Zusammenhang mit der benachbarten Stellung der negativen Cyan-, Carboxyl- und Nitrosogruppen.

Von den Salzen wurden nur die folgenden der Analyse unterworfen:

Neutrales cyannitrosoessigsäures Calcium,



Durch Sättigen der kalten, wässrigen Säurelösung mit kohlensaurem Calcium erhält man eine gelbe Lösung, welche beim Eindunsten über Schwefelsäure das neutrale Salz in Form weisser, gut ausgebildeter, sechseitiger Täfelchen abscheidet. Das Salz löst sich leicht in heissem Wasser, weniger leicht in kaltem Wasser und hält in lufttrockenem Zustand 7 Mol. Wasser gebunden. Im Exsiccator verwittert es unter Abgabe von etwa 4 Mol. Wasser zu einem citronengelben Pulver, welches bei 100° kaum Gewichtsverlust erleidet, bei höherer Temperatur sich aber bräunt.

I. 0.2059 g lufttrockenen Salzes gaben im Exsiccator 0.0537 g Wasser ab und lieferten 0.1005 g Calciumsulfat.

II. 0.2018 g gaben 0.0990 g Calciumsulfat.

	Berechnet für $(C_3HN_3O_3)_2Ca + 7H_2O$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
H ₂ O (4 Mol.)	25.89	26.08	—	
Ca	14.38	14.32	14.45	

Das gelbe Salz wird beim Verweilen an der Luft oder mit einem Tropfen Wasser überschichtet, unter Wasseraufnahme wieder weiss und löst sich, wie auch das Kalium- oder Natriumsalz, in Wasser mit gelber Farbe auf; man kann hieraus schliessen, dass das Molekül des Calciumsalzes in wässriger Lösung entweder wasserfrei ist oder 3 Mol. Wasser bindet.

Eisenchlorid ertheilt der wässrigen Lösung eine tiefrothe Farbe.

Neutrales cyannitrosoessigsäures Silber,



In der wässrigen Lösung des neutralen Calciumsalzes erzeugt Silbernitrat einen gelben, flockig krystallinischen, in heissem Wasser kaum löslichen Niederschlag, welcher zufolge der Analyse das neutrale Salz vorstellt.

0.1684 g gaben 0.1343 g Chlorsilber und 0.0097 g Silber.

	Ber. für $C_3N_2O_3 Ag_2$	Gefunden
Ag	65.85	65.73 pCt.

Das Salz verpufft beim gelinden Erwärmen und ist in überschüssiger Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich. Bei vorsichtigem Zusatz von Salpetersäure wird es weiss und verwandelt sich in

Saures cyannitrosoessigsäures Silber, $C_3HN_3O_3 Ag$.

Dasselbe fällt auch als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man zu einer wässrigen Lösung der freien Säure salpetersaures Silber fügt.

Es lässt sich leicht aus siedendem, wenig Salpetersäure enthaltendem Wasser umkrystallisiren und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in langen, weissen Nadeln ab.

0.1580 g gaben 0.0196 g Chlorsilber und 0.0085 g Silber.

	Ber. für $C_3HN_3O_3 Ag$	Gefunden
Ag	48.86	48.98 pCt.

Beim Erhitzen verpufft es; durch anhaltendes Kochen mit Wasser, leichter noch durch gelindes Erwärmen mit sehr verdünntem Ammoniak wird es in das gelbe, neutrale Salz umgewandelt. Durch die Möglichkeit der leichten Ueberführung des weissen Salzes in das gelbe und umgekehrt ist ein bequemes Erkennungsmittel der Cyannitrosoessigsäure an die Hand gegeben.

Verseifung der Cyannitrosoessigsäure zu
Nitrosomalonsäure.

Kocht man 1 Theil der Cyannitrosoessigsäure oder Furazan-carbonsäure mit einer Lösung von 2 Theilen Kali in 6 Theilen Wasser am Rückflusskühler, bis die Entwicklung von Ammoniak aufhört, so enthält die Flüssigkeit die berechnete Menge des Salzes der Nitrosomalonsäure, welche in der von Baeyer¹⁾ angegebenen Weise isolirt und in Form der bereits bekannten Kalium- und Silbersalze²⁾ analysirt wurde. Die dabei gemachten Beobachtungen stehen mit den Angaben von Baeyer in voller Uebereinstimmung, so dass ein Zweifel über die Natur der Säure nicht walten kann.

Das Kaliumsalz schied sich bei Zusatz von Alkohol zu der mit Essigsäure angesäuerten Lösung anfangs ölig ab, erstarrte aber bald zu weissen Prismen, welche, nochmals in Wasser gelöst und mit Alkohol ausgefällt, bei der Analyse zur Formel $C_3HNO_5K_2 + \frac{1}{2}H_2O$ stimmende Zahlen gaben.

0.1812 g lieferten 0.1465 Kaliumsulfat.

Ber. für $C_3HNO_5K_2 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
K 35.84	36.20 pCt.

Das Silbersalz besass die von Baeyer angegebenen charakteristischen Eigenschaften und die Zusammensetzung $C_3HNO_5Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$.

0.1840 g gaben 0.1464 Chlorsilber und 0.0018 Silber.

Ber. für $C_3HNO_5Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
Ag 60.67	60.81 pCt.

Die aus dem Silbersalz mittelst Salzsäure in Freiheit gesetzte Säure hinterblieb beim Verdunsten der filtrirten Lösung im Vacuum als strahlenförmig krystallisirte Masse, welche durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aether und Benzol in Form glänzender, weisser Nadeln erhalten wurde. Dieselben schmolzen unter Gasentwicklung bei 139°; V. Meyer³⁾ giebt den Schmelzpunkt bei etwa 126° liegend an. Auf dem Platinblech erhitzt, zersetzte sich die Säure unter Zischen und zerfiel beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung in Kohlensäure, Blausäure und Wasser.

Strassburg, im April 1891.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 181, 292.

²⁾ s. a. Conrad und Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 209, 212.

³⁾ Diese Berichte XVI, 608.

197. Carl Friedheim: Beiträge zur Kenntniss der complexen Säuren¹⁾.

IV. Die sogen. molybdänvanadinsäuren Salze von C. Friedheim und M. Liebert.

(Eingegangen am 17. April.)

Die vielfachen sich bei den Verbindungen des Wolframs und Molybdäns zeigenden Analogien liessen erwarten, dass ähnlich wie bei den Wolframvanadaten auch bei den Molybdänvanaten sich Anhaltspunkte dafür finden lassen würden, dieselben nicht als Salze sogen. »complexer« Säuren, sondern als Doppelsalze aufzufassen.

Angaben über hierher gehörende Körper sind zuerst von Gibbs²⁾, später in Anlehnung an dessen Untersuchungen von Milch³⁾ gemacht worden. Sie beschreiben die folgenden Verbindungen:

1. $2(\text{NH}_4)_2\text{O}$, V_2O_5 , 6MO_3 + 5 aq. G.
2. $3(\text{NH}_4)_2\text{O}$, $2\text{V}_2\text{O}_5$, 4MO_3 + 7 aq. M.
3. $8(\text{NH}_4)_2\text{O}$, V_2O_5 , 18MO_3 + 15 aq. G.
4. $10(\text{NH}_4)_2\text{O}$, $3\text{V}_2\text{O}_5$, 24MO_3 + 10 aq. M.
5. 5BaO , $2\text{V}_2\text{O}_5$, 16MO_3 + 29 aq. G.
6. 3BaO , $2\text{V}_2\text{O}_5$, 6MO_3 M.
7. 15BaO / $5(\text{NH}_4)_2\text{O}$ { $6\text{V}_2\text{O}_5$, 36MO_3 M.

nicht aber solche, welche, nur Vanadinsäure und Molybdänsäure enthaltend, nach den bisher für diese Körper geltenden Anschauungen als freie complexe Molybdänvanadinsäuren, von denen sich jene ableiten lassen, zu bezeichnen wären, obgleich das vielfach wechselnde Verhältniss in der Molekülanzahl beider Säuren zu einander ($\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MO}_3 = 1:2, 1:6, 1:8, 1:12, 1:18$) die Existenz einer ganzen Reihe von solchen erwarten lassen sollte.

Beide Autoren erhielten die aufgeführten Verbindungen entweder durch Einwirkung von Molybdänsäure auf normales Ammonvanadat (1, 2 und 3) oder durch die von Vanadinsäure auf saures Ammoniummolybdat (4), die Barytverbindungen durch Umsetzen der hierbei entstehenden Producte mittels Baryumchlorid, widersprechen sich jedoch in ihren Angaben zum grössten Theile.

Eine auch auf einige Kaliverbindungen ausgedehnte Wiederholung der Versuche, bei welchen nach früher von dem einen von uns entwickelten Gesichtspunkten⁴⁾ das Augenmerk auf sämtliche bei den Reactionen entstehenden Producte gelenkt werden musste, ergab die in folgender Uebersicht zusammengestellten Resultate⁵⁾:

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1505, 1580 und 2600.

²⁾ Amer. Chem. Journ. V, 369, ein Auszug diese Berichte XVI, 3062.

³⁾ Dissertation, Berlin 1887. ⁴⁾ Diese Berichte XIII, 1505, 1506.

⁵⁾ Die analytischen und experimentellen Details für die in der Tabelle niedergelegten Ergebnisse finden sich bei: Liebert, Beiträge zur Kenntniss der sogen. Vanadin-Molybdänsäure. Dissertation, Halle 1891.

		Producte der Einwirkung beider Körper auf einander			
Es wurde behandelt		1.	2.	3.	4.
1	$(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5$	$3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{MO}_3$ + 11 aq, schwach gelbliche, leicht lösliche Nadeln.	$(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5 + 4\text{aq},$ rothe, rhomboëdrische Krystalle	—	—
2	$(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5$	Ausgeschiedenes Vanadinsäurehydrat.	Im Ueberschuss gelöstes Molybdänsäurehydrat.	$5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MO}_3$ + 10 aq, gelbe, ziemlich leicht lösliche Krystalle.	—
3	$\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5$	Ausgeschiedenes Vanadinsäurehydrat.	$5\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MO}_3$ + 12 aq, ziemlich schwer lösliche, gelbe Krystalle.	—	—
4	$5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{MO}_3$	V_2O_5 unter anhaltendem Kochen.	$2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 6\text{MO}_3$ + 6 aq, ziemlich schwer lösliche, gelbe Krystalle.	$2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 4\text{MO}_3$ + 7 aq, schwach gelbliche, glänzende Nadeln.	—
5	$5\text{K}_2\text{O}, 12\text{MO}_3$	do.	$2\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 6\text{MO}_3 + 6\text{aq},$ schwer lösliche gelbe Krystallaggregate.	—	—
6	$\text{K}_2\text{O}, \text{MO}_3$	do.	$5\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MO}_3$ + 12 aq, wie unter 3.	$3\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 4\text{MO}_3 + 8\text{aq},$ gelblich weisse, sehr leicht lösliche Nadeln.	$\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5 + 4\text{aq},$ rothe rhombo- edrische Krystalle.
7	a $5\text{K}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MO}_3$ b $2\text{K}_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, 6\text{MO}_3$	BaCl_2 in der Kälte	$7\text{BaO}, 3\text{V}_2\text{O}_5, 18\text{MO}_3$ + 36 aq, gelbe, schwer lösliche Krystalle.	—	—

Während Milch und Gibbs den äusseren Verlauf der Reaction bei der

Einwirkung von Molybdänsäure auf normales Ammoniumvanadat

— sofortiges Eintreten einer Gelbfärbung der Lösung — in gleicher Weise beschreiben, erhalten sie doch schliesslich verschiedene Producte: Ersterer nach anhaltendem Kochen gelbe Krystalle von der Zusammensetzung:



und beim Unterbrechen des Verfahrens, sobald die leichte Lösbarkeit der Molybdänsäure nachlässt, den Körper



tafelförmige grünliche Krystalle¹⁾, während Milch beim Arbeiten auf dem Wasserbade — also annähernd unter den gleichen Bedingungen wie Gibbs beim letzten Versuche — nadelförmige Krystalle



erhält.

Verfährt man nach den Angaben von Milch, so scheidet sich zwar, bis auf den Wassergehalt mit seinen Resultaten übereinstimmend, der von ihm beschriebene Körper $3 (\text{NH}_4)_2 \text{O}, 2 \text{V}_2 \text{O}_5, 4 \text{MO}_3 + 11 \text{aq.}$ aus der intensiv rothen Lösung in schwach gelben, durch Absaugen und Trocknen auf porösem Porzellan zu reinigenden Krystallen aus, aber dieser ist nicht der einzige bei der Reaction entstehende. Wie sich schon beim Vergleich des Verhältnisses von Basis zu Vanadinsäure in dem angewendeten Ausgangsmaterial ($(\text{NH}_4)_2 \text{O} : \text{V}_2 \text{O}_5 = 1 : 1$) und in dem erhaltenen Körper ($(\text{NH}_4)_2 \text{O} : \text{V}_2 \text{O}_5 = 3 : 2$) ergibt, muss eine vanadinreichere Verbindung in der Mutterlauge vorhanden sein, und es gelingt in der That, nach starker Concentration derselben über Schwefelsäure und einigen weiteren Ausscheidungen des bereits erwähnten Productes in rothen, molybdänsäurefreien Krystallen Ammoniumbivanadat aus ihr zu erhalten. Damit ist die Einwirkung der Molybdänsäure auf das normale Ammonvanadat festgestellt: demselben wird unter Bildung eines sauren Vanadats Basis entzogen; im Sinne der Gleichung:



¹⁾ Es sei gleich hier erwähnt, dass dieser Körper nicht wieder erhalten wurde; sämtliche hierhergehörenden Verbindungen sind ursprünglich mehr oder weniger gelb, bei Zutritt reducirender Agentien (z. B. Staub) jedoch, wie alle Molybdate, grün bis blau gefärbt. Die Angabe Gibbs' lässt also darauf schliessen, dass eine niedere Sauerstoffverbindung vorlag.

entsteht Ammoniumdivanadat und -dimolybdat, die aber zum Theil weiter auf einander einwirken: ein Molekül der ersteren verbindet sich mit zwei Molekülen des letzteren zu dem Doppelsalz oder der isomorphen Mischung:



das ist aber nichts anderes, als das bisher „complex“ genannte Salz:



dessen Bildungsweise vollständig analog der anderer Doppelsalze verläuft¹⁾ oder derjenigen basischer Verbindungen durch Einwirkung von Wasser auf neutrale Salze, beispielsweise der des basisch schwefelsaurem Quecksilberberoxyduls nach der Gleichung:



wobei ja auch eine Zersetzung und darauf gleichzeitige Vereinigung der Zersetzungsproducte stattfindet.

Bei der Bereitung des von Milch beschriebenen Salzes kann eine weitergehende Zersetzung des Ammonvanadats, welches beim Kochen leicht Ammoniak verliert und in saures, unter Abscheidung von Vanadinsäurehydrat weiter zerfallendes Vanadat übergeht, nicht eintreten: Wohl aber ist dies der Fall, wenn man nach den Angaben von Gibbs die Molybdänsäure in die kochende Lösung des Vanadats einträgt: zunächst wird diese auch hierbei unter Gelbfärbung der Lösung leicht aufgenommen, allmählich jedoch geht dies langsamer von Statten und der Versuch muss stundenlang fortgesetzt werden, bis dies sein Ende erreicht hat. Im Rückstand findet sich hier ausgeschiedene Vanadinsäure, das Filtrat lässt von Zeit zu Zeit Molybdänsäure fallen — eine bereits von Gibbs gemachte Beobachtung²⁾ — und aus der canariengelben Lösung scheiden sich nur Krystalle aus, welche 10 pCt. $(NH_4)_2O$, 14.4 pCt. V_2O_5 , 68.45 pCt. MO_3 und 7.15 pCt. H_2O enthalten. Diese Werthe könnten, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, zu zwei Formeln führen:

Gefunden	Berechnet für 5 $(NH_4)_2O$, 2 V_2O_5 , 12 MO_3 + 10 aq.	Berechnet für 7 $(NH_4)_2O$, 3 V_2O_5 , 18 MO_3 + 15 aq.
$(NH_4)_2O$ 10.00	10.27	9.65 pCt.
V_2O_5 14.40	14.41	14.51 >
MO_3 68.45	68.21	68.68 >
H_2O 7.15	7.11	7.16 >

Berücksichtigt man jedoch, dass die Ammoniakbestimmung mit grösserer Schärfe als die der anderen Componenten ausgeführt werden kann, so verdient die erstere Annahme den Vorzug, die auch ferner

¹⁾ s. früher erwähnte Beispiele d. Ber. XXIII, 1530.

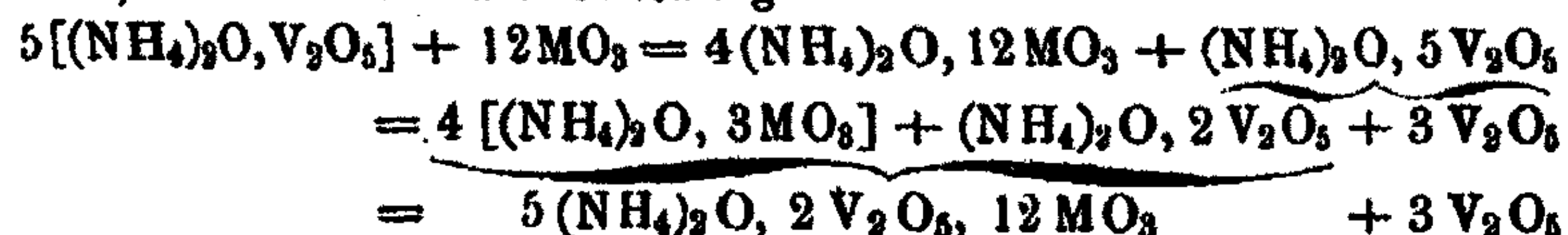
²⁾ — in this case is a tendency to a kind of supersaturation, a large excess of MO_3 being dissolved and separating from the liquid on cooling.

in der ganz unzweideutigen Analyse der gleich zu besprechenden, in analoger Weise erhaltenen Kaliumverbindung eine weitere Stütze findet.

Auch die Natur der Verbindung $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MO}_3 + 10\text{aq.}$ lässt sich nun einfach, ohne annehmen zu müssen, sie sei das Salz einer freien complexen Säure $5\text{H}_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 12\text{MO}_3$, erklären: Die Ausscheidung der Vanadinsäure bei der Reaction beweist, dass auch in diesem Falle die Molybdänsäure basisentziehend gewirkt hat, entweder dieselbe direct verdrängt oder durch Bildung saurer Ammonvanadate und deren beim Kochen eintretende Zersetzung deren Ausscheidung herbeigeführt hat, und man hat nur die Formel des Körpers zu zerlegen in

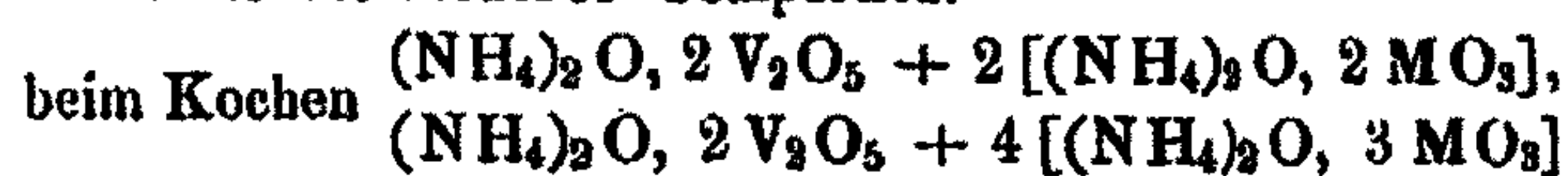


um zu erkennen, dass auch er als ein Doppelsalz betrachtet werden kann, welches nach der Gleichung

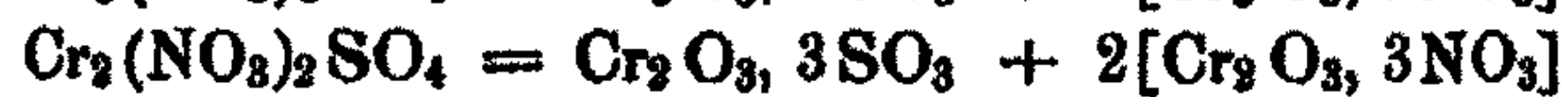


durch Zersetzung des gebildeten Vanadats unter Ausscheidung von Vanadinsäurehydrat und Vereinigung der gebildeten Componenten als einziges lösliches Product neben jenem bei der Reaction entstanden ist.

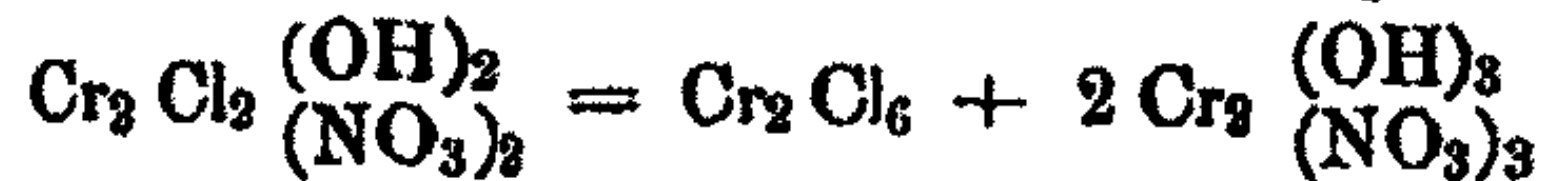
Dass bei niederer Temperatur



bei Anwendung gleicher Ausgangskörper gebildet wird, hat darin seinen Grund, dass im letzteren Falle eine weitere Einwirkung der Molybdänsäure stattfindet, also ein saureres Product entstehen muss: Das Dimolybdat wird eben in Trimolybdat übergeführt, und Analogien dafür, dass sich, wie hier, derselbe Körper mit verschiedenartigen an deren zu Doppelverbindungen vereinigt, sind durchaus nicht selten: Erinnert sei hier an den gewöhnlichen Chromalaun $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2\text{S}_2\text{O}_9 + 24\text{aq.}$ und an den durch Behandlung dessen concentrirter Lösung mit Alkohol¹⁾, daraus entstehenden Körper $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2\text{S}_2\text{O}_9$, an die Existenz von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbHPO}_4$ und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ²⁾, ferner an die von Schiff³⁾ beschriebenen Verbindungen von salpetersaurem und schwefelsaurem Chromoxyd bezw. Chromchlorid.



und



¹⁾ Graham-Otto, V. Aufl., Band 2, IV. Abth., S. 231.

²⁾ ibid. S. 1202.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 124, 174.

Beide Vanadinmolybdate müssen sich, wenn die oben entwickelte Ansicht richtig ist, d. h. die zweite einer weiteren Einwirkung der Molybdänsäure auf das Ausgangsproduct ihre Entstehung verdankt, in einander überführen lassen. Dies ist der Fall: man hat nur nöthig, das Milch'sche Salz mit Molybdänsäure zu kochen, um neben Vanadinsäurehydrat das zweite entstehen zu sehen, oder zur Lösung des letzteren Ammoniak hinzuzugeben, um zu dem entgegengesetzten Ergebniss zu gelangen¹⁾.

In ganz analoger Weise verläuft die

Einwirkung von Molybdänsäure auf eine kochende Lösung von Kaliumvanadat.

Auch hierbei entsteht unter Abscheidung von Vanadinsäure der Körper $5 K_2O, 2 V_2O_5, 12 MO_3 + 12 aq.$, der nach den entwickelten Gesichtspunkten als $K_2O, 2 V_2O_5 + 4 (K_2O, 3 MO_3)$ zu betrachten ist.

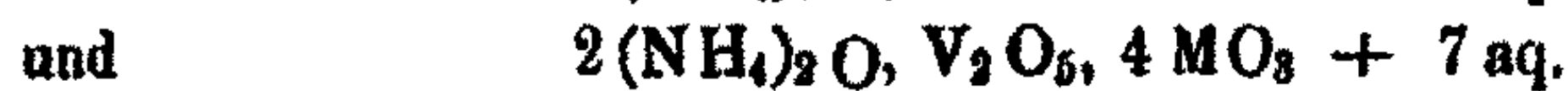
Eine weitere Stütze findet diese Auffassung in den bei der Einwirkung von Vanadinsäure auf Ammoniummolybdate erhaltenen Resultaten.

Von Gibbs wird diese Reaction nur als für die Bildung der Vanadinmolybdate geeignet erwähnt, während Milch beim Kochen von saurem Ammoniummolybdat mit Vanadinsäure ein gelbes krystallinisches Product



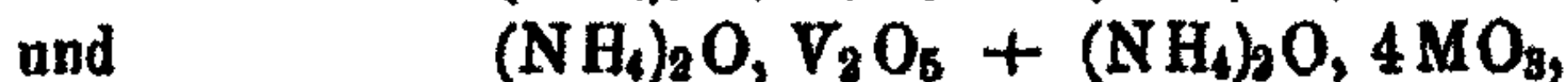
aus der gefärbten Lösung erhielt.

Es gelang nicht, einen derartigen Körper — die von Milch gemachten Angaben lassen sich auch auf ein vorliegendes Gemenge deuten — zu erhalten, dagegen wurde auch hier Molybdänsäure ausgeschieden, worauf hintereinander aus der tiefgelb gefärbten Lösung die Verbindungen



— letztere aus der stark eingeengten Mutterlauge — auskrystallisirten. Färbung der Lösung und Abscheiden der Säure beweisen, dass auch hier die Vanadinsäure basisentziehend wirkt.

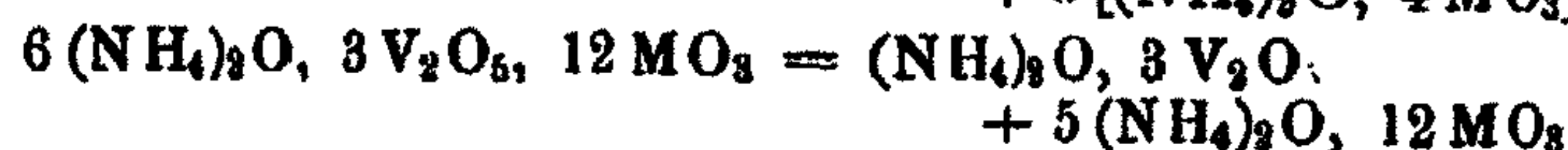
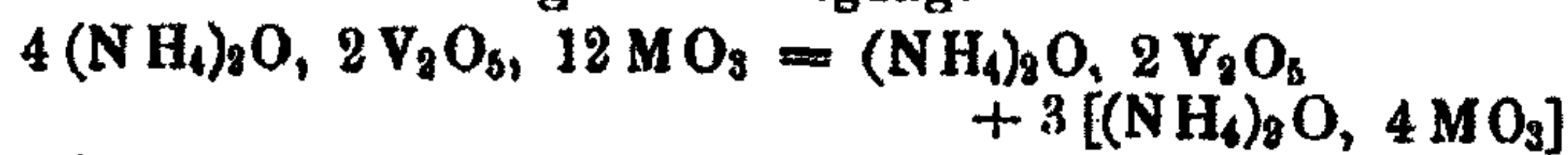
Die Formeln sind jedoch nur der einfachste Ausdruck der Analyse: Sie könnten zerlegt werden in



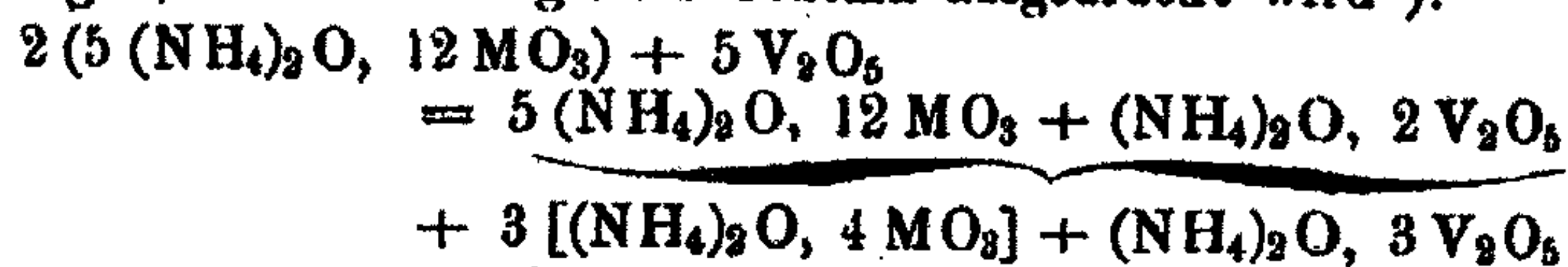
¹⁾ Das Gibbs'sche Salz 2 entspricht in seinen Eigenschaften vollständig, in seiner Zusammensetzung so nahe dem zuletzt erwähnten, dass beide für identisch anzusprechen sind; die damals unvollkommenen analytischen Methoden bedingten die abweichenden Werthe.

gegen welche Annahme jedoch der Umstand spricht, dass beim Zusammenbringen normaler Vanadate mit sauren Molybdaten sofort eine Gelbfärbung der Lösung eintritt¹⁾, d. h. saures Vanadat gebildet wird, also normale Vanadate neben sauren Molybdaten nicht bestehen können²⁾.

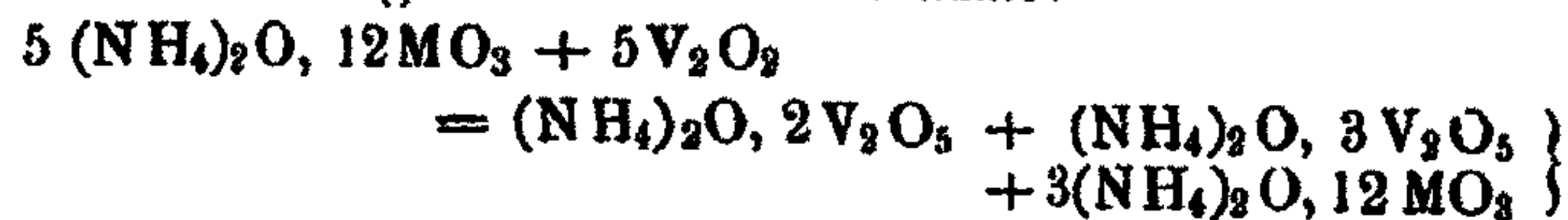
Dagegen ergibt sich bei Verdoppelung, bzw. Verdreifachung der Formeln auch hier eine glatte Zerlegung:



und demgemäss wäre der Verlauf der Reaction auch hier derartig zu erklären, dass verschiedene saure Vanadate gebildet werden, die sich mit den gleichzeitig entstehenden Molybdaten zu Doppelverbindungen vereinigen, wie durch folgendes Schema ausgedrückt wird³⁾:



Die Vanadinsäure entzieht einem Theil des sauren Molybdates Basis unter Bildung zweier saurer Vanadate:



von denen das erstere sich mit einem zweiten Molekül des angewendeten Molybdats, das zweite sich mit dem gebildeten Tetramolybdat zu dem Doppelsalz vereinigt⁴⁾.

¹⁾ Aus solchen Lösungen krystallisirt das Milch'sche Salz aus: ein weiterer Beweis für dessen doppelsalzartige Natur.

²⁾ Vergl. die vollständig entsprechenden Erscheinungen bei der Einwirkung normaler Vanadate auf saure Wolframate (diese Berichte XXIII, 1513).

³⁾ Hier und auch in der Tabelle ist die Zusammensetzung des gewöhnlichen sauren Ammonmolybdates durch die Formel $5(\text{NH}_4)_2\text{O}, 12\text{MO}_3 + 7\text{aq.}$ anstatt, wie es meistens geschieht, durch $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 7\text{MO}_3 + 4\text{aq.}$ ausgedrückt. Die bisher bei der Analyse des Salzes erhaltenen Werthe berechtigten ebenso zu der ersten Annahme: dann entspricht das Salz dem gewöhnlichen wolframsauren Ammon. Ich bin damit beschäftigt, die vorhandenen Analysen revidiren zu lassen und komme später auf diesen Gegenstand zurück. Fr.

⁴⁾ Auch die Einwirkung von Molybdansäure auf normales, durch Versetzen des sauren Salzes mit der berechneten Menge Basis hergestelltes Ammonmolybdat wurde untersucht, doch lässt sich nicht mit Bestimmtheit sagen, ob das hierbei erhaltene, nicht gut krystallisirte Salz $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{V}_2\text{O}_5, 5\text{MO}_3 + 8\frac{1}{2}\text{aq.}$ eine einheitliche Verbindung war, und da sich überdies die Lösung des normalen Ammoniummolybdates schon an der Luft zersetzt [Gmelin-Kraut II, 2, 194], kann dies Ergebniss nicht zur Beurtheilung der vorliegenden Frage herangezogen werden.

Die

Einwirkung von Vanadinsäure auf Kaliummolybdate verläuft in ähnlicher Weise.

Bei der Anwendung des sauren Salzes gelang es nicht, das zweite sehr leicht lösliche Product zu fassen, wohl aber ist das erste dem Ammoniumsalz vollständig entsprechend



zusammengesetzt, und die schliesslich ausgeführte Untersuchung der Einwirkung von Vanadinsäure auf normales Kaliummolybdat ergab weitere Anhaltspunkte für die Richtigkeit dieser Auffassung, denn hier entstanden nacheinander die Körper:



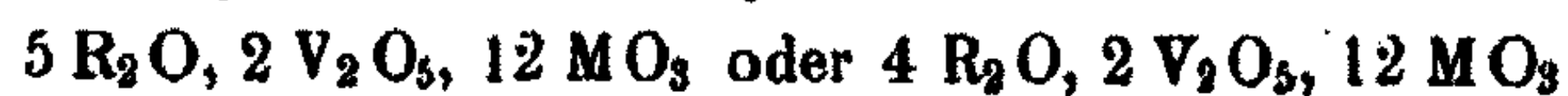
und schliesslich sogar Kaliumbivanadat



also ausser dem bereits beschriebenen Kaliumsalz das dem Milch-schen Ammonsalz entsprechende, d. h. andere Producte als bei der Anwendung des sauren Salzes, wodurch bewiesen wird, dass je nach der Natur der Ausgangsproducte verschiedene Doppelsalze erhalten werden, die Bildung der sogen. complexen Salze also in ganz gleicher Weise verläuft, wie die der sauren Salze mehrbasischer Salze, z. B. der Phosphorsäure und der Jodsäure¹⁾.

Die

Umsetzung der Verbindungen mit Baryumchlorid verläuft, gleichgültig, ob der Körper



angewendet wird, falls man mit verdünnter Lösung in der Kälte arbeitet, stets derartig, dass sich in schönen gelben Krystallen der Körper $7BaO, 3V_2O_5, 18MO_3 + 36aq.$ abscheidet, wogegen die oben erwähnten Verbindungen 5, 6 und 7 nicht zu erhalten waren.

Auch diese Verbindung lässt sich, da



ist, als Doppelverbindung oder isomorphe Mischung von Trimolybdat und -vanadat auffassen. Dass nicht die den angewendeten Alkali-verbindungen entsprechenden Barytverbindungen entstehen, darf nicht Wunder nehmen, denn auch Radau²⁾ und Manasse³⁾ haben beim Umsetzen von sauren Vanadaten mit Metall- bzw. Erdalkalisalzen nicht Verbindungen mit entsprechenden Sättigungsstufen erhalten, und

¹⁾ S. die Beispiele dieser Bericht XXIII, 1529.

²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 251, 114. Dissertation, Berlin 1888.

³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 240, 57. Dissertation, Berlin 1886.

soweit die spärlich vorhandenen Angaben erkennen lassen, scheinen auch die Molybdate sich ähnlich zu verhalten, z. B. entsteht bei der Zersetzung des sauren Ammonsalzes mittels Baryumchlorid dem Anschein nach nicht das entsprechende Baryumsalz¹⁾.

Sämtliche Versuche, welche die

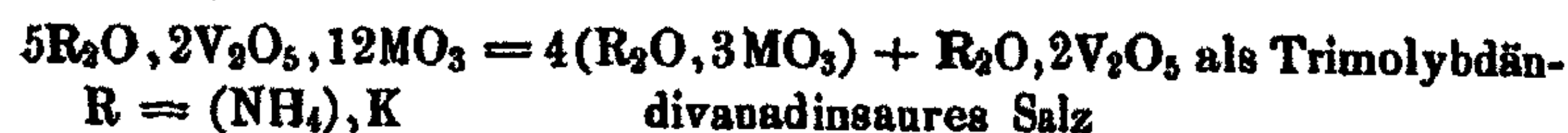
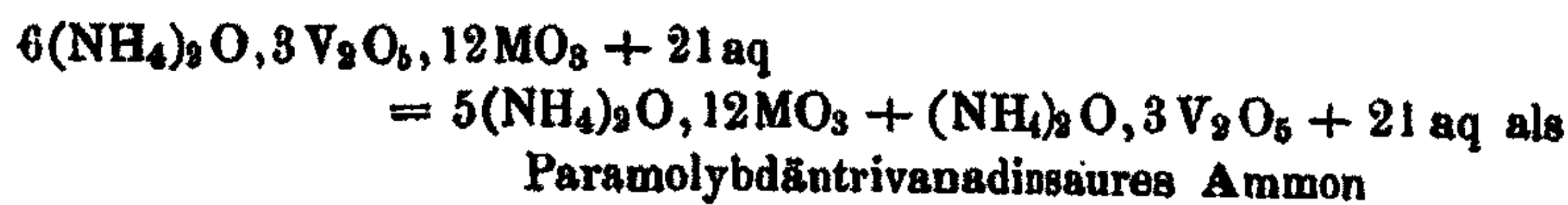
Darstellung einer freien Säure

zum Zweck hatten, scheiterten.

Mittels Zersetzung der durch Fällen der Alkaliverbindungen mit Quecksilberoxydnitrat dargestellten Quecksilberverbindungen mit nicht überschüssiger Chlorwasserstoffsäure oder der Barytverbindung durch Schwefelsäure liessen sich wohl Vanadin- und Molybdänsäure enthaltende Lösungen gewinnen, aber diese zersetzen sich in der Wärme sofort, beim freiwilligen Verdunsten allmählich, unter Ausscheidung der Säuren, verhalten sich also wie die sogenannten löslichen Säuremodifikationen.

Bei den unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuchen konnte somit zwar nur eines der früher beschriebenen Producte, wohl aber eine ganze Reihe bisher unbekannter erhalten werden. Geht man von entsprechenden Kali- und Ammonsalzen aus, so haben diese gleiche Zusammensetzung, welche, in jedem Fall auf bekannte Sättigungsstufen beider Säuren zurückführbar, zusammengehalten mit der Bildungsweise auch diese Verbindungen als Doppelsalze erkennen lässt.

Es ist zu bezeichnen:



Diese Resultate entsprechen vollständig den bei der Untersuchung der Vanadinwolframate gewonnenen, ja, das durch Einwirkung der Vanadinsäure auf saures Ammoniummolybdat gebildete Salz gleicht in seiner Zusammensetzung genau dem unter gleichen Bedingungen aus parawolframsaurem Ammon entstehenden $5(\text{NH}_4)_2, 12\text{WO}_3$

¹⁾ Svanberg und Struve, Jahresbericht 1847 und 1848, S. 408 geben dem so erhaltenen Barytsalz die Formel $2\text{BaO}, 5\text{MO}_3, 6\text{H}_2\text{O}$. Wahrscheinlich entsteht jedoch hierbei ein Gemenge.

+ $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, $3\text{V}_2\text{O}_5$, dem parawolframtrivanadinsäuren Ammon. Während im Uebrigen bei den Wolframiaten meistens das Trivanadat als zweite Componente auftritt, ist diese bei den Molybdaten das Divanadat: So entsteht bei dem angezogenen Versuch als zweites Product bei der Wolframsäure das Salz $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, $3\text{V}_2\text{O}_5$ + $3[(\text{NH}_4)_2\text{O}$, $4\text{WO}_3]$, bei der Vanadinsäure dagegen $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, $2\text{V}_2\text{O}_5$ + $3[(\text{NH}_4)_2\text{O}$, $4\text{MO}_3]$, also auch hier die den Metawolframiaten entsprechende Sättigungsstufe der Molybdänsäure.

Die bei den bisher mitgetheilten vier Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse führen zu der folgenden Eintheilung der besprochenen sogenannten complexen Salze:

In eine Kategorie — hier sind die freien Doppelsäuren unbekannt — gehören die wolfram- und molybdänvanadinsäuren Salze und die sogenannten Purpureosphorvanadate. Sie sind als Doppelsalze aufzufassen, und ihnen schliesst sich unzweifelhaft eine ganze Reihe hierher gehörender Körper an: So beschreibt Gibbs nicht weniger als ca. sechzig verschiedenartige Verbindungen, in denen neben Molybdänsäure bezw. Wolframsäure und Basis vorhanden ist je eine der verschiedenen Säuren des Phosphors, As_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_5 , Sb_2O_3 , oder V_2O_4 oder sogar mehrere derselben gleichzeitig, deren sogenannte freie Säuren jedoch unbekannt sind. Eine weitere Untersuchung wird auch sie zweifelsohne als Doppelsalze erkennen lassen.

Zwar sind die bekannten Salze, die sich von mehr als einer Säure ableiten, in der Regel isomorphe Mischungen, deren einzelne Salze und Säuren analog konstituiert sind — z. B. Sulfate, Seleniate und Chromate — Perchlorate, Perjodate und Permanganate — während bei den sogen. complexen Salzen dies meistens nicht der Fall ist, bezw. verschiedene Sättigungstufen miteinander verbunden sind, doch darf man nicht übersehen, dass auch im Uebrigen bereits Doppelsalze von Säuren ungleicher Constitution — Jodate mit Sulfaten¹⁾ und Chloriden²⁾ u. s. w. — beschrieben sind, denen sich als bekanntestes wohl das Schweinfurter Grün, arsenig-essigsäures Kupferoxyd, anschliesst. Auch im Mineralreich finden sich derartige Verbindungen mit mehreren nicht gleich constituirten Säuren, so Phosphorsäure und Schwefelsäure im Diadochit, Phosphorsäure und Chromsäure im Laxmannit, Niobsäure und Titansäure im Dysanalyt, Polymignyt, Aeschynit, Polykras und Euxenit, Niobsäure und Kieselsäure im Wöhlerit, Kieselsäure und Schwefelsäure im Nosean und Havyn, Kieselsäure und Vanadinsäure (Arsensäure) im Ardennit, schliesslich Phosphorsäure und Salzsäure in der bekannteren Apatitgruppe.

¹⁾ Rammelsburg, Pogg. Ann. 97, 96.

²⁾ Rammelsburg, Pogg. Ann. 97, 92.

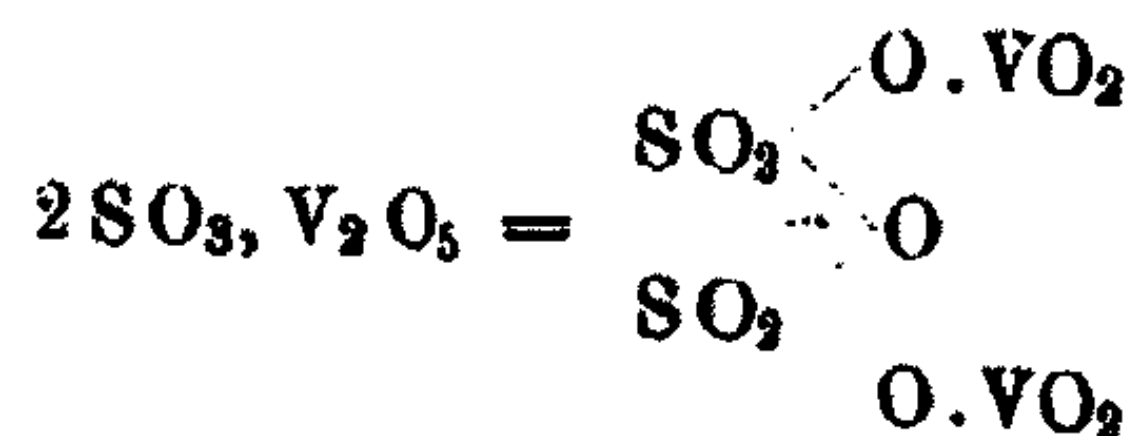
In eine zweite Klasse sogenannter complexer Säuren gehören Phosphor- und Arsenvanadinsäure und die sich von diesen ableitenden Körper. Hier sind Verbindungen, die nur Phosphorsäure bez. Arsensäure und Vanadinsäure enthalten, also die sogenannten freien complexen Säuren, jedoch stets nur je eine, bekannt: In ihnen wie in den übrigen basishaltigen steht jedoch die Molekülzahl beider Säuren in sehr einfachem Verhältniss zu einander und sind sie sämtlich als Salze der Phosphorsäure bez. Arsensäure, in welchen das Vanadin-pentoxyd nicht mehr als Säure, sondern als Basis fungirt, also als Vanadiumphosphat bez. -arseniat oder als Alkalinanadiumphosphat bez. -arseniat aufzufassen.

Analogien für einen derartigen Wechsel in dem Charakter ein und derselben Verbindung sind ja zahlreich vorhanden. Wie das Aluminiumhydroxyd bald — in den Aluminaten — sich starken Basen gegenüber als schwache Säure, bald — in den Aluminiumsalzen — sich als Basis zeigt, so auch das Vanadinpentoxyd. Wirkt eine Basis auf dasselbe ein, so entstehen Vanadate, mit Säuren dagegen Vanadiumsalze, im vorliegenden Falle Phosphate und Arseniate.

Man sollte daraus schliessen, dass bei Einwirkung anderer Säuren auf Vanadinsäure deren basischer Charakter gleichfalls zum Ausdruck kommt, und so weist auch schon Berzelius darauf hin¹⁾, dass verdünnte Salpetersäure Vanadinsäure zu »salpetersaurer Vanadinsäure« löse und eine erneute von Münzing angestellte Untersuchung der von Berzelius²⁾ aufgefundenen von Fritzsche³⁾ und Gerland⁴⁾ weiter erforschten Verbindungen der Vanadinsäure mit der Schwefelsäure⁵⁾ lässt auch diese zweifelsohne als Vanadiumsulfate erscheinen. — Als am besten beschrieben können die beiden Körper $V_2O_5, 2SO_3$, »schwefelsaures Vanadinpentoxyd« genannt, und der als »Doppelsalz« bezeichnete

$K_2O, V_2O_5, 2SO_3 + 6aq$, von Münzing als $\left. \begin{array}{l} KVO_3 \\ K_2SO_4 \\ V_2O_5, 2SO_3 \end{array} \right\} + 9aq$ betrachtet, gelten.

Der erstere ist unzweifelhaft als Vanadiumpyrosulfat



aufzufassen; der letztere, einfacher als dies von Münzing geschehen,

¹⁾ Lehrbuch, V. Aufl. III, 1057.

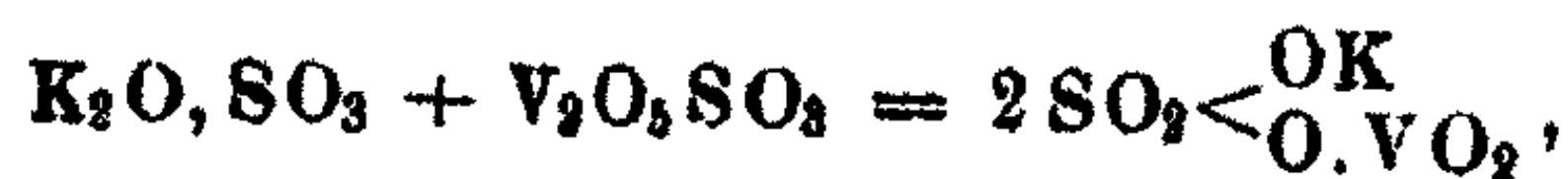
²⁾ Poggendorff's Annalen 22, 39.

³⁾ Journ. pract. Chem. 53, 98.

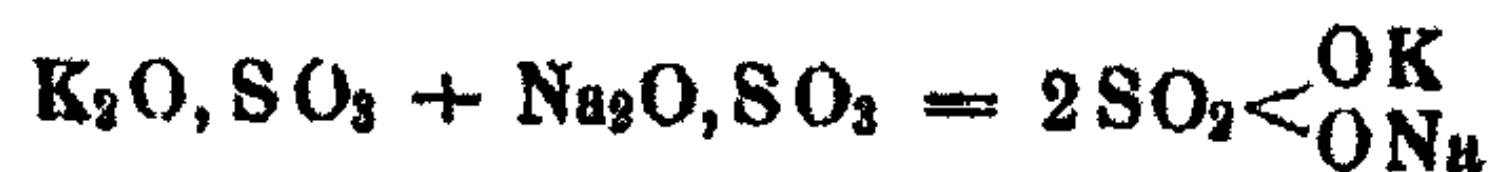
⁴⁾ Diese Berichte XI, 98.

⁵⁾ Inauguraldissertation, Berlin 1889.

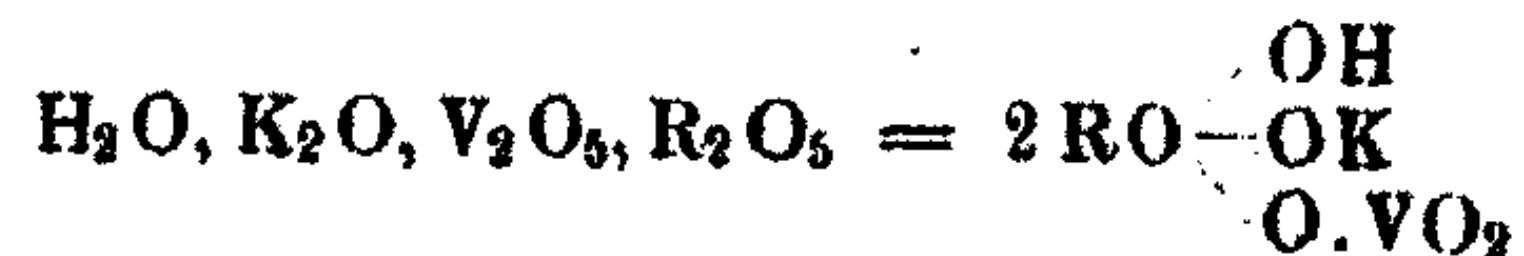
als Vanadium-Kaliumsulfat betrachtet, also als



entspricht vollständig dem Natrium-Kaliumsulfat



aber auch, was von besonderem Interesse ist, den früher beschriebenen Alkalinanadiumphosphaten bzw. Arsenaten (P oder As = R):



Letztere sind daher ebenso wenig, als jene, als Salze »complexer« Säuren zu betrachten ¹⁾.



Auch ein Vanadylphosphat existirt. s. Graham-Otto, V. Aufl. II, 2. S. 1212.

Die dritte bisher noch nicht besprochene Klasse von »complexen« Verbindungen enthält »Salze«, in denen die Molekülzahlen beider Säuren in sehr ungleichem Verhältniss zu einander stehen, für welche auch die entsprechenden freien Säuren bekannt sind. Hierher gehören z. B. die Kieselwolframate Marignac's, die Arsenmolybdate, ferner Phosphorwolframate und -molybdate, von denen als bekannteste Verbindung das für die Bestimmung der Phosphorsäure so wichtige Ammoniumphosphormolybdat $3(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5, 24\text{MO}_3$ zu nennen ist. Mit diesen Verbindungen werden sich die nächsten Mittheilungen zu beschäftigen haben.

Berlin, im April 1891.

II. Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Auch das Vanadintetroxyd verhält sich theils wie eine Base, theils wie eine Säure; die Verbindungen entsprechen vollständig denen der Vanadinsäure:

Nächste Sitzung: Montag, 27. April 1891, Abends 7 1/2 Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 27. April 1891.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Klocke, Dr. Heinrich, Breslau;
Remy, Dr. Paul, Friedrichsfeld-Baden;
Hewel, Dr. Wilhelm, Louvain;
Harris, Walter, Heidelberg;
Bucher, Rudolf von, } Graz;
Schubert, Arthur, }
Moog, J.,
Sender, L.,
Sanda, H.,
Königsberg, W.,
Hauser, Fr., } München;
Raschkowitsch, J., }
Rampini, Chr., }
Fichtenholz, S., }
Schmid, Jos., }
Günsburg, M., }
Herzfeld, Willy, Halle a. d. S.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Ussoff, Paul, bolschoi tolstowsky pereulok, dom Boro-
daewsky, Moskau (durch H. Decker und M. Konowaloff);
Jaubert, Georges,
Braem, Friedolir, } École de Chimie, Genève
Felix, Lorenz, } (durch
Nowarine, John, } C. Graebe und S. Levy);
Bogdanowsky, Fr. Vera von,
Revay, Geysa, Neues chem. Laboratorium, Aachen (durch
L. Claisen und A. Classen);

Fellrath, E., Brüderstr. 34, Leipzig (durch E. Beckmann und M. Le Blanc);

Wolf, Hans, Köpnickerstrasse 39 A, Berlin SO. (durch M. Freund und L. Spiegel);

Majmon, Heinrich, Assist.,
Luisenstr. 57,

Bauer, Wilhelm, dipl. Chemiker, Schützenstr. 8a I,

Lagodzinski, Kasimir, Ruppurerstr. 62 II,

Herzfelder, Armand, Moltkestr. 23,

Puhlmann, E., Ostwall I, Crefeld

Caldwell, W. H., Birnam, Chaucer Road, Cambridge (Engl.)
(durch M. Freund und S. Ruhemann).

Karlsruhe (durch C. Engler und E. Dieckhoff);

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
I. V.
S. Gabriel.

Mittheilungen.

198. J. Lifschütz: Ueber die Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Pflanzenfasern.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. März vom Verfasser.)

Bekanntlich wurde durch diese Reaction noch in den 40er Jahren das sogenannte Pyroxylin aus Baumwolle, Hanf, Sägespänen etc. unter verschiedenen Bedingungen dargestellt. Bei allen derartigen Darstellungsweisen ist jedoch fast ausschliesslich sehr concentrirte Salpetersäure (Spec. Gewicht 1.4—1.5) und zwar im Mischungsverhältniss zur Schwefelsäure 1 : 3 zur Anwendung gekommen. Ausserdem versuchten Barne und Blondel¹⁾ mit Salpetersäure allein die verholzte Pflanzenfaser zu desaggregiren, um auf diese Weise zur reinen Cellulose zu gelangen.

¹⁾ Dingler's Journ. 164, 464.

Nach Versuchen des Laboratoriums der Centralstelle für Handel und Gewerbe in Stuttgart ¹⁾ gelingt die Isolirung der Cellulose aus Holz jedoch nur, wenn letzteres in Spänen von nicht mehr als 2 mm Stärke mit Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. behandelt wird, da eine verdünntere Säure selbst beim Kochen nicht wirkt. Nach neueren Angaben, welche ich im Laufe meiner Untersuchung bestätigt gefunden habe, gelingt die Blosslegung der Cellulose mit viel verdünnterer Salpetersäure. Jedoch geschieht dies auf Kosten erhöhter Temperaturen und Salpetersäuregebrauch. So gelingt die genannte Operation z. B. bei einer 25 procentigen Salpetersäure einigermassen erst bei Temperaturen zwischen 60—90° C. und bei noch verdünnteren Säuren erst nach längerem Kochen.

Das leitende Bestreben nun bei der vorliegenden Untersuchung war: eine vollständige Isolirung der Cellulose aus Pflanzenfasern bei guter Ausbeute mit einer möglichst verdünnten Salpetersäure entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder nur unter gelinder Erwärmung zu bewerkstelligen. Dies gelingt auch vollständig, wenn statt Salpetersäure allein, dieselbe im Gemisch mit Schwefelsäure zur Anwendung gelangt. Ich bediente mich zu diesem Ende eines Gemisches von Schwefelsäure und diese dem Volum nach überwiegender Menge von Salpetersäure.

Uebergiesst man z. B. Hanf, Jute, Holzspäne, Stroh etc. mit etwa dem 10fachen Gewicht eines Gemisches von 1 Volum concentrirter Schwefelsäure und 3 Volumen Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4, so dass das Rohmaterial ganz davon umhüllt wird und überlässt das Ganze sich selbst, so bemerkt man zunächst unter mässiger Entwicklung brauner Dämpfe eine dunkelbraune Färbung der Faser, welche allmählich einer hellgelben Farbe Platz macht, ohne jedoch eine Zerstörung der Faser zu beobachten. Nach 24—30 Stunden lässt die Gasentwicklung etwas nach. Der Faserstoff wurde vom Gemisch getrennt, gewaschen und an der Luft getrocknet. Er ist dann von gelber Farbe, hartem Griff, reagirt nicht im Geringsten auf Phloroglucin-Salzsäure, noch zeigt er irgend welche sonstige Reactionen auf Lignin. Verdünnt man eine Probe des abgegossenen Gemisches mit Wasser, so fällt eine braune Substanz in dicken Flocken aus. Mit diesem einmal schon gebrauchten Gemisch wurde eine neue Menge Materials in derselben Weise behandelt und so 3—4 Mal fortgeföhren und die so erzielten Producte mit einander verglichen. Es stellte sich heraus, dass während sämmtliche Producte sich äusserlich von einander fast gar nicht unterscheiden, bei näherer Betrachtung ihrer chemischen Eigenschaften das letzte Product vom ersten ganz wesentlich abweicht.

¹⁾ Dasselbat 172, 238.

So verpufft das erste Product beim Anzünden mit gelber Flamme; beim Kochen mit Alkalien bleibt es unverändert, die Flüssigkeit färbt sich dabei entweder gar nicht oder nur schwach gelb. Nur beim Erwärmen mit reducirenden Lösungen, wie Zinnoxidul-Kali oder Eisensulfat-Lösung und Salzsäure, färbt sich die Flüssigkeit braungelb unter Zurücklassung von reiner Cellulose. Dagegen verbrennt das von der letzten Operation aus dem Gemisch resultirende Product ruhig mit gewöhnlicher Flamme und schon beim Erwärmen mit einer sehr verdünnten Boraxlösung verliert es die gelbe Farbe unter starker Braunfärbung der Lösung und liefert so nach dem Auswaschen reine Cellulose.

Während man es also im ersten Falle mit einem sogenannten Nitrirungsprozess zu thun hat, wo ausser der Cellulose auch ein Theil der incrustirenden Substanzen mit einem Salpetersäurereste in Verbindung getreten zu sein scheint, liegt im zweiten Falle ein reiner Oxydationsprozess vor, welcher, wie weiter unten nachgewiesen werden soll, die Cellulose (wenigstens im Sinne einer Nitrirung) intact lassend, die incrustirenden Substanzen zum Theil zerstört, zum Theil aber in leichtlösliche Verbindungen umwandelt, ohne Stickstoffverbindungen derselben zu veranlassen.

Um also eine Nitrirung zu vermeiden und den Prozess somit für eine eventuelle technische Verwendung möglichst einfach zu gestalten, war nach den obigen Beobachtungen am rathsamsten, für das erwähnte Gemisch eine verdünntere Salpetersäure zu verwenden; und zwar eignet sich für diesen Zweck am Besten eine 25—30 procentige Salpetersäure. Als Versuchsmaterial wurde der Bequemlichkeit und seiner vorzüglichen Beschaffenheit wegen das Kiefernholz verwendet. Das Gemisch von der angegebenen Zusammenstellung hat ein spec. Gewicht 1.34—1.36, enthält 32 pCt. H_2SO_4 und 18—20 pCt. HNO_3 . Eine Reihe von Versuchen ergab folgendes Verfahren als sehr zweckmässig:

1 Theil ast- und rindenfreies, in Cuben von 10—15 mm Seite zerkleinertes Kiefernholz wird mit 10—15 Theilen des Gemisches übergossen und etwa 14—16 Stunden auf 45—50° C. erwärmt¹⁾. Nach dieser Zeit hat die Gasentwicklung bereits nachgelassen.

Das hellgelbe Zwischenproduct wird warm herausgenommen, zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser gewaschen und mit einer verdünnten Sodalösung²⁾ bis zur Zerfaserung gekocht, von der dunkel-

¹⁾ Die Reaction geht bei gewöhnlicher Temperatur ebenso gut von Statten, dauert aber entsprechend länger (ca. 30 Stunden).

²⁾ Ist das Product einigermaßen gut ausgewaschen, so erfordert die Blosslegung von 100 Theilen Cellulose ca. 4—5 Theile käuflicher Soda. Uebrigens

braunen Lauge getrennt und nach dem Auswaschen mit möglichst reinem Wasser in einem geeigneten Gefäss mit Wasser tüchtig geschüttelt. Nach kurzer Zeit ist schon durch diese einfache Operation der ganze Faserstoff in einen feinen Brei, aus einzelnen farblos durchsichtigen Fasern bestehend, verwandelt. Durch Filtriren und Waschen bis zum farblosen Filtrat erhält man die reine Cellulose. Letztere sieht dann weiss ¹⁾ und seideglänzend aus, ist vollkommen neutral, zeigt keine Reactionen auf Lignin und ist von ausgezeichneter Stärke und Verfilzbarkeit. Sie enthält noch 1.5—1.8 pCt. Asche und keine Spur Nitrocellulose.

Die Ausbeute an Cellulose beträgt bei dieser ersten Operation 38—41 pCt.

Das abgegossene hellgelbe Säuregemisch bleibt beim Verdünnen mit Wasser völlig klar. Es enthält beträchtliche Mengen Oxalsäure und geringere Mengen von anderen Fettsäuren, wie Essigsäure, Buttersäure etc. Nach dem Kochen und Neutralisiren zeigt es eine kräftige Kupferreduction in der Fehling'schen Lösung, enthält also beträchtliche Mengen von Cellulose-Schwefelsäure bezw. Traubenzucker gelöst. Es enthält noch die ursprüngliche Menge Schwefelsäure und ist um ca. das Gewicht des darin behandelten Holzes an Salpetersäure ärmer geworden. Um die darin enthaltene Cellulose-Schwefelsäure möglichst in Oxalsäure zu verwandeln, resp. das Gemisch an demselben anzureichern, wurden mit demselben je nach der Menge des Gemisches und dem Salpetersäuregehalt desselben noch 4—5 Operationen in obiger Weise vorgenommen mit dem einzigen Unterschied, dass bei jeder folgender Operation die Temperatur um etwa 5° höher gehalten wurde als bei der vorhergehenden. Nach der letzten Operation war die Salpetersäure völlig ausgenützt, die Wirkung aber bei derselben genau dieselbe, wie bei der ersten Operation. Die braungelb gewordene klare Flüssigkeit wurde warm abgegossen. Nach etwa 24 Stunden schied sie eine erhebliche Menge schön krystallisirter Oxalsäure ab, welche durch bloßes Absaugen eine rohe Oxalsäure von 93 pCt. darstellt und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser in vollständiger Reinheit erhalten werden kann.

sind die in diesem Mittel sehr leicht löslichen Nebenproducte auch in heissem Wasser ziemlich löslich, so dass dieselben auch durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser beseitigt werden können.

¹⁾ Wenn das Wasser nicht rein genug gewesen ist, so sieht die damit hergestellte Cellulose etwas grau oder gelblich aus. Es genügt aber dann dieselbe mit Wasser, welches mit Schwefelsäure nur ganz schwach angesäuert ist, kurze Zeit zu erwärmen, um sie vollkommen weiss zu erhalten. Selbstverständlich muss der Stoff sorgfältig von der Säure ausgewaschen werden, weil er sonst nach dem Trocknen mit der Zeit brüchig wird.

Aus einer solchen Operationsreihe beträgt die durchschnittliche Ausbeute an Cellulose 38—40 pCt. und die an Oxalsäure 29—30 pCt. vom Gewicht des angewendeten trocknen Holzes.

Die von der letzten Operation abgegossene Salpetersäure — freie Flüssigkeit enthält dann noch 30—32 pCt. Schwefelsäure, 1.5—2.0 pCt. Oxalsäure und geringere Mengen von Cellulose-Schwefelsäure. Nach Zusatz von Salpetersäure und nöthigenfalls von etwas frischer Schwefelsäure lässt sich aus dem einmal schon ausgenutzten Gemisch ein neues wiederherstellen, welches genau so wirkt, wie bei der ersten Operationsreihe, und man ist somit in der Lage, die fast gesammte bei der zweiten Operationsreihe hinzukommende Oxalsäure, nach dem abermaligen Verbrauch der Salpetersäure in fester Form zu gewinnen.

In nachstehender Tabelle sind die Resultate zusammengefasst, welche ein auf eben geschilderte Weise aus der Salpetersäure freien Abfallflüssigkeit neuwiederhergestelltes Gemisch mit Kiefernholz ergeben hat:

112 kg Gemisch, spec. Gew. 1.32, enthaltend

32 pCt. Schwefelsäure,

12.5 » Salpetersäure und

1.25 pCt. Oxalsäure, wirkte auf:

I. 7.0 kg Kiefernholz, enthaltend 34.0 pCt. H₂O

II. 5.0 » » » 30.3 » »

III. 4.5 » » » 30.0 » »

Die zuletzt abgefallene Flüssigkeit enthielt noch 1.0 pCt. HNO₃, 30 pCt. H₂SO₄ und 1.8 pCt. Oxalsäure.

	kg trock. Holz ¹⁾	Oxalsäure			Bei 100° getrockn. Cellulose aus 100 Th. Holz
		Gewicht der entstandenen	auf 100 Th. Holz bezogen	auf 100 Th. fehlend. Cellulose bez. ²⁾	
I.	4.62	1.39	32.2	152	38.80
II.	3.48	0.87	25.0	132	40.87
III.	3.15	0.08	30.4	127	36.00

Die jedesmalige Abnahme der Verhältnisszahlen zwischen der zur völligen Ausbeute noch fehlenden Cellulose und der aus ihr entstandenen Oxalsäure dürfte wohl in der Steigerung der Temperaturen ihre

¹⁾ Obige Zahlen sind in der Tabelle auf trockenes Holz reducirt.

²⁾ Nach H. Müller enthält Kiefernholz — nach Abzug von 12 pCt. Wasser — ca. 60 pCt. Cellulose.

Erklärung finden. Uebrigens sind die Arbeiten über die Verbesserung der Ausbeuten, sowie die Untersuchungen anderer Nebenproducte noch nicht abgeschlossen.

Dass in der beschriebenen Reaction lediglich ein Oxydationsprozess vorliegt und keine Spur der zersetzten Salpetersäure an eine etwaige Bildung von Stickstoffverbindungen, wenn auch nicht der Cellulose, so doch möglicherweise der Nebensubstanzen verbraucht wird, wurde folgendermaassen nachgewiesen: 100 g des rohen, nicht abgepressten und nicht ausgesüsst Zwischenproducts, welche von 57 g absolut trockenem Holz herrührten und 58 g Salpetersäure verbraucht hatten, wurden mit Sodalösung neutralisirt, damit etwa eine Stunde lang gekocht und die Lösung nach Abfiltriren der reinen Cellulose bis zur Trockniss eingedampft. Die so erhaltene, über Schwefelsäure getrocknete, braune Salzmasse betrug 39.5 g. Die Analyse desselben ergab folgenden geringen Stickstoffgehalt:

0.8419 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 7.0 ccm Stickstoff bei 21° C. und 752 mm Barometerstand also $N = 0.0080 \text{ g} = 0.95 \text{ pCt.}$

Diese Spuren von Stickstoff sind ohne Zweifel auf den natürlichen Stickstoffgehalt des Holzes, sowie auf geringe Mengen der in der Faser des Zwischenproducts und in dem von demselben mechanisch zurückgehaltenen ausgenutzten Gemisch noch enthaltenen nitrosen Gase zurückzuführen.

Die bei der Reaction entweichenden Gase enthalten neben etwas Kohlensäure lediglich N_2O_3 , NO, bzw. NO_2 . Stickstoffoxydul konnte in dieser Gasmengung nicht nachgewiesen werden. Es stehen demnach der möglichst vollständigen Regenerirung der Salpetersäure keine besonderen Schwierigkeiten im Wege.

Was die Rolle der Schwefelsäure bei dieser Reaction betrifft, so wirkt dieselbe hauptsächlich durch ihre wasserentziehende Fähigkeit concentrirend und vermag somit selbst in der verdünntesten Salpetersäure die zur Umwandlung der incrustirenden Substanzen, sowie zur reichlichen Bildung von Oxalsäure aus der von ihr gelösten Cellulose bei verhältnissmässig niederen Temperaturen nöthige Concentration hervorzurufen. Während sie ferner einen Theil der Cellulose in Cellulose-Schwefelsäure verwandelt und so die Bildung der Oxalsäure befördert, vermag sie nicht viel von der letzteren nach dem Verbrauch der Salpetersäure in Lösung zu behalten. Man erhält dann deshalb die gesammte Oxalsäure bis auf 1.5—2.0 pCt., welche in der Schwefelsäure gelöst bleiben, in fester Form.

Dass Cellulose-Schwefelsäure auf Zusatz von Salpetersäure mit Leichtigkeit Oxalsäure liefert, lässt sich auf einfache Weise constatiren: Man löst etwas Cellulose in concentrirter Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit Wasser etwa auf das 3fache Volumen und setzt tropfen-

weise etwas concentrirte Salpetersäure hinzu. Nach kurzer Zeit bemerkt man eine reichliche Ausscheidung von durchsichtigen Krystallen der Oxalsäure¹⁾.

Grünau bei Berlin, im Februar 1891.

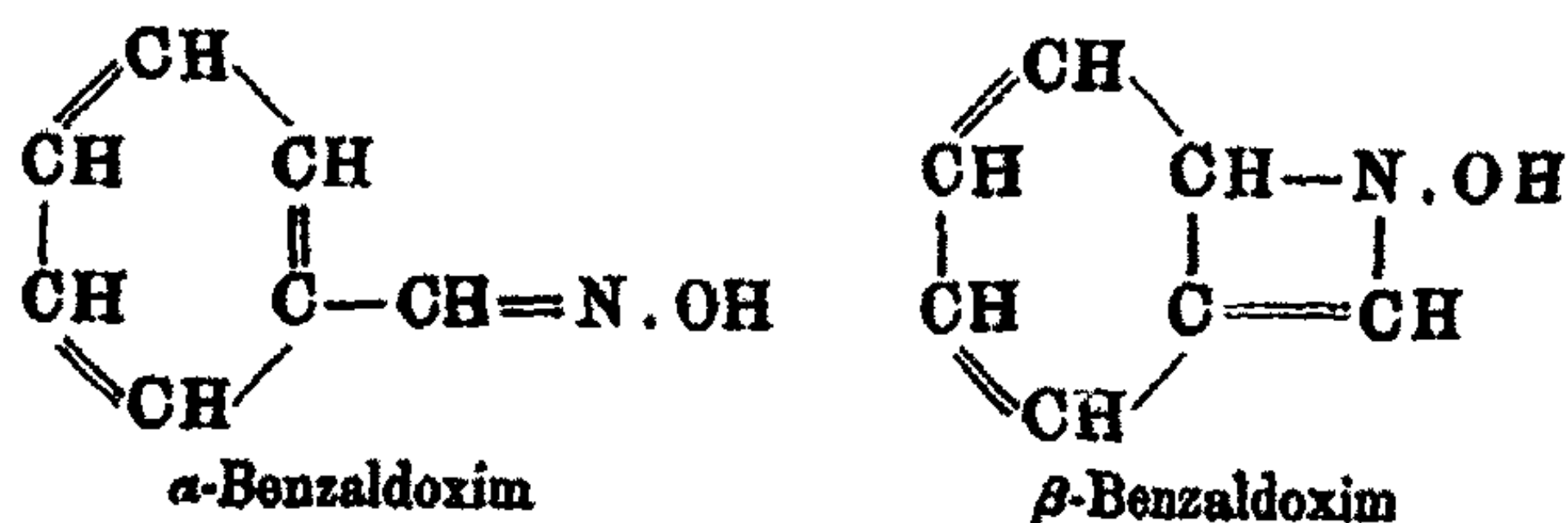
Chemische Fabrik Grünau (Landshoff & Meyer).

199. A. Hantzsch: Ueber die Isomerie der Oxime und ihr Auftreten in der Fettreihe.

(Eingegangen am 15. April.)

Durch die bisherigen Untersuchungen sind bei zahlreichen Aldoximen und Ketoximen sowie bei dem Oxim der Phenylglyoxylsäure die nach der Theorie von Werner und mir geforderten Stereoisomeren aufgefunden und hinsichtlich ihrer Configuration bestimmt worden, wobei in allen Fällen die Thatsachen mit den Forderungen der Theorie übereinstimmen. Allerdings ist diese Isomerie bisher nur auf aromatische Verbindungen beschränkt gewesen, oder genauer, auf solche Oxime, welche wenigstens einen Benzolrest in directer Verbindung mit dem Oximkohlenstoffatom enthalten.

Wahrscheinlich ist durch diesen Umstand Hr. Minunni, welcher auch zugleich ein Gegner der Stereochemie überhaupt zu sein scheint, dazu verleitet worden, in einem der letzten Hefte der »Gazzetta chimica²⁾« die Stereoisomerie der fraglichen Oxime in Abrede zu stellen und dafür ihre Strukturverschiedenheit zu behaupten, freilich ohne selbst Versuche irgend welcher Art beizubringen. Die Auffassung des Hrn. Minunni, nach welcher die Structurisomerie der Oxime durch gegenseitige Einwirkung und Veränderung des Benzolrestes und der Gruppe C=N—OH hervorgebracht sein soll, wird am besten durch Wiedergabe seiner für die beiden Benzaloxime aufgestellten Formeln verdeutlicht:



¹⁾ Dasselbe geschieht auch, wenn man den rohen Faserstoff mit Schwefelsäure behandelt und nach dem Verdünnen filtrirt.

²⁾ Gazz. chim. XXI, 113.

Dieser Versuch, die Isomerie der β -Oxime des Benzaldehyds und damit natürlich auch die des Benzils, des Phenyltolylketons u. s. w. auf derartige Strukturformeln zurückzuführen, ist so vollständig missglückt, dass er nur einer kurzen Widerlegung bedarf.

Hr. Minunni setzt sich damit zunächst in Widerspruch mit den Arbeiten von Auwers und V. Meyer ¹⁾, welche den Nachweis der Structuridentität der Benziloxime geführt haben, und von welchen sich der letztere selbst folgendermaassen äussert: »die Feststellung der Existenz structuridentischer Benziloxime erachte ich denn auch als das wesentlichste Ergebniss meiner Bemühungen auf diesem Gebiete«; in Widerspruch aber auch mit allen wesentlichen Resultaten meiner inzwischen ausgeführten Untersuchungen über die Oxime.

Unter Beschränkung auf die Hauptpunkte sei zur Kritik der Anschauung Minunni's nur Folgendes kurz hervorgehoben:

1. Die β - oder Isoxime sollten entsprechend den ihnen von Minunni beigelegten Formeln die bekanntlich sehr prägnanten Eigenschaften der partiell hydrierten Benzolderivate besitzen, was nicht der Fall ist. Die zahlreichen, meist ausserordentlich glatt und bei niedriger Temperatur erfolgenden gegenseitigen Uebergänge von α -Oximen in β -Oxime und umgekehrt würden bei Annahme derartiger Structurverschiedenheit geradezu ein chemisches Unicum darstellen.

2. Die Nitrilbildung der β -Aldoxime ist durch die Formeln Minunni's absolut unerklärbar; es sollten nach denselben gerade umgekehrt die α -Aldoxime in Wasser und Nitrile zerfallen.

3. Die Beckmann'sche Umlagerung der isomeren Ketoxime welche nach meinen allerdings damals noch nicht veröffentlichten Versuchen aus den isomeren Oximen stets verschiedene structuridentische Säureanilide erzeugt und eine Methode zur Configurationsbestimmung dieser Ketoxime darstellt, ist nach den Formeln Minunni's ebenso unverständlich.

4. Auch die Zahl der wirklich beobachteten isomeren Oxime, welche mit der von unserer Theorie geforderten stets vollkommen übereinstimmt, harmonirt nicht mit der Zahl der Isomeren, welche nach Minunni existiren sollten. Nach Werner und mir ist die Asymmetrie des Moleküls die wesentliche Bedingung für das Auftreten der stereoisomeren Formen; nach Minunni ist es die Anwesenheit des Benzolringes. Isomerie bei symmetrischen aromatischen Oximen ist nach uns unmöglich und in der That auch nicht beobachtet worden. Nach Minunni sollten aber zwei structurverschiedene symmetrische Oxime, also z. B. 2 isomere Benzophenonoxime existiren.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 596.

Ebenso ist es nach seinen Entwicklungen absolut unverständlich, warum von asymmetrischen Monoximen $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot C_6H_4X$ nicht drei, sondern nur zwei Isomere vorhanden sind; denn es wäre zu erwarten 1. das normale Oxim von der eben aufgeführten Formel, 2. ein Isoxim, dem β -Benzaldoxim analog gebildet durch Ringschliessung am Phenyl und 3. ein ähnliches Isoxim mit Ringschliessung am substituirten Phenyl.

Schon diese Thatsachen genügen zur Widerlegung der Ansichten Minunni's. Andererseits genügt zu demselben Zwecke die in den folgenden Abhandlungen enthaltene Thatsache, dass dieselbe Art von Isomerie auch an gewissen Oximen der Fettreihe inzwischen aufgefunden ist. Denn in diesen Fällen versagt die Minunni'sche Erklärung schon aus dem Grunde, weil der nach ihm zur Formulierung nothwendige Benzolring hier überhaupt fehlt.

Nach der Beseitigung dieser Einwürfe werde zunächst im Allgemeinen die Möglichkeit der Existenz stereoisomerer Fettoxime erörtert. Dass in der Fettreihe die fraglichen Isomeren nur unter besonders günstigen Bedingungen, d. i. bei besonderer Gestaltung der an das Oximkohlenstoffatom gebundenen Radicale auftreten könnten, war auf Grund der bisherigen Beobachtungen sicher. Wie wiederholt betont wurde, widerstreben die Alkoholradicale einer Annäherung des

Oximhydroxyls im Sinne der Raumformel
$$C_nH_{2n+1}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-X$$
; alle

Oxime von dieser Structurformel, welche nur ein einziges Alkyl enthalten, entsprechen der zweiten Stereoformel
$$C_nH_{2n+1}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{N}-OH$$
; und

selbst die gemischten Ketoxime der Fettreihe $C_nH_{2n+1} \cdot CNOH \cdot C_nH_{2n+1}$ lassen sich auf Grund gewisser, später zu besprechender Erscheinungen vielleicht als Gemische der beiden Raumisomeren deuten, aber keinesfalls in dieselben, als gesonderte Formen, zerlegen.

Andererseits liess sich aber auch aus bereits bekannten Erscheinungen schliessen, bei welcher Natur der Gruppen X und Y im Moleküle $X-CNOH-Y$ auch in der Fettreihe Isomerien auftreten könnten.

Die stabile bezw. einzig existirende Form der Oxime von α -Keton-säuren (z. B. bei der Phenyl- und Thiényl-Glyoxylsäure) entspricht

dem Symbol
$$X-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-COOH$$
, zeigt also die Vorliebe für die Nachbar-

stellung der beiden sauerstoffhaltigen Gruppen.

Das gleiche zeigt sich, nur noch in erhöhtem Grade, bei den Oximen der β -Keton-säuren, welche, jedenfalls in Folge der Neigung

zur intramolecularen Anhydrisirung, sogar nur in der Configuration

$$\begin{array}{c} X-C-CH_2-COOH \\ || \\ N-CH \end{array}$$
 (bez. als die von derselben abgeleitete Isoxazo-

lone) bestehen. Der hier zu Tage tretende grosse Einfluss des Kohlen-säureradicales, das Oximhydroxyl in seine Nachbarschaft zu bringen, lässt sich auch durch den Vergleich der Oxime des Acetophenons und der Acetophenoncarbonsäure, d. i. der Benzoylessigsäure, darthun. Dieselben bestehen, wie ich gezeigt habe, beide nur in einer einzigen, aber nicht in der entsprechenden, sondern in der entgegengesetzten Configuration:



d. i. die α -Configuration des Acetophenonoxims geht durch Einführung eines Carboxyls an Stelle eines Methylwasserstoffs in die β -Configuration über; der abstossende Einfluss des Methyls auf das Oximhydroxyl ist durch Ueberführung in CH_2COOH in das Gegentheil umgeschlagen.

Aus diesen Beobachtungen liess sich entnehmen, wann man auch in der Fettreihe mit Erfolg auf stereoisomere Oxime fahnden konnte; nämlich dann, wenn in der typischen Formel der asymmetrischen

Oxime $\begin{array}{c} X \\ \diagdown \\ C=N.OH \\ \diagup \\ Y \end{array}$ die Gruppen X und Y durch COOR und $CH_2.COOR$ ersetzt sind.

Dieser Bedingung genügen die Oxime, welche sich von der Bernsteinsäure (bezw. ihren Aethern) ableiten: $COOH.CNOH$, $CH_2.COOH$ und $COOH.CNOH.CNOH.COOH$; und in der That sind, wie die beiden folgenden Abhandlungen zeigen werden, bei beiden die zu erwartenden Stereoisomeren aufgefunden worden.

Bereits in unserer ersten Abhandlung¹⁾ haben Werner und ich die Vermuthung ausgesprochen, dass die beiden verschiedenen Oximido-ätherbernsteinsäuren, $COOC_2H_5.CNOH.CH_2.COOH$, deren erste vor längerer Zeit von Ebert²⁾ aus Succinylobernsteinsäureäther durch salpetrige Säure, und deren zweite kürzlich von Piutti³⁾ aus Oxal-essigäther durch Hydroxylamin erhalten worden ist, stereoisomer seien im Sinne der Formeln:



¹⁾ Diese Berichte XXIII, 21.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 220, 45.

³⁾ Gazz. chim. XVIII, 457, und diese Berichte XXII, Ref. 241.

Nun hatte allerdings bereits Piutti vorher für die von ihm entdeckte Aethersäure die structurisomere Formel $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot$



COOH aufgestellt, allein ohne dieselbe begründen zu können; im Gegentheil spricht die ebenfalls von Piutti aufgefundene Reduction der beiden isomeren Aethersäuren zu ein und derselben Asparaginäthersäure, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, ebenso sehr gegen seine, als für unsere Ansicht; ganz abgesehen davon, dass die Möglichkeit, die Isomerie anderer Oxime, speciell der Benziloxime, ebenfalls durch Annahme der Gruppe $\text{CH} - \text{CH}$ auf Strukturverschiedenheit zurück-



zuführen, bereits von V. Meyer erörtert, aber zurückgewiesen worden ist. Auch nach dem Erscheinen der Abhandlung von Werner und mir hält Piutti noch an der Strukturverschiedenheit der beiden Aethersäuren fest; er schliesst z. B. aus der ebenfalls ihm zu verdankenden Thatsache, dass die Diäthyläther, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, identisch sind ¹⁾, nicht auf eine stereochemische Umlagerung der einen in die andere Form, sondern nimmt an, dass unter dem Einfluss des

Natriumäthylats die Gruppe $\begin{array}{c} \text{C} - \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$ in die bisher noch nirgends nachgewiesene Gruppe $\text{CH} - \text{CH}$ übergehen soll — eine Atomver-



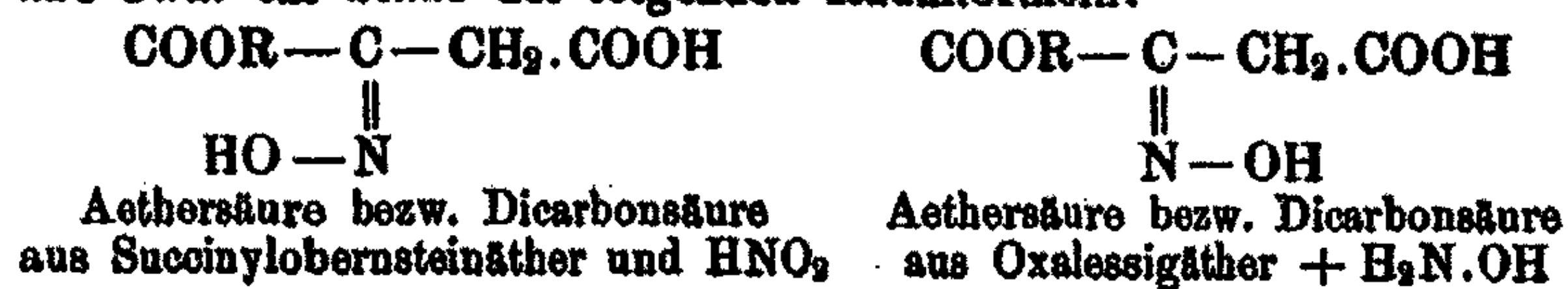
schiebung, die an sich merkwürdig genug und jedenfalls noch bei keinem anderen Oxim beobachtet worden ist. Auch in einer noch späteren Publication ²⁾, in welcher unter Anderem der interessante Nitrilobersteinsäureäther beschrieben wird, sind unsere Anschauungen nicht erwähnt, geschweige denn berücksichtigt worden.

Ich bin auf diese Sachlage nur deshalb eingegangen, um zu begründen, weshalb ich mich berechtigt gefühlt habe, bei aller Anerkennung der sorgfältigen Experimentaluntersuchung Piutti's doch auch von mir aus die fraglichen Oximidoätherbernsteinsäuren studiren zu lassen. Die Ergebnisse dieser von Hrn. Cramer in der nächstfolgenden Abhandlung beschriebenen Versuche haben die Vermuthung von Werner und mir bestätigt: die beiden Oximidoätherbernsteinsäuren von Ebert und Piutti besitzen dieselbe Strukturformel: $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, und das Gleiche gilt für die Oximidobernsteinsäure Ebert's und die von Hrn. Cramer durch Verseifung der Piutti'schen Aethersäure erhaltene isomere Dicarbonsäure: COOH .

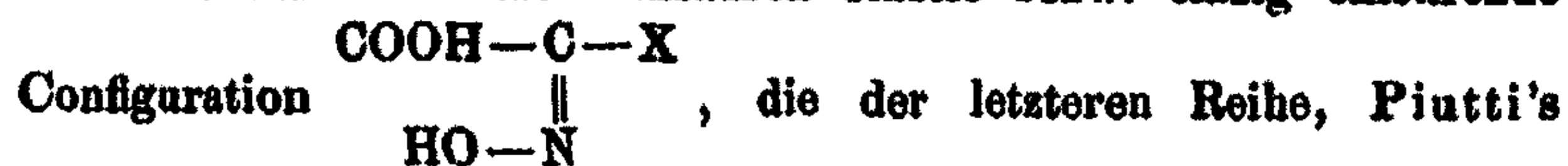
¹⁾ Diese Berichte XXIII, Ref. 335, und Gazz. chim. XX, 165.

²⁾ Diese Berichte XXIII, Ref. 561, und Gazz. chim. XX, 402.

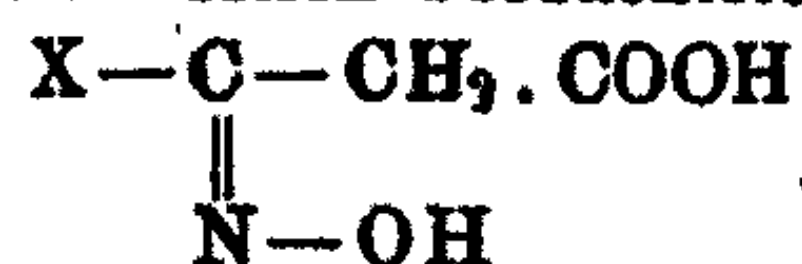
CNON.CH₂.COOH. Die beiden Aethersäuren und Dicarbonsäuren verhalten sich im Principe genau so zu einander, d. i. zeigen ähnliche Uebergänge und Umwandlungen, wie die übrigen structuridentischen Oxime. Sie sind also ebenfalls stereoisomer. Auch die Configuration dieser Monoxime der Bernsteinsäure bezw. ihres sauren Aethers ist von Hrn. Cramer mit grosser Wahrscheinlichkeit festgestellt worden, und zwar im Sinne der folgenden Raumformeln:



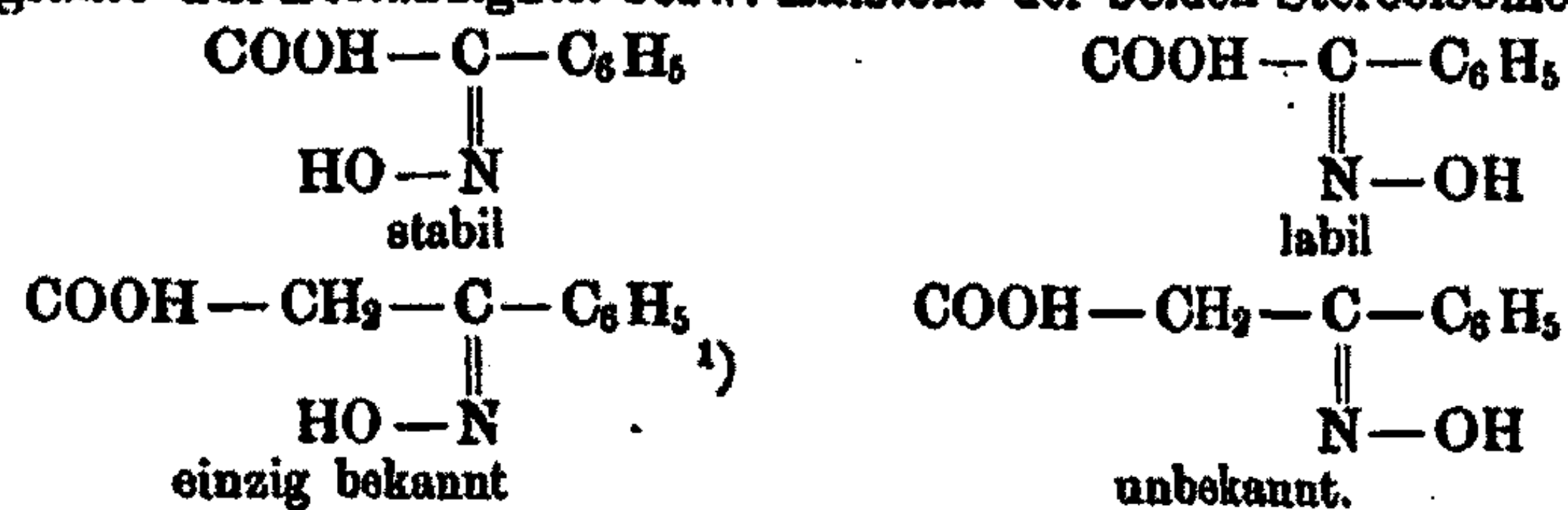
Die Verbindungen der ersteren, Ebert'schen Reihe besitzen darnach die für die α -Ketoximsäuren stabile bezw. einzig existirende



Aethersäure und Cramer's neue Dicarbonsäure, entsprechen der bei den β -Ketonsäuren ausschliesslich beobachteten Configuration



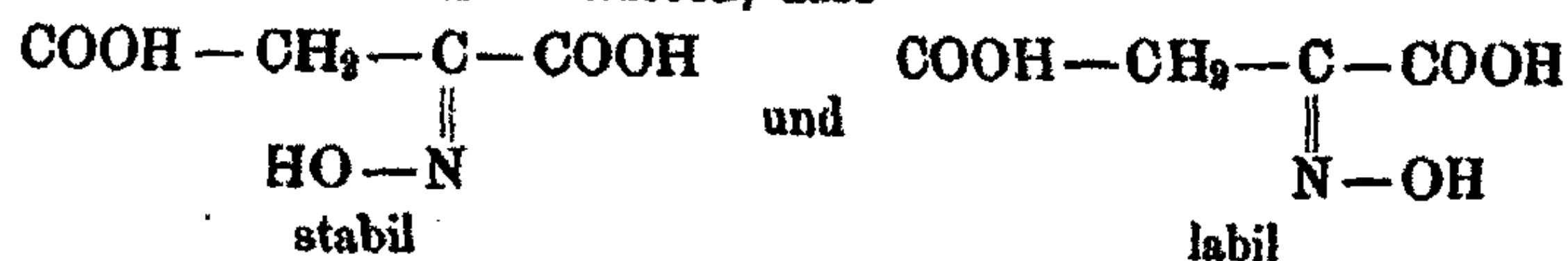
Die ersteren Oxime werden deshalb als α -, die letzteren als β -Oxime bezeichnet. Hr. Cramer wird ferner zeigen, dass die α -Oxime der Bernsteinsäure die labilen, die β -Oxime die stabilen Formen sind; denn die Ebert'schen Körper gehen sämmtlich leicht in die isomeren über, während das umgekehrt nicht direct, d. i. nicht ohne gleichzeitige Zersetzung (Abspaltung von Kohlendioxyd) geschieht. Auch diese Verhältnisse liessen sich aus bereits bekannten Thatsachen voraussagen; die folgende Zusammenstellung zeigt, dass die bei den Oximen der Bernsteinsäure vorhandenen, soeben im Text hervorgehobenen Configurationen zwar beide sehr begünstigt sind, dass aber diejenige mit Nachbarstellung von OH und CH₂COOH noch begünstigter ist, als die von OH und COOH. Man vergleiche in dieser Hinsicht das Oxim der Phenylglyoxylsäure mit dem Oxim der Benzoyl-essigsäure auf Beständigkeit bezw. Existenz der beiden Stereoisomeren:



¹⁾ Bekanntlich in freiem Zustande nur als Anhydrid (Phenylisoxazolon) existirend.

Gegenüber ein und demselben Radical (C_6H_5) besitzen also die Gruppen $COOH$ und CH_2COOH beide die grössere Kraft, das Oximhydroxyl in ihre Nähe zu ziehen; aber während das $COOH$ die entgegengesetzte Lagerung wenigstens noch zulässt (das zweite Oxim der Benzoylameisensäure ist labil), so gestattet die Gruppe CH_2COOH die entsprechende Configuration überhaupt nicht mehr (das zweite Oxim der Benzoylessigsäure ist nicht existenzfähig).

Die Monoxime der Bernsteinsäure, $COOH.CNOH.CH_2.COOH$, enthalten nun diese beiden Gruppen in demselben Molekül; der Einfluss desselben wird sich also auch hier in der gleichen Weise bemerkbar machen; die beiden Configurationen werden beständig sein, aber diejenige in höherem Grade, bei welcher das Oximhydroxyl der stärker anziehend wirkenden Gruppe $CH_2.COOH$ benachbart ist. Man wird also erwarten müssen, dass



sein werde, was in der That nachgewiesen worden ist.

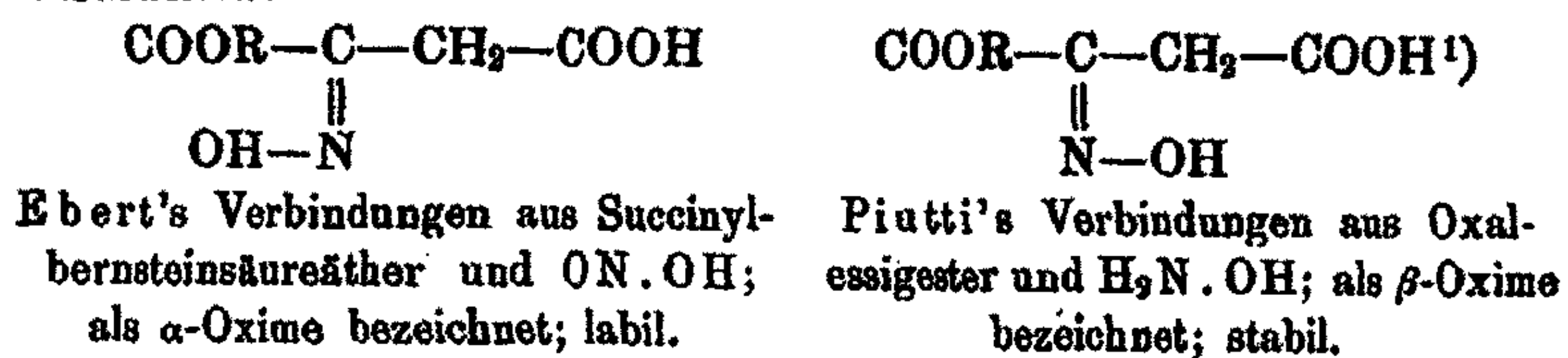
Auch die Dioxime der Bernsteinsäure treten, wie zu erwarten, nach der Untersuchung des Hrn. Dr. Söderbaum in stereoisomeren Formen auf, und schliesslich sind sogar in der Klasse der Glyoxime, zu welchen das letzterwähnte Dioxim den Uebergang bildet, in einigen Fällen Stereoisomere von eigenthümlichen Eigenschaften aufgefunden worden, über welche indess erst später berichtet werde.

Zürich, im April 1891.

200. C. Cramer: Ueber die Monoxime der Bernsteinsäure.

(Eingegangen am 15. April.)

Wie in dem vorhergehenden Artikel bereits erwähnt worden ist, lässt sich das wesentliche Ergebniss der von mir auf Veranlassung von Hrn. Prof. Hantzsch ausgeführten Untersuchung der isomeren Oximidobernsteinsäuren in kürzester Fassung durch folgende Formeln ausdrücken:



¹⁾ R = H oder C_2H_5 .

Die wichtigsten Thatsachen, auf welchen diese Formeln beruhen, mögen vor dem eigentlichen experimentellen Theile kurz hervorgehoben werden.

In erster Linie sind die Zersetzungsproducte der beiden Reihen charakteristisch. Die Neigung zur Abspaltung eines Carboxyls ist bei beiden vorhanden, äussert sich jedoch in verschiedenem Sinne.

Ebert's Oximidoätherbernsteinsäure giebt, wie bereits ihr Entdecker fand, bei gelindem Erwärmen sehr glatt Kohlendioxyd und Oximidopropionsäureäther; sie spaltet also das zum Oximkohlenstoffatom in β -Stellung befindliche Carboxyl ab.



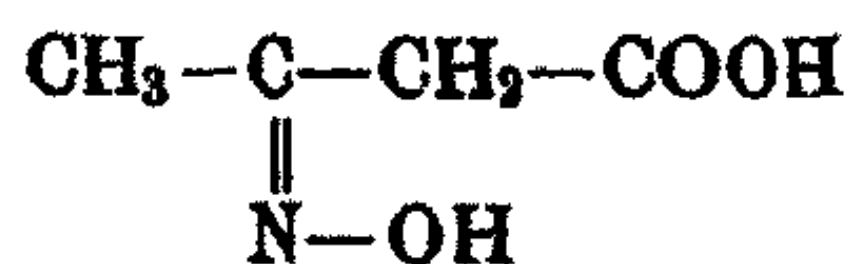
Piutti's isomere Aethersäure ist an sich viel beständiger und giebt nur unter solchen Bedingungen Oximidopropionsäureäther (welcher ja überhaupt hier das einzig mögliche Zersetzungsproduct ist), dass man bei dieser Reaction ihre vorherige Umwandlung in die Ebert'sche Aethersäure annehmen muss.

Umgekehrt bei den Dicarbonsäuren. Von denselben ist die Ebert'sche Oximidobernsteinsäure viel beständiger als das von mir aus der Piutti'schen Aethersäure dargestellte, bisher noch nicht bekannte Isomere. Letzteres zerfällt äusserst leicht in Kohlensäure, Wasser und Cyanessigsäure, spaltet also das zum Oximkohlenstoffatom in α -Stellung befindliche Carboxyl ab¹⁾,



während die Ebert'sche Säure erst bei höherer Temperatur sich in derselben Weise zersetzt und dabei vorher in die Piutti'sche Säure übergegangen sein muss.

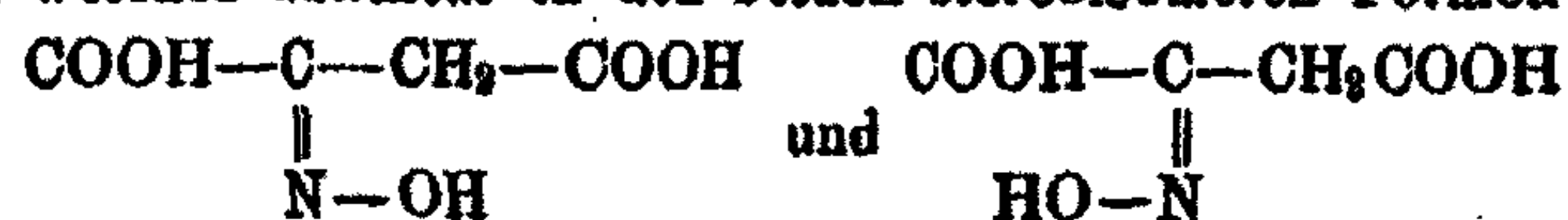
An sich geben diese Reactionen noch keinen entscheidenden Aufschluss über die Configuration der beiden Reihen. Es lässt sich aber zeigen, dass stets das dem Oximhydroxyl abgewandte Carboxyl abgespalten und das ihm zugewandte vor der Abspaltung geschützt wird: Das einzig existirende Oxim der Acetessigsäure besitzt, als Hydrat gedacht, in welcher Form es allerdings nur in wässriger Lösung existirt, die Configuration



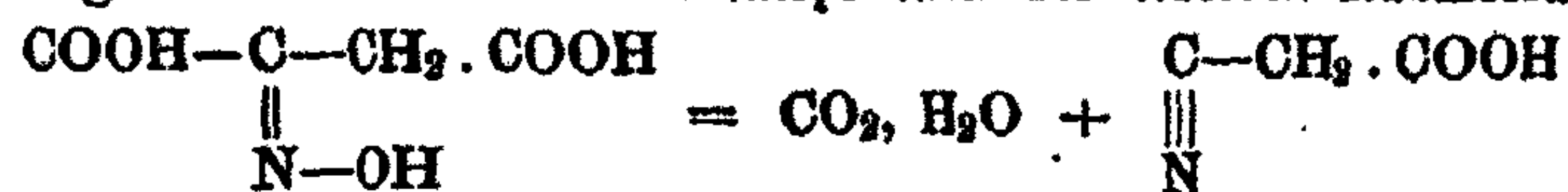
und hält das Carboxyl ausserordentlich energisch fest. Die zweite Configuration besteht hier in Folge der abstossenden Wirkung des

¹⁾ Hierbei entsteht weder das zu erwartende Zwischenproduct, die β -Oximidopropionsäure, $\text{CH} : \text{NOH} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$, noch, wie man analog der Bildung von Succinaminsäure aus Oximidoglutarsäure vermuthen könnte, die ihr isomere Malonaminsäure, $\text{CONH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, worauf später ausführlicher eingegangen werden wird.

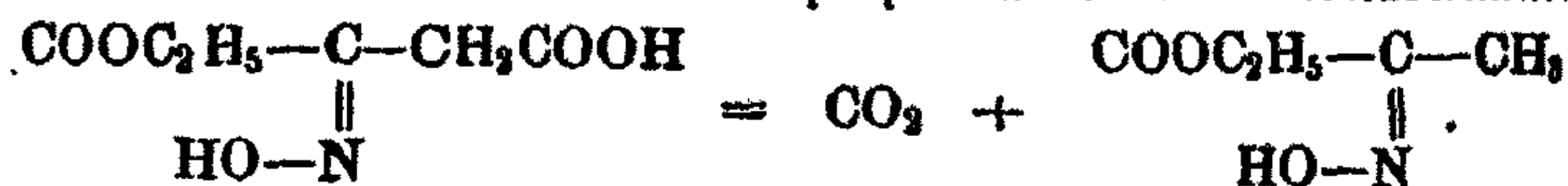
Methyls nicht. Ersetzt man nun im Oxim der Acetessigsäure das CH_3 durch COOH , bez. COOC_2H_5 , so erhält man das Oxim der Bernsteinsäure (richtiger das der Oxalessigsäure), bez. ihrer Aethersäure, welches nunmehr in den beiden stereoisomeren Formen



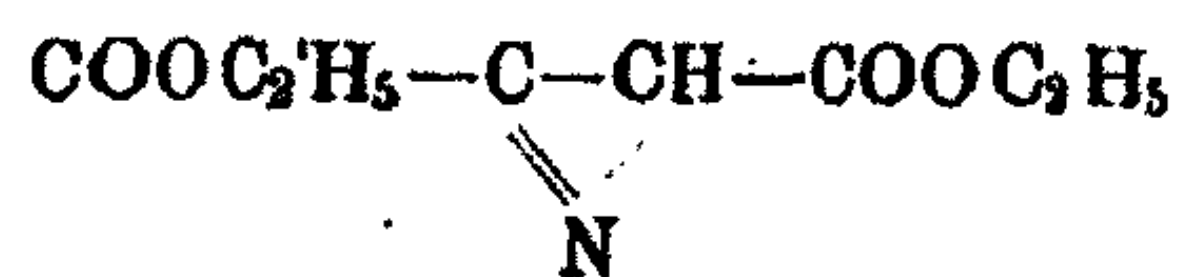
existirt. Von diesen beiden wird aber die erstere, welche dem Oxim der Acetessigsäure analog configurirt ist, auch die für dasselbe charakteristische grosse Beständigkeit des β -Carboxyls besitzen; sie wird also das α -Carboxyl abspalten, mit anderen Worten: Diejenige Dicarbonsäure, welche in Cyanessigsäure übergeht und die ihr zugehörige Aethersäure Piutti's entsprechen der ersteren Raumformel:



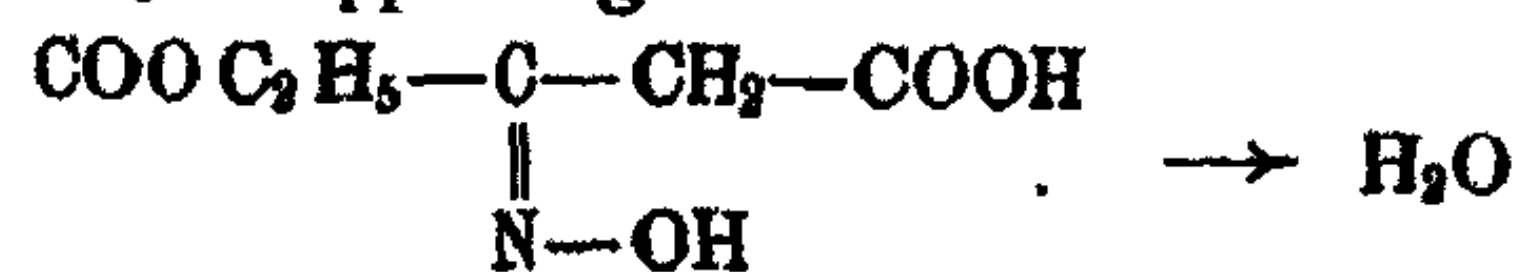
und daraus folgt für die Ebert'schen Verbindungen die letztere Raumformel, womit auch der leichte Zerfall des Oxims der Aethersäure in Kohlensäure und Oximidopropionsäureäther übereinstimmt:



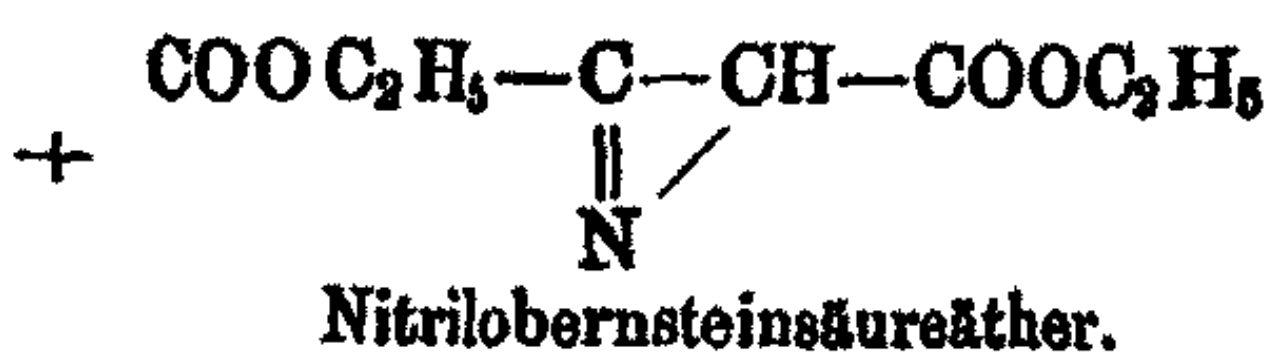
Ebenso spricht zu Gunsten der der Piutti'schen Reihe zuertheilten Configuration die Bildung des von Piutti entdeckten interessanten Nitrilobernsteinsäureäthers



aus seiner Aethersäure durch intramoleculare Abspaltung von Wasser. Denn diese letztere ist nur bei Nachbarschaft des Oximhydroxyls und der CH_2 -Gruppe möglich:

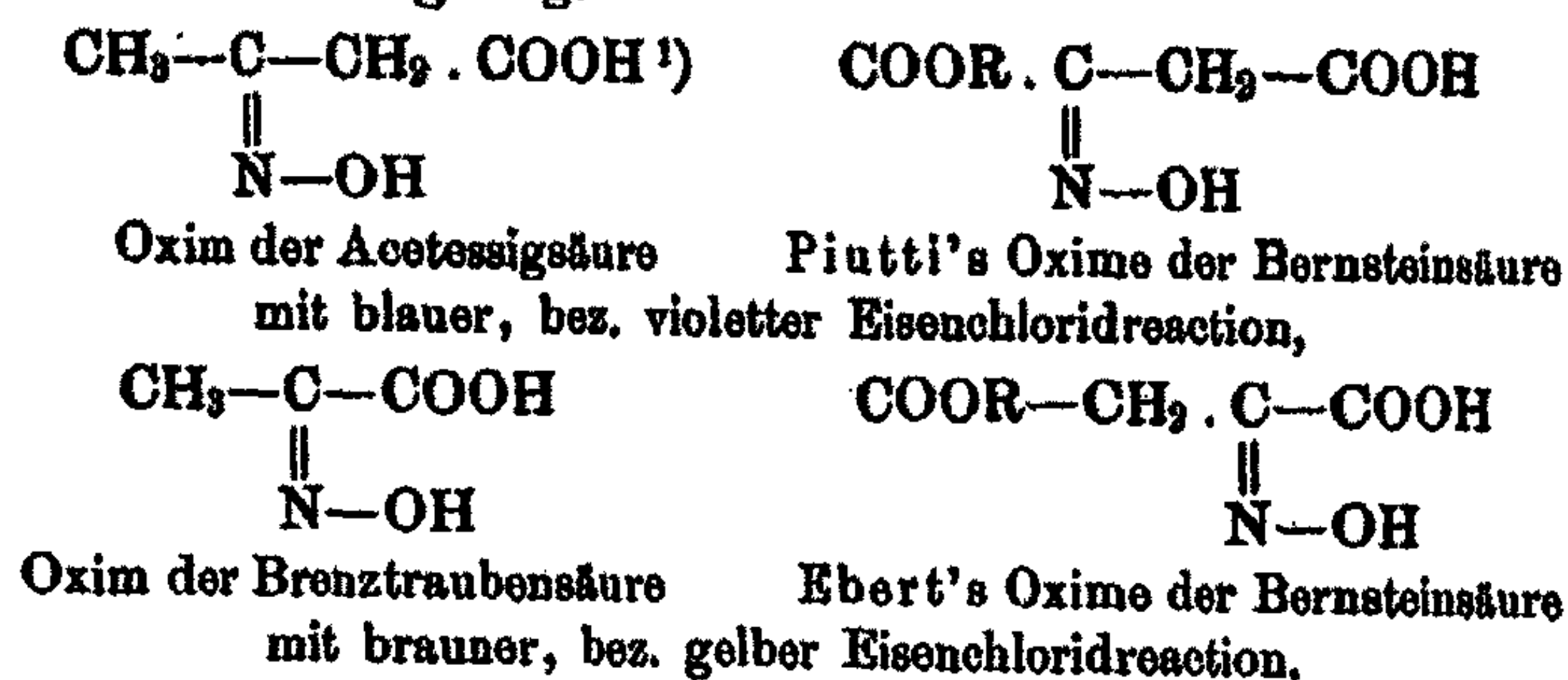


Piutti's Aethersäure.



Endlich weist auch eine sehr charakteristische Farbenreaction dieser isomeren Oxime der Bernsteinsäure auf die denselben zuertheilten Raumformeln hin. Die Piutti'sche Aethersäure und die aus ihr erhaltene Dicarbonsäure geben mit Eisenchlorid eine intensive violette, bez. blaue Färbung, ganz ähnlich wie das Oxim der Acetessigsäure und der Benzoylessigsäure, bez. das Methyl- und Phenylisoxalon. Dagegen

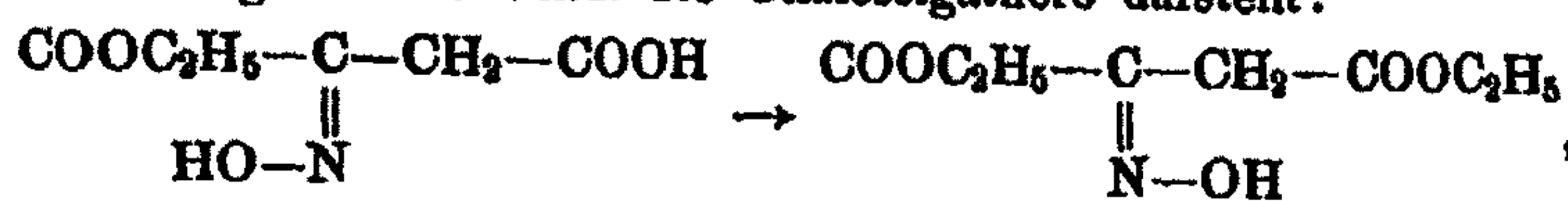
erzeugen Ebert's Aethersäure und Dicarbonsäure mit Eisenchlorid eine wenig charakteristische braune, bez. gelbe Färbung, ganz ähnlich wie die Oximidopropionsäure. Hieraus lässt sich wohl schliessen, dass die Verbindungen mit analoger Farbenreaction auch analoge Configuration besitzen; dies tritt ebenfalls dann ein, wenn man die obigen Configurationen für die beiden Reihen annimmt, wie folgende Nebeneinanderstellung zeigt:



Aus den beiderseitigen Beziehungen dieser Reihen geht auch hervor, dass, genau den Entwicklungen in der vorhergehenden Abhandlung entsprechend, die Verbindungen mit Nachbarstellung des Oximhydroxyls und der Gruppe $\text{CH}_2\text{.COOH}$ begünstigter sind als die Verbindungen mit Nachbarstellung des Oximhydroxyls und der Gruppe COOR ; zwar sind die ersteren unter gewissen Bedingungen zersetzlicher als die letzteren — so z. B. zerfällt die Dicarbonsäure der Piutti'schen Reihe $\text{COOH---C---CH}_2\text{COOH}$ bereits bei gewöhn-

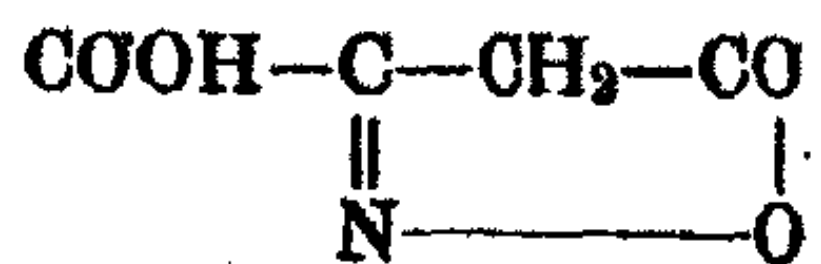
licher Temperatur in Kohlenoxyd, Wasser und Cyanessigsäure, während die Säure Ebert's $\text{COOH---C---CH}_2\text{COOH}$ unter gleichen Bedingungen

vollkommen beständig ist — aber die Ebert'schen Verbindungen aus Succinylobernsteinsäureäther und salpetriger Säure lassen sich ohne Ausnahme leicht in die Piutti'schen Verbindungen aus Oxal-essigäther und Hydroxylamin umwandeln, während das umgekehrte nicht, oder wenigstens nicht ohne gleichzeitige Abspaltung von Kohlen-dioxyd möglich ist; so geht — wie bereits Piutti fand — Ebert's Aethersäure beim Aethyliren in den Piutti'schen Diäthyläther über, welcher zugleich das Oxim des Oxalessigäthers darstellt:

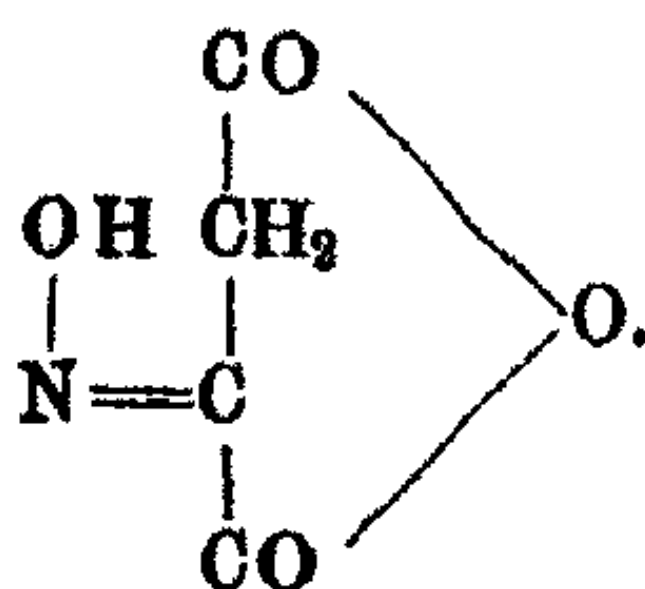


¹⁾ Hier wie in den meisten Fällen wird davon abgesehen, dass die Oxime der einbasischen Ketonensäuren nur als Anhydride isolirt werden können.

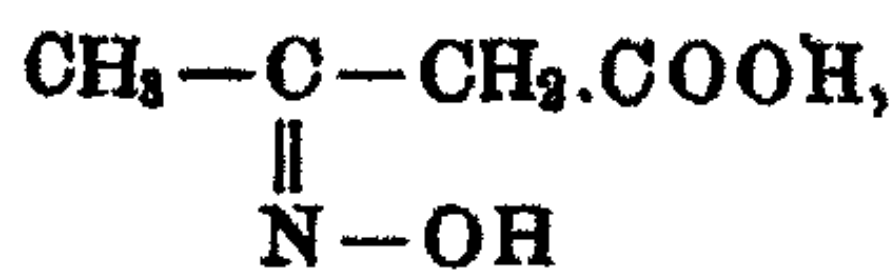
so erhält man, wie ich im Folgenden zeigen werde, aus Ebert's Aethersäure und Ebert's Dicarbonsäure — den α -Oximen — durch concentrirte Schwefelsäure und Acetylchlorid, ja sogar durch Essigsäureanhydrid und nachherigen Zusatz von Wasser die Aethersäure bezw. die Dicarbonsäure der Piutti'schen Reihe — die β -Oxime. In den ersterwähnten Fällen entsteht übrigens aus beiden Dicarbonsäuren zuerst ein und dasselbe Anhydrid; dasselbe gehört ebenfalls bereits der β -Reihe an und ist, da es sich mit Essigsäureanhydrid direct acetyliren lässt, nicht ein Oximanhydrid, wie solche aus den einbasischen Keton-säuren hervorgehen:



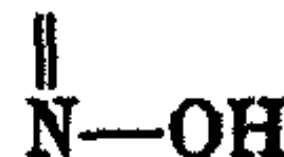
sondern vielmehr ein echtes Säureanhydrid, das Oxim des Bernstein-säureanhydrides von der Configuration:



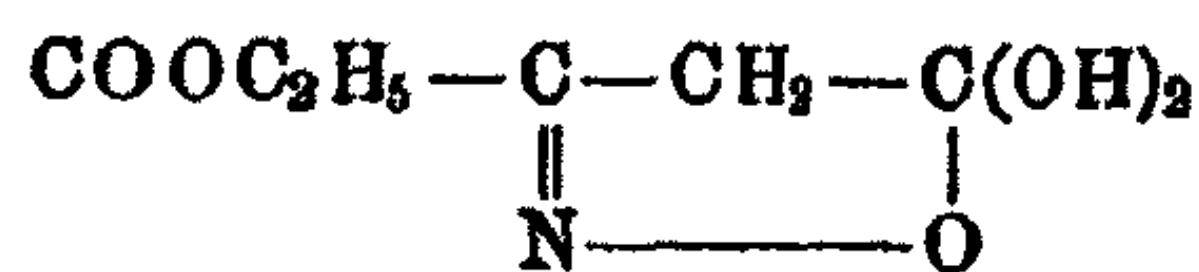
Danach scheinen sich allerdings hinsichtlich der Anhydridbildung die analog configurirten Oxime, das der Acetessigsäure,



und das der Oxalessigsäure, $\text{COOH}-\text{C}-\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, ziemlich ab-

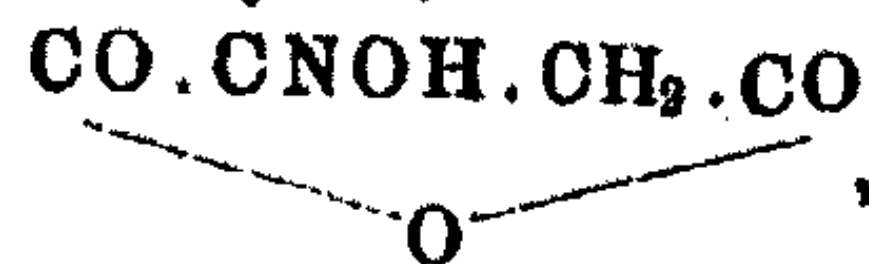


weichend zu verhalten; während das erstere in fester Form nur als Oxim-anhydrid (Methylisoxazolon) besteht, ist das letztere nur als freie Oxim-säure bekannt und lässt sich nicht in demselben Sinne zur Isoxazolon-carbonsäure anhydridiren. Allein zur Milderung dieses Gegensatzes sei hervorgehoben, dass erstens die Anhydridbindung im Methylisoxazolon sehr leicht, z. B. schon beim Uebergang in wässrige Lösung gesprengt wird und zweitens, dass bei gewissen Reaktionen die β -Oximidobernsteinsäure sich so verhält, dass man sie nicht im Sinne der bisher ausschliesslich gebrauchten Formel, sondern auch als Hydrat eines Oximanhydrides auffassen könnte:



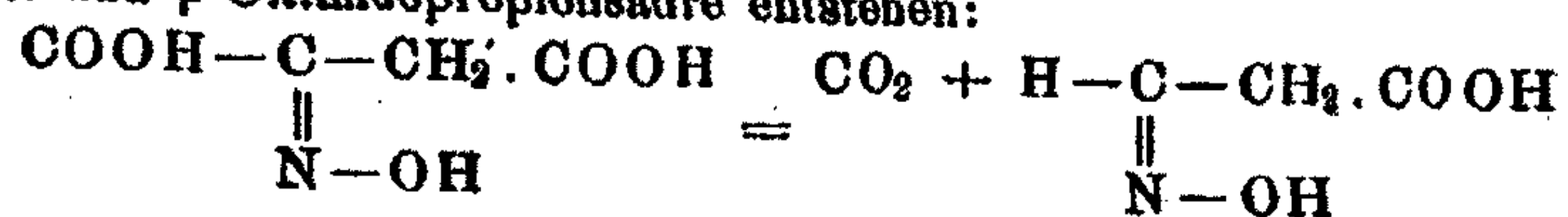
denn sie erzeugt weder mit Acetylchlorid noch mit Essigsäureanhydrid ein fassbares Acetylderivat; was um so mehr der Fall sein müsste,

wenn sie die Formel $\text{COOH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ besäße, als sich ihr oben erwähntes Anhydrid,

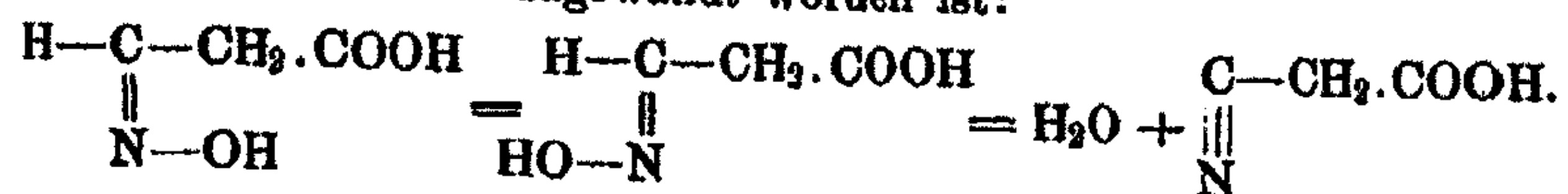


welches unzweifelhaft ein Oximhydroxyl enthalten muss, mit Leichtigkeit acetyliren lässt.

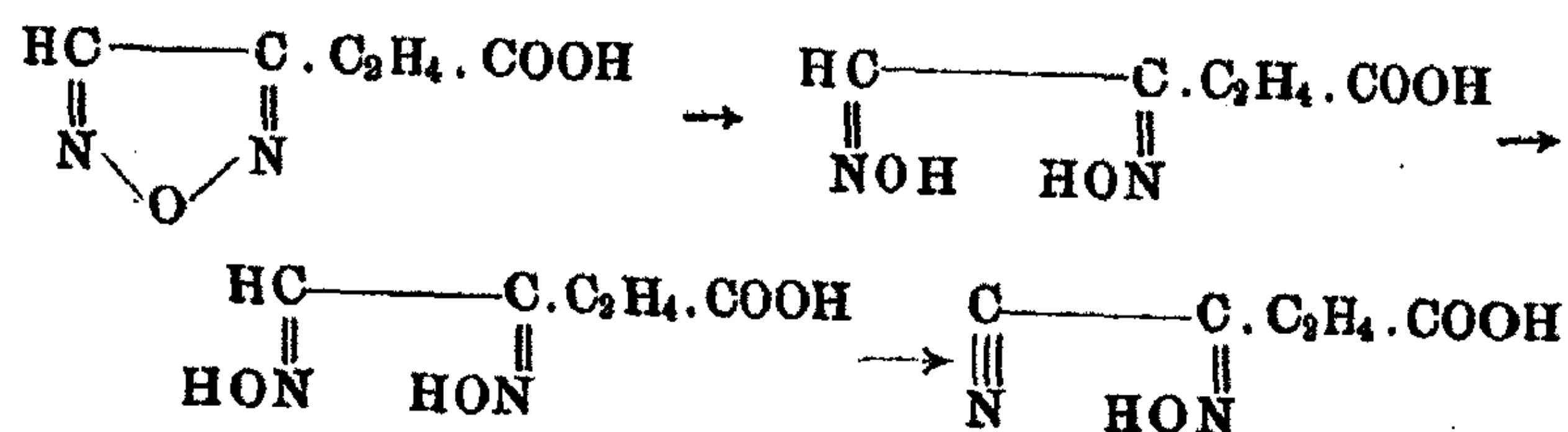
Endlich muss über die Umwandlung des β -Oxims der Bernsteinsäure in Cyanessigsäure noch einiges bemerkt werden. Bei dieser Reaction muss nothwendig zuerst Kohlensäure abgespalten werden und β -Oximidopropionsäure entstehen:



da diese letztere aber trotz allen Bemühens hierbei nicht hat isolirt werden können, so muss sie freiwillig sogleich unter Wasserverlust in Cyanessigsäure übergegangen sein; dies ist aber nur möglich, wenn das vorher der Gruppe, $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, benachbarte Oximhydroxyl gedreht und dem Wasserstoff zugewandt worden ist:



Diese Annahme hat auf den ersten Blick etwas befremdendes; deshalb sei darauf aufmerksam gemacht, dass in einem ganz ähnlichen Falle bereits das Gleiche beobachtet worden ist; bei der von Wolff aufgefundenen interessanten Umwandlung der Furazanpropionsäure in Cyannitrosobuttersäure¹⁾; dieselbe lässt sich stereochemisch nur so formuliren:



d. i. auch hier muss unmittelbar nach Aufspaltung des Furazanringes das eine Oximhydroxyl — bildlich gesprochen — sich von innen nach aussen wenden, damit die Gruppe $\text{CH} \cdot \text{CNOH}$ in Wasser mit Cyan zerfallen kann²⁾.

Auch hat die hierin liegende Anregung, derartige Verhältnisse noch weiter zu verfolgen, bereits Veranlassung gegeben, die bisher

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 260, 93.

²⁾ Vergl. über diese Verhältnisse auch die Anmerkung von A. Hantzsch in der nächstfolgenden Abhandlung.

noch unbekanntes β -Oximidopropionsäure $\text{CHNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ auf andere Weise zu gewinnen und eingehender zu untersuchen.

Experimenteller Theil.

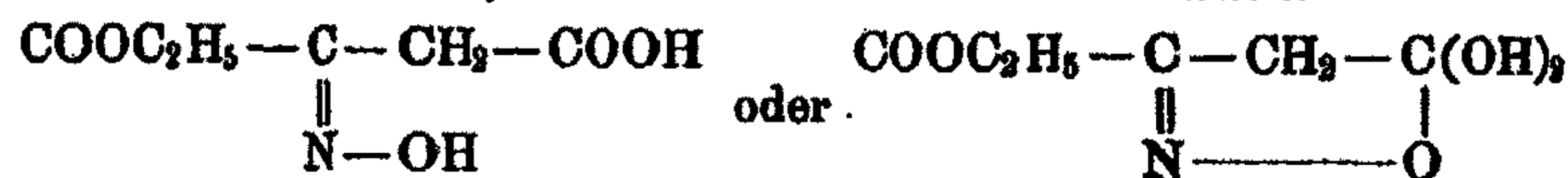
Obwohl die hier zu behandelnden Substanzen zum Theil schon von Ebert und Piutti beschrieben worden sind, so mögen doch zum besseren Vergleich der beiden Stereoisomeren ihre wichtigsten Eigenschaften nochmals aufgeführt werden, um so mehr, als dieselben doch zum Theil durch neue Beobachtungen ergänzt worden sind.

Ebert's α -Oximidoätherbernsteinsäure,



Entsteht nach Ebert¹⁾ durch Zersetzung des Dinitrososuccinylbernsteinsäureäthers durch Wasser. Feine weisse Nadeln, leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und in heissem Chloroform, fast unlöslich in kaltem Chloroform, kaltem oder heissem Benzol. Färbt sich in ganz concentrirter Lösung mit Eisenchlorid braun, in verdünnter Lösung gelb. Schmilzt bei 107° unter Zerfall in Kohlendioxyd und α -Oximidopropionsäureäther; zersetzt sich bereits beim Erwärmen in wässriger Lösung auf etwa 80° im gleichen Sinne.

Piutti's- β -Oximidoätherbernsteinsäure.



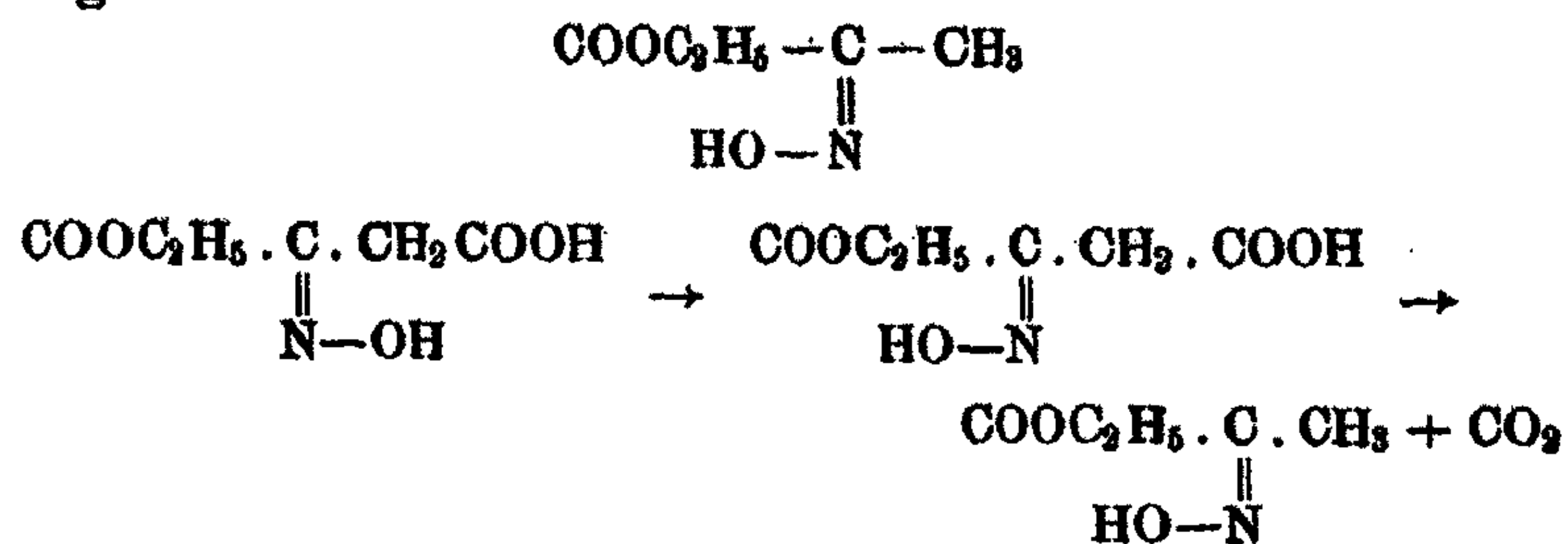
Entsteht nach Piutti²⁾ aus Oxalessigäther und Hydroxylamin durch partielle Verseifung; etwas bequemer, wenn man Piutti's Angabe ein wenig modificirt: 5 g Oxalessigäther werden mit einer concentrirten Lösung von einem Molekül Natron (1.29) unter guter Kühlung versetzt und der so entstandene Brei der Natriumverbindung mit einer Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins (2 g) auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wobei sich das Oxim als ein farbloses Oel ausscheidet; hierauf fügt man noch ein Molekül Natron (1.2 g) hinzu, säuert nach mehrstündigem Stehen stark mit Schwefelsäure an, extrahirt mit Aether und erhält nach dem Abpressen des Rückstandes auf dem Thonteller die Aethersäure rein vom Schmelzpunkt 54° .

Aus Alkohol in Nadeln krystallisirend; weniger leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether als die α -Verbindung; färbt sich mit

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 229, 65.

²⁾ Gazz. Chim. XVIII, 457.

Eisenchlorid noch in starker Verdünnung intensiv violett und röthet sich an der Luft allmählich. Schmilzt unzersetzt bei 54°. Als neu ist hinzuzufügen, dass auch die β -Verbindung unter Umständen in Kohlendioxyd und α -Oximidopropionsäureäther zerfällt; indessen bedeutend schwieriger als die Ebert'sche Aethersäure, so dass man anzunehmen hat, dass sich vorher das Oximhydroxyl zu der ihm näher stehenden Carboxylgruppe gedreht haben muss, da der Oximidopropionsäureäther diese beiden Gruppen in correspondirender Lage enthält:



Piutti giebt an, dass sich seine Aethersäure in wässriger Lösung beim Erwärmen zersetze, aber nicht in α -Oximidopropionsäureäther. Dies wurde nur insofern bestätigt, als sich die Lösung beim Erwärmen röthet; aber nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad schied sich die Säure beim Erkalten in grosser Menge unverändert aus. Auch in schwefelsaurer Lösung lässt sie sich ohne erhebliche Zersetzung erwärmen. Dagegen fand beim allmählichen Erhitzen im geschlossenen Rohr mit der 5fachen Menge Wasser im Schwefelsäurebade von 100° an eine stete Gasentwicklung statt und beim Erkalten schieden sich aus der dunkelroth gewordenen Flüssigkeit beträchtliche Mengen schwach gefärbter Krystalle aus, die nach dem Abpressen bei 95° schmolzen, leicht sublimirten, sich zu Oximidopropionsäure verseifen liessen und sich auch durch die Analyse als Oximidopropionsäureäther erwiesen.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_3$	Gefunden
N 10.68	10.79 pCt.

Ebert's- α -Oximidobernsteinsäure,

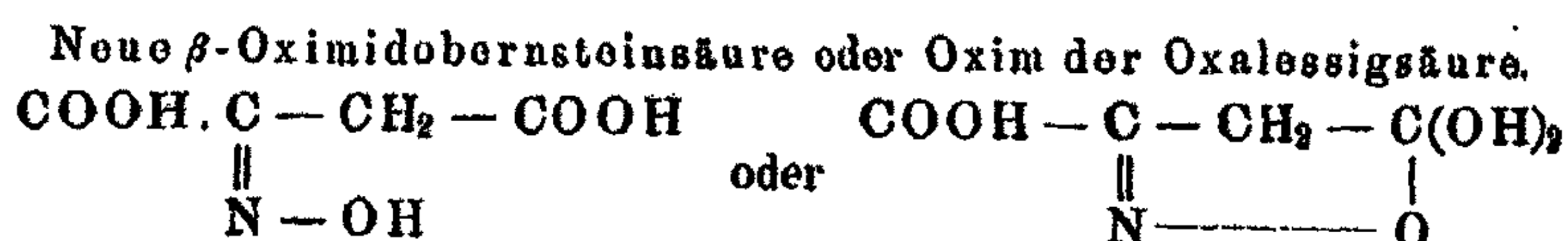


Wurde von Ebert¹⁾ durch Verseifen mit einem Molekül alkoholisches Natron, aus seiner Aethersäure erhalten. Weisse, kleine, harte Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger leicht in

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 229, 76.

Aether; färbt sich mit Eisenchlorid in concentrirter Lösung braun, in verdünnter gelb. Schmilzt bei 125° unter Zersetzung in Cyanessigsäure, Kohlendioxyd und Wasser.

Sie wird bequemer erhalten, wenn man die Ebert'sche Aethersäure in Alkohol löst und mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von drei Molekülen Natron versetzt. Nach kurzem Stehen trübt sich die Lösung und trennt sich in zwei Schichten. Die untere, welche das durch Alkohol ausgefällte, sehr hygroskopische Natronsalz der α -Oximidobbernsteinsäure darstellt, wird angesäuert, mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, und der Rückstand nach Ebert durch Fällung der Aetherlösung mit Ligroin in die reine Säure verwandelt.



Ist bisher noch nicht beschrieben worden; entsteht durch Verseifen der Aethersäure Piutti's. Die wässrige Lösung eines Moleküls der Aethersäure wird mit der von zwei Molekülen Natron mehrere Stunden stehen gelassen, stark angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Beim Verdunsten im Vacuum scheidet sie sich in weissen kleinen Rosetten aus, die abgepresst und mit Aether etwas gewaschen, ganz rein erhalten werden.

Wie zu erwarten, lässt sie sich leichter und auch in besserer Ausbeute direkt aus dem Oxalessigäther gewinnen: 10 g Oxalessigäther werden mit einer concentrirten Lösung von 2.2 g Natron versetzt und hierauf mit einer concentrirten Lösung von 4 g salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Zu dieser Lösung wird eine solche von 4.8 g Natron gegeben, so lange stehen gelassen, bis die rothe Farbe gelb geworden, unter guter Kühlung vorsichtig angesäuert — widrigenfalls sich die Säure unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzt — und die Lösung wie oben weiter behandelt. Auf diese Weise lassen sich aus 10 g Oxalessigäther leicht 3—4 g reine Säure gewinnen.

Die Analyse der frisch bereiteten, exsiccatorgetrockneten Substanz erwies ihre Isomerie mit Ebert's Oximidobbernsteinsäure.

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_5$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	32.65	33.16	33.22	—	— pCt.
H	3.40	3.10	3.16	—	— „
N	9.51	—	—	9.59	9.82 „

Die β -Oximidobbernsteinsäure schmilzt bereits bei 88° unter stürmischer Zersetzung, also ebenfalls erheblich niedriger als die isomere

Säure vom Schmp. 125°. Sie ist bedeutend schwerer löslich in Wasser, Alkohol und Aether als die α -Säure, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther. Sowohl in fester Form als auch in wässriger Lösung röthet sie sich an der Luft, ebenfalls im Gegensatz zu Ebert's Säure. Die besonders charakteristische Blaufärbung mit Eisenchlorid — eine sehr empfindliche Reaction — wurde schon früher als Hinweis auf die analoge Configuration des Oxims der Oxallessigsäure und des Oxims der Acetessigsäure erwähnt. Ihre mit Ammoniak neutralisirte Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen, besonders auch mit denen der alkalischen Erden, weisse Fällungen. Das Silbersalz ist sehr explosiv, das Merkursalz sehr leicht unter Schwärzung zersetzlich.

Zersetzung der β -Oximidobernsteinsäure:
Cyanessigsäure.

Wie schon erwähnt, zersetzt sich die neue Säure beim Schmelzen heftig, mit Hinterlassung eines rothen, dickflüssigen Rückstandes. Aber auch bereits bei ganz gelindem Erwärmen ihrer concentrirten wässrigen Lösung auf etwa 40°, ja bisweilen bei gewöhnlicher Temperatur, entwickelt sich unter Aufbrausen Kohlendioxyd. Wird die rothgefärbte Flüssigkeit nach beendeter Gasentwicklung über concentrirte Schwefelsäure gestellt, so erstarrt sie nach dem Eindunsten zu grossen, an der Luft zerfliesslichen, rothgefärbten Krystallen, die durch Abpressen auf der Thonplatte farblos vom Schmp. 68° erhalten werden. Dieselben entsprechen zufolge der Analyse der exsiccator-trockenen Substanz der Formel $C_3H_3NO_3$ und sind Cyanessigsäure.

	Ber. für $C_3H_3NO_3$	Gefunden
C	42.35	42.06 pCt.
H	3.54	— >
N	16.47	16.25 >

Zur weiteren Identificirung wurde die zerfliessliche Substanz mit Natron gekocht, wobei sich reichlich Ammoniak entwickelte, die Lösung nach dem Verschwinden des Ammoniakgeruches angesäuert, ausgeäthert und Malonsäure durch den Schmp. 130° (angegeben 132°) nachgewiesen.

Dieser Zerfall der β -Oximidobernsteinsäure vollzieht sich aber merkwürdigerweise bereits bei gewöhnlicher Temperatur und bei der vollständig trockenen Substanz. Die frisch bereitete Säure nimmt beim Stehen im Exsiccator über Kali anfangs rasch, schliesslich langsam an Gewicht ab; doch konnte die Zersetzung nicht bis zu Ende verfolgt werden, da die Substanz mit Eisenchlorid sich immer noch blau färbte, also noch unveränderte β -Oximidobernsteinsäure enthielt. Auch in saurer Lösung wird die letztere bei gewöhnlicher Tempera-

tur in Cyanessigsäure verwandelt, nicht aber in neutraler, bezw. alkalischer Lösung, in der sie ganz beständig ist. So lässt sich eine alkalische Lösung ohne jede Veränderung kochen; erkaltet und angesäuert ergab sie unveränderte Säure.

Zersetzung der α -Oximidobbernsteinsäure.

Im Gegensatz zu der leicht veränderlichen β -Säure ist die stereoisomere α -Verbindung in wässriger, alkalischer und saurer Lösung ganz beständig und lässt sich sogar aus kochendem Wasser unverändert umkrystallisieren. Da sie sich aber beim Schmelzen, d. i. bei 125° , heftig zersetzt, so wurde sie mit der fünffachen Menge Wasser im geschlossenen Rohr im Schwefelsäurebad allmählig auf 130° erhitzt. Schon bei 105° entwickelten sich Gasblasen; beim Öffnen des Rohres entwich Kohlensäure in erheblicher Menge. Die schwach gefärbte Lösung hinterliess beim Eindampfen ebenfalls Cyanessigsäure, welche als solche durch ihre Zerfliesslichkeit, ihren Schmp. von 68° und ihre Verseifbarkeit zu Malonsäure erkannt wurde. Somit liefert die α -Oximidobbernsteinsäure schliesslich dasselbe Zersetzungsprodukt wie ihr Isomeres, indess sehr viel schwieriger und zweifellos nur dadurch, dass sie zuvor oder gleichzeitig in die β -Säure, als das Isomere mit der mehr begünstigten Configuration übergeht.

L. Wolff ¹⁾, sowie R. Serda und J. Wiedemann ²⁾ haben aus dem nächsten Homologen der Oximidobbernsteinsäure, aus der α -Oximidoglutarinsäure, beim Kochen mit Wasser unter Kohlensäureentwicklung Succinaminsäure erhalten:



Die letztgenannten Autoren glauben auf Grund dieser Beobachtung voraussagen zu sollen, dass auch die damals einzig bekannte Oximidobbernsteinsäure Ebert's sich in analoger Weise zersetzen, also Malonaminsäure liefern werde. Allein trotz vieler Bemühungen habe ich dieselbe niemals, wenigstens nie als directes Zersetzungsproduct einer der beiden Oximidobbernsteinsäuren nachweisen können, sondern stets nur Cyanessigsäure. Die letztere muss ja auch das primäre Product sein; wie denn auch nach den inzwischen veröffentlichten Untersuchungen von Hantzsch ³⁾ über die Beziehung zwischen β -Aldoximen, Nitrilen und Säureamiden auch die Ansicht von Wolff ⁴⁾, dass die Succinaminsäure aus Nitrosoglutarinsäure nach Abspaltung von Kohlensäure direkt durch Beckmann'sche Umlagerung hervorge-

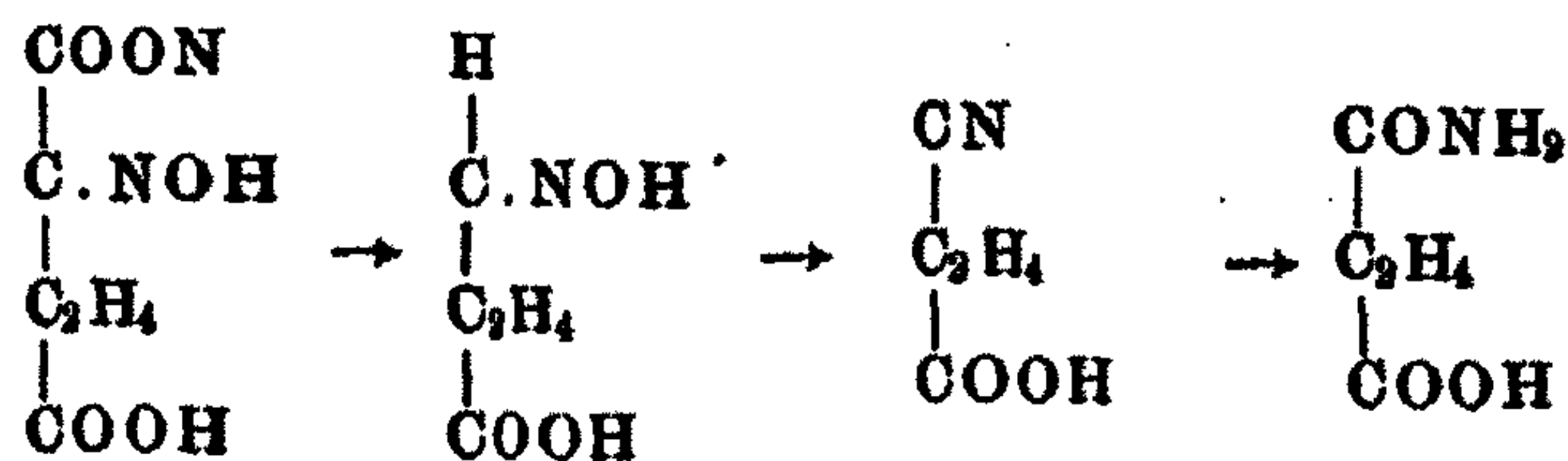
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 260, 117.

²⁾ Diese Berichte XXIII., 3284.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 11.

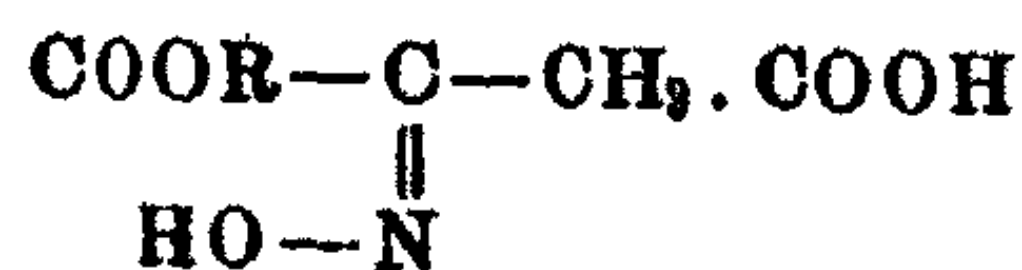
⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 260, 117.

gangen sei, jetzt dahin zu modifizieren ist, dass zuerst das Halbnitril der Bernsteinsäure und erst aus diesem sekundär durch Wasseraufnahme das Halbamid derselben, die Succinaminsäure entsteht:

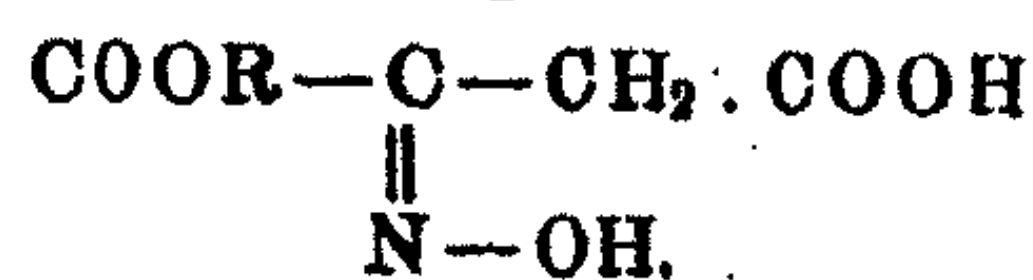


Reaction umlagernd wirkender Substanzen auf die stereoisomeren Oxime der Bernsteinsäure bzw. Aetherbernsteinsäure.

Wie aus den Untersuchungen über stereoisomere Oxime bekannt, gehen dieselben unter dem Einflusse verschiedener Substanzen meist mehr oder weniger leicht ineinander über. Das gleiche gilt, wie im allgemeinen Theile bereits bemerkt, auch für die beiden isomeren Oximidobernsteinsäuren; so zwar, dass sich nur die α -Oxime direct in die β -Oxime umwandeln, nicht aber umgekehrt; also ist die α -Configuration



weniger begünstigt als die β -Configuration



Nur werde nochmals daran erinnert, dass wenigstens unter gleichzeitiger Zersetzung auch umgekehrt eine β - in die entsprechende α -Verbindung übergehen kann; denn, wie oben bei der β -Oximidoätherbernsteinsäure erwähnt, kann ihr Zerfall in Oximidopropionsäureäther nur in diesem Sinne ausgelegt werden.

Da indess bei allen eigentlichen Umlagerungsversuchen die Configuration der β -Verbindungen unverändert bleibt, und die der α -Oxime in die der β -Oxime übergeht, so werden die betreffenden Reactionen zuerst für die β - und dann erst für die α -Reihe besprochen.

1. Reactionen der beiden isomeren Oximidoätherbernsteinsäuren.

Die β -Säure ist gegen concentrirte Schwefelsäure in der Kälte ganz beständig, nicht so die α -Säure.

Die Umwandlung der α - in die β -Oximsäure erfolgt zwar nicht durch Salzsäure, auch nicht beim Einleiten des trockenen Gases

in die absolut ätherische Lösung, wohl aber durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure. Wird die Lösung der α -Aethersäure in concentrirter Schwefelsäure nach 24stündigem Stehen mit Eiswasser verdünnt und ausgeäthert, so schmilzt der Rückstand bei 54° und giebt die charakteristische Violettfärbung mit Eisenchlorid; es ist also die β -Aethersäure entstanden.

Einwirkung von Acetylchlorid.

a) Auf β - (Piutti's) Oximidoätherbernsteinsäure.

Dieselbe löst sich in Acetylchlorid unter Salzsäureentwicklung leicht auf. An der Luft erstarrte die Lösung zu einer weichen Krystallmasse, die auf der Thonplatte abgepresst, den Schmelzpunkt 54° und mit Ferrichlorid die typische Violettfärbung zeigte, somit unveränderte Substanz darstellte. Im Exsiccator erhielt man nur ein dickes Oel; ob dasselbe, wie die Salzsäurebildung andeutete, im Wesentlichen aus einem Acetate bestand, konnte nicht entschieden werden.

b) Auf α - (Ebert's) Oximidoätherbernsteinsäure.

Dieselbe löst sich weniger leicht in Acetylchlorid. Trotz viertägigen Stehens über Natron entstand auch hier kein festes Product, sondern nur ein brauner Syrup. Derselbe wurde in Wasser gelöst und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherextract erstarrte beim Reiben zu einer krystallinischen Substanz, die, auf der Thonplatte abgepresst und mit Benzol gewaschen, den Schmelzpunkt und die Eisenchloridreaction der β -Aethersäure zeigte.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

a) Auf die β -Aethersäure.

Essigsäureanhydrid löst die β -Aethersäure nach kurzem Stehen auf. Beim Stehen an der Luft scheiden sich dieselben Krystallschuppen aus wie aus der Acetylchloridlösung, welche gereinigt, bei 54° schmelzen und die violette Eisenchloridreaction geben. Im Exsiccator hinterblieb auch hier ein nicht erstarrendes Oel, welches zwar vielleicht ein Acetylderivat enthalten könnte, aber jedenfalls aus wässriger Lösung durch Aether die unveränderte β -Aethersäure ergab.

b) Auf die α -Aethersäure.

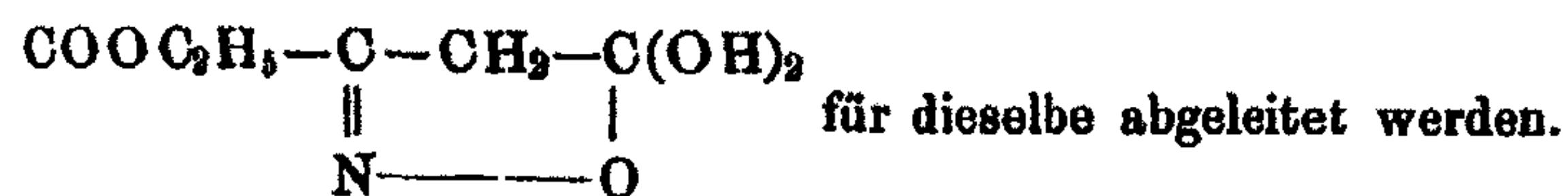
Die kalt bereitete Lösung des α -Oxims in Essigsäureanhydrid gab ebenso wenig wie die in Acetylchlorid auch nach mehrtägigem Stehen über Natron ein festes Product, sondern nur einen dicken Syrup. Die wässrige Lösung wurde ausgeäthert. Der Rückstand des Aether-

extractes stellte eine dickflüssige Masse dar, die zwar auch nach mehrtägigem Stehen nicht erstarrte, sich aber mit Eisenchlorid intensiv violett färbte, namentlich auf Zusatz von ganz wenig Ammoniak, also im Wesentlichen aus der β -Oximidoäthersäure bestand, deren Krystallisation durch beigemengte Essigsäure verhindert wurde.

Durch diese Reactionen ist also dargethan, dass sich die α -Aethersäure durch concentrirte Schwefelsäure, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid in die β -Aethersäure umwandelt, wahrscheinlich unter Vermittelung esterartiger Zwischenproducte



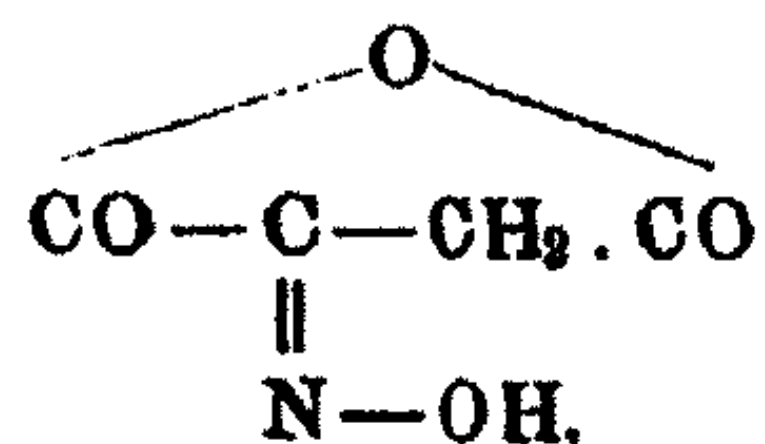
(Acetylderivate u. s. w.), in welcher Form die stereoisomeren Oxime bekanntlich überhaupt besonders leicht in einander übergehen. Allerdings konnten dieselben hier nicht isolirt werden und, wie bereits erwähnt, könnte aus der Thatsache, dass die β -Aethersäure aus Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid unverändert erhalten wird, die Formel



2. Reactionen der beiden isomeren Oximidobernsteinsäuren.

In ähnlicher Weise, wie die Aethersäuren, verhalten sich auch die Dicarbonsäuren. So wird durch concentrirte Schwefelsäure die α -Verbindung ebenfalls in die β -Dicarbonsäure umgewandelt. Auch hier werden die Reactionen der stabilen β -Säure vor denen der labilen α -Säure aufgeführt.

Einwirkung von Acetylchlorid auf die β -Oximidobernsteinsäure: β -Oximidobernsteinsäureanhydrid.



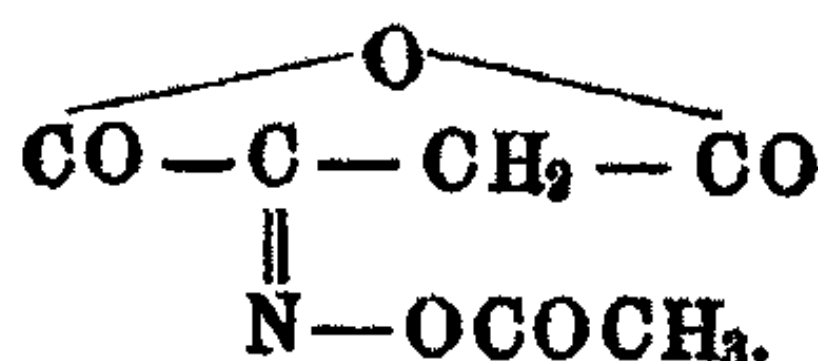
Acetylchlorid löst die Säure nach mehrstündigem Stehen auf. Im Exsiccator über festem Natron scheiden sich harte, kleine Krystalle ab; die abgepresst, mit Acetylchlorid und Benzol gewaschen, ganz farblos erhalten werden. Sie erweichen bei 95° und schmelzen vollständig unter Zersetzung bei 105° . Durch die Analyse wurden sie als ein Anhydrid der Säure erkannt.

Ber. für $C_4H_3NO_4$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 37.21	36.85	—	— pCt.
H 2.33	2.60	—	— ,
N 10.81	—	10.68	10.89 >

Das Anhydrid löst sich ziemlich schwer in Wasser unter Zurückbildung der Säure; beim Erhitzen zersetzt es sich heftig in Kohlendioxyd und Cyanessigsäure. Dass dasselbe ein echtes Säureanhydrid und nicht etwa ein Oximsäureanhydrid, ähnlich den Isoxazolonen der einbasischen Ketoximsäuren darstellt, wird bewiesen durch die

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die β -Oximidobernsteinsäure:

Acetat des Oximidobernsteinsäureanhydrides,



In Essigsäureanhydrid löst sich die Säure beim längeren Stehen in grosser Menge auf. Im Exsiccator über Natron werden ziemlich grosse, harte Krystalle erhalten, die nach dem Waschen mit Benzol den Zersetzungspunkt $104 - 105^\circ$ zeigen.

Ber. für $C_6H_5NO_5$	Gefunden
N 8.19	8.42 pCt.

Dass dieses Product wirklich das Acetylderivat des oben besprochenen Anhydrides ist, und dass somit letzteres als echtes Säureanhydrid noch das Oximhydroxyl enthält, wurde dadurch bewiesen, dass auch die mit Acetylchlorid erhaltene Substanz durch Essigsäureanhydrid acetyliert werden kann. Man erhält hierbei auf die oben beschriebene Weise dasselbe Acetylderivat in Gestalt farbloser Krystalle, die nach dem Waschen mit Benzol bei 105° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_5NO_5$	Gefunden
N 8.19	8.44 pCt.

Der Körper wird von Wasser leicht gelöst, bezw. zersetzt; Essigsäure ist dabei schon durch den Geruch nachzuweisen.

Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf die α -Oximidobernsteinsäure.

Die Ebert'sche Säure löst sich ziemlich schwer in Acetylchlorid auf, beim Verdunsten über Natron hinterbleiben kleine, harte Krystalle, die nach dem Waschen mit Acetylchlorid und Benzol

bei 95° erweichen und bei 105° unter völliger Zersetzung schmelzen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Anhydrids:

	Ber. für C ₄ H ₃ NO ₄	Gefunden
C	37.21	36.87 pCt.
H	2.33	2.78

Dass dasselbe nicht der ursprünglichen α -Säure, sondern bereits der β -Säure zugehört, ergab sich durch seine Zersetzung mit Wasser. Wurde die wässrige Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so hinterblieb die β -Dicarbonsäure vom Schmp. 88°, welche die typische intensive Blaufärbung mit Ferrichlorid zeigte.

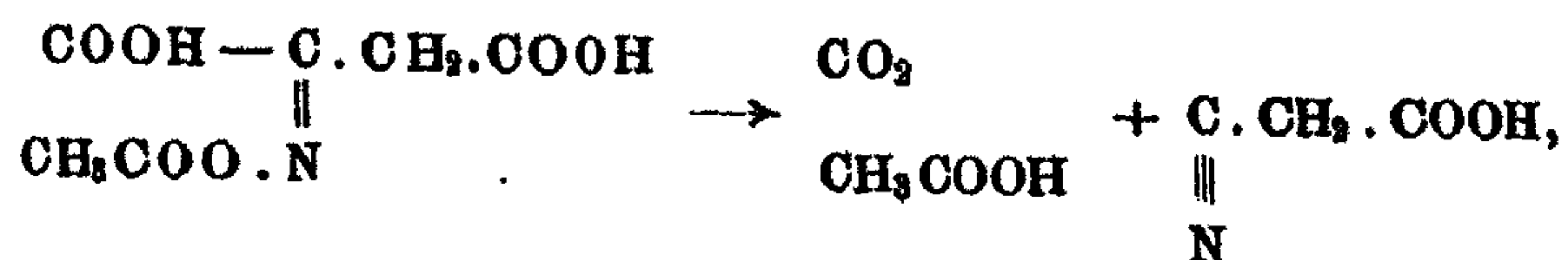
Selbstverständlich erhält man aus der α -Säure ohne Weiteres die β -Säure, wenn man die Lösung in Acetylchlorid mit Wasser zersetzt und mit Aether ausschüttelt. Acetylchlorid lagert also die α -Säure in die β -Säure um, verhält sich somit ganz ähnlich wie gegenüber den stereoisomeren Aldoximen.

Gegen Essigsäureanhydrid reagiert die α -Säure ebenfalls wie die β -Säure. Die beim Verdunsten der leicht herzustellenden Lösung der Säure im Anhydrid zurückbleibenden Krystalle liessen sich als das obenerwähnte Acetylderivat des β -Oximidobernsteinsäureanhydrides, die durch Zersetzen mit Wasser erhaltene Substanz als β -Oximidobernsteinsäure nachweisen.

Dass die α -Säure bereits durch Essigsäureanhydrid in ein Derivat der β -Säure umgelagert wird, ist insofern bemerkenswerth, als gerade Essigsäureanhydrid die Configuration der meisten anderen stereoisomeren Oxime nicht verändert. Die Oxime der einbasischen α -Keton-säuren werden hierdurch bekanntlich in Acetylivate übergeführt, welche sich sehr leicht in Essigsäure, Kohlendioxyd und das Säurenitril zersetzen; z. B.:



Wenn das α -Oxim dieser Dicarbonsäure sich nicht analog verhält, d. i. sich direct nicht in Cyanessigsäure verwandelt:



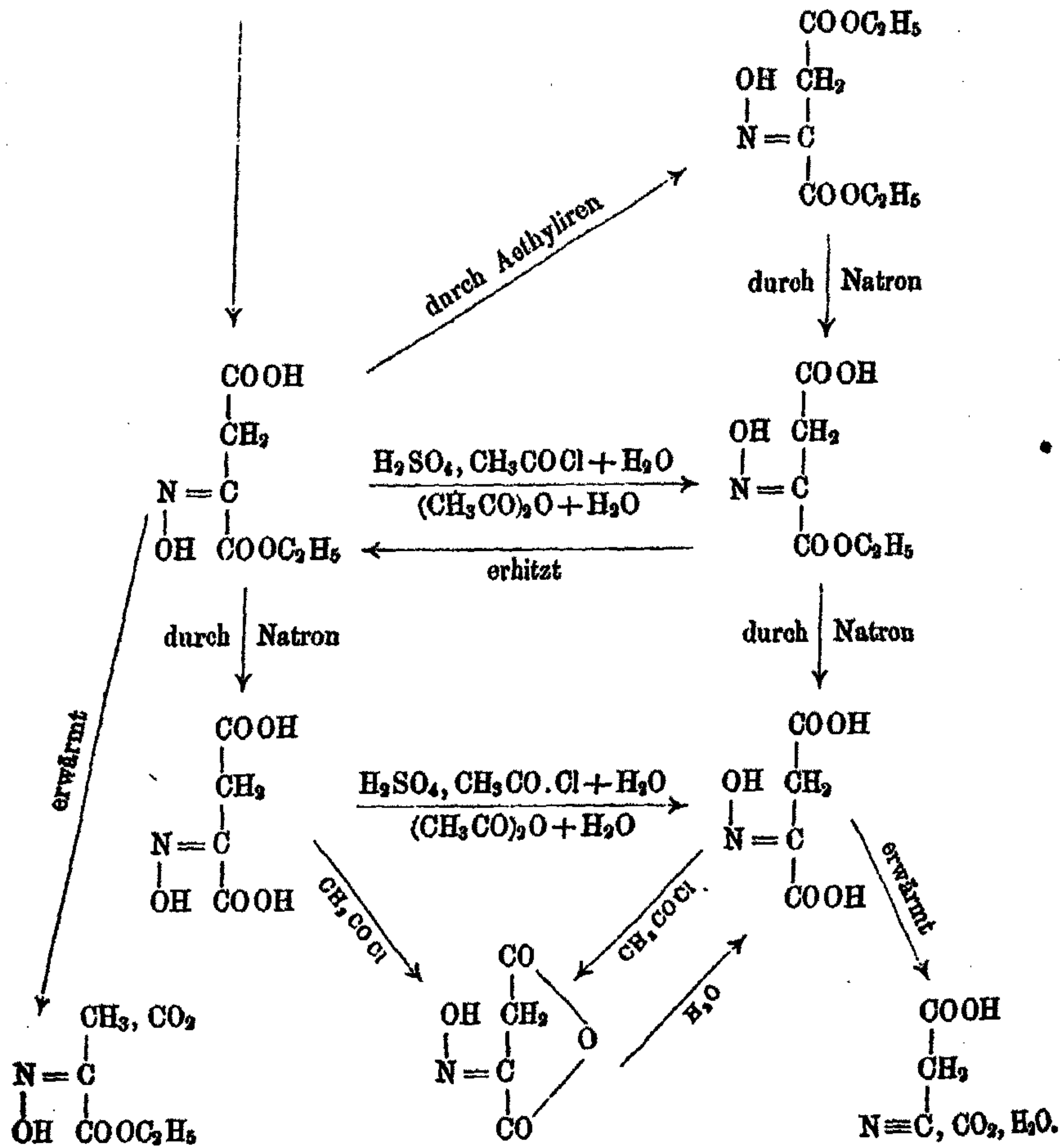
so liegt die Veranlassung für dieses abweichende Verhalten jedenfalls darin, dass eben hier, bevor die obige Reaction eintritt, das Säureanhydrid gebildet wird, dass dieses nur in der β -Configuration besteht und dass hierdurch das α -Carboxyl vor der Abspaltung als Kohlensäure geschützt wird.

Folgende Tabelle stellt die Uebergänge und die Zersetzungen der stereoisomeren Monoxime der Bernsteinsäure und der Aetherbernssteinsäure übersichtlich, wenn auch begreiflicherweise nicht vollständig, dar.

Oximidobernsteinsäuren.

Aus Succinylobernsteinsäureäther + salpetrige Säure + Wasser.
 α -Oxime, labile Formen.

Aus Oxallessigäther + Hydroxylamin.
 β -Oxime, stabile Formen.

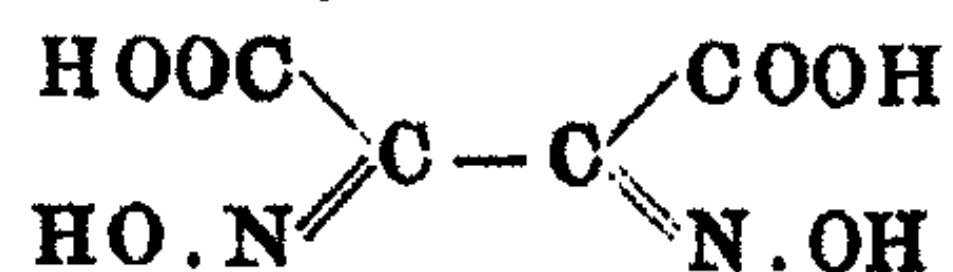


Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. A. Hantzsch.

201. H. G. Söderbaum: Ueber die Dioximidobernsteinsäuren
(Dioxime der Dioxyweinsäure).

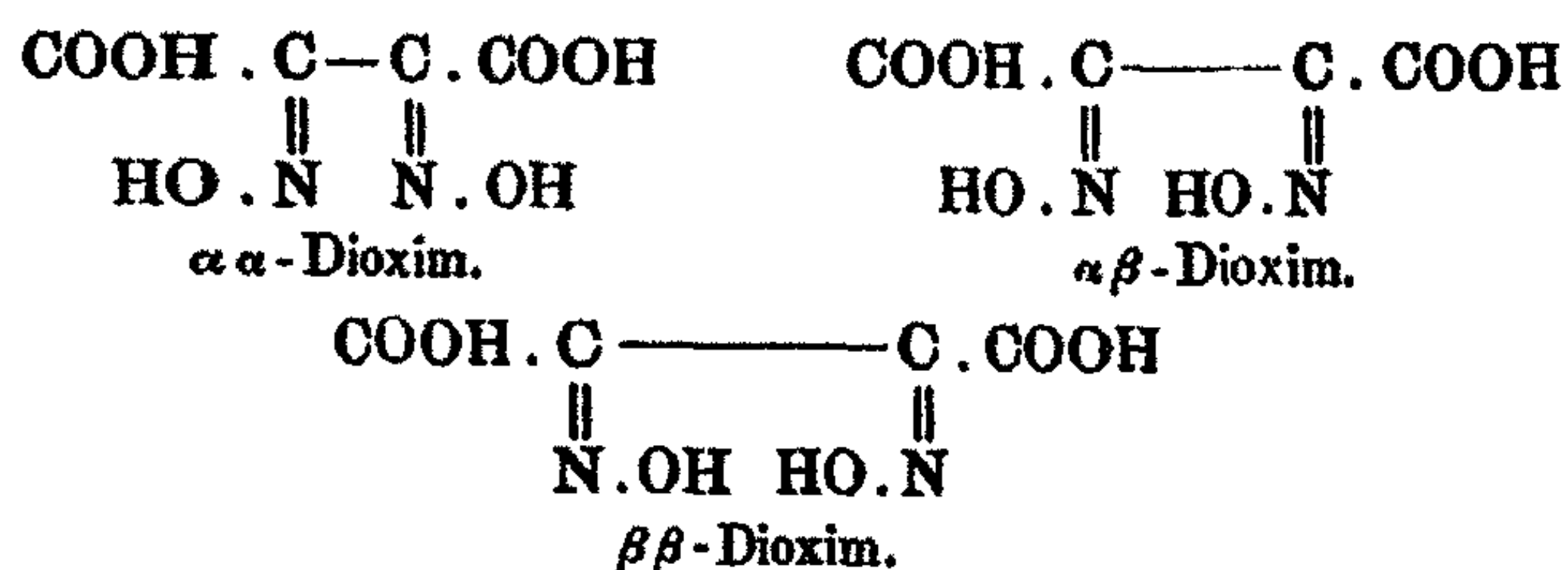
(Eingegangen am 15. April.)

Nach der Theorie von Hantzsch und Werner¹⁾ über die räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen, sowie nach den experimentellen Untersuchungen, welche theils dieser Theorie zu Grunde liegen, theils durch dieselbe veranlasst worden sind, erschien es a priori nicht unwahrscheinlich, dass Isomerieerscheinungen, wie sie von V. Meyer und K. Auwers an den Dioximen des Benzils nachgewiesen worden sind, auch bei gewissen aliphatischen Dioximen ihre Analoga haben konnten, und zwar gemäss den vorhergegangenen Entwicklungen, besonders bei den Dioximidobernsteinsäuren. Auf Anregung des Hrn. Prof. Hantzsch habe ich es unternommen, die schon vor mehreren Jahren von Ad. Müller²⁾ dargestellte, sogenannte Diisonitrosobernsteinsäure (Glyoximidcarbonsäure)



in dieser Hinsicht, also auf stereochemische Isomerie, zu prüfen. Den Ergebnissen dieser Experimentaluntersuchung mag eine kurze Erörterung der wichtigsten Resultate vorausgeschickt werden.

Die Dioxime der Dioxyweinsäure sollten, gleich denen des Benzils, in drei Stereoisomeren möglich sein, welche nach der von Hantzsch vorgeschlagenen Nomenclatur als $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$ und $\beta\beta$ -Dioxim zu unterscheiden wären:



Es ist nun bisher gelungen, von dem Dioxim der Dioxyweinsäure zwei isomere Modificationen darzustellen, deren eine stets als primäres Einwirkungsproduct zwischen der Dioxyweinsäure und dem Hydroxylamin entsteht und mit der Müller'schen Diisonitrosobernsteinsäure identisch ist, während die andere stets secundär durch Umwandlung der ersteren erhalten wird. Diese Umwandlung kann in verschiedener Weise, besonders glatt aber durch rauchende Salz-

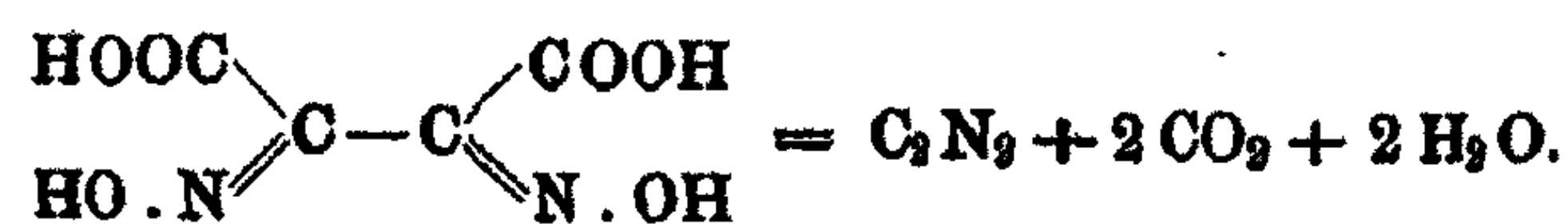
¹⁾ Diese Berichte XXIII, 11, 1243.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2985.

säure bewirkt werden. Die umgekehrte Umwandlung des secundären Oxims in das primäre Isomere wurde dagegen bisher nie beobachtet; auch konnte das dritte Stereoisomere nicht aufgefunden werden.

Um womöglich die räumliche Configuration der betreffenden Oxime zu ermitteln, wurde unter Benutzung der von Hantzsch mit Erfolg angewandten Methode¹⁾ ihr Verhalten einerseits gegen Essigsäureanhydrid, andererseits gegen Acetylchlorid näher untersucht.

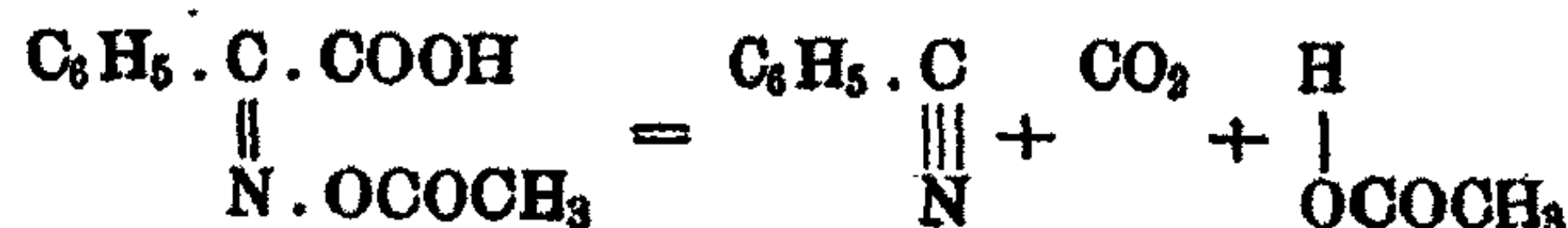
Es hat sich dabei ergeben, dass das primäre Oxim mit Essigsäureanhydrid eine gut krystallisierende, mit Wasser das unveränderte Oxim regenerierende Diacetylverbindung liefert, während hingegen das secundäre Oxim unter denselben Bedingungen schon in der Kälte glatt in Kohlensäure, Cyan und Wasser zerfällt im Sinne der Gleichung:



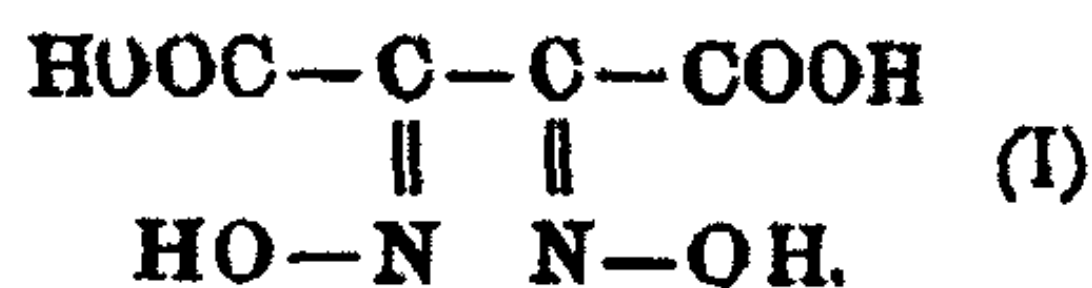
In ganz analoger Weise zerfällt nun auch nach Hantzsch's Untersuchungen²⁾ das eine Oxim der Phenylglyoxylsäure und zwar das von der Configuration $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH}$; nur dass dort die Reaction ge-



wöhnlich in zwei Phasen verläuft, indem zunächst, allerdings stets unter gleichzeitiger Bildung von Benzonnitril, ein festes, isolirbares Acetylderivat entsteht, welches sich sodann beim Behandeln mit Sodalösung glatt in Kohlensäure, Benzonnitril und Essigsäure zersetzt.



Ueberhaupt findet nach allen bisherigen Erfahrungen ein derartiger Zerfall unter Nitrilbildung stets nur dann direkt statt, wenn in dem betreffenden Oxime das an Stickstoff gebundene Hydroxyl sich mit einer Carboxylgruppe bzw. mit einem Wasserstoffatome in correspondirender Lage befindet. Wie leicht zu ersehen, folgt hieraus mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass auch das secundäre Dioxyweinsäuredioxim seine beiden Hydroxyle den beiden Carboxylgruppen zugeneigt enthält; es ist daher α -Dioxyweinsäuredioxim:

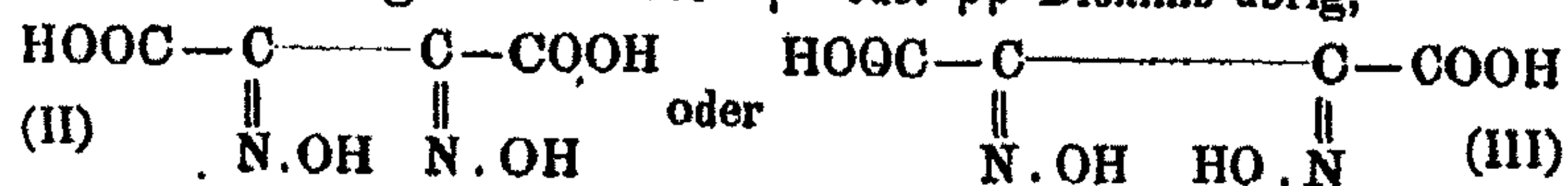


¹⁾ Diese Berichte XXIV, 13.

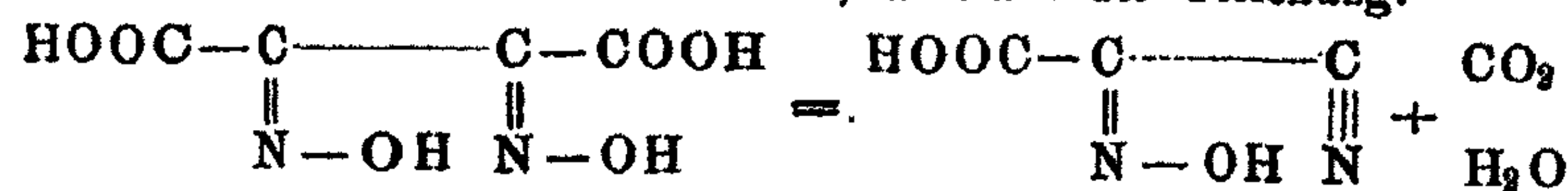
²⁾ Diese Berichte XXIV, 41.

Beiläufig mag noch erwähnt werden, das zwischen diesem Oxim und der mithin analogen β -Phenylloximidoessigsäure auch in anderen Beziehungen eine unverkennbare Uebereinstimmung existirt. Ganz wie diese, so stellt auch jenes die stabilere Modification dar, entsteht aber trotzdem ebenfalls nie als primäres Einwirkungsproduct zwischen der Muttersubstanz und dem Hydroxylamin, sondern erst durch Einwirkung von Salzsäure auf das Isomere u. s. w.

•Für das primäre Dioxyweinsäuredioxim bleibt somit eine der beiden Configurationen des $\alpha\beta$ - oder $\beta\beta$ -Dioxims übrig,



und zwar lässt sich, wenn man vorläufig nur sein Verhalten gegen Essigsäureanhydrid berücksichtigt, zeigen, dass für dasselbe die $\beta\beta$ -Configuration wahrscheinlicher ist. Den bei der $\alpha\alpha$ -Verbindung bereits gemachten Erfahrungen gemäss sollte man nämlich erwarten, dass das $\alpha\beta$ -Oxim bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid theilweise zerfallen müsste, im Sinne der Gleichung:

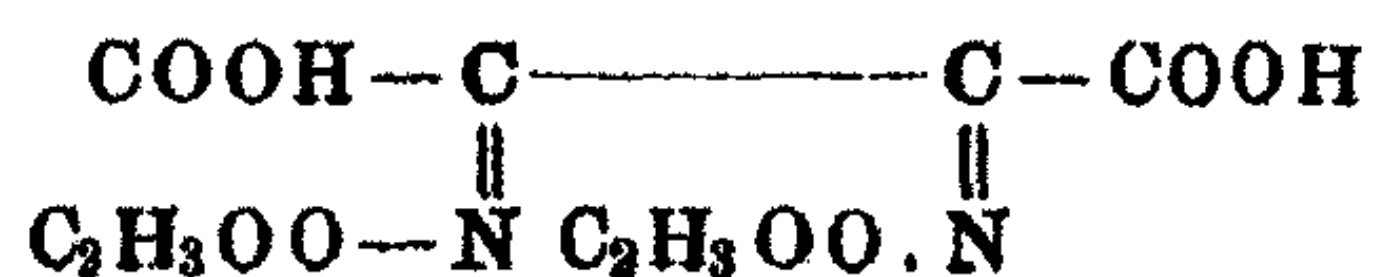


wonach somit ein Derivat der Mesoxalsäure zu erwarten wäre. Allein das ist keineswegs der Fall. Denn, wie schon oben erwähnt, liefert das primäre Oxim mit Essigsäureanhydrid eine gut charakterisirte und verhältnissmässig beständige Diacetylverbindung, während die beiden Carboxylgruppen völlig intact bleiben.

Zu möglichst allseitiger Beleuchtung der Frage nach der Configuration der betreffenden Oxime muss indessen auch ihr Verhalten gegen Acetylchlorid besprochen werden. Dieses Reagens wandelt die beiden Dioxyweinsäuredioxime in ölige Producte um, welche, gleichgültig ob sie aus dem primären oder aus dem secundären Oxim stammen, mit Wasser in Essigsäure und das secundäre Oxim zerfallen, und theils aus diesem Grunde, theils weil sie sich auch sonst in jeder Hinsicht gleich verhalten, als unter einander identisch zu betrachten sind.

Aus diesen Thatsachen folgt jedenfalls, dass das primäre, als $\beta\beta$ -Dioxim betrachtete Product sich durch Acetylchlorid und nachherige Behandlung mit Wasser in das secundäre $\alpha\alpha$ -Dioxim umwandeln lässt, welche Reaction ja in ähnlicher Weise auch bei anderen stereoisomeren Oximen beobachtet worden ist. Auch wäre es am einfachsten, daraus, dass dieses ölige Acetat sich mit Wasser zu dem $\alpha\alpha$ -Dioxim zersetzt, zu schliessen, dass man es hier eben mit dem Diacetat der $\alpha\alpha$ -Reihe zu thun habe. Trotzdem halte ich es für

wahrscheinlicher, ihm die Configuration des asymmetrischen, im freien Zustande bisher nicht bekannten $\alpha\beta$ -Dioxims als dessen Diacetat zuzuertheilen:



und zwar aus folgenden Gründen:

Erstens wäre es bei seiner Auffassung als $\alpha\alpha$ -Diacetat nicht erklärlich, warum das secundäre $\alpha\alpha$ -Dioxim durch Essigäthydrat nicht auch in dasselbe, an sich ziemlich beständige Acetat übergeht, sondern stets vollständig in Kohlensäure, Wasser und Cyan zerfällt, ein Umstand, der eben darthut, dass sich das echte $\alpha\alpha$ -Diacetat spontan zersetzt.

Sodann erinnere man sich an die Wirkung des Acetylchlorids auf stereoisomere Aldoxime. Aus denselben werden nach Hantzsch, gleichviel ob man vom α - oder β -Oxim ausgegangen ist, stets zunächst gleichmolekulare Mengen von α -Acetat und β -Chlorhydrat erzeugt¹⁾; d. i. es wird durch Acetylchlorid, richtiger durch die bei der Acetylierung freiwerdende Salzsäure, die eine Hälfte der Moleküle durch Drehung des Oximhydroxyls in die andere Configuration gebracht. So wird man auch die Reaction dieses Säurechlorids auf die Dioxime aufzufassen haben; nur dass das, was dort bei den Monoximen in zwei gesonderten Molekülen vor sich geht, hier innerhalb eines einzigen Moleküles sich vollzieht: sowohl aus $\alpha\alpha$ -Dioxim als auch aus $\beta\beta$ -Dioxim wird danach das Acetat des $\alpha\beta$ -Dioxims entstehen.

Wird das feste Acetylderivat des primären $\beta\beta$ -Dioxims und das soeben besprochene, als $\alpha\beta$ angesehen, ölige Acetat mit Sodalösung oder mit Natronlauge behandelt, so ergeben sie Resultate, welche in gewisser Hinsicht nicht unerheblich von denjenigen abweichen, welche nach Analogie mit den Benzildioximen und den Phenyl-oximidoessigsäuren zu erwarten waren. Bekanntlich werden nach den Untersuchungen von V. Meyer und K. Auwers die Acetylverbindungen des $\alpha\alpha$ - und $\alpha\beta$ -Benzildioxims²⁾ von Alkalien einfach verseift, während das Acetylderivat des $\beta\beta$ -Dioxims beim Behandeln mit Natronlauge schon in der Kälte ein Anhydrid liefert, wodurch eben die $\beta\beta$ -Configuration desselben begründet wird. Andererseits verseift sich, wie Hantzsch jüngst dargelegt hat, das Acetylderivat der α -Phenyl-oximidoessigsäure sowohl mit Alkalien wie mit Alkalicarbonaten zu unverändertem α -Oxim, während das entsprechende β -Derivat mit Natron das β -Oxim regenerirt, durch Alkalicarbonate hingegen in Kohlensäure, Benzotrinitril und Essigsäure zerfällt. Allein die Acetyl-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 39.

²⁾ Zur Nomenclatur, s. a. Hantzsch, diese Berichte XXIII, 29.

verbindungen der Dioxyweinsäuredioxime^{*} liefern beide, und zwar ebensowohl mit Alkalien wie mit Alkalicarbonaten ein und dieselbe Säure von der empirischen Zusammensetzung $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ und die mithin 1 Molekül Kohlensäure und $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser weniger enthält als die Dioxyweinsäuredioxime selbst. Da das halbe Molekül Wasser indess nachweislich nicht in die Constitutionsformel aufzunehmen ist, so ist diese Säure sicher als ein intramolecular gebildetes Anhydrid aufzufassen.

Es muss offen gestanden werden, dass die Erklärung dieser Thatsache zur Zeit eine gewisse Schwierigkeit darbietet. Denn ob schon die Entstehung einer solchen anhydridartigen Verbindung aus dem primären Oxim bzw. aus dessen Diacetat an sich nur eine sehr willkommene Bestätigung der $\beta\beta$ -Configuration des letzteren wäre, so wird die Beweiskraft dieses Arguments selbstverständlich dadurch paralysirt, dass auch das acetylrte secundäre Oxim, d. i. das als Diacetat des $\alpha\beta$ -Dioxims angesehene Oel unter denselben Bedingungen dasselbe Product liefert¹⁾.

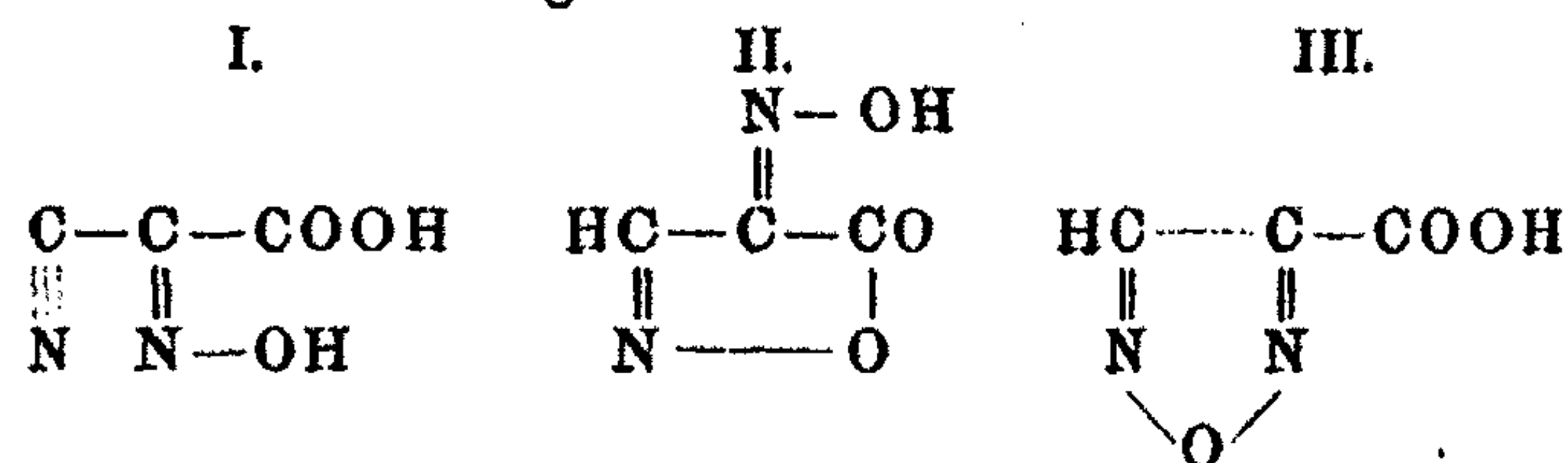
Es bleibt eben nur die Annahme übrig, dass alle stereoisomeren Acetyl-derivate der Dioximidobernsteinsäure, welcher Configuration sie auch entsprechen mögen, durch Alkalien oder Alkalicarbonate zuerst in Derivate von ein und derselben Configuration verwandelt werden, und zwar von derjenigen, welche freiwillig durch intramolecularen Austritt von Wasser (und von Kohlendioxyd) die fragliche neue Säure zu erzeugen vermag. Dass dies die $\beta\beta$ -Configuration sein wird, ist von vornherein aus Analogiegründen wahrscheinlich, ist aber auch zu beweisen durch Ermittlung der

Constitution der Säure $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$.

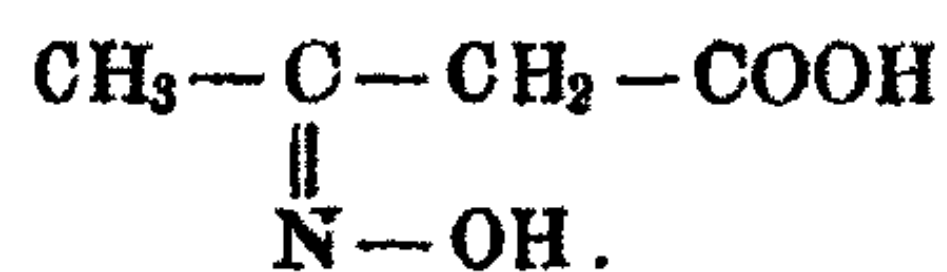
Zunächst mag bemerkt werden, dass die Säure ausser in der oben angedeuteten Weise, auch als constant auftretendes Nebenproduct bei der Darstellung des primären Oxims erhalten wird, wobei sie wahrscheinlich durch partiellen Zerfall des letzteren entsteht. Das halbe Wassermolekül, welches sich bis jetzt nicht ohne gleichzeitige Zersetzung des Körpers (auch nicht durch Umkrystallisiren aus wasserentziehenden Lösungsmitteln) entfernen liess, ist trotzdem nur als Krystallwasser aufzufassen, da es in den Silbersalzen der Säure, den Analysen zufolge, nicht mehr vorkommt. Die Verbindung muss somit aus dem Dioxim durch Austreten nicht nur von 1 Molekül Kohlen-

¹⁾ Weit entschiedener für die $\beta\beta$ -Configuration des ursprünglichen Dioxims spricht der Umstand, dass dasselbe bisweilen, allerdings erst nach monatelangem Stehen, von selbst in die sogleich zu behandelnde Säure $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ übergeht, was bei dem secundären Dioxim bisher nie beobachtet worden ist.

säure, sondern auch von 1 Molekül Wasser entstanden sein. Von den verschiedenen, hiernach möglichen Constitutionsformeln kommen indessen ernstlich nur die drei folgenden in Betracht:



Die Formel I ist indessen von vornherein zu verwerfen, und zwar deshalb, weil die Säure beim Kochen mit Alkalien kein Ammoniak abspaltet und auch beim längeren Stehen mit concentrirter Schwefelsäure nicht verändert wird, sich also keineswegs wie ein nitrilartiger Körper verhält¹⁾. Für die zweite Formel würde vielleicht der Umstand sprechen, dass das nahe verwandte Oxim des Acetessigesters:



überhaupt nur als lactonartiges Anhydrid, als Methylisoxazol, existirt:



Allein es ist nicht einzusehen, warum bei dieser Formel (II), welche doch ein freies Oximhydroxyl aufweist, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid — wie später eingehender dargelegt wird — kein Acetylderivat liefert; denn eine so constituirte Verbindung würde sich wohl mindestens ebenso gut wie die ursprünglichen Oxime acetyliren lassen.

Diese Indifferenz gegen die genannten Reagentien wird dagegen bei der Formel III leicht verständlich. Auch dem Verhalten der Säure gegen Basen wird die dritte Formel gerechter als die zweite; denn wie im Folgenden gezeigt wird, besitzt der Körper stark saure Eigenschaften und reagirt sogar unter Umständen als eine zweibasische Säure. Danach ist seine Constitution eindeutig im Sinne der Formel III bestimmt; das intramoleculare Anhydrid ist genau wie das des $\beta\beta$ -Benzildioxims gebildet und enthält denselben charakteristischen Ring, welcher von Wolff²⁾ als Furazan, nach der früher von Hantzsch vorgeschlagenen Nomenclatur³⁾ etwas prägnanter als Azoxazol zu bezeichnen ist. Die Säure ist also Furazan- oder Azoxazolcarbonsäure.

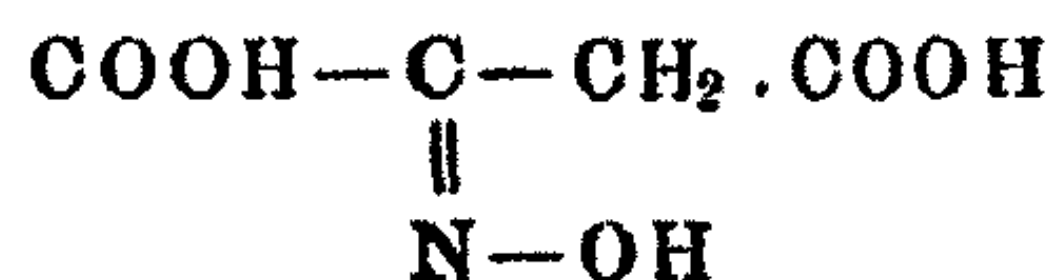
¹⁾ Man vergleiche das Verhalten der ähnlich constituirten Cyannitrosobuttersäure Wolff's, $\text{CN} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ (Ann. Chem. Pharm. 260, 79).

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 260, 100.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 249, 1.

Dass es bisher nie gelungen ist, aus den Dioximen Wasser ohne gleichzeitigen Austritt von Kohlensäure zu entfernen, kann nicht sehr auffallen, wenn man Folgendes bedenkt:

Wie gerade in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt worden ist, spaltet das β -Monoxim der Bernsteinsäure,



sehr leicht das dem Oximhydroxyl abgewandte Carboxyl als Kohlensäure ab. Das $\beta\beta$ -Dioxim der Bernsteinsäure, welches ja stets vor der Bildung der Furazancarbonsäure vorhanden sein muss, enthält nun

die zum Zerfall geneigte Configuration $\begin{array}{c} \text{COOH} - \text{C} - \\ \parallel \\ \text{N} - \text{OH} \end{array}$ zweimal,

wird also noch leichter als das Monoxim Kohlensäure verlieren, und so statt der zu erwartenden Furazandicarbonsäure die Monocarbonsäure erzeugen ¹⁾.

¹⁾ Viel bemerkenswerther ist der Umstand, dass ganz analog constituirte und auch analog configurirte Oxime sich unter ganz analogen Bedingungen doch ganz verschieden verhalten. Das Oxim der Acetessigsäure existirt nur als inneres Oximanhydrid von grosser Beständigkeit (Methylisoxazon); das verwandte β -Oxim der Oxalessigsäure (die β -Oximidobernsteinsäure) besteht in freiem Zustande, und anhydrisirt sich nur schwierig und in anderem Sinne, nämlich zu einem Dicarbonsäureanhydrid; auch zerfällt es nach Abspaltung des einen Carboxyls nicht, wie das Product aus Acetessigäther,

in ein inneres Oximanhydrid, d. i. in Isoxazon, $\begin{array}{c} \text{HC} - \text{CH}_2 - \text{CO} \\ \parallel \quad | \\ \text{N} \quad \quad \text{O} \end{array}$, sondern

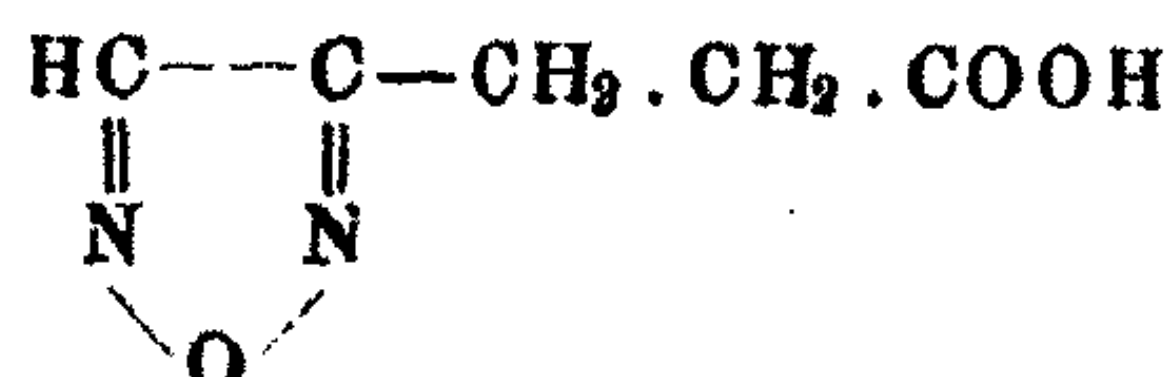
sogleich weiter in Wasser und Cyanessigsäure. Im letzteren Falle tritt der verschiedene Einfluss von Methyl und Wasserstoff auf die Beständigkeit des Isoxazolringes in ganz gleicher Weise zu Tage, wie dies für die Isoxazole aus Benzoylaceton und Benzoylaldehyd (diese Berichte XXIII, 505) auf Grund von Claisen's Versuchen von mir gezeigt worden ist. Das dem Stickstoff benachbarte Methyl verhindert, wie bekannt, die Bildung der

Configuration $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \\ \parallel \\ \text{HO} - \text{N} \end{array}$ und damit den Zerfall des Isoxazolringes, während

ein an derselben Stelle befindliches Wasserstoffatom umgekehrt wirkt und durch Aufspaltung des Ringes zunächst die Configuration $\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} \\ \parallel \\ \text{HO} - \text{N} \end{array}$ und

aus dieser Cyanide erzeugt. Endlich verhält sich wieder anders als das Monoxim der Bernsteinsäure ihr hier besprochenes Dioxim; bei diesem reagiren unter Wasseraustritt weder die beiden Hydroxyle der Carboxylgruppen, noch je eines derselben mit einem Oximhydroxyl, sondern die beiden Oximhydroxyle untereinander.

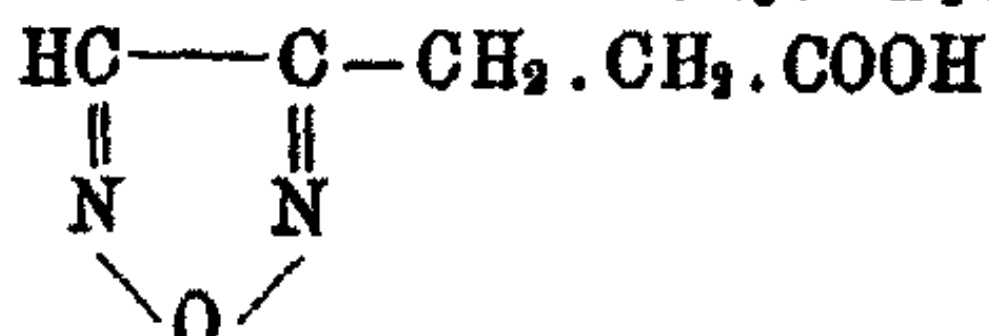
Schliesslich mag nicht unerwähnt bleiben, dass L. Wolff in seiner wiederholt citirten, interessanten Abhandlung¹⁾ beiläufig einen Körper erwähnt, der durch Oxydation der Furazanpropionsäure,



mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung entsteht und die oben durch Formel III ausgedrückte Constitution haben soll. Dieser Körper löst sich in kalter Natronlauge mit gelber Farbe auf und liefert dabei eine neue (isomere?) Säure, deren Schmelzpunkt bei etwa 103° liegt und somit ziemlich nahe mit dem meiner Furazancarbonsäure übereinstimmt.

Da indessen Wolff in der eben citirten Abhandlung diese Säure noch nicht näher beschreibt, war es bis jetzt nicht möglich, ihre Identität bezw. Nichtidentität mit der meinigen zu constatiren. Doch ist die Identität dieser aus Furazanpropionsäure durch Oxydation direct erhaltenen Säure mit meiner Furazancarbonsäure schon deshalb ziemlich unwahrscheinlich, weil letztere durch Permanganat in schwefelsaurer Lösung schon in der Kälte sehr rasch zerstört wird.

Aber auch nicht alle Dioxime mit Nachbarstellung der beiden Oximgruppen reagiren übereinstimmend. Das von Wolff beschriebene Dioxim $\text{CHNOH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ giebt zwar »Furazanpropionsäure«,



, aber gerade durch die entgegengesetzten

Mittel, durch welche das Dioxim der Bersteinsäure Furazancarbonsäure liefert, nämlich nicht durch Einwirkung von Natron auf die Diacetate, sondern von concentrirter Schwefelsäure auf das freie Dioxim. Umgekehrt spaltet bei der Wolff'schen Säure das Natron den Furazanring auf, indem es die obige Säure in Cyannitrosobuttersäure, $\text{CN} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, überführt, was bei der hier behandelten Säure nicht geschieht.

Alle diese leicht noch weiter zu verfolgenden Verschiedenheiten im Verhalten scheinbar sehr nahe verwandter Körper zeigen eben vorläufig nur besonders schlagend den grossen, noch ziemlich unerklärten Einfluss der im Moleküle enthaltenden Gruppen aufeinander; oder, stereochemisch gesprochen, den Einfluss derselben nicht nur auf ihre durch Raumformeln ausdrückbare relative Lage, sondern viel mehr noch auf ihre bisher durch Formeln nicht wiederzugebende absolute Entfernung im Molekül. A. Hantzsch.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 260, 79.

Experimenteller Theil.

1. Primäres Dioxyweinsäuredioxim.

 $\beta\beta$ -Dioximidobbernsteinsäure.

Dieser Körper ist, wie oben angedeutet, schon vor acht Jahren von Ad. Müller dargestellt worden, und zwar durch Behandeln des Natriumdioxytartrats mit einer wässrigen Lösung von überschüssigem salpetersaurem Hydroxylamin, worin sich das Salz bei längerem Stehen löst. Die Lösung wird dann mit Silbernitrat gefällt, das ausgeschiedene Silbersalz mittelst Salzsäure zerlegt und die vom Chlor-silber abfiltrirte Flüssigkeit über Schwefelsäure eingedunstet. Diese Methode ergibt zwar das Oxim in sehr reinem Zustande, allein sie ist nach meiner bisherigen Erfahrung ziemlich zeitraubend, ohne dass dafür die Ausbeute eine recht befriedigende wäre¹⁾. Es erschien daher wünschenswerth, eine bequemere Darstellungsmethode aufzusuchen. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die sogenannte Nitro-weinsäure — durch deren Zersetzung bekanntlich die Dioxyweinsäure entsteht, unter den verschiedensten Bedingungen mit Hydroxylamin-salz behandelt; allein bis jetzt ohne den gewünschten Erfolg. Dagegen hat sich das folgende Verfahren für die Darstellung des fraglichen Oxims als zweckmässig bewährt:

Käufliches Natriumdioxytartrat²⁾ (1 Mol.) wird mit etwas mehr als 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin zusammengebracht, das Gemenge in möglichst wenig kalter verdünnter Salzsäure (vom specifischen Gewicht 1.03 bis 1.04) gelöst und die Lösung etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, worauf die nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit mit Aether 10 bis 12 mal energisch ausgeschüttelt wird. Die ersten Aetherauszüge sind gewöhnlich etwas gelbgefärbt und werden zweckmässig besonders verarbeitet. Die ätherische Lösung des Oxims wird jetzt mit entwässertem Natriumsulfat (nicht Calciumchlorid) getrocknet und dann aus einem Kolben im Wasserbade verdampft. Nachdem der Aether zu $\frac{4}{5}$ übergegangen ist, wird die Destillation unterbrochen. Das vollständige Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade ist zu vermeiden, um einer

¹⁾ Beispielsweise wurden 7,5 g reines Natriumdioxytartrats mit 4 Mol. Hydroxylaminnitrat unter genauer Einhaltung der von Müller gegebenen Vorschriften behandelt. Erst nach 8 tägigem Stehen hatte sich das Salz vollständig gelöst, und es wurden schliesslich nur 20 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Dioxyweinsäureoxim gewonnen.

²⁾ Von der »Gesellschaft für chemische Industrie« zu Basel freundlichst zur Verfügung gestellt.

Umwandlung in das isomere Oxim vorzubeugen. Der Rückstand wird dann in eine flache Schale gegossen, durch Hineinstellen in Eis oder Schnee möglichst rasch abgekühlt und sofort im Vacuum über Schwefelsäure verdampft. Sobald die Krystallisation beginnt, wird etwa die dreifache Menge trockenes Chloroform unter Umrühren hinzugegeben, wobei sich das Oxim so gut wie vollständig abscheidet, während die als Nebenproduct immer entstehende Furazancarbonsäure in die Lösung bleibt. Die bei gut gelungener Operation völlig schneeweisse Krystallmasse wird möglichst schnell abgesogen, ausgepresst und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Behufs weiterer Reinigung wird der entwässerte Körper in absolutem Aether gelöst, welcher sehr wenig einer gelblichen amorphen Substanz zurücklässt, und nach dem Filtriren mit Chloroform bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach einiger Zeit schießt das Oxim in prachtvollen, wasserhellen Krystallen an. Die Ausbeute an reinem Oxim beträgt bei genauer Einhaltung der obigen Bedingungen circa 30 pCt. der Theorie oder 20 pCt. des angewandten Natriumsalzes. Die Methode erfordert zwar grössere Vorsicht als die Müller'sche, nimmt aber dafür viel weniger Zeit in Anspruch.

$\beta\beta$ -Dioximidobernsteinsäure bildet grosse farblose Prismen, welche in Wasser und Alkohol zerfliesslich und auch in Aether sehr leicht löslich sind, dagegen von Benzol, Petroläther und Chloroform auch beim Erwärmen nicht aufgenommen werden. Der Körper enthält Krystallwasser und zwar in wechselnder Menge, je nach den Lösungsmitteln, aus welchen er krystallisirt. Aus einem Gemisch von Aether und Chloroform auf die oben genannte Weise krystallisirt, enthält er 2 Mol. Wasser.

Ber. für $C_4H_4N_2O_6 + 2H_2O$	Gefunden
2H ₂ O 16.98	17.02 pCt.

Aus Aether krystallisirte Präparate lieferten bei der Wasserbestimmung untereinander weniger zustimmende Zahlen; danach schwankte der Wassergehalt von 2 bis zu 4 Mol., ohne dass es mir geglückt wäre, die Ursache dieser Unregelmässigkeiten anzufinden. Die aus Wasser krystallisirte Substanz enthält endlich 4 Mol. Wasser.

Ber. für $C_4H_4N_2O_6 + 4H_2O$	Gefunden
4H ₂ O 29.03	28.64 pCt.

Die über Schwefelsäure im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz ist wasserfrei. Die Analyse bestätigte die Formel $C_4H_4N_2O_6$.

Ber. für $C_4H_4N_2O_6$	Gefunden	
	I.	II.
C 27.28	27.66	— pCt.
H 2.27	2.44	— »
N 15.90	—	15.42 »

Das aus Wasser krystallisirte Oxim schmilzt zwischen $70 - 75^{\circ}$, das aus Aether-Chloroform erhaltene bei etwa 90° unter lebhafter Gasentwicklung und die über Schwefelsäure entwässerte Substanz erst bei $145 - 150^{\circ}$ unter gleichzeitiger Verkohlung. Müller giebt für seine Diisonitrobernsteinsäure den Schmelzpunkt $128 - 130^{\circ}$ an. Diese Angabe bezieht sich wahrscheinlich auf ein noch nicht völlig entwässertes Präparat, da, wie ich gefunden habe, der Schmelzpunkt sich allmählich erhöht in dem Maasse, wie das Wasser fortgeht. Uebrigens wird der Schmelzpunkt schon durch geringe Verunreinigungen ziemlich herabgedrückt und gleichfalls bei langsamem Erhitzen leicht etwas niedriger gefunden. Und da das $\beta\beta$ -Dioxim in jeder anderen Hinsicht genau dieselben Eigenschaften zeigt, welche nach Müller der von ihm dargestellten Diisonitrobernsteinsäure zukommen, so kann an der Identität beider Substanzen nicht gezweifelt werden. Zum Ueberfluss wurde das Oxim aus Natriumdioxytartrat und salpetersaurem Hydroxylamin genau nach den Angaben Müller's bereitet. Es zeigte nach der Entwässerung den Schmelzpunkt 145° .

Der Körper ist eine starke zweibasische Säure. Seine wässrige Lösung besitzt einen stark sauren Geschmack, röthet Lackmus und erzeugt mit Carbonaten eine lebhafte Kohlensäureentwicklung. Das krystallisirte Oxim ist sowohl in Alkalien als auch in Säuren leicht löslich. Die Salze sind grösstentheils wasserlöslich. Schwer löslich sind die Silber-, Blei und Calciumsalze.

Das Silbersalz, $C_4H_2N_2O_6Ag_2$, ist schon von Müller dargestellt und analysirt worden. Es wird aus einer verdünnten Lösung der Säure beim Zusatz von Silbernitrat gefällt und bildet lange feine, rein weisse Krystallnadeln. Es ist wasserfrei und ziemlich lichtbeständig. Bei vorsichtigem Erhitzen wird es zwischen $140 - 150^{\circ}$ unter Dunkelfärbung und heftiger Verstäubung zersetzt.

Zur Charakteristik der Säure wurde noch das besonders schön krystallisirende Calciumsalz, $C_4H_2N_2O_6Ca + 4H_2O$, untersucht. Es schießt aus der wässrigen, nicht zu concentrirten Lösung der Säure nach Zusatz von Calciumacetat in Form von mikroskopischen, sechseckigen Tafeln an. Das Salz verliert bei $95 - 100^{\circ}$ 2 Moleküle Wasser und wird bei höherer Temperatur allmählich zersetzt.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_4H_2N_2O_6Ca + 4H_2O$	I.	II.
Ca	13.98	13.95	14.04 pCt.
$2H_2O$	12.59	12.15	—

In der wässrigen Lösung der Säure erzeugt ferner: Baryumacetat keinen, aber überschüssiges Barythydrat einen weissen, voluminösen, in verdünnter Essigsäure leicht löslichen Niederschlag; Ferrosulfat keine Fällung, aber beim nachherigen Zusatz von sehr wenig Natron-

lauge eine intensiv violettrote Färbung. Ferrichlorid eine dunkelrothe Färbung, und Kupferacetat einen anfangs schmutziggrünen, bald braun werdenden Niederschlag.

Aus kochendem Wasser lässt sich die Säure, wenn völlig rein, unverändert umkrystallisiren. Auch durch kochende verdünnte Alkalien wird sie nicht zersetzt, sondern lässt sich nach dem Ansäuern mit Aether unverändert extrahiren.

Dagegen ist sie gegen Säuren viel unbeständiger und wird besonders durch concentrirte Salzsäure schon in der Kälte glatt in das isomere $\alpha\alpha$ -Dioxim umgewandelt.

Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. Diacetylverbindung. Die entwässerte Säure ist in Essigsäureanhydrid ziemlich schwer löslich. Es wurde daher ein Versuch gemacht, die beiden Körper in ätherischer Verdünnung auf einander einwirken zu lassen, allein ohne Erfolg; denn nach dem Verdampfen des Aethers krystallisirte das Oxim mit unveränderten Eigenschaften wieder aus. Wird aber die fein gepulverte Säure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid übergossen und 1—2 Tage in gut verstopftem Reagenzrohr unter zeitweisem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur oder noch besser bei 0° stehen gelassen, so löst sie sich allmählig völlig auf und hinterlässt beim Verdampfen des überschüssigen Anhydrids im Vacuum über Alkalihydrat einen schönkrystallisirten Rückstand, welcher zur völligen Entfernung der letzten Spuren von Essigsäureanhydrid auf Thon abgepresst und mit Benzol wiederholt gewaschen wird. Man erhält so, aber nur wenn ganz reines Oxim angewandt worden war, ein analysenreines Präparat.

Die neue Verbindung bildet platte Nadeln oder rhombische Tafeln, welche bei etwa 150° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Benzol nicht löslich. Da sie mit Schwefelsäure behandelt Essigsäure sehr leicht abspaltet, muss sie eine Acetylverbindung sein, und zwar der Analyse zufolge ein Diacetat:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_4H_3N_2O_6(COCH_3)$	$C_4H_3N_2O_6(COCH_3)_2$	I.	II.
N	12.84	10.77	11.00	10.91 pCt.

Wie zu erwarten, ist der Körper ziemlich unbeständig. Schon bei längerem Stehen im Exsiccator oder an der Luft verliert er allmählig an Gewicht und spaltet Essigsäure ab. Er ist wie die Muttersubstanz eine starke Säure. Besonders charakteristisch ist das Silbersalz, welches aus der frisch bereiteten wässrigen Lösung durch Silbernitrat als krystallinischer, aus schön ausgebildeten, rechteckigen Tafeln bestehender Niederschlag gefällt wird.

Näher untersucht wurde das Verhalten des Körpers gegen Wasser, sowie gegen Natriumcarbonat und Natriumhydrat.

Wird die Substanz in wenig Wasser gelöst und die Lösung bei Zimmertemperatur verdampft, so zerfällt sie rasch in Essigsäure und das ursprüngliche Oxim, welches nach kurzer Zeit sehr schön auskrystallisirt und ohne Schwierigkeit identificirt werden kann. Hiernach ist mithin der Körper als ein Abkömmling des unveränderten, primären $\beta\beta$ -Dioxims aufzufassen.

Von einer wässrigen Sodalösung wird die Acetylverbindung unter lebhafter Kohlensäureentwicklung aufgenommen. Wird die gelblich gefärbte Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert, so hinterbleibt nach Verdampfen des Aethers ein farbloses Oel von sauren Eigenschaften, welches nur sehr langsam und unvollständig erstarrt. Um dasselbe zu reinigen, wurde es in wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und dann mit Silbernitrat versetzt, wobei ein intensiv gelb gefärbtes, feinkörniges Silbersalz ausfiel. Dieses wurde getrocknet, analysirt (siehe unten) und mit etwas weniger als der äquivalenten Menge verdünnter Salzsäure zerlegt. Das vom Chlorsilber ablaufende Filtrat, im Vacuum verdampft, lieferte nach einiger Zeit eine feste, schön krystallisirende Säure, welche sich in jeder Hinsicht mit der später eingehender zu erwähnenden Furazancarbonsäure als identisch erwies. Es wird also bei der Verseifung des Acetylkörpers mittelst Soda gleichzeitig Kohlensäure und Wasser abgespalten.

Ein ganz ähnliches Verhalten wie gegen Sodalösung zeigt die Acetylverbindung auch gegen verdünnte Natronlauge. Um die dabei entstehende neue Säure zu isoliren, wird zweckmässig die alkalische Lösung des Acetylkörpers nach Ansäuern mit Salpetersäure direct mit Silbernitrat gefällt, und alsdann das Silbersalz durch Salzsäure zerlegt. Man erhält so ebenfalls Furazancarbonsäure.

Verhalten der $\beta\beta$ -Dioximidobernsteinsäure gegen Acetylchlorid. In ätherischer Verdünnung wirkt Acetylchlorid ebenso wenig, wie Essigsäureanhydrid ein. Wenn man aber die fein gepulverte Säure mit überschüssigem Acetylchlorid längere Zeit unter häufigem Umschütteln stehen lässt, so wird auch hier schliesslich eine vollständige Lösung bewirkt. Beim Verdampfen der Flüssigkeit im Vacuum über Kali resultirt ein zähes, beinahe farbloses Oel, dem bisweilen sehr geringe Mengen eines festen, krystallinischen Körpers beigemischt sind. Das Oel stellt zweifelsohne eine Acetylverbindung dar, da Essigsäure daraus ohne Schwierigkeit abgespalten werden kann. Allein da alle Versuche, den Körper in fassbarem Zustande zu erhalten an seinen unliebsamen Eigenschaften scheiterten, habe ich auf eine Analyse desselben vorläufig verzichten müssen.

Schon beim Stehen an der Luft oder noch schneller beim Zusatz einiger Tropfen Wasser wird das Oel verseift, liefert aber, ausser Essigsäure, als zweites Spaltungsproduct nicht das ursprüngliche,

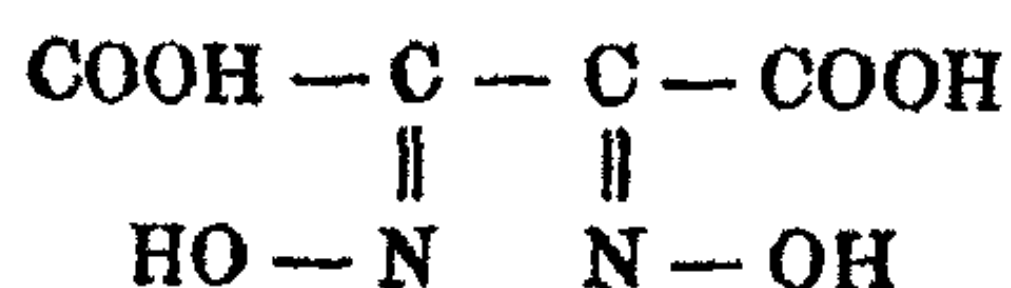
sondern das damit isomere, secundäre $\alpha\alpha$ -Dioxim. Beim Behandeln mit Natriumcarbonat löst sich das Oel unter lebhafter Gasentwicklung. Die gelbe Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, und hinterliess nach vorsichtigem Verdunsten des Aethers ein farbloses, nach Essigsäure stark riechendes Oel, welches im Vacuum bald zu schönen Eisblumenartig-gruppirteten Nadelchen erstarrte, welche bis 101° schmolzen und sich ebenfalls mit der Furazancarbonsäure als identisch erwiesen.

Ber. für $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden.
N 22.76	22.99 pCt

Diessbe Säure entsteht auch, wenn die ölige Acetylverbindung in verdünnter Natronlauge bei niedriger Temperatur gelöst, und das Reactionsprodukt in der eben beschriebenen Weise isolirt wird.

Ber. für $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
C 29.27	29.29 pCt.
H 2.44	2.52 »

2. Secundäres Dioxyweinsäuredioxim, $\alpha\alpha$ -Dioximidobernsteinsäure



Wie schon oben erwähnt, wird das primäre Oxim unter Umständen, besonders wenn nicht völlig rein, sehr leicht in seine isomere Modification umgewandelt. Diese Neigung thut sich häufig schon bei der Darstellung des ersterwähnten Körpers in sehr unliebsamer Weise kund, z. B. wenn beim Verdampfen der ätherischen Lösung des primären Oxims der Rückstand zu concentrirt wird, bezw. die Temperatur zu hoch steigt, oder wenn das auskrystallisirte Oxim nicht rasch genug getrocknet wird. Ja, bisweilen verflüssigte sich sogar das bereits abgesogene, nahezu trockene Oxim beim Auspressen auf der Thonplatte plötzlich von einem Punkte aus¹⁾, ohne dass es alsdann geglückt wäre, die einmal begonnene Umwandlung aufzuhalten.

Am zweckmässigsten wird das secundäre Oxim in der Weise dargestellt, dass die primäre Dioximidobernsteinsäure in der eben genügenden Menge concentrirter rauchender Salzsäure gelöst und so

¹⁾ Die Umwandlung des bereits im festen Zustande erhaltenen Oxims wird immer von einer vorübergehenden Verflüssigung desselben begleitet, welche aller Wahrscheinlichkeit nach dadurch zu erklären ist, dass das primäre Oxim mehr Krystallwasser gebunden enthält, als das immer nur mit 2 Mol. Wasser krystallisirende secundäre. Letzteres wird daher bei der Umwandlung in der jetzt frei gewordenen überschüssigen Wassermenge gelöst und erst nach dem Verdampfen derselben in festem Zustande erhalten.

einige Zeit sich selbst überlassen wird. Bald beginnt die Ausscheidung des secundären Dioximes, welches in Salzsäure etwas schwerer löslich ist, als das primäre. Zur Vervollständigung der Krystallisation lässt man einige Stunden stehen; dann wird abgesogen, mit ein wenig concentrirter Salzsäure nachgewaschen und auf Thon getrocknet. Die Umwandlung lässt sich übrigens auch dadurch bewirken, dass man die absolut ätherische Lösung mit trockener gasförmiger Salzsäure sättigt oder mit Phosphorpentachlorid einige Zeit stehen lässt; nur sind die so erhaltenen Producte weniger rein. Wie oben erwähnt, lässt sich endlich das primäre Dioxim indirekt in sein Isomeres überführen durch Einwirkung von Acetylchlorid und nachherige Verseifung der öligen Acetylverbindung mit Wasser.

α -Dioximidobersteinsäure bildet kleine warzenförmige, harte Krystallaggregate, welche im Allgemeinen die Löslichkeitsverhältnisse des isomeren Oxims zeigen, mithin in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht, in Chloroform, Benzol und Petroläther gar nicht löslich sind. Wird die ätherische Lösung mit Chloroform bis zur beginnenden Trübung versetzt, so scheidet sich das Oxim gewöhnlich als ein Oel ab, welches erst nach längerer Zeit erstarrt. Es enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche im Exsiccator selbst bei Evacuirung nicht fortgehen, wohl aber und zwar sehr schnell schon bei 40—45° C.

	Berechnet für $C_4H_4N_2O_6 + 2H_2O$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	22.64	22.87	—	—	—	pCt.
H	3.77	3.90	—	—	—	»
N	13.21	—	13.60	—	—	»
$2H_2O$	16.98	—	—	16.81	17.03	»

Die bei 40—45° bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz ergab bei der Analyse auf die Formel $C_4H_4N_2O_6$ passende Werthe:

Ber. für $C_4H_4N_2O_6$	I.	Gefunden				
		II.	III.	IV.		
C	27.28	27.67	27.30	—	—	pCt.
H	2.27	2.36	3.04 ¹⁾	—	—	»
N	15.90	—	—	16.05	15.89	»

Die entwässerte Substanz verkohlt unter stürmischer Gasentwicklung, wie das Isomere, zwischen 145—150°; die wasserhaltige schmilzt nicht wesentlich tiefer. Auch in seinem chemischen Verhalten sowie bezüglich der Löslichkeit der Salze u. s. w. ist das α -Dioxim seinem Isomeren sehr ähnlich, wird indessen durch sein verschiedenes Verhalten gegen Silber- und Kupfersalze, vor Allem aber gegen Essig-

¹⁾ Wegen der Hygroskopicität der entwässerten Substanz wurde stets der Wasserstoffgehalt etwas zu hoch gefunden.

säureanhydrid ohne Schwierigkeit als ein chemisches Individuum charakterisirt.

Das Silbersalz, $C_4H_2N_2O_6Ag_2 + H_2O$, wird beim Zusatz von Silbernitrat zu der wässrigen Lösung der Säure als weisser feinkörniger, krystallinischer Niederschlag, nie aber in der Form von Nadeln erhalten. Es ist ziemlich lichtbeständig. Langsam erhitzt, bräunt es sich zwischen $145-150^\circ$ und explodirt mit grosser Heftigkeit bei etwa 153° . Das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält noch immer 1 Molekül Wasser, welches durch Erhitzen auf etwa 60° entfernt werden kann.

Ber. für $C_4H_2N_2O_6Ag_2 + H_2O$	Gefunden
Ag 52.94	53.30 pCt.
H ₂ O 4.41	4.34 »

Das Calciumsalz, $C_4H_2N_2O_6Ca + 3H_2O$, wird beim Zugeben von Calciumacetat zu einer Lösung der Säure sofort als weisser, aus mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag gefällt. Das Krystallwasser lässt sich durch Erhitzen auf 100° nur langsam und unvollständig entfernen. Um den Wassergehalt genau zu ermitteln, wurde daher das Salz durchanalysirt:

Berechnet für		Gefunden			
	$C_4H_2N_2O_6Ca + 2H_2O$	$C_4H_2N_2O_6Ca + 3H_2O$	I.	II.	III.
C	19.20	17.91	18.50	—	—
H	2.40	2.98	2.87	—	—
N	11.20	10.45	—	10.02	—
Ca	16.00	14.93	—	—	15.04

Die wässrige Lösung des α -Dioxims verhält sich gegen die meisten Metallsalze, insbesondere auch gegen Ferrosulfat und Ferrichlorid wie das β -Dioxim; nur mit Kupferacetat entsteht augenblicklich ein rein grüner, amorpher Niederschlag. Von kochenden verdünnten Alkalien wird es nicht verändert.

Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid. Der Unterschied zwischen beiden Oximen tritt in ihrem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid am schärfsten hervor. Während, wie oben erwähnt, das primäre Oxim sich von diesem Reagens in ein schön krystallisirendes Acetylderivat überführen lässt, erleidet dagegen das Isomere unter den gleichen Bedingungen eine völlige Zersetzung, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht.

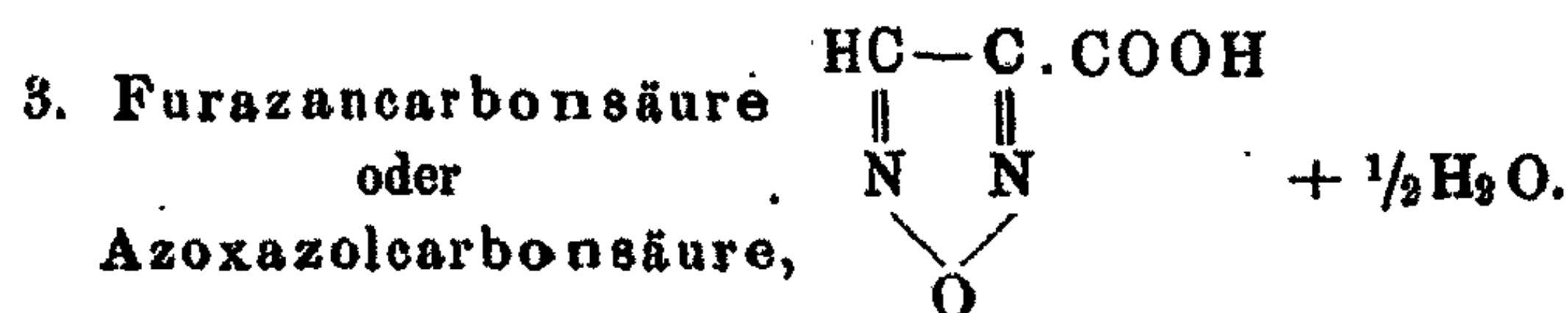
0.2 g Dioxim mit überschüssigem Essigsäureanhydrid übergossen, war nach 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter stetiger Gasentwicklung allmählich in die Lösung gegangen, hinterliess aber beim Verdampfen im Vacuum nur einen Rückstand von 0,004 g. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade vollzieht sich die Reaction wie zu erwarten noch viel schneller. Um über die Natur der Zersetzungs-

producte einen näheren Aufschluss zu bekommen, wurden die sich bei der Reaction entwickelnden Gase durch Barytwasser geleitet. Hierbei liess sich, neben Baryumcarbonat, Baryumcyanid nachweisen, während das beim Kochen auftretende Ammoniak auf cyansaures Salz hinwies. Es wurden somit bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das secundäre Dioxim, Wasser, Cyan und Kohlensäure gebildet; d. i. das α -Diacetat zerfällt spontan in Essigsäure, Kohlendioxyd und Cyan.

Gegen Acetylchlorid verhält sich hingegen das secundäre Dioxim genau wie das primäre. Die durch andauerndes Stehenlassen mit überschüssigem Chlorid erhaltene Lösung hinterliess, wenn im Vacuum verdampft, hier wie dort ein farbloses, nicht erstarrendes Oel von Syrupconsistenz, welches nicht weiter gereinigt werden konnte und deshalb auch nicht analysirt wurde.

Von Wasser wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht zu Essigsäure und dem ursprünglichen α -Dioxim, von Natron oder Sodalösung in die mehrfach erwähnte und sogleich zu behandelnde Furazancarbonsäure übergeführt.

Nach alledem ist das Product aus dem secundären Oxim und Acetylchlorid zweifelsohne mit der aus dem primären Oxim und Acetylchlorid darstellbaren, ebenfalls öligen Acetylverbindung identisch; die Gründe, welche für seine Auffassung als α -Derivat sprechen, wurden im allgemeinen Theile aufgeführt.



Diese Verbindung erhält man theils als constantes Nebenproduct bei der Darstellung des primären Dioxyweinsäuredioxims aus Natriumdioxytartrat und Hydroxylamin in salzsaurer Lösung, theils als normales Spaltstück der beiden acetylrten Oxime bei deren Verseifung durch Soda oder Natronlauge.

Um im ersterwähnten Falle die Säure vom Oxim zu trennen, wird man sich zweckmässig ihrer Löslichkeit in Chloroform bedienen, da dieses Lösungsmittel das Dioxim fast gar nicht aufnimmt.

Während letzteres somit aus dem eingeengten Aetherauszug bei Chloroformzusatz grösstentheils auskrystallisirt, bleibt die Säure in der Mutterlauge zurück. Nach mehrstündigem Stehen wird die Lösung vom ausgeschiedenen Oxim abgegossen und zunächst auf dem Wasserbade, schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet. Als Rückstand bleibt ein gelbliches, syrupöses Oel, welches zuweilen nach

kurzer Zeit, häufig aber erst nach tagelangem Stehen krystallinisch erstarrt. Um den Körper von einer immer noch anhaftenden schmierigen Substanz zu befreien, wird er auf Thon abgepresst und mit sehr wenig Chloroform wiederholt angefeuchtet. Zur weiteren Reinigung kann man ihn in möglichst wenig Chloroform lösen, die Lösung von einem etwaigen Rückstand abfiltriren, sodann bei Zimmertemperatur verdampfen und die auskrystallisirte Substanz nochmals auf Thon auspressen. Um die Säure in ganz analysenreinem Zustande zu bekommen, wird sie zweckmässiger aus der syrupösen Acetylverbindung des secundären Dioxims durch Zerlegung derselben mittelst Soda- oder Natronlauge dargestellt (siehe oben).

Furazancarbonsäure krystallisirt in farblosen, flachen, häufig etwas verzweigten Nadeln, welche von einem Punkte strahlförmig ausgehen. Sie wird von Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht, von Chloroform ziemlich leicht, von Benzol und Petroläther dagegen nicht aufgenommen. Wenn völlig rein, schmilzt sie unter lebhafter Gasentwicklung bei $101-102^{\circ}$; doch genügt schon eine geringe Verunreinigung, um den Schmelzpunkt erheblich zu erniedrigen. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab auf die empirische Formel $C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ passende Werthe:

Berechnet		Gefunden			
	$C_3H_2N_2O_3 + H_2O$	$C_3H_2N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$	I.	II.	III.
C	27.27	29.27	29.35	29.33	29.29 pCt.
H	3.03	2.44	2.73	2.65	— „
N	21.21	21.76	—	—	21.99 „

Zwei andere Analysen der aus dem $\beta\beta$ -Diacetat erhaltenen Säure sind bereits bei diesem angeführt. Sie stimmen ebenfalls nur auf die krystallwasserhaltige Substanz.

Trotz mehrfacher Versuche ist es weder durch vorsichtiges Erhitzen noch durch Umkrystallisiren aus wasserentziehenden Lösungsmitteln gelungen, den Körper in wasserfreiem Zustande zu erhalten, ohne dass gleichzeitig eine Zersetzung eintritt.

Die Säure zersetzt Carbonate, wird von Natronlauge mit gelber Farbe gelöst, durch Ansäuern und Extrahiren mit Aether in unverändertem Zustand wieder gewonnen, und auch beim Kochen mit Natronlauge nicht unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie auch beim längeren Stehen nicht verändert, wohl aber durch andauerndes Kochen mit verdünnter Salzsäure allmählich zerstört, und dabei hauptsächlich in Oxalsäure übergeführt. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° tritt gleichfalls völlige Zersetzung ein; beim Oeffnen des Rohres wurde ein intensiver Cyangeruch beobachtet. Die wässrige Lösung liess beim

Verdampfen wenig einer schmierigen gelbgefärbten Substanz zurück, welche mit Ferrosulfat eine starke dunkelrothe Färbung gab. Sie wurde nicht näher untersucht. Jedenfalls hat es bisher nicht gelingen wollen, die Säure in Kohlendioxyd und Furazan oder auch, unter Aufnahme von Wasser, in Glyoxim zu spalten.

Von Permanganat wird der Körper schon in der Kälte und zwar ebenso in wässriger, wie in schwefelsaurer und alkalischer Lösung unter Gasentwicklung vollständig zerstört. Unter den Oxydationsproducten wurden Kohlensäure, Cyan (Blausäure) und Salpetersäure nachgewiesen.

Primäres Silbersalz, $C_3HN_2O_3Ag$. Beim Vermischen einer wässrigen Lösung der Säure mit Silbernitrat fällt das Salz sofort als weisser, feinkörniger krystallinischer Niederschlag. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse für die obige Formel passende Zahlen, enthielt also das halbe Wassermolekül der Säure nicht mehr.

Berechnet für		Gefunden
$C_3HN_2O_3Ag + \frac{1}{2}H_2O$	$C_3HN_2O_3Ag$	
Ag	46.96	48.87
		48.31 pCt.

Secundäres Silbersalz, $C_3N_2O_3Ag_2$. In einer mit Natronlauge oder Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösung ruft Silbernitrat dagegen eine durch ihre lebhaft gelbe Farbe charakterisirte Fällung hervor, welche aus genügend verdünnten Lösungen dargestellt, sich unter dem Mikroskope als deutlich krystallinisch erweist. Das Salz ist explosiv. Es fängt schon bei 100° an sich zu bräunen. Für die Analyse wurde bei $60-65^\circ$ getrocknete Substanz benutzt. Auch diese war wasserfrei.

Berechnet		Gefunden
für $C_3N_2O_3Ag_2 + \frac{1}{2}H_2O$	$C_3N_2O_3Ag_2$	
Ag	64.09	65.85
		65.43 pCt.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Säure gegen Kupferacetat. Wird ihre nicht zu verdünnte Lösung mit einer gesättigten Lösung des genannten Salzes versetzt, so schlägt die blaue Farbe des Kupferacetates in dunkelgrün um und nach kurzer Zeit schießen grüne, schön ausgebildete 4 oder 6seitige Tafeln an. Durch dieses sehr leicht zu erkennende Kupfersalz können auch kleine Mengen der Säure mit Hilfe des Mikroskopes leicht nachgewiesen werden. Das Salz wird beim Erhitzen mit explosionsartiger Heftigkeit zerlegt. Wie eine Kupferbestimmung zeigte, besitzt es keine normale Zusammensetzung.

Um über die Constitution der Säure einen Aufschluss zu bekommen, wurde schliesslich auch ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid näher untersucht.

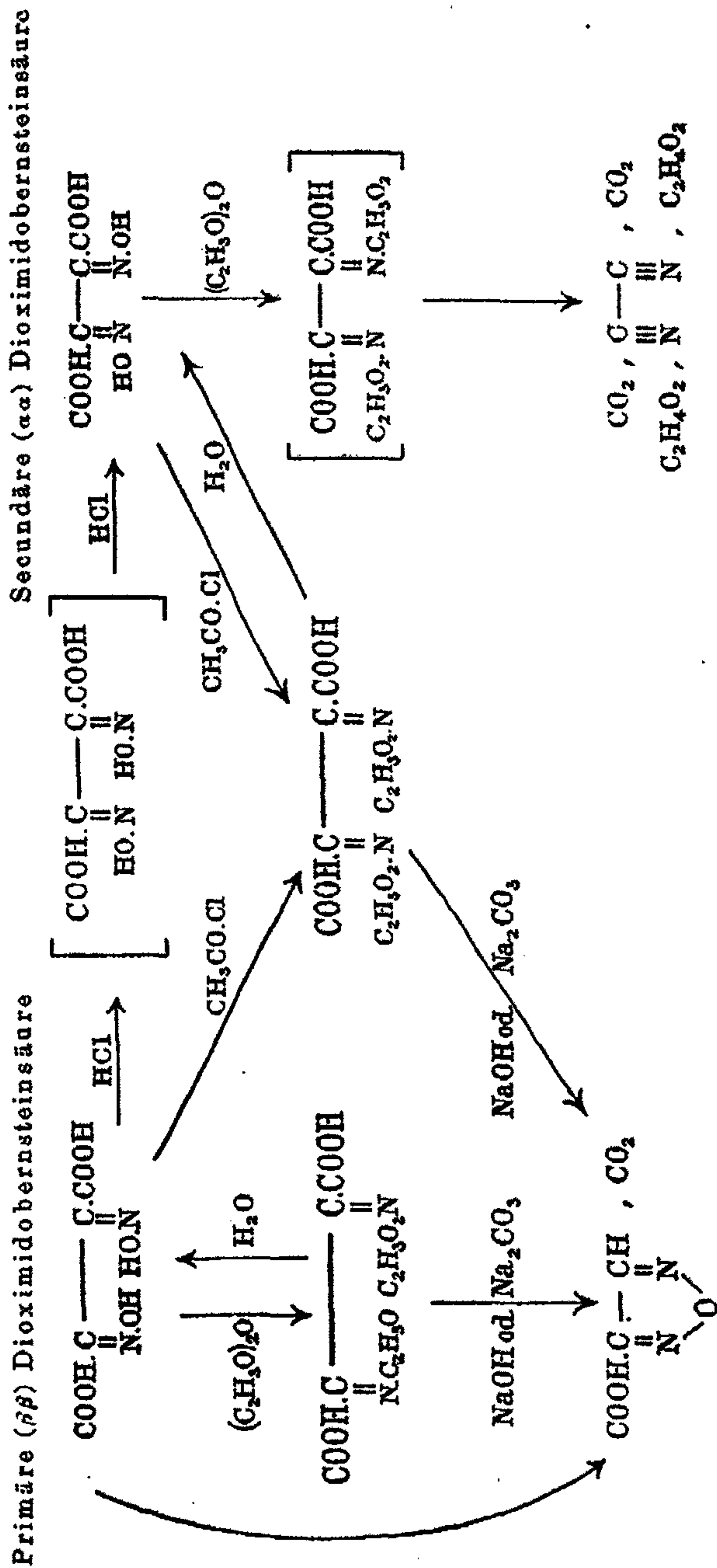
Dabei wurde indes nur ihre Abneigung gegen die Bildung irgend eines Acetylderivates constatirt. Wenn man sie in überschüssigem Essigsäureanhydrid löst, die Lösung einige Zeit stehen lässt und nachher im Vacuum über Kali verdampft, so resultirt ein schön krystallisirter Rückstand, welcher auf Thon abgepresst, mit trockenem Benzol wiederholt angefeuchtet und im Vacuum getrocknet, bei etwa 90° unter lebhafter Gasentwicklung schmolz, die charakteristischen Reactionen der ursprünglichen Säure zeigte, und sich auch durch die Analyse nur als eine etwas unreine Säure, nicht aber als ein Acetat erwies. Wird die Säure in der Wärme mit Essigsäureanhydrid behandelt, so entsteht ebenfalls kein Acetylderivat, sondern es tritt vollständige Zersetzung ein; denn die so erhaltene Lösung hinterlässt beim Verdampfen keinen wägbaren Rückstand. Hierbei wird also wohl durch Addition des Anhydrides an die Säure der Azoxazolring gesprengt, das Diacetat des α -Dioxims gebildet und dieses in bekannter Weise in Kohlendioxyd, Essigsäure und Cyan gespalten.

Ebenso wenig wirkt Acetylchlorid acetylirend ein; in kaltem Acetylchlorid ist die Säure sehr schwer, in kochendem etwas leichter löslich. Aus der erkalteten und nöthigenfalls im Vacuum verdampften Lösung schießt der ursprüngliche Körper mit unverändertem Schmelzpunkt (101°) wieder an.

Zum Schlusse werden die Dioxime der Dioxyweinsäure mit ihren gegenseitigen Uebergängen und ihren Zersetzungsproducten in einer Tabelle zusammengestellt; die fehlenden Formen sind durch Einklammern gekennzeichnet.

(Siehe Tabelle auf S. 1235)

Wie man ersieht, kann das $\beta\beta$ -Dioxim insofern als labile Form bezeichnet werden, als es nur bei der Oximirung der Dioxyweinsäure entsteht, aber aus seinen Umwandlungsproducten nie wieder erhalten werden kann. Die Umwandlung des $\beta\beta$ -Dioxims wie auch die des stabileren $\alpha\alpha$ -Dioxims verläuft je nach der Natur der umlagernd wirkenden Substanzen in zwei entgegengesetzten Richtungen. In alkalischer Lösung streben die Oxime, oder vielmehr ihre zur Umwandlung viel geeigneteren Acetylivate dem Endzustande der Azoxazolcarbonsäure zu, in saurer Lösung dem des $\alpha\alpha$ -Dioxims, bezw. der völligen Auflösung in Wasser, Kohlensäure und Cyan.



Zürich, April 1891. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

202. Ed. Hjelt: Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Lactonbildung bei verschiedenen γ -Oxysäuren.

(Eingegangen am 18. April.)

Ueber die Geschwindigkeit der Wasserabspaltung bei Bildung der Lactone aus Oxysäuren liegen keine genaueren Beobachtungen vor. Ich habe deswegen eine Untersuchung über diesen Gegenstand in Angriff genommen. Als diese Arbeit schon angefangen war, erfuhr ich durch eine Mittheilung von Ostwald ¹⁾ über »Autokatalyse«, dass in seinem Laboratorium der Uebergang von γ -Oxyvaleriansäure in Valerolacton Gegenstand einer Untersuchung von Henry gewesen ist. Diese ist aber meines Wissens noch nicht veröffentlicht. Die hier angeführten Versuche, welche in einer der Finnischen Societät der Wissenschaften eingereichten Abhandlung ausführlicher beschrieben sind, bezwecken nicht, wie die von Henry, ein genaues Studium eines einzelnen Processes, sondern die Bestimmung der verschiedenen relativen Geschwindigkeiten, mit denen die Lactonbildung bei verschiedenen γ -Oxysäuren unter gleichen Umständen stattfindet, um somit die Abhängigkeit der Neigung zur Wasserabspaltung von der Constitution der Säuren zu ermitteln.

Die Lösungen sind in folgender Weise bereitet: Vom reinen Lacton sind 0.0055 Moleküle, in Grammen abgewogen, mit einem geringen Ueberschuss von $\frac{1}{6}$ normalem Kalihydrat versetzt und erwärmt. Nach dem Erkalten ist die Lösung genau mit Salzsäure neutralisirt worden, nachher mit 50 ccm von $\frac{1}{10}$ normaler Salzsäure versetzt und mit Wasser bis 100 ccm verdünnt. Die Lösung ist also $\frac{1}{20}$ normal, enthält aber neben Oxysäure Chlorkalium, sowie eine geringe Menge oxysaures Salz. Ein Ueberschuss des Letzteren ist angewandt, um auch die geringsten Mengen freier Salzsäure, welche einen erheblichen Einfluss auf die Wasserabspaltung ausüben, auszuschliessen. Die exactesten Zahlen würden natürlich erhalten werden, wenn man nur Oxysäure in Lösung hätte, es ist aber bei vielen Lactonen äusserst schwierig, solche Lösungen darzustellen. Obgleich das Oxysalz einen Einfluss (verzögernden) auf die Geschwindigkeit der Lactonbildung ausübt, sind doch, da die Menge desselben bei allen Versuchen gleich ist, die erhaltenen Zahlen unter sich vergleichbar. Dass Chlorkalium keinen nennenswerthen Einfluss ausübt, ist durch Anwendung von Baryumhydrat und Schwefelsäure, statt Kalihydrat und Salzsäure, festgestellt worden.

¹⁾ Ber. über die Verh. d. Sächs. Ges. der Wissenschaften. Math.-phys. Classe, 1890, II.

Die Geschwindigkeit der Reaction ist bei 100° bestimmt worden. Zu diesem Zweck ist die Lösung in Portionen von 10 ccm in Versuchsröhren eingefüllt und in einem hierfür construirten Apparat erhitzt. Nach einer Vorwärmung von 5 Minuten ist der Anfangszustand bestimmt und dann nach bestimmten Zeiten die übrigen Versuchsröhren herausgenommen. Die Lösung ist sofort in Eiswasser gegossen und die vorhandene freie Säure durch Titration mit $\frac{1}{100}$ normalem Barytwasser bestimmt.

Die untersuchten Säuren sind: γ -Oxybuttersäure, γ -Oxyvaleriansäure, n - γ -Oxycapronsäure, γ -Oxyisocapronsäure und Oxymethylbenzoösäure aus Phtalid.

Ich gebe hier eine tabellarische Zusammenstellung der Resultate einiger Versuchsreihen, nämlich die bei verschiedenen Zeiten beobachteten rückständigen Säuremengen in Procenten, sowie die Reactionscoefficienten, berechnet nach der Formel: $A - \frac{x}{t} = Ac$ ¹⁾.

(Siehe Tabelle auf S. 1238)

Auffallend ist die Zunahme des Reactionscoefficienten bei der Oxymethylbenzoösäure beim vorschreitenden Process. Die Ursache derselben kann ich vorläufig nicht einsehen, werde aber die Phtalidbildung einer eingehenden Untersuchung unterziehen. Bei der Oxybuttersäure und in geringem Grade auch bei der Oxyvaleriansäure, sowie bei der n -Oxycapronsäure, findet dagegen eine Abnahme statt. Dieses hat wohl seinen Grund darin, dass die Lactonbildung ein umkehrbarer Process ist, und dass die reciproke Reaction hemmend auf die Lactonbildung wirkt, je mehr diese fortschreitet und je leichter die Wiederbildung der Oxyssäure stattfindet.

Aus den vorstehenden Zahlen ist ersichtlich, dass die untersuchten Säuren in Bezug auf Leichtigkeit der Wasserabspaltung in folgende Ordnung zu bringen sind: Oxybuttersäure, Oxyvaleriansäure, n -Oxycapronsäure, Oxyisocapronsäure, Oxymethylbenzoösäure.

Berechnet man aus den Bestimmungen die Zeit, welche nöthig ist, um 50 pCt. der Säuren in Lactone überzuführen, so erhält man folgende Zahlen (5 Min. Vorwärmung mit eingerechnet):

Oxybuttersäure	906 Minuten
Oxyvaleriansäure	126 „
n -Oxycapronsäure	70 „
Oxyisocapronsäure	56 „
Oxymethylbenzoösäure	15 „

Aus den Versuchen geht also deutlich hervor, dass zunehmende Grösse oder Anzahl der Kohlenwasserstoffreste in der durch Sauer-

¹⁾ Siehe Ostwald, l. c.

Zeit in Minuten	γ-Oxybuttersäure		γ-Oxyvaleriansäure		γ-Oxycapronsäure		γ-Oxyisocapronsäure		Oxymethylbenzoesäure	
	vorhandene Säuremenge	Ac	vorhandene Säuremenge	Ac	vorhandene Säuremenge	Ac	vorhandene Säuremenge	Ac	vorhandene Säuremenge	Ac
0	98.5	—	96.8	—	93.7	—	92.3	—	78.6	—
10	95.7	0.0027	—	—	81.2	0.0154	78.8	0.0172	48.5	0.0607
20	—	—	82.8	0.0084	—	—	—	—	36.3	0.0580
40	89.7	0.0024	72.5	0.0083	58.8	0.0149	53.7	0.0179	22.7	0.0618
100	81.8	0.0021	53.3	0.0080	37.8	0.0148	32.5	0.0184	6.7	0.1080
160	—	—	—	—	—	—	—	—	1.7	0.2969
200	—	—	37.4	0.0079	25.3	0.0136	19.4	0.0188	—	—
300	65.5	0.0017	—	—	—	—	—	—	—	—
400	—	—	—	—	—	—	10.1	0.0203	—	—
500	—	—	20.0	0.0077	12.1	0.0129	—	—	—	—
600	54.3	0.0013	—	—	—	—	7.7	0.0184	—	—
800	—	—	—	—	—	—	5.7	0.0191	—	—
1000	48.3	0.0010	11.9	0.0070	—	—	—	—	—	—
1100	—	—	—	—	6.1	0.0130	—	—	—	—
1500	44.2	0.0008	9.1	0.0060	—	—	—	—	—	—

stoff sich schliessenden Kohlenstoffverkettung die intramolekulare Wasserabspaltung bei den γ -Oxysäuren begünstigt.

In derselben Richtung früher ausgesprochene Ansichten von Bischoff¹⁾ und von mir²⁾ werden durch diese Resultate bestätigt.

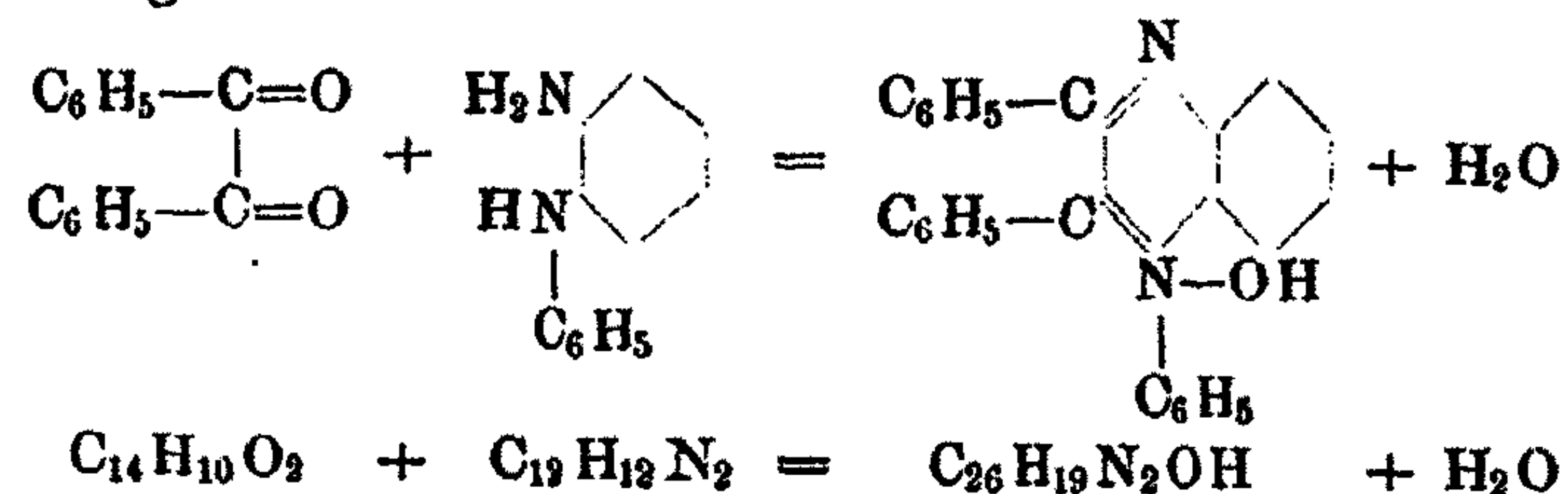
Helsingfors, Universitätslaboratorium.

208. F. Kehrman und J. Messinger: Zur Kenntniss der Azonium-Verbindungen.

[Mittheilung aus dem anorganischen Laborat. der königl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 20. April.)

Die Mittheilung von Otto Fischer in Hef 5 dieser Berichte »Ueber eine neue Klasse von fluorescirenden Farbstoffen der Chin-oxalin-Reihe«³⁾ veranlasst uns schon heute kurz über eine Beobachtung zu berichten, die wir bereits vor längerer Zeit gemacht haben. Wir haben gefunden, dass nicht nur Oxychinone und α -Ketonalkohole mit am Amidstickstoff substituirten Orthodiaminen reagiren, sondern auch Orthodiketone. Letztere geben unter gewissen Versuchsbedingungen mit den genannten *o*-Diaminen die den Saffraninen zu Grunde liegenden, lange vergeblich gesuchten Azonium-Basen⁴⁾. Wir haben einerseits verschiedene *o*-Diketone, andererseits verschiedene alkylirte *o*-Diamine in den Kreis der Untersuchung gezogen. Als Beispiel soll einstweilen die Untersuchung der Einwirkung des Benzils auf *o*-Amido-diphenylamin mitgetheilt werden, welche Reaction nach folgender Gleichung verläuft:



¹⁾ Diese Berichte XXIII, 620.

²⁾ Die intramolekulare Wasserabspaltung bei organ. Verb. S. 34, Helsingfors 1886.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 719.

⁴⁾ Diese Reaction ist durch Patent-Anmeldung der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld vom 14. Februar 1891 geschützt.

N-Phenyldiphenyläthophenazoniumhydrat.

Vermischt man concentrirte alkoholische Lösungen gleicher Moleküle Benzil und Phenylphenylendiamin, so färbt sich die Flüssigkeit zwar nicht sofort, aber auf Zusatz von 1 Molekül Salzsäure deutlich gelb. Man wendet einen kleinen Ueberschuss des Benzils an und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis eine herausgenommene Probe durch Eisenchlorid nicht mehr roth gefärbt wird. Nach dem Uebersättigen mit Ammoniak wird durch viel Wasser das Reactionproduct in Gestalt eines schwefelgelben, undeutlich krystallinischen Niederschlags ausgefällt. Die Ausbeute ist quantitativ. Nach zweimaligem Umkrystallisiren des getrockneten Niederschlags aus siedendem Alkohol erhält man gut ausgebildete, schwefelgelbe Prismen, welche nach vorheriger Sinterung bei 134—135° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol mit gelber Farbe und schön grüner Fluorescenz. Diese Lösungen sind geschmacklos, während die Lösungen der unten beschriebenen Salze äusserst bitter schmecken. Zur Analyse wurde die Base mit Wasser aus alkoholischer Lösung gefällt und im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0.2473 g gaben 0.7515 g Kohlensäure (nach Messinger).

Ber. für $C_{26}H_{20}N_2O$		Gefunden	
C	82.97		82.87 pCt.

Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit Salzsäure, so färbt sie sich momentan roth und alsdann rein gelb ohne Fluorescenz. Auf Zusatz von Eisenchlorid, Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Kaliumchromat u. s. w. erhält man Niederschläge schwer löslicher, gut krystallisirender Doppelsalze.

Das Eisenchloridsalz bildet stark glänzende, goldgelbe, prismatische Krystalle, welche in reinem Wasser schon in der Kälte ziemlich löslich, dagegen fast unlöslich in 10 procentiger Salzsäure und in starkem Alkohol sind. Es wird auch durch viel kaltes Wasser nicht dissociirt.

Die Bestimmung von Chlor und Eisen in dem bei 120° getrockneten Salze wurde in der Weise ausgeführt, dass seine heisse wässrige Lösung mit Natriumcarbonat gefällt und im Filtrat nach dem Zusatz einer genügenden Menge Silbernitrat und Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor bestimmt wurde. Dem aus Base und Eisenhydroxyd bestehenden Niederschlag wurde durch Auskochen mit Alkohol die Base entzogen und das zurückbleibende Eisenhydroxyd geglüht und gewogen. Der Kohlenstoff wurde nach Messinger bestimmt.

I. 0.4132 g gaben 0.04172 g Eisen.

II. 0.5905 g gaben 0.05964 g Eisen und 0.6040 g Chlorsilber.

III. 0.2420 g gaben 0.5023 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{26}H_{19}N_2Cl + FeCl_3$		Gefunden	
Fe	10.24	10.09	10.10 pCt.
Cl	25.44	—	25.29 >
C	56.05	56.60	— >

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur alkoholischen Lösung des Chlorhydrats schnell in braungelben, glänzenden Schuppen aus und ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich. Bei 110° getrocknet entspricht es der Formel $2 C_{26} H_{19} N_2 Cl + Pt Cl_4$.

0.3110 g gaben 0.0535 g Platin.

Berechnet
17.50

Gefunden
17.20 pCt.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz bildet kanariengelbe, in siedendem Wasser und Alkohol etwas lösliche Schuppen, das Chromat einen unlöslichen gelben Niederschlag. Das Chlorid, Nitrat und Sulfat der Base sind in Wasser leicht löslich und gelb gefärbt.

Die vorstehend mitgetheilten Resultate erlauben keinen Zweifel, die Auffassung der beschriebenen Substanz als Azoniumbase betreffend. Wir sind damit beschäftigt, diese neue Reaction, welche ein umfangreiches Forschungsgebiet erschliesst, in verschiedenen Richtungen auszuarbeiten und möchten an die Fachgenossen die Bitte richten, uns dieses Arbeitsfeld für einige Zeit zu überlassen. Im Besonderen bemerken wir noch, dass wir die Einwirkung von Benzoin auf *o*-Amidodiphenylamin im Anschlusse an unsere kürzlich mitgetheilte Arbeit über die Indulone ebenfalls beobachtet haben.

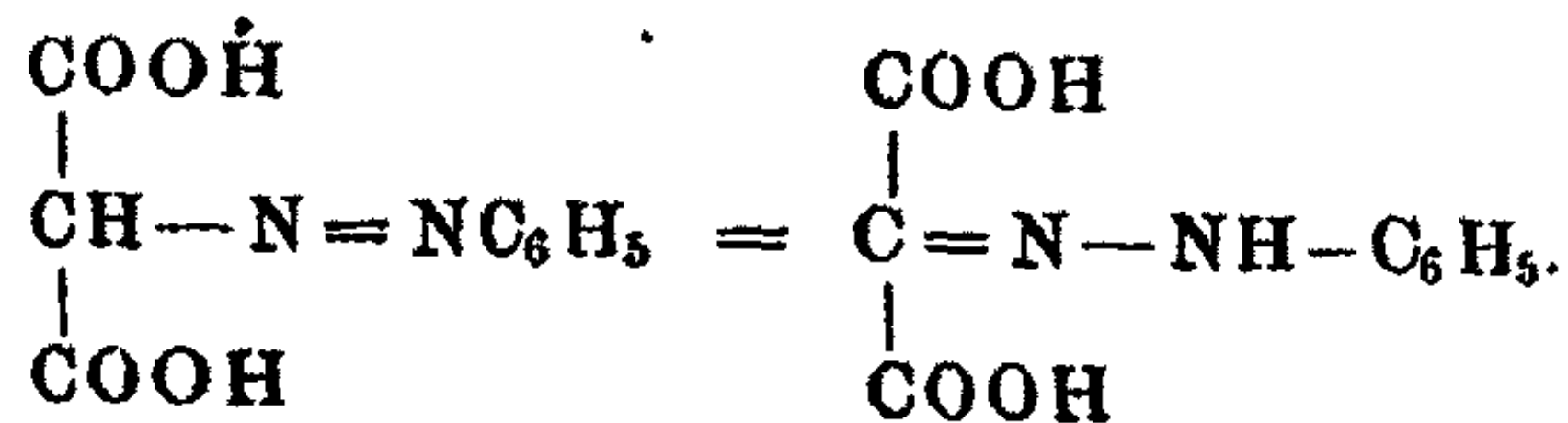
Aachen, 10. April 1891.

Anorgan. Laboratorium der königl. techn. Hochschule.

204. Richard Meyer: Ueber Benzolazomalonsäure.

(Eingegangen am 21. April.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich aus Diazobenzolchlorid und Malonsäureäther die Benzolazomalonsäure dargestellt und den Nachweis geführt, dass dieselbe mit der Phenylhydrazonmesoxalsäure²⁾ identisch ist:



¹⁾ Sitzungsbericht der Münchener chem. Gesellschaft vom 1. Juli 1887 (Chemikerzeitung 1887, No. 55; diese Berichte XXI, 118).

²⁾ E. Fischer und Elbers, diese Berichte XVII, 578; Liebig's Ann. 227, 355.

Bald darauf erwiesen Japp und Klingemann¹⁾ die Identität der von ihnen erhaltenen Benzolazopropionsäure mit dem Phenylhydrazon der Brenztraubensäure. Da die allgemeine Frage, welche meine Untersuchung veranlasst hatte, inzwischen von anderer Seite bearbeitet wurde, so habe ich den Gegenstand nicht weiter verfolgt. Nachdem aber soeben H. v. Pechmann²⁾ auf ganz anderem Wege zu der von mir studirten Verbindung geführt wurde, so benutze ich den Anlass, noch einige Beobachtungen über dieselbe zur Kenntniss zu bringen.

Zur Darstellung der Benzolazomalonsäure wurde anfangs Natriummalonsäureäther mit äquivalenten Mengen von Diazobenzolchloridlösung vermischt. Es trat auch sofort Reaction ein, welche sich durch eine dunkelrothe Färbung der Lösung zu erkennen giebt, und es konnte aus dem Reactionsproduct, nach Verseifung des zunächst gebildeten Aethylesters, eine Säure von den äusserst charakteristischen Eigenschaften der Phenylhydrazonmesoxalsäure isolirt werden. Aber die Ausbeute war in Folge von Verharzung eine sehr ungünstige, und es war schwer, die kleine Menge der Verbindung im reinen Zustande zu gewinnen. Viel bessere Resultate erzielte ich, indem ich in ähnlicher Weise verfuhr, wie O. Fischer und E. Hepp³⁾ bei der Darstellung von Benzolazopyrrol etc. Beispielsweise wurde folgendermassen verfahren:

16 g Malonsäureäther wurden in 250 ccm Alkohol gelöst und 100 ccm einer Lösung von 14 g kryst. essigsaurem Natron in 100 g Alkohol von 62 Vol. pCt. hinzugefügt. Zu der in einer Kältemischung befindlichen Flüssigkeit wurde nun ganz allmählig eine gleichfalls stark gekühlte, dem Malonsäureäther äquivalente Lösung von Diazobenzolchlorid gebracht, welche $\frac{1}{2}$ Mol. überschüssiger Salzsäure enthielt. Ihre Concentration entsprach 2 Mol. = 186 g Anilin im Liter, das überschüssige $\frac{1}{2}$ Mol. Salzsäure wurde erst im Laufe der Diazotirung zugefügt, um das Auskrystallisiren von salzsaurem Anilin zu verhindern. — Die Reaction entwickelt Wärme; man bewirkt deshalb die Mischung recht langsam, damit die Temperatur 0° nicht erreicht. — Die gelbgefärbte Lösung wurde gewöhnlich über Nacht stehen gelassen, darauf der Alkohol abdestillirt, wobei schwache Stickstoffentwicklung beobachtet wurde. Zur Verseifung des gebildeten Benzolazomalonsäureäthers wurden einige Stücke festen Aetznatrons hinzugefügt. Es erfolgt sofort eine heftige Reaction unter Aufkochen und massenhaftem Entweichen von Alkoholdämpfen; plötzlich erstarrt die ganze Masse durch Ausscheidung von benzolazomalon-

¹⁾ Diese Berichte XX, 3284.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 866.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2251.

saurem Natron, welches in der starken Natronlauge schwer löslich ist. Es wurde in heissem Wasser gelöst, durch Glaswolle filtrirt, abgekühlt und mit Salzsäure gefällt. Die freie Benzolazomalonsäure wird dadurch als schön gelber, aus feinen mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag erhalten. Ihre Menge betrug bei mehreren Operationen z. B. 6.8—7.2—8 g. Der Schmelzpunkt war aber noch etwas zu niedrig. Zur Reinigung löst man in heisser Sodalösung, filtrirt von dunklen, ungelösten Beimengungen ab und fällt die sehr verdünnte, kochend heisse Lösung mit Salzsäure. Man erhält so die Benzolazomalonsäure unmittelbar rein; sie bildet feine gelbe Nadeln, welche, in Uebereinstimmung mit den Angaben von E. Fischer und Elbers bei 163—164° unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen. Schliesslich kann man die Säure noch aus heissem, 50procentigem Alkohol umkrystallisiren, wodurch der Schmelzpunkt aber nicht mehr geändert wird.

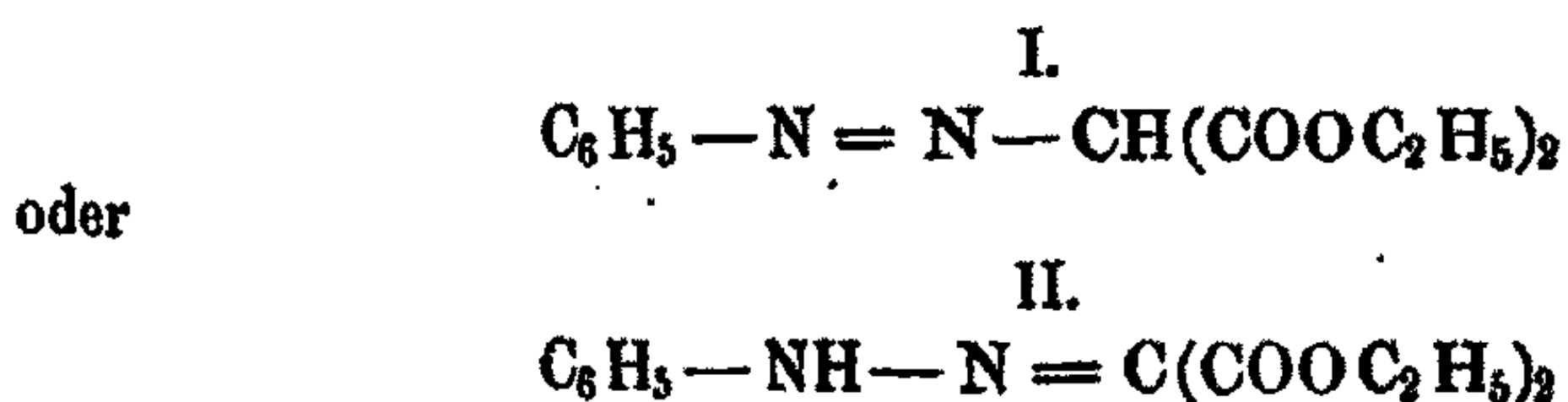
Ich habe die Darstellungsmethode etwas eingehend besprochen, weil von der genauen Einhaltung der angegebenen Bedingungen der Erfolg der Operation wesentlich abhängt.

Einige Versuche wurden angestellt, um die Zersetzungsproducte kennen zu lernen, welche beim Schmelzen der Benzolazomalonsäure auftreten. Es wurde festgestellt, dass das entwickelte Gas zum überwiegend grössten Theil aus Kohlensäure, neben etwas Stickstoff besteht; ferner wurden kleine Mengen von Ammoniak und Anilin aufgefunden. Aus dem dunklen, amorphen Schmelzrückstände konnten charakterisirbare Verbindungen nicht isolirt werden.

Benzolazomalonsaures Silber, $C_6H_5-N=N-CH(CO_2Ag)_2$, fällt als hellgelber Niederschlag, wenn man die Säure mit heissem Wasser und der eben nöthigen Menge Ammoniak in Lösung bringt und mit der äquivalenten Menge Silbernitrat versetzt. Das Salz verpufft beim Erhitzen, seine Analyse wurde deshalb durch vorsichtiges Abrauchen mit Schwefelsäure, Glühen und Wägen des rückständigen Silbers ausgeführt:

	Berechnet	Gefunden
Ag	51.19	51.28 pCt.

Benzolazomalonsaures Aethyl. Um die Frage zu entscheiden, ob die Benzolazomalonsäure ein wahrer Azokörper oder ein Hydrazon ist, wurde der Aethyläther dargestellt. Je nachdem dieser Verbindung die eine oder die andere der beiden Formeln



zukommt, musste sie ein verschiedenes Verhalten zeigen. Der Körper I. sollte sauer, II. dagegen neutral sein. — Ein Versuch, die Benzolazomalonsäure durch Salzsäuregas in alkoholischer Lösung zu ätherificiren, führte zu einem wenig befriedigenden Resultate. Es wurde deshalb die Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz versucht. Die Reaction beider Körper ist so heftig, dass die Masse zum grössten Theile aus dem Gefässe geschleudert wurde. Es konnte aber doch eine kleine Menge eines, in gelben Nadeln krystallisirenden, bei 114° schmelzenden Körpers erhalten werden. Die Einwirkung lässt sich genügend mässigen, wenn man das Aethyljodid mit absolutem Alkohol verdünnt, und wird durch Kochen am Rückflusskühler beendet. Aus der vom Jodsilber abfiltrirten Lösung konnte der Ester durch Abdunsten des Alkohols und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein erhalten werden. Er bildet lange, haarfeine, gelbe Nadeln, welche sich verfilzen und bei 114° ohne Zersetzung schmelzen. Er löst sich schon in kalter Sodalösung und wird daraus durch Salzsäure unverändert wieder abgeschieden. Für die Frage nach der Constitution der Benzolazomalonsäure beweist aber diese Thatsache nichts, denn die Analyse führte zu dem auffallenden Ergebniss, dass aus dem neutralen Silbersalze durch Umsetzung mit Aethyljodid nicht der neutrale, sondern der saure Aethyläther, $C_6H_5 \cdot N = N - CH < \begin{matrix} COOH \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$, entstanden war:

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_9H_6N_2O_4 (C_2H_5)_2$	für $C_9H_7N_2O_4 \cdot C_2H_5$	I.	II.
C	59.09	55.93	56.30	— pCt.
H	6.06	5.08	5.42	— „
N	10.61	11.86	—	11.99 „

Dieselbe Verbindung hat soeben v. Pechmann¹⁾ durch Oxydation des Isoxazoldicarbonsäureäthers erhalten; seine Angaben stimmen mit meinen Beobachtungen genau überein. Die von ihm aufgefundenen, charakteristischen Farbenreactionen der Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit Kaliumdichromat bezw. Eisenchlorid zeigt mein Präparat in gleicher Weise. Uebrigens giebt die freie Benzolazomalonsäure in schwefelsaurer Lösung dieselben Reactionen.

Die Bildung des sauren Aethers an Stelle des neutralen kann wohl nur in einem Wassergehalt der angewandten Reagentien, und einer in Folge dessen eintretenden partiellen Verseifung gesucht werden. Es wurde deshalb der Versuch wiederholt, und sowohl das Aethyljodid, als der zur Verdünnung dienende Alkohol vorher getrocknet. Der Erfolg war aber wieder derselbe — wohl ein neuer Beweis, wie schwer es ist, dem Alkohol das Wasser vollkommen zu entziehen. —

¹⁾ loc. cit.

Ein Versuch, bei welchem absoluter Aether als Verdünnungsmittel diente, fiel nicht besonders günstig aus.

Die Frage nach der Constitution der Benzolazomalonsäure konnte also auf diesem Wege nicht gelöst werden.

Nachdem Japp und Klingemann¹⁾ gezeigt haben, dass das Benzolazoacetone kein Azokörper, sondern ein Hydrazon ist, Beyer und Claisen²⁾ dagegen für die Benzolazoderivate des Acetessigaldehyds, des Acetylacetons und des Dibenzoylmethans den entgegengesetzten Nachweis wahrer Azoverbindungen geführt haben, muss vorläufig die Frage nach der Constitution der Benzolazomalonsäure, ebenso wie nach derjenigen der Tartrazine als offen betrachtet werden³⁾.

Techn. Hochschule Braunschweig.

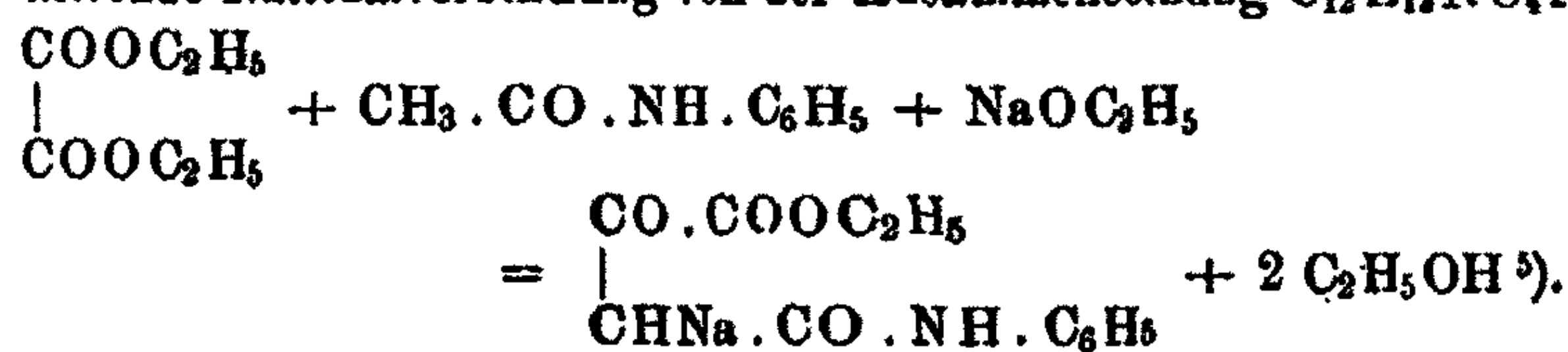
Laboratorium für analytische und technische Chemie.

205. Wilhelm Wislicenus und Wilhelm Sattler:
Ueber die Vereinigung von Oxalester mit Aniliden⁴⁾.

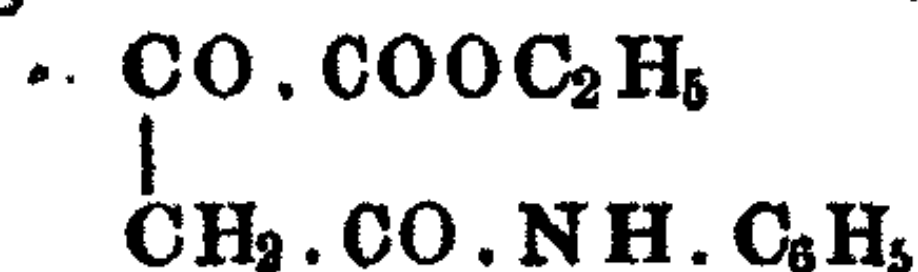
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 23. April.)

In gleicher Weise, wie aus Oxalester und Essigester der Oxalessigester entsteht (vergl. die früheren Mittheilungen, bezw. Ann. Chem. Pharm. 246, 315), lässt sich auch das Anilid des Oxalessigesters durch die Einwirkung von Natriumäthylat auf Oxalester und Acetanilid darstellen. Es entsteht dabei eine krystallisirende Natriumverbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_{13}NO_4Na$:



Das aus dieser Natriumverbindung durch Säuren abgeschiedene Anilid des Oxalessigesters oder Aethoxalacetanilid



¹⁾ Diese Berichte XX, 3398.

²⁾ Ebendasselbst XXI, 1697.

³⁾ S. auch V. Meyer, diese Berichte XXI, 12.

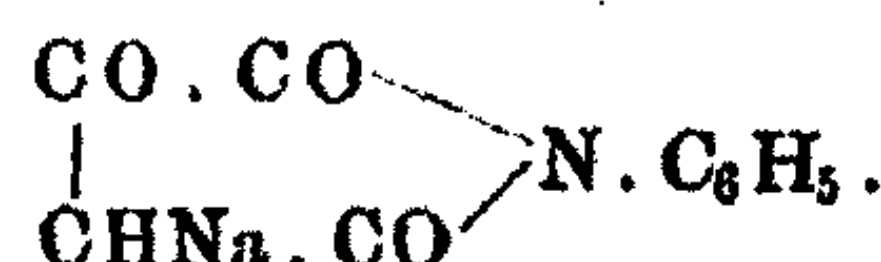
⁴⁾ Dissertation von W. Sattler, Würzburg 1890.

⁵⁾ Analog der Gleichung von Claisen u. Lowman, diese Berichte XX, 651.

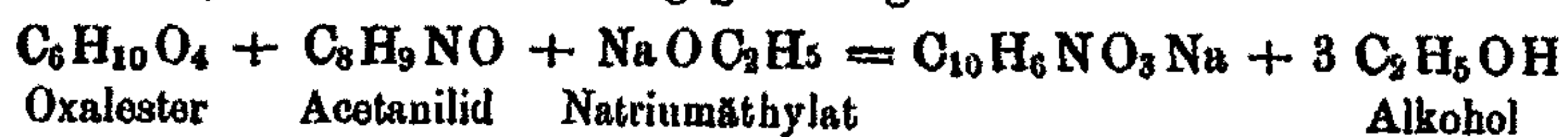
ist eine krystallisirende Substanz, welche, wie der Oxalessigester selbst, in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

Indessen ist dieses einfache Product nur in verhältnissmässig geringer Ausbeute und unter gewissen Vorsichtsmaassregeln zu erhalten. Die Hauptmenge der bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Acetanilid auf Oxalester gebildeten Natriumverbindungen ist gelb gefärbt und besitzt eine andere Zusammensetzung.

Mit einiger Mühe liess sich daraus eine intensiv gelb gefärbte Natriumverbindung rein darstellen, welche wohl das Hauptproduct der Reaction ist und ihrer Zusammensetzung $C_{10}H_7NO_3Na$ nach ein Molekül Alkohol weniger enthält, als das oben erwähnte Natriumäthoxalacetanilid. Sie ist möglicherweise die Natriumverbindung des Oxalessigsäureanils



Da jedoch die Entstehungsgleichung



in sehr verschiedener Weise gedeutet werden kann und uns bis jetzt nur eine verhältnissmässig geringe Menge dieser eigenthümlichen Natriumverbindung in reinem Zustande zur Verfügung gestanden hat, so steht der Beweis für die obige Constitutionsformel noch aus. Die durch Säuren aus der Natriumverbindung abgeschiedene Verbindung $C_{10}H_7NO_3$ (Oxalessigsäureanil?) kann kaum isolirt werden, da sie sich rasch verändert und in gelbe complicirtere Condensationsproducte übergeht.

Unter diesen letzteren fanden wir in sehr kleiner Menge eine bereits bekannte Substanz, das Anilidomaleinsäureanil,



welches zuerst von Reissert¹⁾ und von Michael²⁾ dargestellt und später von W. Wislicenus und Spiro³⁾ aus Anilin und Oxalessigester erhalten worden ist.

Die Entstehung dieses Körpers zeigt, dass hier complicirte Reactionen verlaufen. Sie spricht aber zugleich dafür, dass wirklich Oxalessigsäureanil bei der Reaction gebildet wird, auf welches dann Anilin einwirkt, das aus einem Theil der Verbindung sich abgespalten hat.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 626.

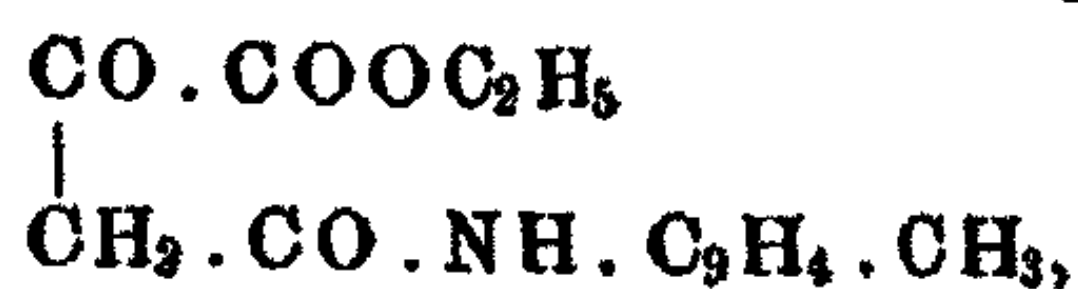
²⁾ Diese Berichte XIX, 1377.

³⁾ Diese Berichte XXII, 3348.

Bei Weitem die Hauptmenge aber der Condensationsproducte besteht aus einem gelben krystallisirten Körper, der selbst in siedendem Eisessig nicht löslich ist und sich dadurch vom Anilidomaleinsäureanil unterscheidet. Ueber die Natur und Zusammensetzung desselben können wir noch keine bestimmten Angaben machen. Da er beim Kochen mit Alkalien neben flüchtigen Säuren hauptsächlich wieder Oxalsäure und Anilin liefert, so haben wir ihn einstweilen als Xanthoxalanil bezeichnet.

Wenn man die bei der Einwirkung von Acetanilid auf Oxalester entstehenden Natriumverbindungen ohne weitere Reinigung mit Säuren zersetzt, so erhält man immer dieses Xanthoxalanil in grosser Menge und als Hauptproduct der Reaction.

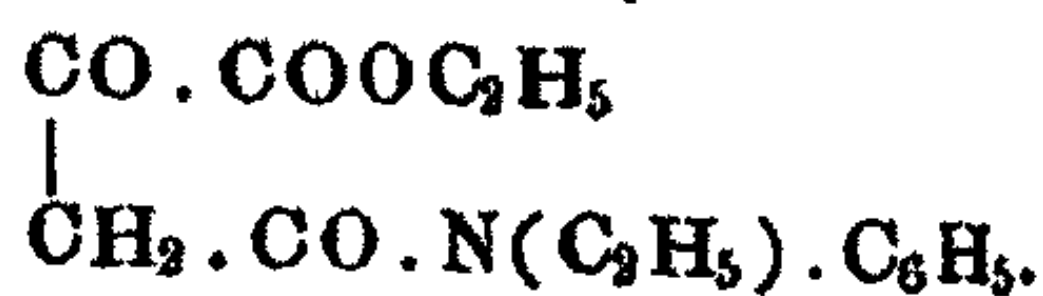
Genau wie das Acetanilid verhält sich Acet-*p*-toluidid $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ gegen Oxalester. Es lässt sich auch hier nur unter besondern Vorsichtsmaassregeln Aethoxalacet-*p*-toluidid,



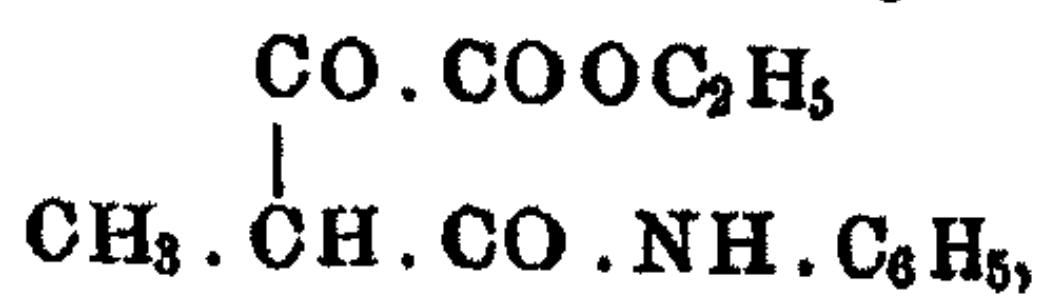
isoliren, während als Hauptproduct das dem Xanthoxalanil ganz ähnliche Xanthoxaltoluidil entsteht.

Viel einfacher verlaufen die Reactionen, wenn man an Stelle von Acetanilid das Aethylacetanilid $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ oder das Propionanilid $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ mit Oxalester vereinigt. In diesen Fällen ist entweder das reactionsfähige Wasserstoffatom am Stickstoff oder eines der Wasserstoffatome der Methengruppe durch ein nicht bewegliches Alkylradical ersetzt und die Folge davon ist, dass sich die gelben Condensationsproducte nicht bilden.

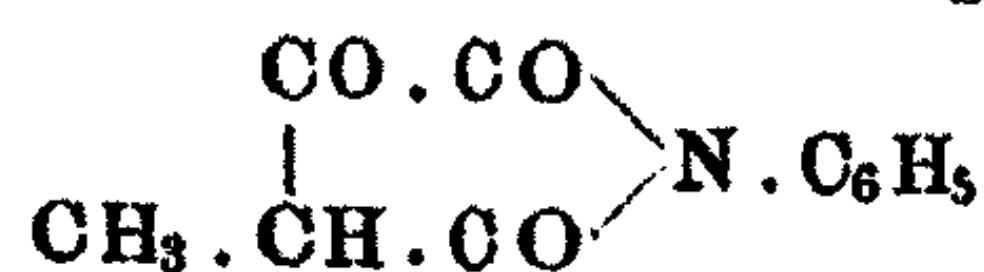
Aus Oxalester und Aethylacetanilid erhält man sehr leicht das schön krystallisirende Aethoxal-äthylacetanilid



Aus Oxalester und Propionanilid wurde zwar nicht das erwartete Aethoxalpropionanilid (Anilid des Methyloxalessigesters),



wohl aber in guter Ausbente die alkoholärmere Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$ erhalten, welche wir für das Methyloxalessigsäureanil

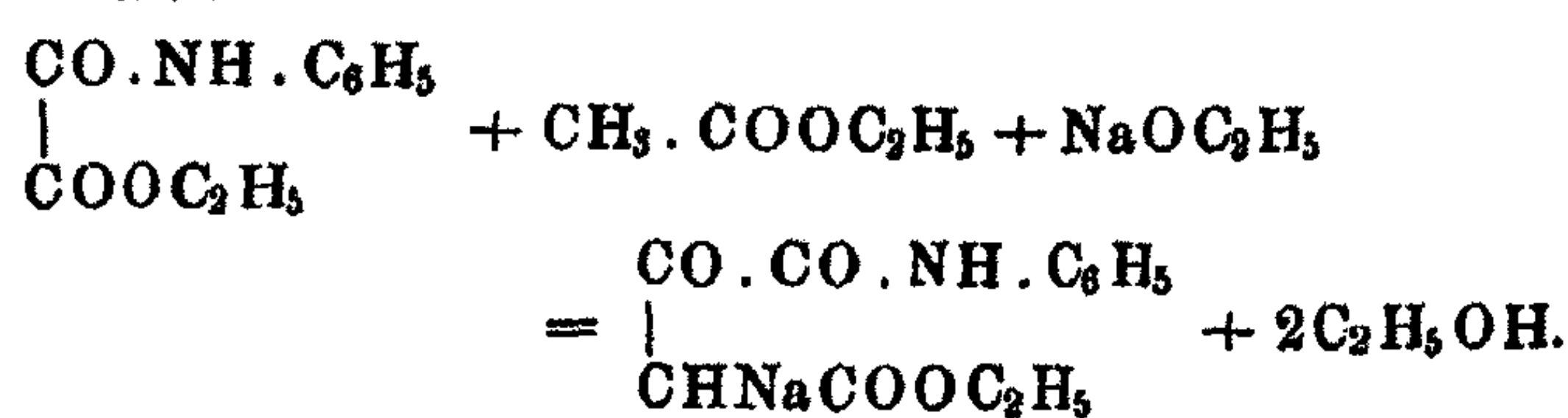


halten. Dasselbe ist vollkommen beständig.

Auch Acetamid vereinigt sich bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Oxalester¹⁾; doch gelang es bis jetzt nicht, ein Product dieser Reaction in reinem Zustande zu gewinnen.

Nach den angeführten Ergebnissen unserer Versuche lässt sich vorausschen, dass auch andere Ester, insbesondere Ameisensäureester, Essigester, Phtalsäureester, Benzoesäureester sich durch Natriumäthylat mit den Aniliden vereinigen lassen. Indessen sind wohl alle diese Synthesen am leichtesten mit Oxalester auszuführen, welcher die angenehme Eigenschaft besitzt, mit Natriumäthylat eine in Aether oder Benzol leicht lösliche Verbindung einzugehen, so dass man hier mit Lösungen arbeiten kann, was bei den anderen Estern nicht der Fall ist.

Ein Versuch aus Oxanilsäureester, Natriumäthylat und Essigester das zweite Anilid des Oxalessigesters (resp. die Natriumverbindung) darzustellen:



blieb ohne Erfolg.

Experimenteller Theil.

I. Oxalester und Acetanilid.

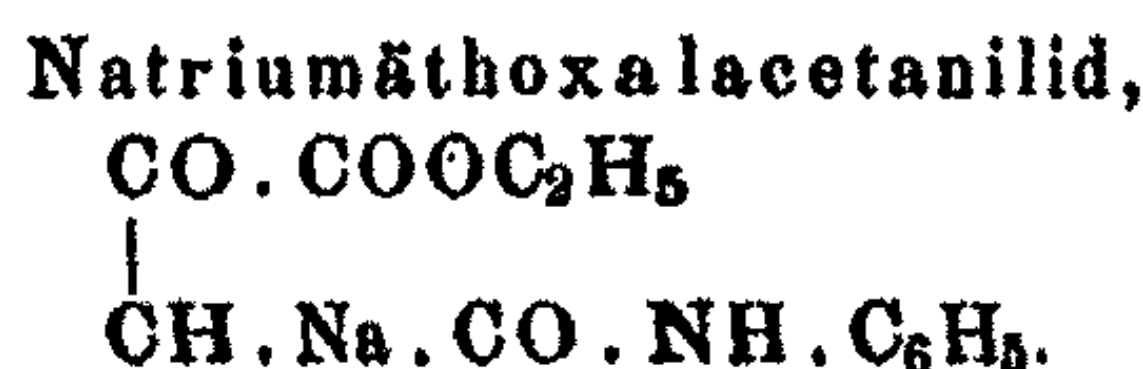
Aus 15 g Natrium wird alkoholfreies Natriumäthylat bereitet²⁾; dieses mit ziemlich viel Benzol³⁾ übergossen und durch Schütteln mit 100 g Oxalester allmählich in Lösung gebracht. Hierauf wird eine Benzollösung von 88 g Acetanilid hinzugegossen. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und beginnt nach mehrtägigem Stehen eine feste Natriumverbindung auszuscheiden, deren Menge sich mit der Zeit noch vermehrt. Diese lässt sich durch Filtriren nur schwierig und in kleinen Portionen von der Flüssigkeit trennen. Nach dem Waschen mit Benzol und Aether ist sie schwach gelblich gefärbt und besteht zum grössten Theil aus Natriumäthoxalacetanilid, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{Na}$. Die von dieser Natriumverbindung abfiltrirte Benzollösung scheidet beim Schütteln mit sehr wenig Wasser die gelb gefärbte unreine Natriumverbindung $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_3\text{Na}$ aus. Schüttelt man dagegen von vorn herein die Benzollösung mit viel Wasser, dann lösen sich in letzterem

¹⁾ Vergl. Claisen, diese Berichte XXIV, 130.

²⁾ Vergl. Ann. Chem. Pharm. 246, 315.

³⁾ Benzol ist dem Aether vorzuziehen, da das Acetanilid leichter darin löslich ist.

alle Natriumverbindungen mit gelber Farbe klar auf. Die überstehende Benzolschicht kann im Scheidetrichter abgehoben werden und enthält noch etwas unveränderten Oxalester und Acetanilid. Die vom Benzol getrennte wässrige Lösung der Natriumverbindungen kann aber nicht zur Darstellung des Aethoxalacetanilids verwendet werden, giebt dagegen beim Ansäuern und Erwärmen reichliche Mengen von »Xanthoxalanil«.



Die auf die oben beschriebene Weise aus Oxalester mit Acetanilid erhaltene schwach gelbliche Natriumverbindung wird durch Umkrystallisieren gereinigt. In heissem Alkohol löst sie sich unter Hinterlassung einer kleinen Menge der gelb gefärbten, viel schwerer löslichen Natriumverbindung $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_3\text{Na}$ und krystallisiert beim Erkalten in sternförmig gruppierten farblosen langgestreckten Tafelchen aus.

Eine Natrium- und Stickstoffbestimmung ergab den für die erwartete Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{Na}$ stimmenden Natrium- bzw. Stickstoffgehalt.

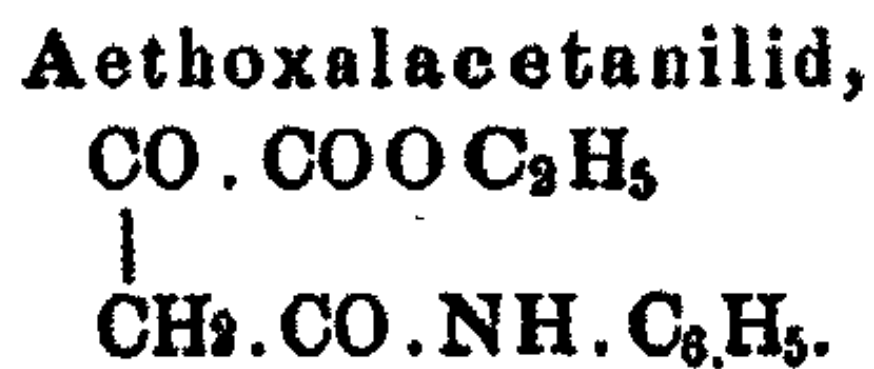
- I. 0.1534 g gaben 0.0415 Natriumsulfat.
II. 0.1634 g gaben 8.2 ccm Stickstoff bei 18° und 75 mm.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Na	8.77	—	8.95 pCt.
N	—	5.73	5.45 »

In kaltem Wasser löst sich die Natriumverbindung langsam auf, beim Erwärmen mit Wasser wird sie in kurzer Zeit zersetzt.

Die wässrige Lösung giebt mit Kupfersulfat und mit salzsaurem Phenylhydrazin Niederschläge. Wenn sie gleich nach dem Lösen und Erkalten rasch angesäuert wird, so scheidet sich ein weisses Oel ab, welches bald zu feinen Kryställchen erstarrt, bei längerer Berührung aber mit der angesäuerten Flüssigkeit, besonders in der Wärme, rasch in das oben erwähnte Xanthoxalanil umgewandelt wird, welches an Stelle der weissen Krystallnadelchen als gelber flockiger Niederschlag erscheint.

Die farblose Verbindung ist das



Zur Darstellung des Aethoxalacetanilids verfährt man wegen seiner Unbeständigkeit am besten in folgender Weise. Die Natrium-

verbindung, welche vorher nicht umkrystallisirt zu sein braucht, wird in sehr kleinen Portionen (0.3 — 0.5 g) einzeln und sehr rasch durch kurzes Aufkochen in je 2—3 ccm Wasser im Reagensglas gelöst, sofort in bereitgehaltenem Eiswasser abgekühlt und ebenso rasch mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert, das weisse, ausgeschiedene Oel durch Schütteln rasch zum Erstarren gebracht und auf ein bereitgehaltenes Saugfilter filtrirt. Auf diesem Filter kann man die einzelnen kleinen Portionen sammeln, bis man genug von der Verbindung dargestellt hat.

Es kommt dabei hauptsächlich auf schnelles Arbeiten an; sonst zersetzt sich die Verbindung und an Stelle derselben erscheint das Xanthoxalanil. Die auf dem Filter befindliche, im Vacuum getrocknete, fast weisse Krystallmasse wird in Ligroin (Sdp. 60 — 85°) heiss gelöst, im Rückstande bleibt wieder etwas von dem erwähnten Xanthoxalanil, aus der filtrirten Lösung krystallisiren beim Erkalten sternförmig gruppirte weisse Nadelchen aus, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin rein sind und bei der Analyse die auf die Formel $C_{19}H_{13}NO_4$ stimmenden Zahlen liefern.

- I. 0.1254 g gaben 0.2821 g Kohlensäure und 0.0623 g Wasser.
 II. 0.1356 g gaben 7.5 ccm Stickstoff bei 21° und 749 mm.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	61.35	—	61.28 pCt.
H	5.58	—	5.53 »
N	—	6.20	5.96 »

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Alkalien, schwieriger in Ligroin, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid Rothfärbung. Die Verbindung schmilzt unter vorherigem Erweichen zwischen 87 und 88°. Beim Erhitzen über 130° tritt Gasentwicklung und Rothfärbung ein. Beim Erhitzen mit Alkali zerfällt der Körper unter Abscheidung von Anilin und Bildung von Oxalsäure.

Natriumverbindung,
 $C_{10}H_6NO_3Na$.

(Natrium-Oxalessigsäureanil?)

Neben dem beschriebenen, farblosen Natriumäthoxalacetanilid befindet sich unter den Reactionsproducten der Einwirkung von Oxal-ester auf Acetanilid noch eine andere Natriumverbindung von gelber Farbe. Diese rein darzustellen, ist nicht ganz leicht. Man erhält dieselbe:

1. Wenn man die direct aus der Benzöllösung ausgeschiedenen Natriumverbindungen mit absolutem Alkohol in der Wärme auszieht. Es löst sich dann fast nur das Natriumäthoxal-

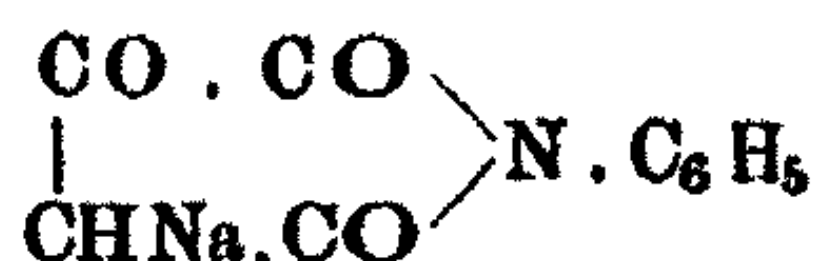
acetanilid (siehe oben), und krystallisirt farblos aus, im Rückstand bleibt die gelbe Natriumverbindung $C_{10}H_6NO_3Na$ in unreinem Zustande.

2. Dieselbe Natriumverbindung kann man besser aus der Benzollösung, welche man von den ausgeschiedenen Natriumverbindungen abfiltrirt hat, darstellen, wenn man dieselbe mit sehr wenig Wasser schüttelt. Es scheiden sich dann noch einmal krystallinische Massen ab, welche zum grossen Theil aus der gelben Natriumverbindung bestehen. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus heissem Wasser lässt sich dasselbe reinigen; jedoch ist dieser Versuch nicht jedesmal gelungen, da sich leicht aus der wässrigen Lösung harzige Zersetzungsproducte mitabscheiden und nicht wieder zu entfernen sind. In reinem Zustand bildet diese Natriumverbindung sehr feine, intensiv orange gefärbte Krystallnadelchen. Diese lösen sich in kaltem Wasser ziemlich leicht, schwer in heissem Alkohol. Aus der Analyse ergab sich die Formel $C_{10}H_6NO_3Na$.

- I. 0.2071 g gaben 0.0681 g Natriumsulfat.
 II. 0.1694 g gaben 0.0551 g Natriumsulfat.
 III. 0.1509 g gaben 0.0504 g Natriumsulfat.
 IV. 0.1793 g gaben 10.5 ccm Stickstoff bei 16° und 756 mm.
 V. 0.1215 g gaben 7.0 ccm Stickstoff bei 15° und 755 mm.
 VI. 0.1545 g¹⁾ gaben 0.3210 g Kohlensäure und 0.0455 g Wasser.

	Gefunden						Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	—	—	—	—	—	56.70	56.87 pCt.
H	—	—	—	—	—	3.28	2.84 »
N	—	—	—	6.79	6.70	—	6.63 »
Na	10.66	10.54	10.83	—	—	—	10.90 »

Unter den Producten der Zersetzung, welche diese Natriumverbindung beim Kochen mit überschüssigem Alkali erleidet, lassen sich leicht Oxalsäure und Anilin neben flüchtigen Säuren nachweisen. Ob derselben die naheliegende Constitutionsformel des Natriumoxalessigsäureanils



zuzuschreiben ist, konnten wir wegen der Schwierigkeit, ganz reines Material in grösserer Menge zu beschaffen, bis jetzt nicht mit Sicherheit feststellen.

Aus der Natriumverbindung $C_{10}H_6NO_3Na$ durch Säuren die Verbindung $C_{10}H_7NO_3$ darzustellen, scheint unmöglich zu sein, da sich

¹⁾ Die Substanz wurde mit Kaliumbichromat gemischt und verbrannt.

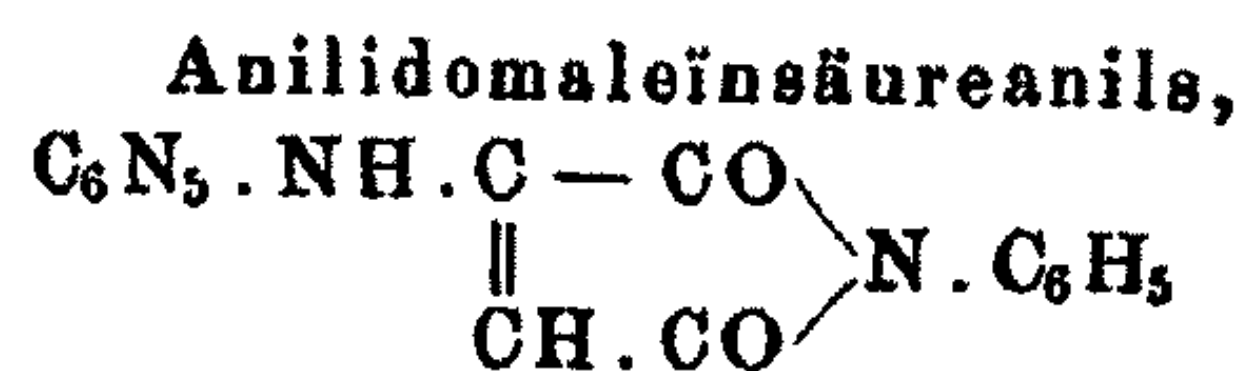
diese Verbindung sehr rasch verändert. Fügt man nämlich zu der wässerigen Lösung der reinen Natriumverbindung verdünnte Schwefelsäure, so erhält man eine starke anfänglich ölige Trübung, die sich im ersten Moment vollkommen mit Aether ausschütteln lässt und in verdünnt alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt wird. Lässt man aber die sofort filtrirte, klar ätherische Lösung stehen, so trübt sie sich von selbst nach kurzer Zeit und scheidet das unlösliche

Xanthoxalanil

in sehr kleinen gelben Krystallblättchen aus.

Am einfachsten stellt man diese Substanz direct aus dem Einwirkungsproduct von Acetanilid und Natriumäthylat auf Oxalester dar, indem man auf die Gewinnung und Reindarstellung der erwähnten Natriumverbindungen verzichtet. Die zuerst erhaltene Benzollösung (s. oben) wird ohne Rücksicht auf die ausgeschiedenen Natriumverbindungen mit soviel Wasser geschüttelt, dass eine Trennung in zwei klare Schichten erfolgt. Die abgehobene Benzolschicht enthält noch etwas unveränderten Oxalester und Acetanilid. Die gelbe wässerige Lösung wird angesäuert, wobei sie eine grosse Menge eines gelblichen Oels ausscheidet, das sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen der sauren Flüssigkeit rasch in das gelbe krystallinische Xanthoxalanil verwandelt. Reiner erhält man dasselbe jedoch, wenn man die in der Kälte angesäuerte wässerige Lösung sofort mit Aether ausschüttelt, diesen filtrirt und stehen lässt, wobei es sich in kleinen Kryställchen allmählich ausscheidet.

Leider ist auch auf diesem Wege nur ein Gemenge verschiedener gelber Producte zu erzielen. Behandelt man den gelben Niederschlag mit siedendem Eisessig, so löst sich in demselben eine kleine Menge des bereits Eingangs erwähnten



das, aus sehr viel Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 231 bis 232° und den richtigen Stickstoffgehalt zeigte:

0.1605 g gaben 14.75 cem Stickstoff bei 17° und 758 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet auf $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$
N	10.64	10.61 pCt

Das durch wiederholtes Auskochen mit Eisessig und Alkohol von dem Anilidomaleinsäureanil befreite

Xanthoxalanil

ist unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Aus viel siedendem Oxalester lassen sich dagegen kleinere Mengen umkrystallisiren. Unter

dem Mikroskop zeigen die Krystalle die Gestalt schöner rhombischer Blättchen. Sie zersetzen sich beim Erhitzen allmählich bei Temperaturen, die über 250° liegen. Da die Analysen bei Producten verschiedener Darstellung etwas von einander abweichende Resultate geben, so halten wir die Substanz noch nicht für rein und verzichten vorläufig auf die Aufstellung einer Formel.

Die Analysen ergeben im Mittel 66.7 pCt. Kohlenstoff, 4.2 pCt. Stickstoff, 7.3 pCt. Stickstoff.

Beim Erhitzen mit Alkalien wird das Xanthoxalanil vollständig zersetzt, und spaltet sich in Anilin, Oxalsäure und flüchtige organische Säuren. Das Anilin wurde in Substanz abgeschieden und durch die Chlorkalkprobe nachgewiesen. Die Oxalsäure wurde in das Kalksalz verwandelt und von diesem eine Calciumbestimmung ausgeführt. (Gefunden 38.5 pCt. CaO, berechnet für $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 38.4 pCt.)

Unter den flüchtigen organischen Säuren wurde auch Essigsäure gesucht, deren Entstehung bei dieser Zersetzung zu erwarten ist. Es gelang aber nicht, reines essigsaures Silber aus den kleinen verfügbaren Mengen darzustellen, da in dem Säuregemisch beträchtliche Mengen von anderen Säuren vorhanden waren, die reducierend auf die Silberverbindung einwirkten.

Das Xanthoxalanil löst sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad in concentrirter wie in rauchender Schwefelsäure mit intensiv rothgelber Färbung auf. Gießt man diese Lösung in kaltes Wasser, so bleibt dieselbe klar, behält aber die gelbe Farbe. Beim Erwärmen der verdünnten wässrigen Lösung jedoch verschwindet die gelbe Farbe allmählich vollständig, was darauf hindeutet, dass auch in diesem Falle eine vollständige Zersetzung des Xanthoxalanils erfolgt.

II. Oxalester und Acet-*p*-toluidid.

Die Reaction zwischen diesen beiden Körpern verläuft unter denselben Erscheinungen wie sie bei der Einwirkung von Oxalester auf Acetanilid angegeben sind.

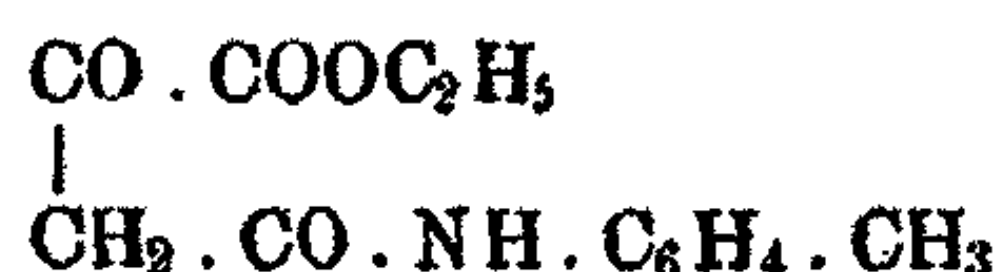
Auch hier schied sich aus der Benzollösung eine Natriumverbindung aus, welche sich durch Filtration von der Mutterlauge trennen lässt, aber nicht wie die Natriumverbindung des Aethoxalacetanilids umkrystallisirt werden kann. Auf eine Natriumbestimmung musste daher verzichtet werden. Die Natriumverbindung löst sich in Wasser und giebt beim Ansäuern ein weisses Oel, welches rasch erstarrt, beim Kochen der sauren Lösung aber alsbald in einen gelben Niederschlag verwandelt wird. Wenn man ebenso rasch und sorgfältig in kleinen Portionen die Zersetzung der Natriumverbindung durch Säuren vornimmt, wie dies beim Aethoxalacetanilid angegeben ist, so erhält man eine weisse Krystallmasse, aus welcher durch Umkrystallisiren aus

Benzol ein bei 134—135° schmelzender, in schwach gelblich glänzenden Blättchen krystallisirender Körper erhalten werden konnte, welcher in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, und dessen alkoholische Lösung mit Eisenchlorid eine prächtige, rothviolette Färbung giebt.

Einer Stickstoffbestimmung zufolge ist dieser Körper das

Aethoxalacet-*p*-toluidid

von folgender Zusammensetzung



0.1415 g gaben 7 ccm Stickstoff bei 14° und 739 mm.

	Gefunden	Berechnet
C	5.77	5.62 pCt.

Xanthoxaltoluidil

Ganz unter denselben Bedingungen wie beim Xanthoxalanil entsteht auch hier als Hauptproduct der Reaction ein gelber Körper, der als Xanthoxaltoluidil bezeichnet werden soll, in mikroskopischen Plättchen sich aus den ätherischen Lösungen ausscheidet, bei 259° schmilzt und fast genau dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel zeigt, wie das Xanthoxalanil.

Die Analysen der möglichst gereinigten Substanz ergaben im Mittel 70.1 pCt. Kohlenstoff, 4.3 pCt. Wasserstoff und 7.0 pCt. Stickstoff.

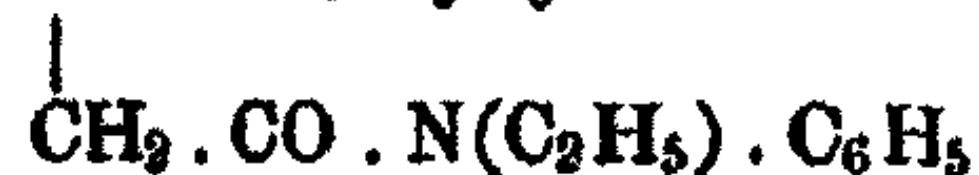
III. Oxalester und Aethylacetanilid.

7 g Natrium wurden in Aethylat verwandelt, mit absolutem Aether übergossen, durch allmählichen Zusatz von 50 g Oxalester unter Schütteln in Lösung gebracht und 49 g Aethylacetanilid¹⁾ $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$, welches sich in Aether leicht löst, hinzugefügt. Man erhält eine gelbliche Lösung, welche auch nach längerem Stehen keine Anfänge von Krystallisation zeigt. Es gelang überhaupt nicht, eine Natriumverbindung zu erhalten. Die ätherische Lösung wurde mit etwas Wasser geschüttelt und die ätherische Schicht von der wässrigen abgehoben. Die wässrige Schicht ergab beim Ansäuern nur wenig von dem erwarteten Aethoxaläthylacetanilid, dasselbe befand sich der Hauptmenge

¹⁾ Diese Berichte XVI, 30. Das Aethylacetanilid wurde aus gereinigtem Monoäthylanilin durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Destilliren der Reaktionsmasse erhalten. Der über 240° übergehende Theil erstarrte beim Abkühlen nach einigem Stehen und wurde aus Aether umkrystallisirt.

nach in der ätherischen Schicht. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt das

Aethoxal-äthylacetanilid



als dickes, schwach gelblich gefärbtes Oel, welches nach einiger Zeit krystallisirt, aber noch mit Oxalester und Aethylacetanilid verunreinigt ist. Zur Reinigung stellt man am besten erst die gut krystallisirende Kupferverbindung dar, indem man das Oel in Alkohol löst und eine Lösung von essigsauerm Kupfer hinzufügt. Man erhält einen dichten, grünen Niederschlag, den man nach dem Abfiltriren in heissem Alkohol auflöst. Bei dem Abkühlen der dunkelgrünen Lösung krystallisirt die Kupferverbindung in feinen, hellgrünen Nadelchen aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren rein sind. Beim Erhitzen fängt die Verbindung bei 136° an zu sintern und schmilzt völlig bei $137-139^\circ$. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung $(\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NO}_4)_2\text{Cu}$.

- I. 0.1980 g gaben 0.0262 g Kupferoxyd.
 II. 0.2195 g » 9.7 ccm Stickstoff bei 16° und 755 mm.
 III. 0.1796 g » 0.3752 g Kohlensäure und 0.0868 g Wasser.

	Gefunden			Berechnet auf $\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cu}$
	I.	II.	III.	
Cu	10.57	—	—	10.79 pCt.
N	—	5.12	—	4.76 »
C	—	—	56.97	57.19 »
H	—	—	5.36	5.44 »

Aus dieser Kupferverbindung lässt sich das Aethoxal-äthylacetanilid leicht gewinnen. Man übergiesst die Kupferverbindung mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether. Die ätherische Lösung scheidet beim Verdunsten Krystalle aus. Aus siedendem Aether umkrystallisirt, ergeben sich grosse, glänzende, schiefe Prismen vom Schmelzpunkt $67-69^\circ$. Bei 160° bräunt sich die Substanz allmählich. Der Körper ist löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser. Auch in verdünnter Natronlauge löst er sich nicht. In alkoholischer Lösung zeigt er eine prachtvoll dunkelrothe Eisenchloridreaction.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_4$.

- I. 0.1718 g gaben 0.4005 g Kohlensäure und 0.0988 g Wasser.
 II. 0.1561 g » 7.7 ccm Stickstoff bei 17° und 749 mm.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	63.58	—	63.88 pCt.
H	6.39	—	6.46 »
N	—	5.64	5.32 »

Bei der Darstellung des Aethoxaläthylacetanilids konnten keinerlei andere Producte erhalten werden. Der Körper zeigt auch eine viel grössere Beständigkeit als die vorher beschriebenen Anilide. Insbesondere wurde die Bildung von gelben Condensationsproducten nicht beobachtet.

IV. Oxalester und Propionanilid.

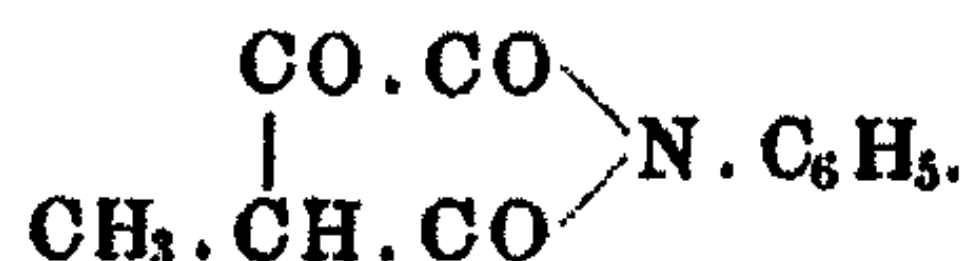
5.7 g Natrium wurden zu trockenem Natriumäthylat verarbeitet, dieses mit Benzol übergossen und mit 45 g Oxalester in Lösung gebracht. Hierauf wurde eine Benzollösung von 37 g Propionanilid¹⁾ $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ hinzugefügt. Die Lösung färbt sich gelbroth, scheidet aber keine Natriumverbindungen ab. Sie wird nach mehreren Tagen mit Wasser geschüttelt, die wässrige Schicht vom Benzol getrennt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, worauf sich ein weisser Niederschlag bildet. Aus Benzol umkrystallisirt zeigt der Körper die Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$.

I. 0.1750 g gaben 0.4170 g Kohlensäure und 0.0700 g Wasser.

II. 0.1817 g » 11.5 ccm Stickstoff bei 18° und 747 mm.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	64.99	—	65.02 pCt.
H	4.44	—	4.43 »
N	—	7.18	6.90 »

Wir halten diese Substanz für Oxalpropionsäureanil oder Methyloxalessigsäureanil



Sie schmilzt bei 191—192° unter Gelbfärbung. In Benzol, Chloroform, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, in Kalilauge löst sie sich theilweise mit gelber Farbe, in Wasser ist sie schwer löslich, ebenso in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine schmutzig braunrothe Färbung.

Auch diese Verbindung ist beständiger als die mit Acetanilid und Acet-*p*-toluidid erhaltenen Producte und liefert keine gelben Condensationsproducte.

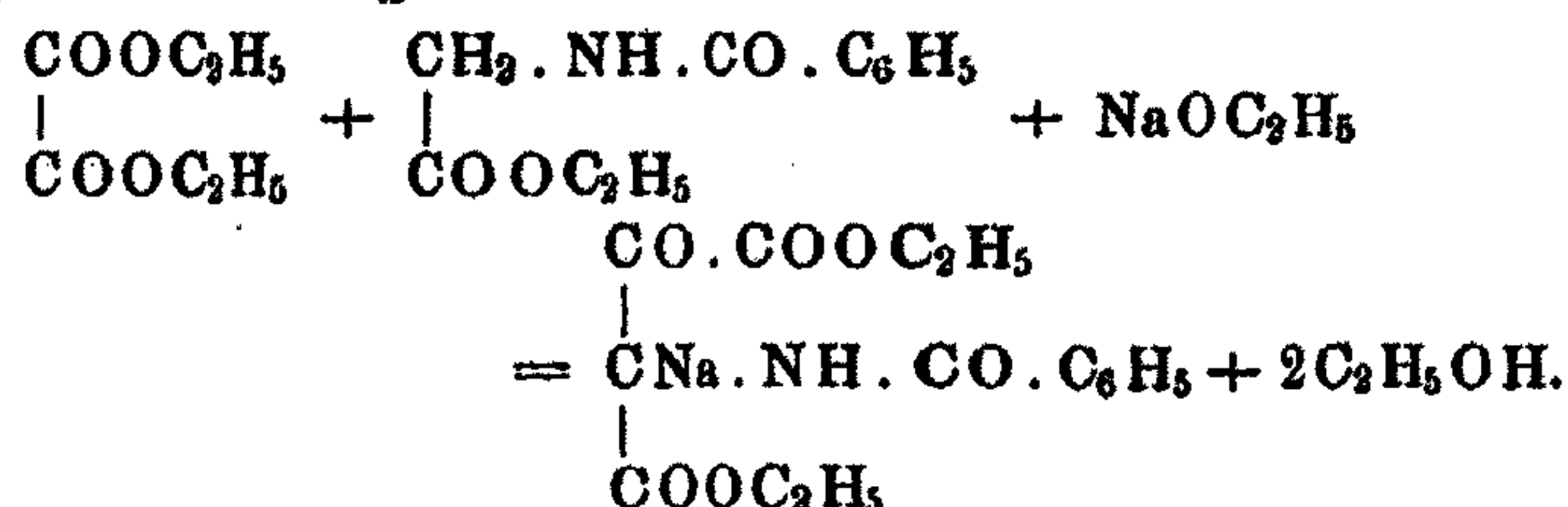
¹⁾ Zeitschrift 1871. 35. Das Propionanilid wurde nach Testini durch tropfenweises Zusetzen von Propionylchlorid zu Anilin unter Abkühlung dargestellt.

208. Wilhelm Wislicenus: Ueber den Benzoylamidooxal-
essigester (Oxalhippursäureester) und die Benzoylamidobrenz-
traubensäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

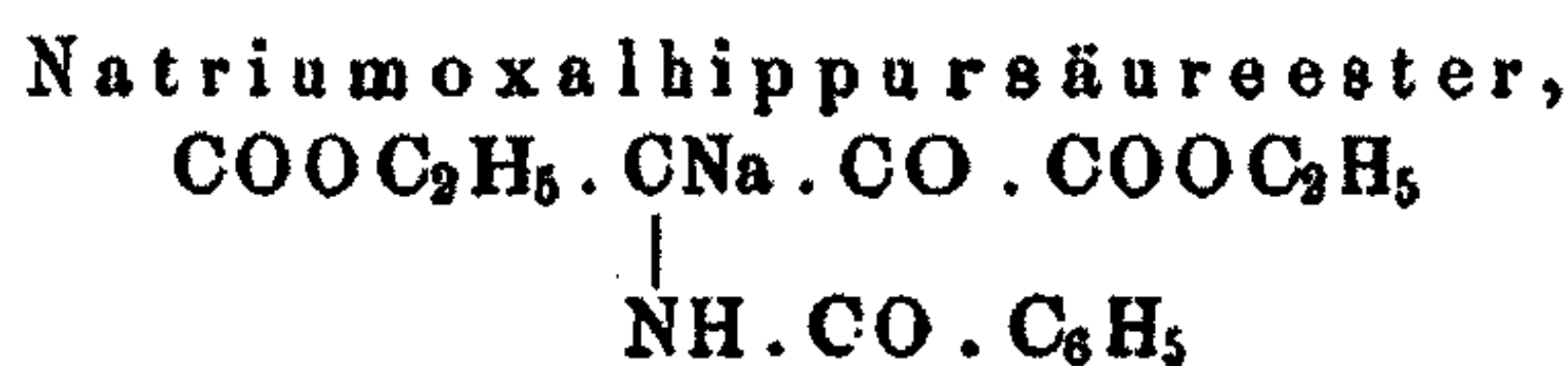
(Eingegangen am 23. April.)

Oxalester und Hippursäureester lassen sich durch Natriumäthylat zu der Natriumverbindung des Oxalhippursäureesters im Sinne der folgenden Gleichung verbinden:



Die Darstellungsweise ist eine Wiederholung der für die Synthese des Oxallessigesters gegebenen Vorschrift¹⁾. In der Regel wurden 8 g Natrium in alkoholfreies Äthylat verwandelt, mit Äther übergossen und etwa 60 g Oxalester (ein kleiner Ueberschuss) hinzugefügt. Nachdem das Äthylat in Lösung gegangen war, wurde eine ätherische Lösung von 72 g Hippursäureester hinzugegeben. Der letztere war vorher durch Umkrystallisiren aus Äther gereinigt.

Beim Zusatz des Hippursäureesters geseht die Flüssigkeit sofort zu einem dicken, fast weissen Brei. Die ausgeschiedene, sehr fein vertheilte Natriumverbindung enthält etwas mehr Natrium als der obigen Formel entspricht und löst sich im Verlauf weniger Stunden fast vollständig wieder auf. Erst im Laufe der folgenden Tage krystallisirt der



in gelblichen Krusten allmählich aus, welche nach dem Abfiltriren und Waschen mit Äther fast weiss und rein sind.

I. 0.2876 g gaben 0.0655 g Na_2SO_4 .

II. 0.3525 g gaben 18.3 ccm Stickstoff bei 14° und 747.5 mm.

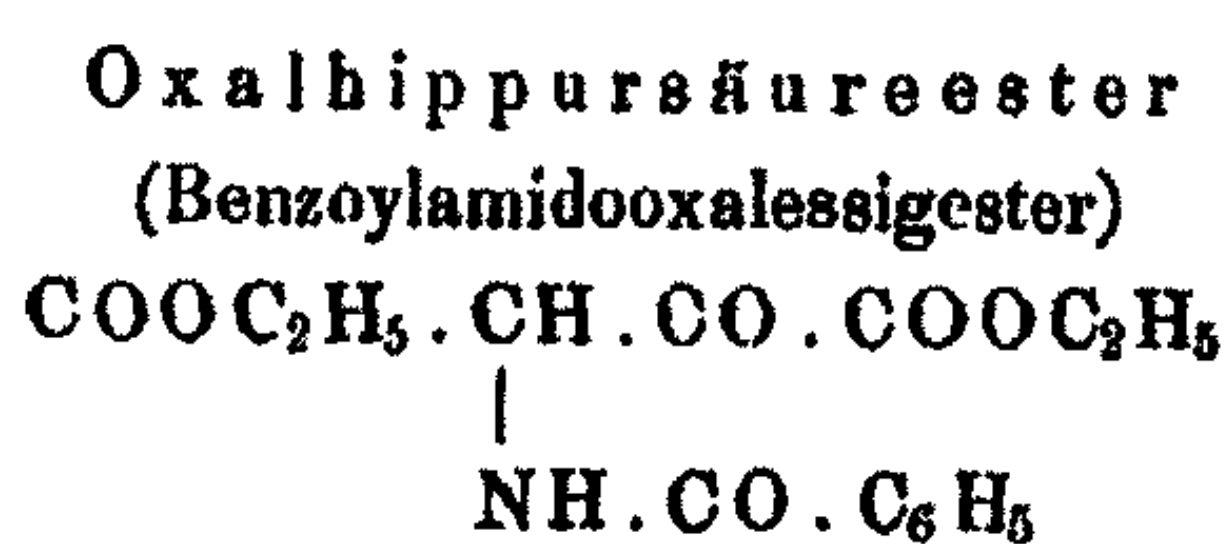
	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{NNa}$
	I.	II.	
Na	7.0	—	7.4 pCt.
N	—	4.4	4.3 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 315 unter 22.

Umkrystallisiren lässt die Natriumverbindung sich nicht; sie löst sich zwar leicht in heissem Alkohol, die Lösung wird beim Abkühlen aber gallertig. Bei längerem Erwärmen mit Alkohol tritt Spaltung ein. Auch in kaltem Wasser löst sich die Natriumverbindung leicht und zwar mit neutraler Reaction; durch warmes Wasser wird sie rasch zersetzt.

Die Ausbeute an krystallisirter Natriumverbindung beträgt 50 bis 60 pCt. der Theorie; die abfiltrirte ätherische Lösung enthält indes noch reichliche Mengen, die auf den freien Ester verarbeitet werden können (s. u.), sodass die Reaction eine sehr glatte genannt werden kann.

Die wässerige Lösung der Natriumverbindung giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Spiegelbildung schwärzt.



Man erhält den Ester aus der Natriumverbindung als weissen öligen Niederschlag, wenn man die wässerige Lösung derselben ansäuert. Eine reichliche, wenn auch nicht so reine Portion kann man aus der von der Natriumverbindung abfiltrirten ätherischen Lösung gewinnen, wenn man diese mit Wasser ausschüttelt und die wässerige Schicht gleichfalls ansäuert. Die Fällungen werden in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung durch trockene Filter filtrirt und im Vacuum verdunstet. Hierbei erhält man ein dickes, schwach gelbliches Oel, welches sich bei längerem Stehen in einen Krystallbrei verwandelt. Die Krystalle bestehen aus einer Verbindung des Oxalhippursäureesters mit einem Molekul Krystallwasser, welches wohl dem feuchten Aether entstammt. Durch Abfiltriren und Waschen mit Aether können die Krystalle von der Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Aether gereinigt werden. Sofort nach dem Umkrystallisiren analysirt, gaben sie folgende Zahlen:

- I. 0.2260 g gaben 8.3 ccm Stickstoff bei 14° und 748 mm Druck.
- II. 0.2211 g gaben 0.4481 g Kohlensäure und 0.1190 g Wasser.
- III. 0.2674 g gaben 0.5392 g Kohlensäure und 0.1432 g Wasser.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	auf $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_6 + \text{H}_2\text{O}$.
C	—	55.27	54.99	54.38 pCt.
H	—	5.29	5.96	5.85 >
N	4.25	—	—	4.31 >

Dass in der That eine Verbindung des Esters mit Wasser vorliegt, zeigt sich in dem Verhalten der krystallisirten Verbindung. Beim Aufbewahren im Vacuum über Schwefelsäure zerfließt sie fast vollständig zu einem zähen Oel (dem wasserfreien Ester) unter Gewichtsabnahme, die allerdings den theoretischen Betrag nicht ganz erreicht. Dies liegt daran, dass ein Rest der Krystalle durch das umhüllende Oel vor weiterem Wasserverlust geschützt wird. Beim Erhitzen zersetzt sich der Ester allmählich, sodass der Versuch nicht quantitativ zu Ende geführt werden konnte.

Der wasserhaltige Ester krystallisirt aus Aether in feinen, weissen, büschelartig verbundenen Nadelchen, welche in frischem Zustande bei 73—74° schmelzen, mit der Zeit aber ihren Schmelzpunkt unter Weichwerden erniedrigen. Er löst sich in heissem Wasser, in heissem Benzol, in Aether und namentlich in Alkohol leicht, in Ligroin sehr schwer. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung anfänglich nicht gefärbt. Erst bei längerem Stehen, und rascher bei gelindem Erwärmen, tritt eine braunrothe Färbung ein, welche der wasserfreie zäh-ölige Ester sofort giebt. Der letztere konnte nicht zur Analyse gebracht werden, da er sich auch bei einer Druckverminderung bis zu 20 mm vor dem Destilliren zersetzt.

Verbindung $C_{13}H_{11}NO_5$.

Aus den ätherischen Lösungen, welche beim Ausschütteln des Oxalhippursäureesters erhalten worden waren, schieden sich einmal vor dem Verdunsten des Aethers gelbe Krystalle ab, welche sich beim Kochen mit Wasser zersetzten, in Alkohol leicht, in Aether schwer, in Ligroin unlöslich waren. Aus heissem Benzol krystallisirte die Substanz in gelben Blättchen, die bei 164° nach vorherigem Zusammensintern unter Zersetzung schmolzen. Die alkoholische Lösung färbte sich mit Eisenchlorid roth. Nach der Analyse ist die Verbindung aus dem Oxalhippursäureester durch Alkoholaustritt entstanden:



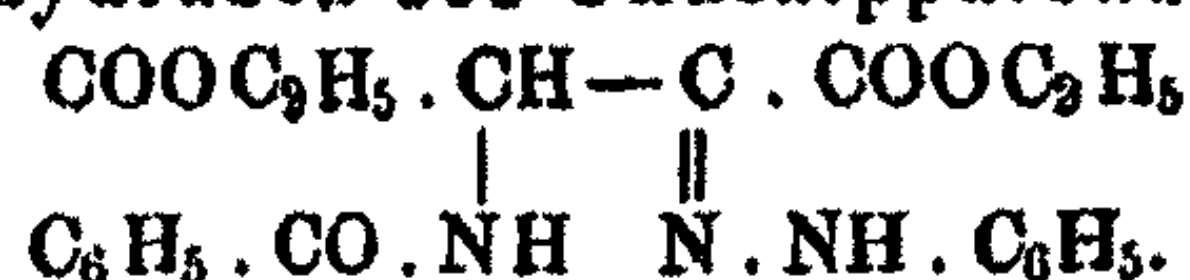
I. 0.1794 g gaben 8.1 ccm Stickstoff bei 13.5° und 737 mm.

II. 0.2159 g gaben 0.4749 g Kohlensäure und 0.0890 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet auf $C_{13}H_{11}NO_5$
	I.	II.	
C	—	59.99	59.77 pCt.
H	—	4.54	4.21 «
N	5.16	—	5.36 «

Da mir diese Verbindung nicht wieder begegnet ist und ich die Bedingungen ihrer Entstehung noch nicht näher verfolgt habe, unterlasse ich, eine Vermuthung über ihre Constitution auszusprechen.

Phenylhydrazon des Oxalhippursäureesters,



Phenylhydrazin verbindet sich unter starker Erwärmung und unter Wasseraustritt mit dem Oxalhippursäureester:



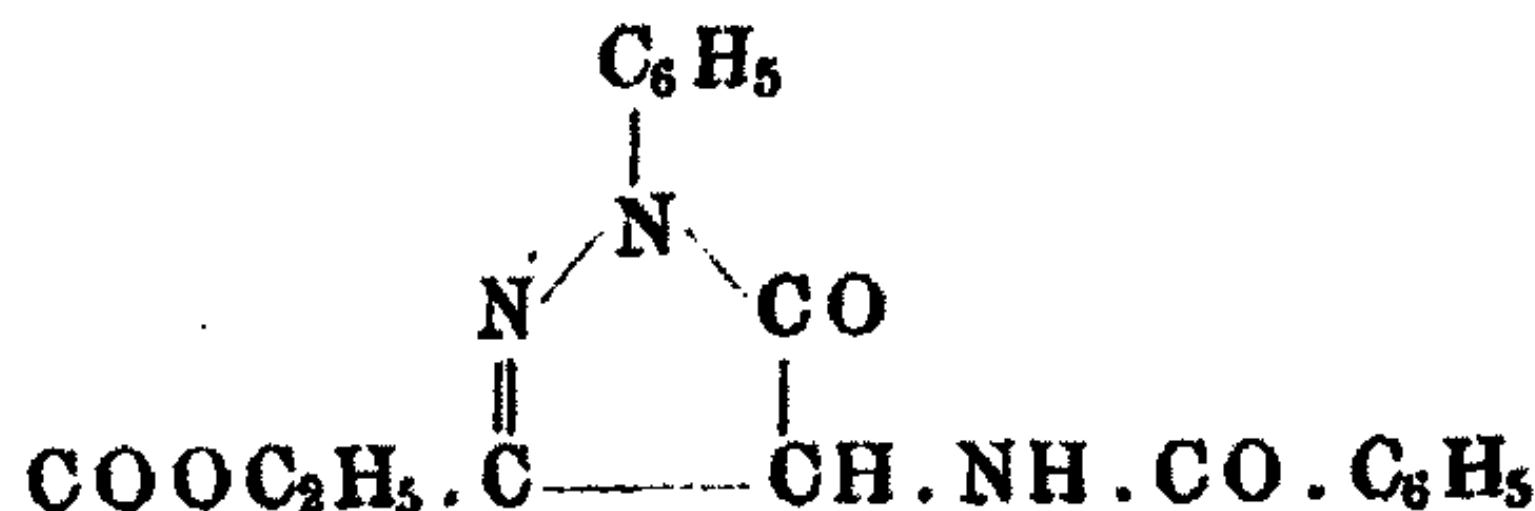
Das einfache Hydrazon stellt man am besten dar, indem man die ätherischen Lösungen entsprechender Mengen von Oxalhippursäureester und von Phenylhydrazin zusammengiebt und von einer sofort entstehenden geringen Trübung abfiltrirt. Aus dem klaren Filtrat krystallisiren dann glänzende Kryställchen, die aus Aether umkrystallisirt werden können und dann bei 133—134° schmelzen. Die Lösung dieser Substanz in kalter concentrirter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Eisenchlorid tief violettroth gefärbt. Die Analyse bestätigte die angegebene Zusammensetzung

- I. 0.2371 g gaben 0.5585 g Kohlenstoff und 0.1324 g Wasser.
II. 0.1580 g gaben 14.1 ccm Stickstoff bei 12° und 753.5 mm.

	Gefunden		Berechnet auf $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5$
	I.	II.	
C	63.67	—	63.48 pCt.
H	6.22	—	5.80 »
N	—	10.51	10.58 »

Pyrazolonderivate aus Oxalhippursäureester.

Beim Kochen mit Eisessig geht das Hydrazon in eine um ein Molekul Alkohol ärmere Verbindung über, die allen Analogieen nach ein Pyrazolonderivat von der Constitution

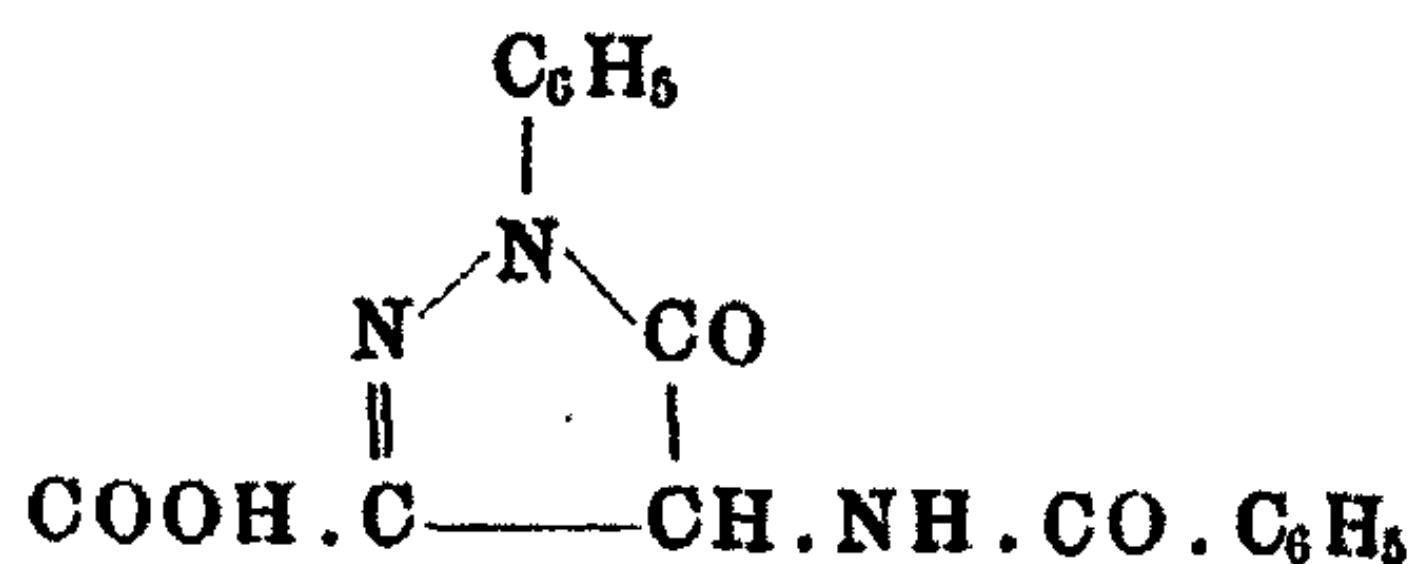


sein muss. Am einfachsten erhält man es, wenn man Oxalhippursäureester und Phenylhydrazin im Verhältniss gleicher Moleküle zusammenschüttelt und auf dem Wasserbade erwärmt bis die Masse fest geworden ist. Löst man das Product in siedendem Eisessig, so krystallisiren beim Erkalten hellgelbe Krystalle, die bei 194—195° schmelzen. Eisenchlorid färbt die Lösung der Substanz in concentrirter Schwefelsäure nicht. Die Analyse ergab nachstehende Resultate:

- I. 0.1371 g gaben 0.3249 g CO_2 und 0.0629 g H_2O .
II. 0.1132 g gaben 12.1 ccm Stickstoff bei 15° und 747 mm.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{17}N_3O_4$
	I.	II.	
C	64.63	—	64.95 pCt.
H	5.11	—	4.84 „
N	—	12.34	11.97 „

Durch Kochen mit überschüssiger wässriger Natronlauge lässt sich der Ester verseifen, doch wird merkwürdiger Weise die Benzoylgruppe unter diesen Umständen nicht abgespalten. Durch Ansäuern der erkalteten Natronlösung entsteht ein Niederschlag, der sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig in schwach gelblich gefärbte feine verfilzte Nadelchen verwandeln lässt. Dieselben schmelzen nicht ganz scharf bei 185—190° unter Zersetzung und zeigen die Zusammensetzung der dem erwähnten Ester entsprechenden Carbonsäure:



- I. 0.1945 g gaben 0.4501 g CO_2 und 0.0740 g H_2O .
 II. 0.1599 g gaben 18 ccm Stickstoff bei 16.5° und 754 mm.
 III. 0.1945 g gaben 21.7 ccm Stickstoff bei 21° und 764 mm.

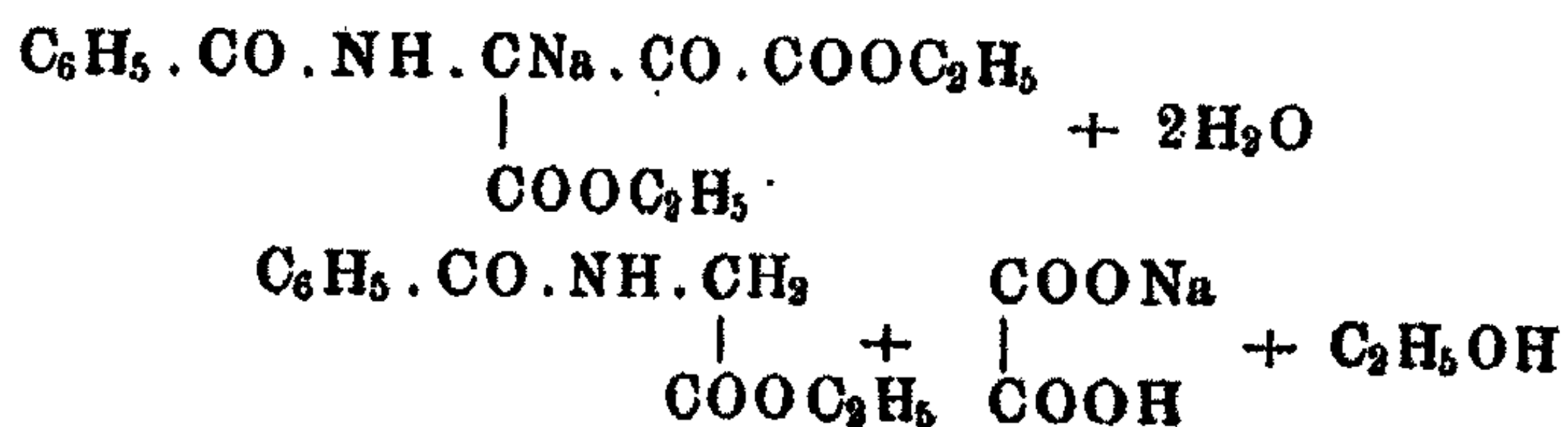
	Gefunden			Berechnet auf $C_{17}H_{13}N_3O_4$
	I.	II.	III.	
C	63.11	—	—	63.16 pCt.
H	4.22	—	—	4.02 „
N	—	12.99	12.77	13.00 „

Die Säure löst sich in Sodalösung, in Alkohol und Benzol, ist dagegen in Wasser, Aether und Ligroin schwer löslich. Die Benzoylgruppe konnte erst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 160—170° in Form von Benzoësäure abgespalten werden. Die Benzoësäure liess sich leicht reinigen und durch den Schmelzpunkt, Geruch etc. nachweisen; der andere Theil des Reactionsproducts bildete aber eine schwarze, schmierige Masse, sodass es nicht gelang, die erwartete Amidophenylpyrazoloncarbonsäure zu isoliren.

Säurespaltung des Oxalhippursäureesters.

Gegen Alkali ist der Oxalhippursäureester sehr empfindlich und zerfällt leicht in Oxalsäure, Hippursäure und Alkohol. Eine Zersetzung im Sinne der Säurespaltung erleidet die Natriumverbindung

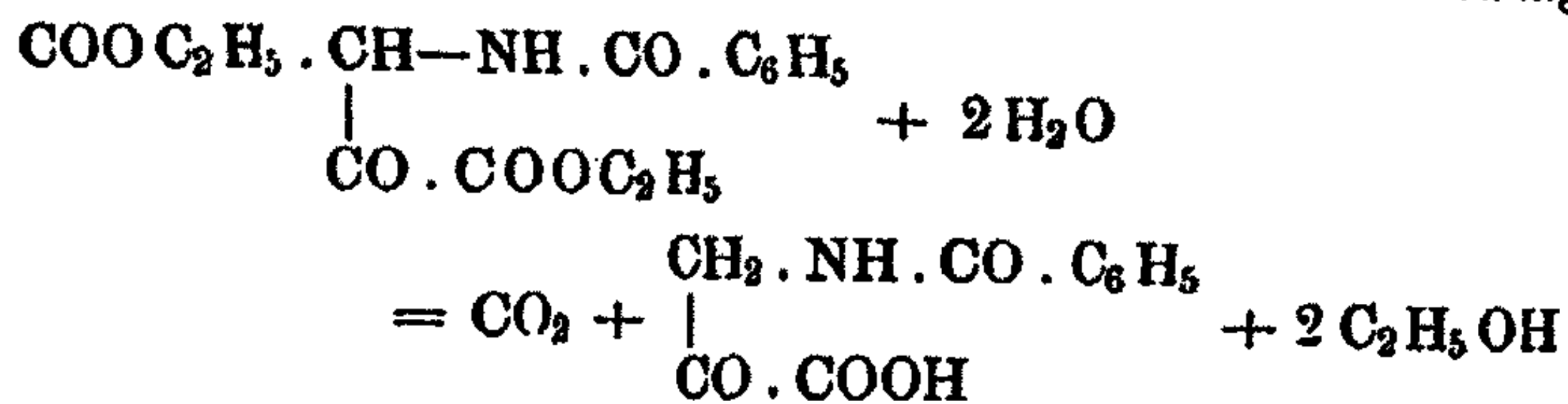
schon, wenn man ihre anfänglich neutral reagierende wässrige Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt:



Die Lösung scheidet hierbei ein Oel ab, indem sie gleichzeitig saure Reaction annimmt. Das ausgeschiedene Oel ist Hippursäureester, in der wässrigen Lösung lässt sich Oxalsäure nachweisen. In diesem Falle ist die Spaltung also bereits vor der vollständigen Verseifung der Carbäthoxylgruppen eingetreten.

Ketonspaltung des Oxalhippursäureesters.

In anderer Weise verläuft die Zersetzung des Oxalhippursäureesters, wenn man ihn mit Säuren behandelt. Nach der Gleichung:



bilden sich hierbei Kohlensäure, Alkohol und die krystallisierende Benzoylamidobrenztraubensäure. Am glatteiten verläuft diese Spaltung, wenn kleine Portionen des Oxalhippursäureesters mit rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen werden. Der Ester löst sich erst unverändert in der Säure, nach einigen Tagen ist die Lösung jedoch mit der feinflockigen Krystallmasse der Benzoylamidobrenztraubensäure durchsetzt. Benzoësäure wird hierbei nur wenig abgespalten. Etwas mehr ist dies der Fall, wenn man den Oxalhippursäureester mit sehr verdünnter Schwefelsäure, oder besser Salzsäure kocht.

Unter Kohlensäureentwicklung löst er sich bis auf einen Rest einer dunklen harzigen Masse auf; aus der Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten Benzoësäure aus und wenn man das Filtrat davon vorsichtig im Vacuum bis auf ein kleines Volumen abdestillirt, so krystallisirt bei einer bestimmten Concentration plötzlich die Benzoylamidobrenztraubensäure in röhlichen Körnern aus. Der abgespaltenen Benzoësäure müsste Amidobrenztraubensäure $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ entsprechen: doch gelang es nicht, diese Säure aus den Mutterlaugen zu gewinnen, da sie augenscheinlich unter den Bedingungen der Reaction sehr unbeständig ist.

Benzoylamidobrenztraubensäure,



Diese Säure löst sich in heissem Wasser, für die Reinigung ist es aber besser, sie aus grossen Mengen Aether, in welchem sie sehr schwer löslich ist, umzukrystallisiren. Es bleiben dann alle färbenden Verunreinigungen zurück und wenn man den Aether abdestillirt, scheidet sich die Säure plötzlich in rein weissen flockigen Massen aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren ist das Product rein.

I. 0.1734 g gaben 0.3697 g Kohlensäure und 0.0707 g Wasser.

II. 0.1869 g gaben 10.5 com. Stickstoff bei 15° und 765 mm.

	Berechnet		Gefunden auf $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4$
	I.	II.	
C	58.14	—	57.97 pCt.
H	4.53	—	4.35 »
N	—	6.63	4.76 »

Die Benzoylamidobrenztraubensäure besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, bei raschem Erhitzen tritt bei etwa 195° eine plötzliche Zersetzung unter Gasentwicklung ein; bei langsamem Erhitzen erfolgt allmähliges Erweichen und Zersetzung schon bei 190—192°. In Alkohol ist die Säure sehr leicht löslich, von Sodalösung wird sie unter Kohlensäureentwicklung aufgenommen, durch überschüssige Soda erhält die Lösung eine gelbe Farbe. Die wässrige Lösung reagirt sauer und giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin einen starken Niederschlag, der jedoch nur schwierig zu reinigen ist. Die Benzoylamidobrenztraubensäure zeigt einige auffallende Reactionen. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid intensiv blaugrün gefärbt. Beim Erwärmen mit einigen Tropfen einer Lösung von essigsaurem Kupfer tritt Reduction des Kupfersalzes ein. Auch Fehling'sche Lösung wird reducirt und ebenso zersetzt sich das weisse unlösliche Silbersalz in der Wärme unter Schwarzfärbung.

Beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure wird Benzoësäure aus der Säure abgespalten, doch gelang es leider trotz mancher Bemühungen nicht, aus den dunklen Zersetzungsproducten auch die Amidobrenztraubensäure zu isoliren.

Bei den beschriebenen Versuchen erfreute ich mich der Unterstützung meines Assistenten, Herrn Dr. W. Lang, dem ich dafür an dieser Stelle meinen Dank sage.

207. Heinrich Klinger und Otto Standke:
Ueber das Isobenzil.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 23. April.)

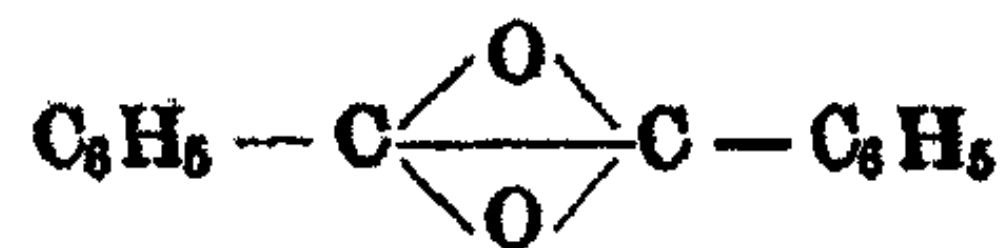
Das Isobenzil ist, nachdem es eine Zeitlang verschollen gewesen war, durch Klinger wieder aufgefunden und etwas eingehender wie durch Brigel, seinen ersten Entdecker untersucht worden¹⁾. Die hierbei erhaltenen Resultate gestatteten indessen noch nicht, auf die Constitution des Isobenzils einen auch nur einigermaassen sicheren Schluss zu ziehen, wenngleich bei kritischer Betrachtung derselben sich immer mehr und mehr eine Vermuthung aufdrängte, die sich nun auch als richtig erwiesen hat: dass das Isobenzil einem Reductionsprocesse seine Entstehung verdanke und eine esterartige Verbindung sei. Gesprächsweise ist dieser Vermuthung Fachgenossen, so auch Herrn V. Meyer, gegenüber von unserer Seite mehrfach Ausdruck gegeben worden.

Der Eine von uns hat oft und andauernd versucht, der Unsicherheit über die Constitution des Isobenzils auf experimentellem Wege abzuhelfen; diese Versuche scheiterten jedoch immer und immer wieder an der entweder ganz ausbleibenden oder doch nur höchst geringen Ausbeute von Isobenzil. Sie wurden wieder aufgenommen, als Herr V. Meyer etwas Isobenzil zu besitzen wünschte, um dessen Verhalten gegen Hydroxylamin zu untersuchen. Als Ausbeute aus ca. 800 g Benzoylchlorid und Frucht mehrwöchentlicher Arbeit konnte ihm dann die von ihm in der betr. Abhandlung genannte Menge übersandt worden: 0.2 g²⁾. Damit ist aber auch in seinen Händen das Menschenmögliche geleistet worden; konnten doch K. Auwers und V. Meyer mittheilen, dass das Isobenzil unverändert destillire und der Siedepunkt dem des gewöhnlichen Benzils sehr nahe liege, Polymerie der beiden Verbindungen folglich ausgeschlossen sei; dass es beim Erhitzen mit Methylalkohol und salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade, ebenso wie mit Aethylalkohol und dem nämlichen Salze auf 130 — 140° unverändert bleibe, dagegen durch die zuletzt angeführten Substanzen bei 140 — 150°, wenn auch nur zum geringen Theile, in einen stickstoffhaltigen, alkalilöslichen Körper verwandelt werde, der nicht nur seinem Schmelzpunkte nach, sondern auch

¹⁾ Diese Berichte XVI (1883) 994; XIX (1886) 1862. Eine vorläufige Mittheilung über die im Folgenden beschriebenen Versuche findet sich in den Sitzungsberichten der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde, Bonn, 1890, 79 ff.

²⁾ Diese Berichte XXI (1888) 809.

durch Krystallform, Löslichkeit usw. die grösste Aehnlichkeit mit dem β -Dioxim des Benzils besitze. K. Auwers und V. Meyer halten es hiernach für sehr wahrscheinlich, dass dem Isobenzil die Formel



zukomme¹⁾.

Als wir im Wintersemester 1889/90 uns abermals mit dem Isobenzil zu beschäftigen angingen, handelte es sich natürlich für uns zuerst darum, eine halbwegs sichere und ergiebige Darstellungsweise aufzufinden. Dieses erste Ziel wurde bald erreicht, zum Theil durch den Einfluss der Influenzaepidemie, während welcher wir gezwungenermassen die Erfahrung machten, dass es von grossem Vortheil sei, dieselbe Geduld wie Brigel zu üben, d. h. die Präparate in einem gewissen Zustande einige Zeit sich selbst zu überlassen.

Darstellung von Isobenzil.

In einem trocknen starkwandigen Kolben wurden 900 g zerstoßenes 2.5 pCt. Natriumamalgam mit 150 ccm. trockenem Aether übergossen und dann nach und nach 100 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Der mit Rückflusskühler versehene Kolben stand während dessen in kaltem Wasser. In den meisten Fällen trat keine, in einigen nur eine sehr ruhig verlaufende Reaction ein. Nach ungefähr einer Stunde brachten wir den Kolben auf ein mässig erwärmtes Wasserbad, wobei sich die Reaction gewöhnlich bemerkbar machte. Wir erhielten nun den Kolbeninhalt, der vor Feuchtigkeit geschützt war, 36 Stunden hindurch in lebhaftem Sieden. Gasentwicklung haben wir dabei nicht beobachtet. Die gelb bis gelbbraun gefärbte Lösung wurde nach Ablauf der angegebenen Zeit filtrirt, der Rückstand mehrmals mit siedendem Aether ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten durchschüttelten wir, um Benzoesäure und Benzoylchlorid zu entfernen, andauernd mit Sodalösung und destillirten dann den Aether aus ihnen ab. Der dickflüssige, bräunliche Rückstand wurde mit möglichst wenig Aether in eine geräumige Schale gespült und diese im Vacuum einige Tage sich selbst überlassen.

In der dickflüssigen Masse setzten sich in reichlicher Menge Krystalle ab, die mit Hülfe von etwas Aether abfiltrirt und gewaschen wurden. Die Mutterlaugen resp. Filtrate kamen von Neuem ins Vacuum; sie lieferten nochmals eine wenn auch geringere Ausbeute an Isobenzil. Aus 100 g Benzoylchlorid haben wir durchschnittlich 8 g davon erhalten.

¹⁾ Vergl. auch Graebe, diese Berichte XXIII (1890) 1346.

Das so gewonnene Isobenzil sieht schon fast rein weiss aus. Es enthält noch geringe Mengen des von Klinger beobachteten, bei 242—244° schmelzenden Körpers¹⁾. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und schliesslich aus kaltem Aether lässt es sich von der hochschmelzenden Verbindung, die darin sehr schwer löslich ist, ziemlich leicht trennen.

Das derart erhaltene Isobenzil besitzt die schon früher beschriebenen physikalischen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse. Sehr gut krystallisirt es aus Eisessig, in dem es sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig löst; es scheidet sich daraus in glänzenden compacten Krystallen ab. Den Schmelzpunkt des Isobenzils fanden wir jetzt um 3° höher wie früher, bei 159°.

Eine Verbrennung gab folgende Zahlen:

0.2209 g Substanz lieferten 0.6478 g Kohlensäure = 0.1767 g Kohlenstoff = 79.98 pCt. und 0.0985 g Wasser = 0.01097 g Wasserstoff = 4.94 pCt.

	Berechnet für C ₇ H ₅ O		Gefunden
C ₇	83.79	79.99	79.98 pCt.
H ₅	5.00	4.77	4.96 "
O	15.96	15.24	
	104.75	100.00	

Nach unseren Erfahrungen zersetzt sich das Isobenzil, wenn es zum Sieden erhitzt wird, theilweise unter Bildung von Benzoësäureanhydrid; der Dampf zeigt eine Temperatur von 330°²⁾.

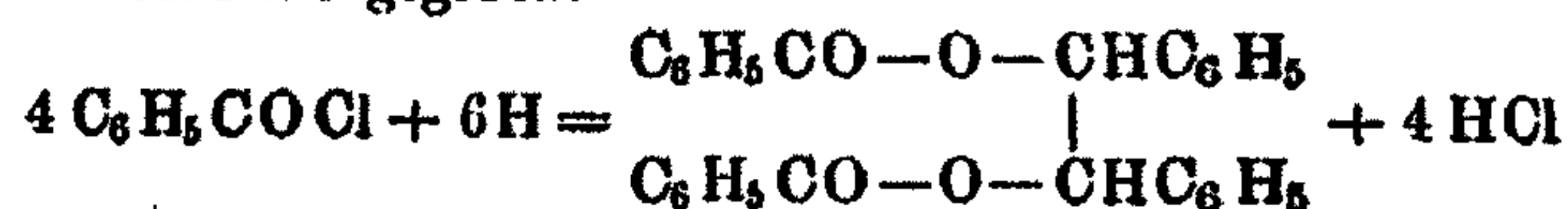
Für die weitere Untersuchung liessen wir uns durch folgende Ueberlegungen leiten.

Nach den vorliegenden Angaben wird Isobenzil durch Brom resp. durch Salpetersäure in Benzil und Benzoylbromid, resp. Benzoësäure gespalten. Dies schien darauf hinzudeuten, dass es aus zwei unter einander verschiedenen Hälften zusammengesetzt sei, von denen die eine leicht in Benzil, die andere leicht in Benzoësäure übergeführt werden kann. Mit andern Worten, das Isobenzil benahm sich bei diesen Reactionen etwa so, als ob es der Benzoësäureester eines Alkohols mit dem Skelett C₆H₅—C—C—C₆H₅ sei. Wir stellen uns vor, dieser Alkohol sei durch eine sehr gelinde verlaufende Reduction aus dem Benzoylchlorid entstanden und dann sofort durch überschüssiges Benzoylchlorid benzoylirt worden.

¹⁾ Diese Berichte XVI (1883) 995.

²⁾ Nach einer gütigen Mittheilung Herrn V. Meyer's ist Isobenzil bei 345° noch sehr wenig flüchtig, bei 368° zersetzt es sich sehr bedeutend; eine Dampfdichtebestimmung scheint daher nicht wohl möglich.

Wenn sich auch die Angabe Klinger's, nach welcher das Isobenzil durch alkoholisches Kali fast vollständig in Benzilsäure übergeführt wird¹⁾, mit einer solchen Auffassung scheinbar nicht vereinigen liess, so sprach doch noch ein weiterer Umstand für dieselbe. Die Eigenschaften des bei 242—244° schmelzenden Körpers stimmen nämlich, soweit sie aus Klinger's früherer Veröffentlichung bekannt sind, auffällig mit denen des Hydrobenzoindibenzoats überein, dessen Bildung bei der in Rede stehenden Reaction an und für sich nicht unwahrscheinlich ist; denn selbst bei Anwendung möglichst reiner und trockener Substanzen lässt sich die Bildung von Wasserstoff in einem Gemenge von Natriumamalgam, Aether und Benzoylchlorid kaum völlig ausschliessen; dadurch ist aber auch Gelegenheit zur Bildung des Dibenzoats gegeben:



Um festzustellen, ob derartige Reductionen stattfinden, haben wir uns zuerst mit dem bei 242—244° schmelzenden Körper beschäftigt. Er besteht in der That aus Hydrobenzoindibenzoat. Durch die Analyse, durch Vergleichung mit Präparaten, die theils vor Jahren von Zincke, theils zu dem Zwecke von uns aus Stilbenbromid und benzoësaurem Silber dargestellt worden waren, durch Verseifung zu Benzoëssäure und Hydrobenzoïn, durch Rückverwandlung des letzteren in die ursprüngliche Substanz wurde dies über allen Zweifel erhoben²⁾.

Die Analyse hat nachstehende Zahlen ergeben:

0.1540 g Substanz lieferten 0.4490 g CO₂ = 0.1225 g C = 79.52 pCt.

0.1540 » » » 0.0744 » H₂O = 0.0083 » H = 5.38 »

Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ O ₂ (C ₆ H ₅ CO) ₂		Gefunden
C ₂₈	335.16 . 79.61	79.52 pCt.
H ₂₂	22 5.23	5.38 «
O ₄	63.84 15.16	— «
	421.00 100.00	

Nach diesem Ergebniss mussten wir uns die Frage vorlegen, ob nicht das Isobenzil weiter nichts sei, wie Isohydrobenzoindibenzoat, welches nach Forst und Zincke bei 156° schmilzt und sich auch in seiner Zusammensetzung nur wenig von der für das Isobenzil angenommenen unterscheidet (C 79.99 resp. 79.61 pCt; H 4.96 resp. 5.23 pCt.)

Vergleichende Versuche zeigten jedoch sofort, wie haltlos eine solche Annahme sei. Vor allem haben wir mit dem Isohydroben-

¹⁾ Diese Berichte XIX (1886) 1863.

²⁾ Bei unserem Versuche setzten sich Stilbenbromid und Silberbenzoat fast quantitativ zu Bromsilber und Hydrobenzoindibenzoatum; vergl. Forst und Zincke, Ann. Chem. Pharm. 182, 268, nach deren Vorschrift wir arbeiteten.

zöinester und weingeistigem Kali niemals die Violettfärbung erhalten können; die für das Isobenzil so überaus charakteristisch ist. Ebenso wenig gelang die Spaltung in Benzil und Benzoësäure durch Brom und durch Salpetersäure, die, wie neue Versuche bestätigten, bei dem Isobenzil ungemein leicht und glatt von statten geht.

Verhalten von Isobenzil gegen Salzsäure.

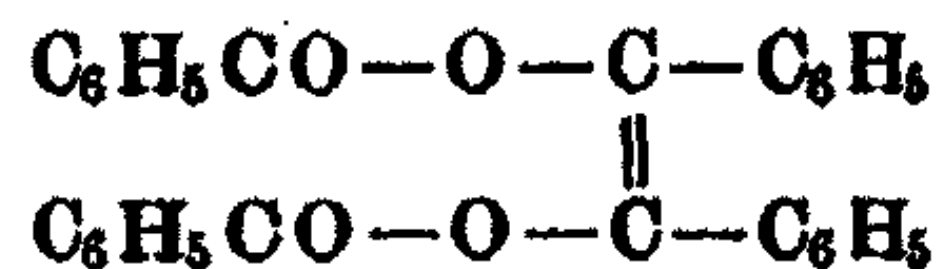
Immer an der Ansicht festhaltend, dass das Isobenzil eine esterartige Verbindung sei, versuchten wir, es durch Salzsäure in seine näheren Bestandtheile zu zerlegen.

1 g Isobenzil wurden mit 20 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 4 — 5 Stunden lang auf 160° erhitzt. Die Röhre enthielt keinen Druck; ihr Inhalt bestand aus weissen Krystallfittern und einem gelben krystallinisch erstarrten Oel; die Salzsäure war farblos geblieben. Die Krystallmasse wurde abfiltrirt, gewaschen und mit wässrigem Natriumdicarbonat behandelt. Die meisten Krystalle lösten sich unter Kohlensäureentwicklung darin auf; die weitere Untersuchung ergab, dass sie aus Benzoësäure bestanden; wir erhielten von ihr — die betreffenden Mutterlauge waren mit Aether ausgeschüttelt worden — im Ganzen 0.5 g. Sie zeigte mit conc. Schwefelsäure nur eine ganz ungemein schwache Rothfärbung, enthielt demnach nur Spuren von Benzilsäure.

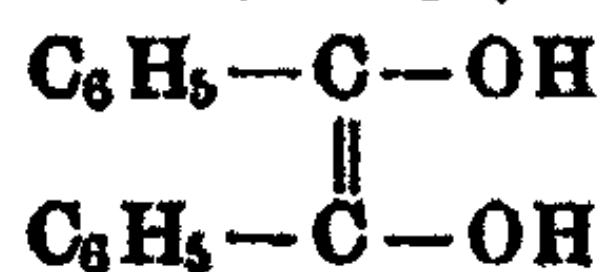
Die gelbe Krystallmasse löste sich leicht in Alkohol und Aether; beim Verdunsten derselben hinterblieben gelbe Prismen und Nadeln, die die Eigenschaften des Benzils besaßen.

Der Versuch wurde mit gleichem Erfolge wiederholt; ein anderes Mal, als auf 180 — 200° erhitzt worden war, hatte sich neben Benzil und Benzoësäure ein öliger, nicht krystallisirender Körper gebildet, der trotz seiner geringen Menge das Krystallisiren des Benzils erschwerte.

Also auch bei dieser Reaction hatte sich das Isobenzil zur Hälfte in Benzoësäure, zur Hälfte in Benzil verwandelt, ein Resultat, welches uns einigermaßen in Verlegenheit setzte. Wir zogen zwar schon jetzt die folgende Formel für das Isobenzil in Betracht.



ohne uns indessen vollkommen Rechenschaft darüber geben zu können, wie unter den von uns eingehaltenen Bedingungen anstatt des alsdann zu erwartenden Diphenylacetylenglycols



sich Benzil bilden konnte.

Der folgende Versuch brachte auch hierfür eine Erklärung.

Verhalten von Isobenzil gegen alkoholisches Kali.

2 g Isobenzil wurden in 50 ccm heissen Alkohols gelöst. Auf Zusatz von 2 g gepulvertem Kalihydrat färbte sich die Flüssigkeit sofort dunkelviolettbraun; noch bevor alles Kalihydrat gelöst war, schieden sich aus ihr in solcher Menge glänzende Blättchen aus, dass sie fast zum Gestehen kam. Durch Zusatz von 50 ccm Wasser zu dem noch warmen Magma entstand eine klare braune Lösung. Bei weiterem Erkalten begann eine Krystallisation feiner, theilweise in Kreuzform geordneter Nadeln, die, als sie sich nicht weiter vermehrten, abfiltrirt, mit Wasser, einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und wieder mit Wasser gewaschen wurden. Im Vacuum über Chlorecalcium getrocknet, wogen sie 0.65 g.

Sie bestanden aus Benzoin. Wie dieses krystallisirten sie aus Alkohol und ebenso aus heissem Wasser in langen weissen Nadeln, die, ebenso wie die nicht umkrystallisirte Substanz, bei 135° schmolzen. Ihre heisse wässrige Lösung färbte sich auf Zusatz von Alkali violett, besonders beim Einblasen von Luft; Fehling'sche Lösung wurde reducirt; durch Salpetersäure entstand Benzil; durch Benzoylchlorid das Benzoinbenzoat, welches bei 125—126° schmolz und aus Alkohol in langen weissen Nadeln krystallisirte.

Auch die Analyse ergab die für Benzoin berechneten Zahlen:

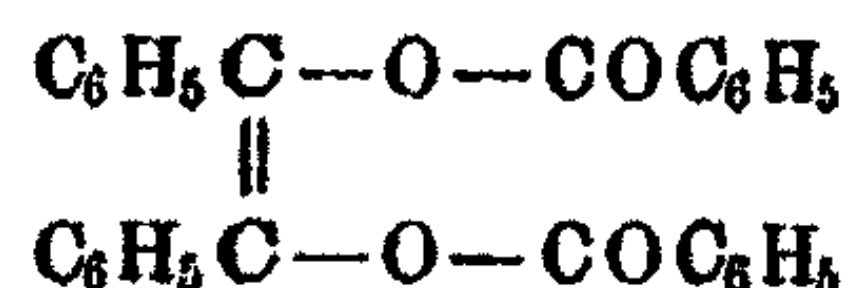
0.2120 g Substanz lieferten 0.6158 g CO₂ = 0.1679 g C = 79.22 pCt. und 0.1110 g H₂O = 0.0124 g H = 5.83 pCt.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ O ₂		Gefunden
C ₁₄	167.58	79.23	79.22 pCt.
H ₁₂	12	5.67	5.83 „
O ₂	31.92	14.10	
	211.50	100.00	

Das alkalisch-alkoholische Filtrat trübte sich auf Zusatz von Wasser; als dann das freie Alkali in ihm durch Kohlensäure abgesättigt wurde, schied sich nochmals eine kleine Menge Benzoin aus. Die davon abfiltrirte Lösung concentrirten wir bei mässiger Wärme; wir gewannen aus ihr durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether 1.2 g Benzoëssäure, die, wie aus ihrem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure hervorging, nur Spuren von Benzilsäure enthielt¹⁾.

¹⁾ Bei einem früheren, oben erwähnten Versuche erhielt Kl. aus 1 g Isobenzil 1.02 eines Gemenges von Benzoëssäure und Benzilsäure, welches an letzterer sehr reich war. Er schloss daraus, dass sich Isobenzil fast vollständig in Benzilsäure verwandelt haben müsse (1 g Isobenzil = 1.08 Benzilsäure). Da aber, wenn Isobenzil zur Hälfte in Benzilsäure, zur Hälfte in Benzoëssäure übergeht, aus 1 g 1.12 g Säuregemisch entstehen, und da die Reaction nicht vollständig glatt verlaufen war, so ist wohl diesem Versuche damals eine zu grosse Beweiskraft beigelegt worden.

Durch diese Versuche war für uns die Frage nach der Constitution des Isobenzils beantwortet. Es ist das Dibenzoat eines Diphenylacetylglycols, Tolallyldibenzoat



Beim Verseifen lagert sich das Diphenylacetylglycol (Tolanglycol) in Benzoin um:



Auch das Verhalten des Isobenzils gegen Brom und Salpetersäure ist nun ohne Weiteres verständlich. Nicht so die Spaltung in Benzil und Benzoësäure durch Salzsäure. Doch auch hier verschwindet die Schwierigkeit einer Erklärung, da wir durch gütige Privatmittheilung des Herrn Dr. Klingemann wissen, dass das Benzoin beim Erhitzen mit Salzsäure zum grössten Theil in Benzil verwandelt wird.

Das Moleculargewicht des Isobenzils entspricht gleichfalls der von uns aufgestellten Formel. Herr Privatdozent Dr. Pulfrich war so freundlich, es nach der Raoult'schen Methode zu bestimmen, wofür wir ihm besten Dank sagen. Er theilte darüber das Folgende mit:

Lösungsmittel Benzol. Bei I Erstarrungspunkt 5.53° , bei II und III 5.526° .

I. Gewicht des Benzols L = 26.33 g; gel. Substanz P = 0.3028 g;
Const. T = 46 Erstarrungsp. E = 5.40° ; woraus Erniedrig. C = 0.18° .

$$\text{Mol. Gew.} = \frac{T \cdot 100}{L} \cdot \frac{P}{C} = 398.$$

II. L = 28.50; P = 0.5952; E = 5.28° ; C = 0.246; M = 391.

III. L = 28.40; P = 1.0820; E = 5.09° ; C = 0.436; M = 404.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$		Gefunden	
419	398	391	404

Wir haben schliesslich auch nach K. Auwers und V. Meyer's Vorschrift salzsaures Hydroxylamin bei Gegenwart von Alkohol auf Isobenzil einwirken lassen. Vorher überzeugten wir uns aber davon, ob nicht Alkohol allein auf Isobenzil einwirke. In der That wird Isobenzil bei andauerndem Erhitzen mit Alkohol auf 180° in Benzoësäureäthylester und wahrscheinlich Benzoin und Benzoinbenzoat verwandelt. Bei 11stündigem Erhitzen von Isobenzil mit Alkohol und salzsaurem Hydroxylamin blieb der grösste Theil des Isobenzils un-

verändert; auch hier war Benzoesäureäther entstanden; dem stickstoffhaltigen Körper, welcher nach K. Auwers und V. Meyer β -Benzildioxim ist, sind wir bei unserem Versuche nicht begegnet.

Isobenzil aus Tolanbromid und Silberbenzoat darzustellen, ist uns trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen.

Ueber die Reduction von Isobenzil soll demnächst berichtet werden.

**208. Heinrich Klinger und Ludolf Schmitz:
Ueber Dibutyryl und Divaleryl.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 23. April.)

V. Meyer¹⁾ hat bereits darauf hingewiesen, dass das sogenannte Dibutyryl von Freund²⁾ und das Divaleryl von Brühl³⁾ ebenso wenig wie das Isobenzil als Diketone betrachtet werden dürfen, da auch ihnen die für die letzteren so charakteristische intensiv-gelbe Farbe fehlt und das Dibutyryl nach Münchmeyer's Versuchen⁴⁾ nur ein Monoxim der Formel $C_8H_{14}O(NO H)$ zu bilden vermag. Nachdem das Isobenzil als Ester eines Glycols erkannt war, durfte auch für das Dibutyryl und Divaleryl eine ähnliche Constitution vorausgesetzt werden. Zur Prüfung dieser Annahme haben wir einige Versuche angestellt, die, wenn sie auch noch keineswegs abgeschlossen sind, doch schon jetzt ganz klar die Richtigkeit des von V. Meyer Ausgesprochenen erkennen lassen.

Darstellung von Dibutyryl.

Wir verfahren im Wesentlichen nach Münchmeyer's Vorschrift⁵⁾. 150 g reines Butyrylchlorid (die Buttersäure war aus normalem Aethylbutyrat gewonnen worden) wurden in der ca. 5fachen Menge trocknen Aethers gelöst. Nach und nach kamen 40 g feinen Natriumdrahtes hinzu. Die zuweilen heftig werdende Reaction liess sich durch Einstellen des Kolbens, der mit einem Schwefelsäureschutzrohr versehen war, in kaltes Wasser leicht mässigen. Das Kochsalz fiel als weisses

¹⁾ Diese Berichte XXI (1888), 809; Anmerk.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 118 (1861), 33.

³⁾ Diese Berichte XII (1879), 153.

⁴⁾ Diese Berichte XIX (1886), 153, 1845.

⁵⁾ Diese Berichte XIX (1886), 1846.

Pulver nieder; die Flüssigkeit färbte sich gelb; Gasentwicklung fand nicht statt. Sobald das Natrium aufgebraucht war, wurde die Flüssigkeit abgeschüttet, der Rückstand mit trockenem Aether ausgewaschen. Die ätherischen Lösungen durchschüttelten wir mit Sodalösung und destillirten dann den Aether aus ihnen ab. Im Kolben blieb ein dickflüssiges, gelbes Oel zurück, welches, da nach Angabe von Freund sich das Dibutyryl bei der Destillation leicht zersetzt, der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen wurde. Unter 12 mm Druck begann die Flüssigkeit bei 60° zu sieden. Während das Thermometer schnell stieg, destillirte das Oel beständig langsam über. Die Hauptmenge siedete bei 150—175°; im Kolben blieb nur ein kleiner Rest verharzter Substanz. Jene grösste Fraction wurde nochmals destillirt und die jetzt bei 155—165° (12 mm) übergehende Hauptmenge für die Analyse und die folgenden Versuche verwendet.

Die Analyse gab nachstehende Zahlen:

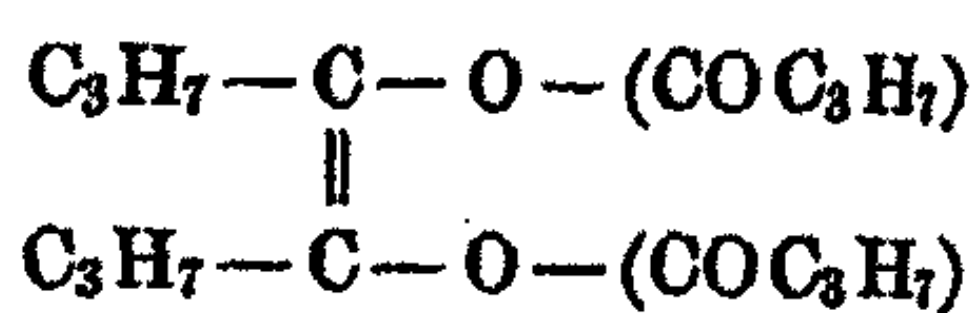
- I. 0.3590 g Substanz, im offenen Rohr mit oxydirten Kupferspiralen verbrannt, lieferten 0.9032 g Kohlensäure = 0.2463 g Kohlenstoff = 68.60 pCt. Kohlenstoff und 0.3275 g Wasser = 0.0364 g Wasserstoff = 10.11 pCt. Wasserstoff.
- II. 0.4445 g Substanz lieferten 1.1140 g Kohlensäure = 0.3038 g Kohlenstoff = 68.32 pCt. Kohlenstoff und 0.4003 g Wasser = 0.0445 g Wasserstoff = 10.00 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für (C ₄ H ₇ O) _n		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₄	47.88	67.58	68.60	68.32 pCt.
H ₇	7.00	9.88	10.11	10.00 >
O	15.96	22.84	—	— >
	70.84	100.00		

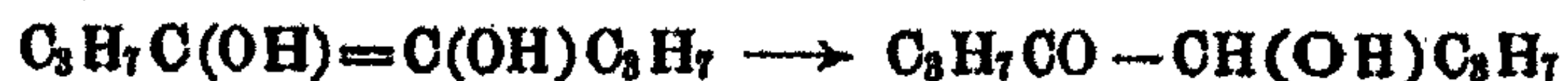
Demnach besass die von uns dargestellte Substanz dieselbe Zusammensetzung wie diejenige, welche Freund unter den Händen hatte.

Verseifung des Dibutyryls.

Nach Freund spaltet sich Dibutyryl beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge in Buttersäure und ein Oel vom Siedepunkt 175—185° und der Zusammensetzung C₇H₁₄O. Wenn das Dibutyryl dem Isobenzil ähnlich constituirt war, d. h. wenn es aus Dipropylacetylglycoldibutyryl bestand, so sollte es sich auch beim Verseifen ähnlich verhalten. Das Isobenzil liefert hierbei Benzoësäure und Benzoin; aus dem Dibutyryl



musste bei analog verlaufender Reaction Buttersäure und eine Verbindung $C_8H_{16}O_2$:



entstehen, die man als Butyroin bezeichnen könnte.

Wie beim Isobenzil, so wurde auch hier die Verseifung mit alkoholischem Kali vorgenommen.

Zu 10 g Dibutyryl, welches in Alkohol gelöst war, kam eine alkoholische Lösung von 5 g Kalihydrat. Die Flüssigkeit färbte sich vorübergehend roth. Sie wurde einige Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt; dann destillirten wir den Alkohol ab und setzten zum Rückstand Wasser, wodurch sich ein gelb gefärbtes Oel abschied. Aus den alkalischen Filtraten erhielten wir fast die Hälfte des angewandten Dibutyryls in Form reiner Buttersäure wieder.

Das Oel ging bei gewöhnlichem Druck fast vollständig zwischen $175-200^\circ$ über; bei nochmaliger Destillation siedete die Hauptmenge zwischen $180-190^\circ$. Da die Destillation von einer wenn auch geringen Zersetzung begleitet war, haben wir die beiden Hauptfractionen direct analysirt.

- I. 0.3387 g Substanz ($175-200^\circ$) lieferten 0.8216 g Kohlensäure = 0.2241 g Kohlenstoff = 66.19 pCt. und 0.3258 g Wasser = 0.0863 g Wasserstoff = 10.72 pCt.
- II. 0.3113 g Substanz ($180-190^\circ$) lieferten 0.7644 g Kohlensäure = 0.2085 g Kohlenstoff = 66.96 pCt. und 0.3155 g Wasser = 0.0851 g Wasserstoff = 11.23 pCt.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_8H_{16}COCH(OH)C_3H_7$		I.	II.
C_8	95.76	66.65	66.16	66.96 pCt.
H_{16}	16.00	11.14	10.72	11.23 „
O_2	31.02	22.21	—	— „
	143.68	100.00		

Wenn dieses gelbliche, eigenthümlich riechende Oel wirklich im Wesentlichen aus Butyroin $C_3H_7COCH(OH)C_3H_7$ bestand, so war auch zu erwarten, dass aus ihm, in ähnlicher Weise wie aus Benzoin Benzilsäure, Dipropylglycolsäure entstehen würde:



Um dies zu constatiren, erhitzen wir das Oel längere Zeit am Rückflusskühler mit concentrirter Kalilauge, während beständig ein von Kohlensäure befreiter Luftstrom durch die siedende Flüssigkeit ging. Wir behandelten es also nach der Methode, nach der man aus Benzoin Benzilsäure darstellt.

Das Oel löste sich allmählich in der Lauge auf, wobei sie eine schwachgelbe Farbe annahm. Beim Ansäuern mit verdünnter Mineralsäure trübte sich die Lösung stark. Sie wurde mit Aether ausge-

zogen. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein Oel, welches sehr schnell strahlig krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser erhielten wir die Säure in weissen langen Nadeln, die bei 72—73° schmolzen. Ihr Baryumsalz, welches beim Verdunsten seiner Lösung in weissen Krystallschuppen zurückblieb, besass in der That die Zusammensetzung von dipropylglycol-saurem Baryum.

0.4075 g des bei 110° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0.1765 g Baryumcarbonat = 0.1226 g Baryum = 30.13 pCt.

Ber. für $(C_3H_7[OH]CO)_2Ba$	Gefunden
Ba 30.14	30.13 pCt.

Die Dipropylglycolsäure sollte mit der von Rafalsky aus Oxaläther, normalem Propyljodid und Zink dargestellten Dipropyloxalsäure identisch sein ¹⁾. Nach den kärglichen Angaben, die über Rafalsky's Arbeit in die uns zugängliche Litteratur übergegangen sind, schmilzt die Dipropyloxalsäure bei 80—81°; wodurch die Abweichung der Schmelzpunkte bedingt sein mag, muss die weitere Untersuchung ergeben.

Mit Phenylhydrazin reagirt Butyroin unter Wärmeentwicklung, die dabei entstehende Verbindung krystallisirt aus Weingeist in strohgelben bei 135° schmelzenden Nadeln.

Das von Münchmeyer aus Dibutyryl erhaltene vermeintliche Dibutyrylmonoxim $C_3H_7CO C(NO H)C_3H_7$, zu seiner Ueberraschung das Einzige, welches er daraus erhalten konnte, dürfte wohl Butyroinoxim $C_3H_7CH(OH)C(NO H)C_3H_7$ gewesen sein (die erste Formel verlangt 8.94, die zweite 8.83 pCt. N; Münchmeyer fand 8.88, 9.12). Das Dibutyryl hat sich bei Münchmeyer's Versuchen in Buttersäure und Butyroin gespalten, und Letzteres ist mit Hydroxylamin in Reaction getreten.

Diisovaleryl.

Das Diisovaleryl wurde ähnlich wie das Dibutyryl dargestellt. Auch hier erwies sich die Anwendung von feinem Natriumdraht als sehr vortheilhaft. Die Hauptmenge des Rohproductes siedete unter 12 mm Druck bei 145—175°. Eine Analyse des zwischen diesen Grenzen Uebergegangenen gab folgende Zahlen:

0.2007 g lieferten 0.5113 g Kohlensäure = 0.1394 g Kohlenstoff = 69.46 pCt. und 0.1918 g Wasser = 0.0213 g Wasserstoff = 10.61 pCt.

Für Divaleryl berechnen sich 70.84 pCt. Kohlenstoff und 10.65 pCt. Wasserstoff. Bei nochmaliger Destillation, die von geringer Zersetzung begleitet war, ging die Hauptmenge bei 155—165° über (12 mm Druck). Analysen dieser Fraction ergaben folgende Zahlen:

¹⁾ Diese Berichte X (1877), 1104; XIV (1881), 2068; Chem. Centr. 1881, 616; vergl. Beilstein, Organ. Chem. II. Aufl. I, 527.

- I. 0.1790 g Substanz lieferten 0.4650 g Kohlensäure = 70.84 pCt. und 0.1727 g Wasser = 10.72 pCt.
 II. 0.3445 g Substanz lieferten 0.8905 g Kohlensäure = 70.52 pCt. und 0.3355 g Wasser = 10.79 pCt.

	Berechnet für $(C_4H_9CO)_n$		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₅	59.85	70.84	70.84	70.52 pCt.
H ₉	9.	10.65	10.72	10.79 »
O	15.96	18.51		
	84.81	100.00		

Durch Verseifen des Divaleryls mit alkoholischem Kali erhielten wir neben Valeriansäure (6.5 g vom Siedepunkt 173° aus 14 g Divaleryl) ein zwischen 85–95° (12 mm Druck) siedendes Oel, welches wir, seiner Zusammensetzung und seines Verhaltens wegen als Analogon des Benzoins und Butyroin's betrachten müssen und als Isovaleroin bezeichnen wollen.

Seine Analyse gab nachstehende Zahlen:

- I. 0.4720 g Substanz gaben 1.2088 g Kohlensäure = 0.3297 g Kohlenstoff = 69.85 pCt. und 0.4933 g Wasser = 0.0549 g Wasserstoff = 11.64 pCt.
 II. 0.3493 g Substanz gaben 0.8895 g Kohlensäure = 0.2426 g Kohlenstoff = 69.45 pCt. und 0.3640 g Wasser = 0.0405 g Wasserstoff = 11.61 pCt.

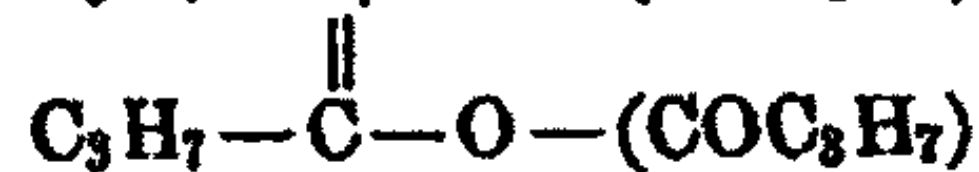
	Berechnet für $C_4H_9COCH(OH)C_4H_9$		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₀	119.70	69.75	69.85	69.45 pCt.
H ₂₀	20.	11.65	11.64	11.61 »
O ₂	31.92	18.60		
	171.62	100.00		

Wird Valeroin unter Luftzutritt mit Kalilauge erhitzt, so wandelt es sich in eine Säure, die aus Wasser in langen, glänzend-weissen, weichen Nadeln vom Schmelzpunkt 114° krystallisiert; wahrscheinlich Di-isobutylglycolsäure, $(C_4H_9)_2C(OH)COOH$.

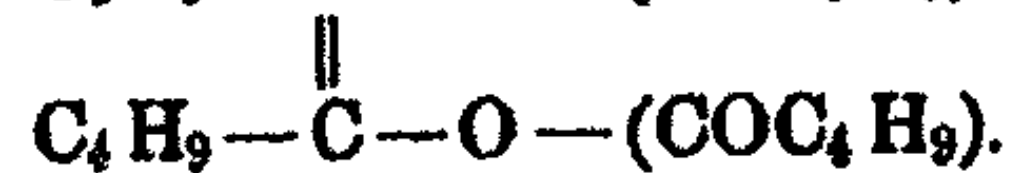
Gegen Phenylhydrazin verhält sich Valeroin ähnlich wie Butyroin.

Wir glauben, nach dem Mitgetheilten haben die nachstehenden Formeln für das Dibuteryl und Divaleryl schon jetzt eine grössere Berechtigung, als die ihnen bisher zuertheilten:

Dibuteryl = Dipropylacetylen glycoldibutyrat



Divaleryl = Di-isobutylacetylen glycoldiisovaleriat



Die aus ihnen durch Verseifung erhaltenen Verbindungen $C_3H_7COCH(OH)C_3H_7$ und $C_4H_9COCH(OH)C_4H_9$ kann man — vorausgesetzt, dass sich unsere Ansicht über ihre Constitution bestätigt — nach v. Pechmann's Vorgang¹⁾ auch als 1.2-Dinormalpropylketol und 1.2-Diisobutylketol bezeichnen. Wir würden die Namen Butyroïn und Isovaleroïn vorziehen, da sich dieselben an eine althergebrachte Bezeichnungsweise — Benzoin, Furfuroïn u. s. w. — anschliessen.

Die Untersuchung dieser Substanzen wird im hiesigen Institute fortgesetzt.

209. Heinrich Klinger und Ludolf Schmitz: Ueber eine neue Bildungsweise von Isobenzil.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 23. April.)

Durch Einwirkung von Cumylchlorid auf Cuminokalium hat bekanntlich Chiozza²⁾ das Cumyl (Cumyl) erhalten, welches als erster Repräsentant der sog. Säureradiale betrachtet wurde.

Auf ähnliche Weise haben wir Isobenzil (Diphenylacetylen-glycoldibenzoat) gewonnen.

Wenn man in eine Lösung von Benzoylchlorid in trockenem Aether feinen Natriumdraht einträgt, so erleidet er auch nach längerer Zeit nicht die geringste Veränderung. Fügt man nach und nach kleine Mengen von Wasser in Form feuchten Aethers hinzu, so beginnt alsbald Wasserstoffentwicklung; Chlornatrium scheidet sich ab. Das Benzoylchlorid wird schliesslich in Benzoësäure, Benzylalkohol, Benzylbenzoat verwandelt.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Benzaldehyd, sowie über die von Benzoylchlorid auf das entstehende Product liegen ja bereits mehrere Angaben vor, die jedoch sammt und sonders noch recht unvollständig sind.

Andrerseits hat Paal durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine ätherische Lösung von Benzoylchlorid und Benzaldehyd Hydrobenzoin- und Isohydrobenzoinindibenzoat erhalten³⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXII (1889) 2214; XXIII (1890) 2421, 2427.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 84 (1852) 102; Compt. rend. 35, 225.

³⁾ Diese Berichte XVII (1884) 909.

Wir trugen feinen Natriumdraht (3.3 g) in eine Lösung von Benzoylchlorid (20 g) und Benzaldehyd (15.1 g) in trockenem Aether (300 ccm) ein. Der Draht wurde silberglänzend, Kochsalz schied sich ab, die Flüssigkeit färbte sich gelb, Gasentwicklung war nur im Anfang wahrzunehmen. Das Natrium wurde schnell aufgezehrt, an einigen Stellen färbte sich die Flüssigkeit schwarz, beim Umschütteln verschwand diese Farbe.

Die ätherische Lösung wurde abfiltrirt, der Rückstand mit Aether gewaschen. Er bestand aus Kochsalz, benzoësaurem Natrium und Hydrobenzoëindibenzoat (Schmp. 244°).

Aus der Aetherlösung destillirten wir den Aether ab; die rückbleibende, dickflüssige, gelbe Masse behandelten wir mit Wasserdampf und Sodaaflösung, um Benzaldehyd, Benzylalkohol, Benzoësäure zu entfernen. Dann wurde die immer noch zähflüssige Substanz in möglichst wenig Eisessig gelöst. Nach einiger Zeit setzten sich Krystalle von Hydrobenzoëindibenzoat und Isobenzil ab. Durch Alkohol und Aether wurden beide von einander getrennt.

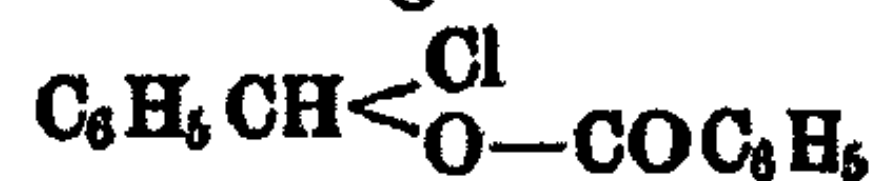
Das Isobenzil schmolz bei 159°; es reducirte Fehling'sche Lösung, liess sich durch Salpetersäure in Benzil und Benzoësäure, durch weingeistiges Kali in Benzoësäure und Benzilsäure überführen.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

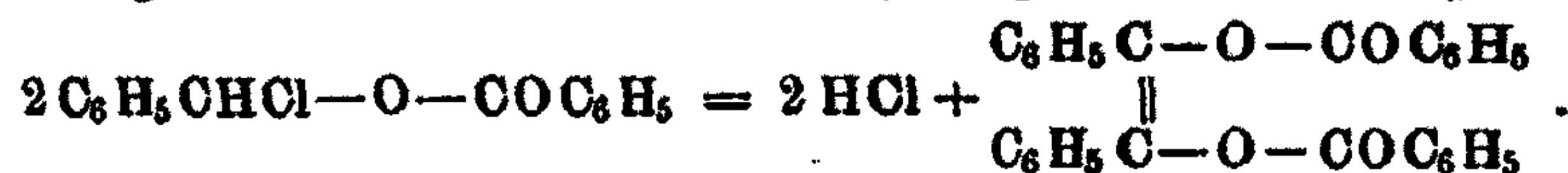
- I. 0.2048 g Substanz = 0.5960 g Kohlensäure = 0.1626 g Kohlenstoff = 79.56 pCt.; 0.0920 g Wasser = 0.0102 g Wasserstoff = 5.00 pCt.
 II. 0.2067 g Substanz = 0.5985 g Kohlensäure = 0.1650 g Kohlenstoff = 79.82 pCt.; 0.0987 g Wasser = 0.0104 g Wasserstoff = 5.03 pCt.

	Berechnet		Gefunden	
	für C ₂₈ H ₂₀ O ₄		I.	II.
C ₂₈	335.16	79.99	79.56	79.82 pCt.
H ₂₀	20.00	4.77	5.00	5.03 „
O ₄	63.84	15.24	—	— „
	419.00	100.00		

Die Ausbeute an Isobenzil ist schlecht. Seine Bildung vollzieht sich — worauf wir von befreundeter Seite aufmerksam gemacht worden sind — vielleicht so, dass sich zuerst Benzaldehyd und Benzoylchlorid zu der Verbindung



vereinigen und diese unter Salzsäureabspaltung in Isobenzil übergeht:



210. J. F. Eykman: Ueber die Shikimisäure.

(Eingegangen am 11. April.)

Vor mehreren Jahren ¹⁾ habe ich in den Früchten des *Illicium religiosum*, Sieb (jap. Shikimi) ausser verschiedenen anderen Körpern auch eine nicht giftige neue Pflanzensäure, die Shikimisäure aufgefunden, die sich zu mehreren Procenten daraus abscheiden liess und welche ich auch in den ächten chinesischen Sternanisfrüchten nachweisen konnte ²⁾.

Elementaranalysen, sowie Analysen des Kalk- und Silbersalzes im Verein mit kryoskopischen Moleculargewichtsbestimmungen ³⁾ hatten ausser der Formel $C_7H_{10}O_6$ auch ihre Einbasicität ergeben und einzelne Versuche über ihr Verhalten bei der trockenen Destillation, wie in der Kalischmelze auf das Vorhandensein eines geschgliedrigen Kohlenstoffrings hingewiesen, wonach die Säure, wegen ihres hohen Wasserstoffgehalts, wahrscheinlich zu den hydrirten Benzolderivaten zu zählen war.

Einen weiteren Einblick in die Constitution gestatteten die Versuche jedoch nicht und habe ich deshalb, soweit mir von der damals unter dankenswerther Mithilfe des Hrn. Oyama's in etwas grösserem Maassstabe dargestellten Säure noch Material zur Verfügung stand, dasselbe einer weiteren Untersuchung unterzogen.

Dieselbe bot bezüglich der Darstellung krystallinischer Derivate erhebliche Schwierigkeiten, zum Theil veranlasst durch ihre meistens grosse Neigung, stark übersättigte Lösungen zu bilden, andertheils aber durch die gleichzeitige Bildung unkrystallisirbarer Gemenge von Stereoisomeren und anderer Nebenproducte.

Insofern krystallisirte Derivate erhalten wurden, habe ich dieselben mit Rücksicht auf ihre optische Activität und der grossen Anzahl möglicher Isomeren auch thunlichst krystallographisch untersucht.

Eigenschaften der Shikimisäure.

Die Säure bildet ein weisses, aus feinen Nadeln bestehendes, wasserfreies und luftbeständiges Krystallpulver vom Schmelzpunkte 184° und 1.599 spec. Gew. bei 14° . In Wasser zu ca. 18 pCt., in Weingeist zu circa 5 pCt. löslich, bildet sie damit leicht stark übersättigte, syrupdicke Lösungen. In absolutem Alkohol ist sie kaum, in absolutem Aether, Chloroform, Benzol nahezu völlig unlöslich.

¹⁾ Rec. d. trav. chim. d. Pays. Bas. 1885, 32.

²⁾ Ebend. 1886, 299.

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chemie II, 12. 966.

Sie zersetzt leicht Carbonate, verhindert die Fällung mehrerer Metalloxyde durch Basen, reducirt weder ammoniakalische Silberlösung, noch alkalische Cuprilösung, dagegen momentan Kaliumpermanganat in mit Natriumcarbonat versetzter Lösung.

Für die elektrische Leitfähigkeit wurde gefunden bei 14.1⁰¹)

$$\mu_{\infty} = 303.$$

v	μ	100 m	$\log C + 10$
10.235	8.06	2.66	5.8514
.2	11.4	3.76	5.8559
.4	15.9	5.25	5.8516
.8	22.3	7.36	5.8538
.16	32.2	10.7	5.8937
.32	42.6	14.1	5.8492
.64	57.9	19.1	5.8379
.128	78.4	25.9	5.8395
.256	105.0	34.6	5.8443
.474	133.0	44.0	5.8336

woraus sich ergibt:

$$100 C. = 0.0071.$$

Die Bestimmung der Neutralisationswärme ergab für eine Concentration von 25.752 g p. Liter mit Barytwasser den normalen Werth von 13.1 Cal.

Besonders charakterisirt sich die Säure durch ihr hohes Rotationsvermögen, wie nachstehende Tabelle für die Säure und ihr Ammoniaksalz ergibt²⁾. Für einzelne Lösungen wurden auch die Brechungsindices bestimmt (19⁰).

¹⁾ v = Volum in Liter, worin ein Grammmolekel der Säure gelöst ist, μ = gefundene Mol. Leitfähigkeit, μ_{∞} = Mol. Leitfähigkeit der völlig gespaltenen Säure; dieselbe wurde berechnet nach Ostwald (Zeitschr. f. physikal. Chem. I, 75) unter Anbringung der Temperaturcorrection nach der Kohlrausch'schen Formel (Ann. d. Phys. u. Chem. XXVI, 223), $m = \frac{\mu}{\mu_{\infty}}$ Dissociationsgrad C = die nach der Ostwald'schen Verdünnungsformel $\frac{m^2}{v(1-m)}$ berechnete Constante.

²⁾ p = Gramm activer Substanz in 100 g, c = in 100 cm der Lösung, α_D = beobachtete Drehungswinkel, $[a]_D$ = spec. Rotation. Obige, wie alle fernerhin mitzutheilenden Drehungswinkel beziehen sich auf eine Röhrenlänge von 225.5 m und auf Natriumlicht.

Shikimisäure.

p	c	$d \frac{18^\circ - 19^\circ}{15^\circ}$	α_D	$[\alpha]_D$	Ber. $-(181.3^\circ + 0.65^\circ c)$
32.123	36.26	1.129	-167.1°	-204.4°	-205.0°
27.758	30.73	1.107	-139.6°	-201.5°	-201.3°
20.231	21.71	1.078	-95.7°	-195.5°	-195.4°
12.59	13.12	1.042	-56.2°	-190.0°	-189.8°
10.815	11.19	1.035	-47.4°	-187.9°	-188.3°
7.361	7.53	1.023	-31.7°	-186.7°	-186.2°
5.821	5.93	1.019	-24.7°	-184.7°	-185.2°
3.9824	4.03	1.012	-16.7°	-183.8°	-183.9°

	H_a	D	H_β	H_γ
$c = 36.26$	1.3897	1.3918	1.3971	1.4023
$c = 5.93$	1.3412	1.3430	1.3473	1.3509

Ammonshikimat.

p	c	$d \frac{17^\circ}{15^\circ}$	α_D	$[\alpha]_D$	Berechnet auf Shikimisäure	n_d
51.702	62.91	1.2167	—	—	—	1.4437
28.712	32.00	1.1145	-136.9°	-189.7°	$c=29.15-208.2^\circ$	1.3910
19.353	20.84	1.0770	—	—	—	1.3712
12.81	13.45	1.0497	—	—	—	1.3579
8.455	8.73	1.0326	—	—	—	1.3494
5.128	5.23	1.0195	-20.3°	-172.1°	$c=4.764-189^\circ$	1.3428

Die spec. Rotation der Säure ergibt sich also zu $-(181.3^\circ + 65) = -246.3^\circ$ und die Molecularrotation zu $-246.3 \times 1.74 = -429^\circ$. Die Shikimisäure gehört somit zu den stärkst optisch activen Körpern. In Form ihres Ammoniaksalzes ist die Rotation noch etwas höher als in freiem Zustande. In beiden Fällen wächst sie mit der Concentration. Andere Basen, Alkalien und Erdalkalien üben ebenfalls nur einen geringen Einfluss auf die Drehung aus. Lösungen in Essigsäure und namentlich 50 procentiger Schwefelsäure zeigen eine gesteigerte Rotation, dagegen scheint Tellurigesäure sie stark herabzudrücken, während Selenigesäure sie unverändert lässt. So zeigten z. B. mit diesen beiden letzteren Säuren versetzte Shikimisäurelösungen von gleicher Concentration folgende Drehungen.

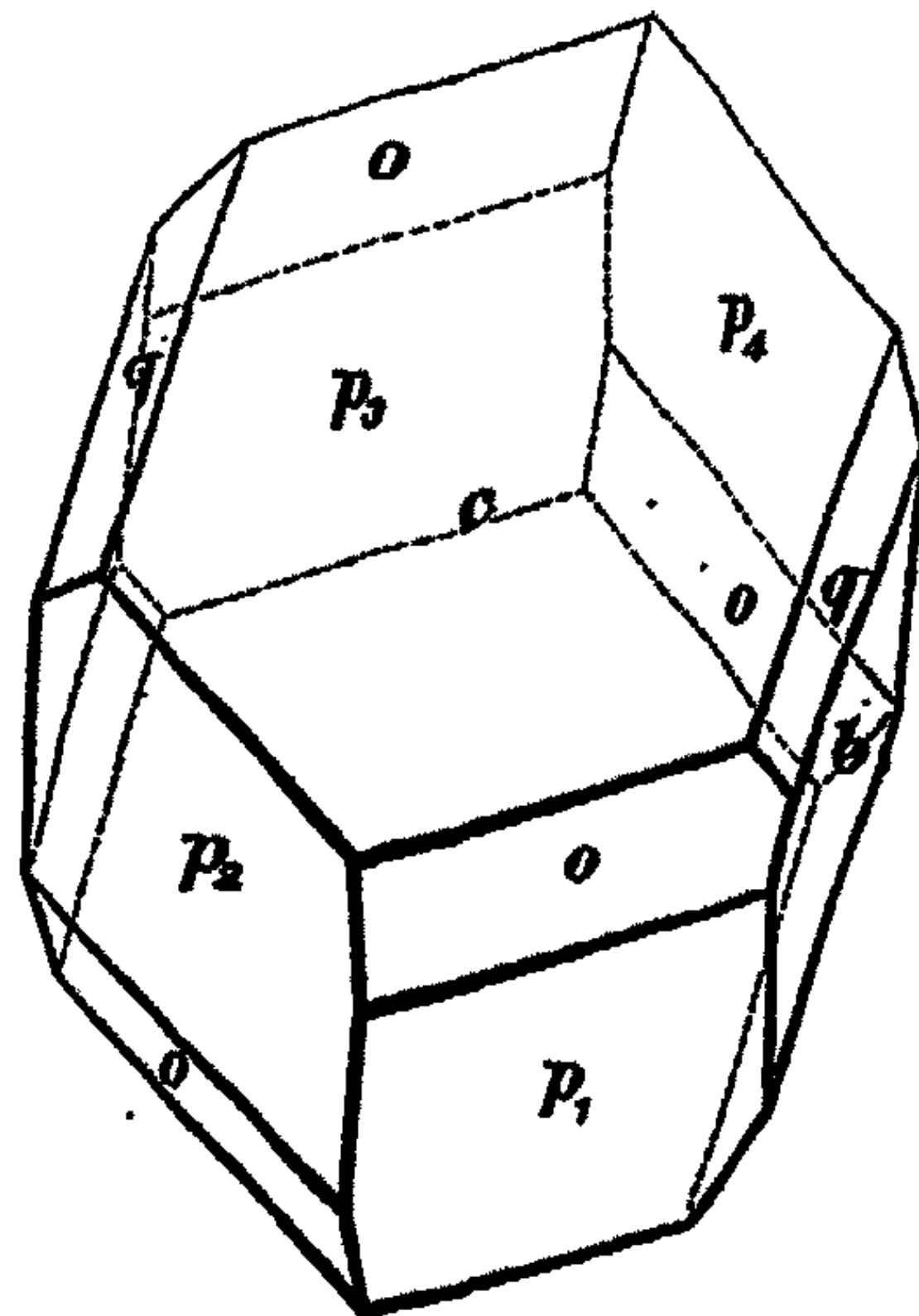
	Tellurige Säure	Selenige Säure
Schwach alkalisch	— 7.8°	— 14.2°
Nach dem Ansäuern mit Essigsäure	— 8.8°	— 14.1°
Nach dem Fällen mit H ₂ S	— 13.8°	— 13.9°

Von den normalen Salzen der Shikimisäure, welche, soweit sie untersucht wurden, sämtlich in Wasser leicht löslich sind, konnten die der fixen Alkalien bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden; aus ihren wässrigen Lösungen werden sie, wie die der Erdalkalien und des Bleis durch Alkohol amorph gefällt. Das Ammoniaksalz dagegen krystallisiert sehr schön und lässt sich in über centimetergrossen Krystallen ziehen. Weil die Shikimisäure nicht in dazu geeigneten Krystallen vorlag, habe ich krystallographische Messungen am Ammoniaksalz vorgenommen, jedoch waren die Flächen, wegen der starken Löslichkeit des Salzes in Wasser, meistens mehr oder weniger corrodirt, so dass am Goniometer selten vollkommene Bilder erhalten wurden. Von einer grossen Anzahl Zonenmessungen an zahlreichen Krystallen seien daher nur diejenigen Winkel der besseren Individuen angeführt, welche ich zur Parameterberechnung benutzte.

Rhombisches Sphenoid.

Häufigst auftretende Formen:

das primäre Prisma: $p = \{110\}$, oft tafelförmig durch Vorwalten meistens der Basis o ; diese oft mit stark entwickelten Aetzfiguren, sehr häufig das Brachypinakoid, $b = \{010\}$, selten auch mit Makropinakoid. Bei den vollkommener ausgebildeten Krystallen finden sich die Pyramidenflächen $o = \{111\}$, welche nur hemiëdrisch auftreten und die Brachydomen $q = \{021\}$.



$$p_1 : p_4 = \begin{pmatrix} 100^\circ 55' \\ 100^\circ 39' \\ 100^\circ 46' \\ 100^\circ 56' \\ 100^\circ 44' \end{pmatrix} \quad q : b = \begin{pmatrix} 48^\circ 43' \\ 48^\circ 50' \\ 48^\circ 55' \\ 48^\circ 47' \\ 48^\circ 46' \\ 48^\circ 44' \end{pmatrix} \quad o : p = \begin{pmatrix} 19^\circ 50' \\ 19^\circ 49' \\ 19^\circ 55' \\ 20^\circ 12' \end{pmatrix}$$

Mittel 100° 48' 48° 48' 19° 54' (ber. 19° 55').

$$a : b : c = 0.827 : 1 : 1.759.$$

Spaltbarkeit parallel dem Brachypinakoïd.

Optische Axenebene: die Basis C $\{001\}$.

Erste Mittellinie Axe a.

Doppelbrechung negativ.

Die Bestimmung der Brechungsindices in der Richtung der drei optischen Elasticitätsaxen geschah mittelst natürlicher oder geschliffener Prismen unter Aufklebung von Deckgläschen mittelst Canadabalsam ($t = 14 - 15^\circ$).

$$(\alpha) H_a = 1.4679 \quad D = 1.4699 \quad H_\beta = 1.4768$$

$$(\beta) H_a = 1.5811 \quad D = 1.5865 \quad H_\beta = 1.5947$$

$$(\gamma) H_a = 1.6459 \quad D = 1.6522 \quad H_\beta = 1.6681$$

Mittelst einer Platte parallel dem Brachypinakoïd wurde durch directe Messung des Axenwinkels für Natriumlicht gefunden.

$$\text{in Luft bei } 14^\circ \quad \dots \quad 2E = 127^\circ 3'$$

$$\text{in Wasser von } 12^\circ 5', 84^\circ 13', \text{ oder ber. auf Luft} = 126^\circ 48'$$

$$\text{in Oel } (n_a = 1.4670) \quad 75^\circ 2', \quad \dots \quad = 136^\circ 26'$$

$$\text{Mittel } 2E_a = 126^\circ 49'$$

woraus sich ergibt

$$\sin(90 - V) = \frac{\sin E}{(\beta)_a} = \frac{\sin \frac{1}{2} 126^\circ 49'}{1.5865}$$

oder

$$2V_a = 111^\circ 23',$$

während aus obigen Brechungsindices sich berechnet $2V = 110^\circ 59' 2''$, was somit eine genügende Uebereinstimmung ist.

Wird die Shikimisäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt auf ca. 230° , so geht sie in einen harzigen, in Wasser und Aether nicht, leicht in Weingeist löslichen Körper über, der jedoch nicht weiter untersucht wurde. Es zeigte sich dabei aber, dass die Säure ziemlich hohe Temperaturen ertragen kann ohne ihre Rotation einzubüssen. Durch Auslaugung mit Wasser und Filtration wurde der Gehalt an Säure titrimetrisch bestimmt und zeigte die Lösung eine Rotation $[\alpha]_D = -180^\circ$, welche der reinen Säure völlig entspricht. Wird das Kalk- oder Baryumshikimat auf ca. 230° erhitzt, so bilden sich Körper, die mit Eisenchlorid starke Blaufärbung erzeugen, welche durch Alkalien in roth übergeht (Brenzcatechin, Dioxybenzoësäure). Auch in der Kalischmelze bildet die Shikimisäure, indem der grössere Theil zu Kohlensäure verbrannt wird, Körper, welche obengenannte Reactionen zeigen und von Bleiacetat gefällt werden. Soweit qualitativ festgestellt werden konnte, bilden sich dabei wahrscheinlich neben Brenzcatechin und Protocatechusäure auch *p*- und *m*-Oxybenzoësäure. Eine genügende Trennung und sicherer Nachweis ihrer Identität gelang mir jedoch nicht und musste ich auf weitere Versuche verzichten, weil sie zu grosse Mengen Material in Anspruch nehmen würden.

übrigens wegen möglicher Ortsumlagerung für die Erkenntnis der Constitution der Säure nur einen untergeordneten Werth besitzen. Jedenfalls beweisen sie, dass die Shikimisäure leicht in aromatische Körper übergeht.

Bei der trockenen Destillation des Kalksalzes wurde ein aus zwei Schichten bestehendes Destillat erhalten, wovon die obere, wässrige Brenzcatechinreactionen zeigte, die untere ölige, nach Aufnahme in Kali, Fällung der kalischen Lösung mit Säure bei der Destillation reines, in langen Nadeln krystallisirendes Phenol lieferte.

0.4563 g gaben beim Verbrennen 0.2655 g H_2O und 1.274 g CO_2 .

	Versuch	Berechnet für C_6H_6O
C	76.2	76.6 pCt.
H	6.47	6.4

Die Bildung von Phenol erklärt sich durch blosse Abspaltung von Wasser und Kohlensäure



Bei der trockenen Destillation des Ammoniaksalzes bildete sich ein öliger Körper, der mit den üblichen allgemeinen Alkaloidreagentien starke Fällungen erzeugte. Mangel an Material ist Ursache, dass ich diesen Körper bis jetzt nicht weiter untersuchte.

Ester der Shikimisäure.

Wird die Shikimisäure mit Fettsäureanhydriden erhitzt bis Lösung erfolgt ist und weiter auf dem Wasserbade während ein paar Stunden erwärmt, so bilden sich die entsprechenden Triacidoxylsäuren. Zur Entfernung überschüssigen Anhydrids sowie gebildeter Fettsäure wurden dieselben in vacuo möglichst abdestillirt und zur weiteren Reinigung, die Rückstände in Benzol aufgenommen, durch Zusatz verdünnter Natronlauge bis zur Neutralisation der Benzollösung entzogen und schliesslich die durch Säurezusatz in Freiheit gesetzten Säuren durch Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Waschen mit Wasser und Entfernen des Benzols durch Destillation wurden die acetyl-, propionyl- und butyrylirte Säure als schwach gelbliche, amorphe Substanzen erhalten. Die acetylirte Säure war in Wasser etwas löslich, die beiden anderen kaum. Auch in Weingeist zeigten sie mit dem Zuwachse des Moleculargewichts abnehmende Löslichkeit. In starkem Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform lösten sie sich dagegen leicht auf.

Die Anzahl der aufgenommenen Acidoxyle wurde durch Titration vor und nach dem Verseifen ermittelt.

0.4550 g der acetylirten Säure, in verdünntem Weingeist gelöst, verlangten zur Neutralisation in der Kälte 7.5 ccm $\frac{N}{4.905}$ Natronlauge und zum Verseifen durch mehrstündiges Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge und Zurücktitriren mit Schwefelsäure noch 21.7, also im Ganzen 29.2 ccm (berechnet für Triacetylshikimisäure 7.34 resp. 22, im Ganzen 29.36 ccm).

0.4564 g der propionylirten Säure, in Weingeist gelöst, verlangten in der Kälte 6.8 ccm $\frac{N}{5}$ Natronlauge und zum Verseifen noch 20.3, im Ganzen also 27.1 ccm (berechnet für Tripropionylshikimisäure 6.88 resp. 20.5, im Ganzen 27.33 ccm).

0.4583 g der isobutylirten Säure erforderten 9.3 resp. 27.7, im Ganzen 37 ccm $\frac{N}{7.81}$ Barytwasser (berechnet für Triisobutylshikimisäure 9.33 resp. 28, im Ganzen 37.33 ccm).

Die Darstellung der acetylirten Säure wurde auch unter Anwendung eines Körnchens Zinkchlorid vorgenommen. Wie die Titration vor und nach dem Verseifen ergab, wurde auch hier dieselbe triacetylirte Säure erhalten. Bildung eines lactonartigen Körpers findet auch dabei nicht oder nur in sehr geringer Menge statt, weil die mit Natronlauge ausgeschüttelten Benzollösungen beim Verdunsten nur geringe Mengen eines amorphen Rückstandes hinterliessen.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor, dass die, nach Abzug zweier Sauerstoffatome für die Carboxylgruppe übrigbleibenden drei Sauerstoffatome alle als Hydroxylgruppen vertreten sind. Hiermit ist auch im Einklang, dass die Säure, welche sich scharf titriren lässt und folglich wohl kein Phenolhydroxyl enthält, beim Erhitzen mit überschüssigem Alkali keine grössere Menge zur Neutralisation erfordert, als der als einbasische Säure aufgefassten Formel $C_7H_{10}O_3$ entspricht.

Für die Rotation der acidoxylirten Säuren wurde in verschiedenen Lösungsmitteln gefunden:

Triacetylshikimisäure.

in absolutem Weingeist		in Benzol		in Chloroform	
c	[a] _D	c	[a] _D	c	[a] _D
5.496	— 170°	7.255	— 191.1°	3.482	— 189.7°
3.482	— 169.6°	4.23	— 191.7°	4.222	— 189.2°
1.451	— 170.2°	2.392	— 192.1°		

Tripropionylshikimisäure.

in absolutem Weingeist		in Benzol	
c	[a] _D	c	[a] _D
7.361	— 159.1°	7.125	— 172.8°
3.68	— 159°	5.36	— 173.3°

Tributylshikimisäure.

in absolutem Weingeist		in Benzol	
c	[a] _D	c	[a] _D
9.314	— 146.1°	7.247	— 157.9°

In Vergleich mit der Rotation der Shikimisäure ergibt sich dann:

	[α] _D		[α] _D berechnet auf Shikimisäure		Mol.-Rotation	
	in Wein- geist	in Benzol	in Wein- geist	in Benzol	in Wein- geist	in Benzol
Shikimisäure . .	-(181.3 + 0.65 c)		-(181.3 + 0.65 c)		-(815.5 + 1.13 c)	
Triacetylolester .	-170°	-192°	-292°	-331°	-510°	-576°
Tripionylester .	-159°	-178°	-312°	-340°	-544°	-592°
Tributylolester .	-146°	-158°	-322°	-349°	-561°	-607°

Wenn auch diese Zahlen keine absolute Genauigkeit beanspruchen dürfen, weil die Ester nur in amorphem Zustande erhalten wurden und das Trocknen bis zum constanten Gewicht bei nicht zu hoher Temperatur und während nicht zu langer Zeit fortgesetzt werden durfte, um eventueller Verminderung der optischen Activität durch die Wärme vorzubeugen, ferner kleinere Bestimmungsfehler leicht Differenzen von einzelnen Einheiten veranlassen können, so zeigen sie doch zur Genüge, dass die Rotationen der Säureester in Benzol allgemein höher sind als in Weingeist, dass ihre Rotation regelmässig abnimmt mit der Anzahl CH₂-Gruppen der Säureradikalen, die auf Shikimisäure berechneten spec. Rotationen dagegen, sowie die Molarrotationen regelmässig zunehmen und noch bedeutend höher sind als die der Shikimisäure selbst.

Ich habe auch Versuche angestellt um den Einfluss der Esterificirung der Carboxylgruppe auf die Rotation kennen zu lernen. Zur Darstellung dieser Ester hatte sich schon früher ergeben, dass die Bildung nicht durch Erhitzen der Säure mit dem Alkohol in befriedigender Weise zu Stande kommt. Beim Erhitzen während mehrerer Tage in geschlossenen Röhren auf 100° mit absolutem Weingeist konnte durch Titration vor und nach dem Versuch keine Aetherificirung constatirt werden. Beim Erhitzen während neun Stunden auf 200° zeigte sich die Säure erst zum grössten Theil umgewandelt, wobei aber noch fraglich ist, ob dieses durch Aetherification mit dem Aethylalkohol verursacht war. Wegen der hohen Temperatur konnte dieses Reactionsproduct jedenfalls nicht für die Verfolgung der Rotation in obigem Sinne benutzt werden. Ich versuchte daher die Darstellung durch Erhitzen des Silbershikimats mit Alkyljodiden. Bei Wasserbadtemperatur fand in alkoholischer Lösung leicht Ausscheidung des Silberjodids statt und das Filtrat lieferte nach dem Verdunsten einen amorphen bitterschmeckenden Rückstand, der nach einiger Zeit Krystalli-

sation zeigte; die Masse reagirte jedoch ziemlich stark sauer, sodass entweder keine völlige Veresterung oder Rückbildung in Shikimisäure stattgefunden hatte. Ich wiederholte dann den Versuch unter Anwendung von absolutem Alkohol und bestimmte die Rotation direct mit der vom Jodsilber abfiltrirten Lösung. Ein Theil derselben wurde dann durch Erwärmen mit etwas überschüssiger Kalilauge zersetzt und nach dem schwachen Ansäuern ebenfalls polarisirt. Verschiedene Versuche gaben jedoch keine genügend übereinstimmenden Resultate, so dass die vollständige Aetherificirung nur sehr schwierig zu bewirken scheint. Auf Shikimisäure berechnet ergab die Rotation des Aethylesters eine Verminderung der Rotation von 15—25 pCt., wonach die Esterificirung der Carboxylgruppe einen entgegengesetzten Einfluss auszuüben scheint, als die der Hydroxylgruppen durch Säureradicale. Aehnliche Versuche habe ich dann auch mit den Triacetoxyssäuren vorgenommen. Dazu wurden Lösungen der Säuren in absolutem Alkohol, deren Rotation vorher bestimmt wurde mit soviel in absolutem Weingeist vertheiltem Silberoxyd allmählich vermischt, bis eine sehr geringe Menge Silberoxyd ungelöst blieb (die Silbersalze der acetoxylyrten Säuren sind in absolutem Weingeist löslich), dann mit etwas überschüssigem Aethyljodid versetzt und nach völliger Abscheidung des Jodsilbers, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, und Filtration polarisirt. Hierbei zeigte sich nun keine oder nur eine geringe Abnahme der Rotation, z. B. polarisirter Lösungen gleicher Concentration vor und nach dem Aetherificiren

Triacetylshikimisäure	8° 30'
mit Aethyljodid ätherificirt . . .	8° 16'
» Amyljodid »	8° 14'
Tributyrylshikimisäure	9° 14'
mit Amyljodid ätherificirt . . .	9° 3'

Auch hier ergab aber die Titration, dass nur theilweise Veresterung stattgefunden hatte.

Einwirkung von Halogenwasserstoffen.

Wird die Shikimisäure mit gewöhnlicher Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt theilweise Verkohlung ein und der Verdampfungsrückstand giebt an Aether ein sauer und zugleich intensiv süß schmeckendes Substanzgemisch ab, welches, in Wasser gelöst und mit kleineren Mengen Aether ausgeschüttelt, eine nach Verdampfung des Aethers grossentheils krystallinische Säure liefert, welche nach dem Reinigen durch Umkrystallisation aus Wasser und verdünntem Weingeist sich als *p*-Oxybenzoesäure erwies. Bei 100° verlor sie ihr Krystallwasser und schmolz dann bei 209° (uncorr.). Sie wurde als solche weiter identificirt durch Behandeln der alkoholischen Lösung

mit Salzsäure, wobei der *p*-Oxybenzoesäureäthylester, in langen Nadeln krystallisirt, vom Schmelzpunkt 114° gewonnen wurde. Beim Erhitzen der Säure mit Aethyljodid und alkoholischem Kali wurde ein flüssiger Ester erhalten, der nach dem Verseifen und Fällen mit Salzsäure eine in kochendem Wasser kaum lösliche Säure lieferte, welche aus Weingeist umkrystallisirt den Schmelzpunkt 195.5° (mit Anschütz'schem Therm.) der *p*-Aethoxybenzoesäure zeigte.

Die Bildung der *p*-Oxybenzoesäure erklärt sich durch blosse Abspaltung von 2 Mol. Wasser.



Der nicht krystallisirte Antheil des Reactionsproductes bestand, abgesehen von noch beigemischter *p*-Oxybenzoesäure, aus einer sehr geringen Menge durch Eisenchlorid und Barytwasser sich blau färbender Substanz, einer kleinen Menge eines in Chloroform leicht, in Wasser nicht löslichen öligen Körpers und einer in Wasser sehr leicht, durch Aether ausschüttelbaren intensiv süß schmeckenden, sauer reagirenden Substanz, welche von Eisenchlorid nicht gefärbt wurde u. s. w. Mit den verfügbaren Mengen gelang es mir jedoch nicht daraus einen reinen krystallisirten Körper zu erhalten.

Versuche, um mittelst Bromwasserstoff ein reines krystallisirtes Additionsproduct zu erhalten, ergaben keine besseren Resultate. Auch hier werden mehrere amorphe Körper gebildet, die sich nicht krystallinisch erhalten liessen. Es scheinen bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffen nicht nur Halogenwasserstoff-Additionsproducte zu entstehen, aber immer auch zum Theil Wasser abgespalten zu werden, entweder unter Entstehung von Doppelbindungen oder Bildung von Aethersäuren durch gegenseitige Esterification zweier Molekeln der Shikimisäure.

Hydroshikimisäure.

Wird eine mit Salzsäure angesäuerte wässrige Shikimisäurelösung allmählich mit Natriumamalgam behandelt, so nimmt die Säure zwei Wasserstoffatome auf unter bedeutender Herabdrückung der Rotation. Eine Lösung von 10.3 g der Säure in 100 ccm (entsprechend einer Drehung von -45°) besass nach beendeter Reduction eine Rotation von -17.4° , die durch weitere Behandlung mit Natriumamalgam nicht mehr abnahm. Zur Abscheidung der Hydrosäure wurde die Flüssigkeit mit Natronlange genau neutralisirt und nach Zusatz von etwas weniger als der mit der gebrauchten Shikimisäure äquivalenten Menge Salzsäure eingedampft. Durch Behandlung mit starkem Alkohol und etwas Aether wurde dann die Hauptmenge des Chlornatriums abgetrennt, das übrige Chlor durch Silberoxyd entfernt und die Säure mittelst einer weingeistigen Bleiacetatlösung gefällt. Das Bleisalz lieferte nach dem Zerlegen mit Schwefelwasserstoff eine amorphe, farb-

lose Säure, welche jedoch keine Krystallisation zeigte. In dünner Syrupform mit breiigem Silberoxyd neutralisirt, wurde unter Zusatz von etwas Alkohol das Silbersalz erhalten, welches analysirt wurde.

0.4067 g des unter dem Exsiccator getrockneten Salzes gaben beim Verbrennen 0.1424 g Wasser und 0.4484 g Kohlensäure.

0.4940 g nach der Volhard'schen Methode titrirt erforderten 17.5 ccm $\frac{N}{10}$ KSCN oder

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}AgO_5$
C	29.7	29.6 pCt.
H	3.92	3.88 „
Ag	38.16	38.26 „

Beim Wiederholen der Darstellung der Hydrosäure in etwas grösserem Maassstabe, krystallisirte nach mehreren Tagen ein kleiner Theil aus, der jedoch nach monatlichem Verweilen sich nicht vermehrte. Mechanisch und durch Behandeln mit Eiseessig wurde der krystallinische Theil möglichst von der amorphen Hauptmasse getrennt und durch wiederholte Umkrystallisation gereinigt. Wiewohl der geringen Menge wegen sich keine grossen Krystalle ziehen liessen, konnte ich doch einige Krystallmessungen vornehmen.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Hemimorph.

Beobachtete Combinationen:

$$c = \{001\}, a = \{100\}, p = \{110\},$$

$$r = \{\bar{1}01\}, \text{ nur an einem Krystall,}$$

$$o = \{\bar{1}11\}, \text{ nur am rechten Pol}$$

beobachtet, $a = \{100\}$, meistens stark gewölbt.

Gemessen Winkel ($t = c^\circ 20^\circ$).

$$a : c = 46^\circ 0' 30''$$

$$p : p = 80^\circ 41'$$

$$c : o = 54^\circ 34'$$

$$c : p = 63^\circ 17' \text{ ber. } 63^\circ 16' 50''$$

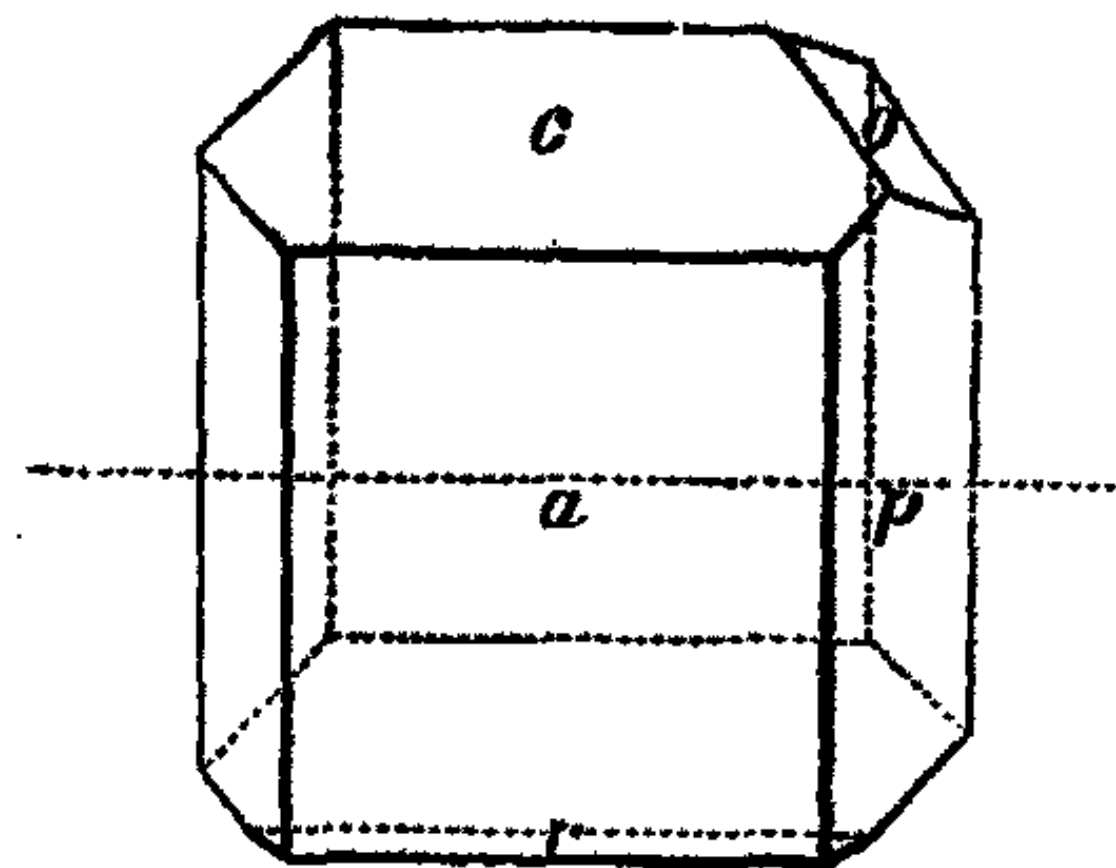
$$a : o = 84^\circ 26' \text{ ber. } 84^\circ 26'$$

$$r : c = \text{ca. } 144^\circ \text{ ber. } 143^\circ 46'$$

$$a : b : c = 1.637 : 1 : 0.976$$

$$\beta = 46^\circ 0' 30''$$

Die Säure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 7 Theilen Wasser, jedoch kann sie damit stark übersättigte Lösungen bilden. Für den Schmelzpunkt wurde gefunden 175° (uncorr.). Weder mit ammoniakalischer Silberlösung, noch beim Erwärmen mit alkalischer Cupri-



lösung findet Reduction statt. In einer mit Natriumcarbonat versetzten Lösung wird Kaliumpermanganat nicht momentan entfärbt (Unt. Shikimisäure). In Schwefelsäure wird sie beim Erwärmen braun gefärbt ohne Kohlenoxydentwicklung. Eine 16.515 procentige wässrige Lösung ($d = 1.054$ bei 23°) gab eine Linkerotation von $-7^\circ 8'$, nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser $-3^\circ 37'$ oder $[\alpha]_D = -18.2^\circ$. Das spec. Gewicht wurde gefunden zu 1.47 bei 9° .

0.2113 g der Säure gaben 0.8671 g Kohlensäure und 0.1336 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{12}O_5$
C	47.4	47.7 pCt.
H	7.0	6.8

Für die Brechungsindices einer 29.48 procentigen Lösung ($d = 1.054$ bei 23°) fand ich bei 20°

$$n_\alpha = 1.3792, n_d = 1.3812, n_\beta = 1.3858$$

für die elektrische Leitfähigkeit

$$\mu_\infty = 323.8 \text{ bei } 19^\circ.$$

ν	μ	100 m	$\log C + 10$
3.698	3.44	1.06	5.486
.2	4.96	1.53	5.506
.4	6.91	2.13	5.496
.8	9.57	2.96	5.485
.16	13.15	4.06	5.464

oder

$$100 C = 0.0031.$$

Sowohl Dichte, Refraction als Mol.-Leitfähigkeit sind also niedriger als die der Shikimisäure, was mit der Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen im Einklang steht.

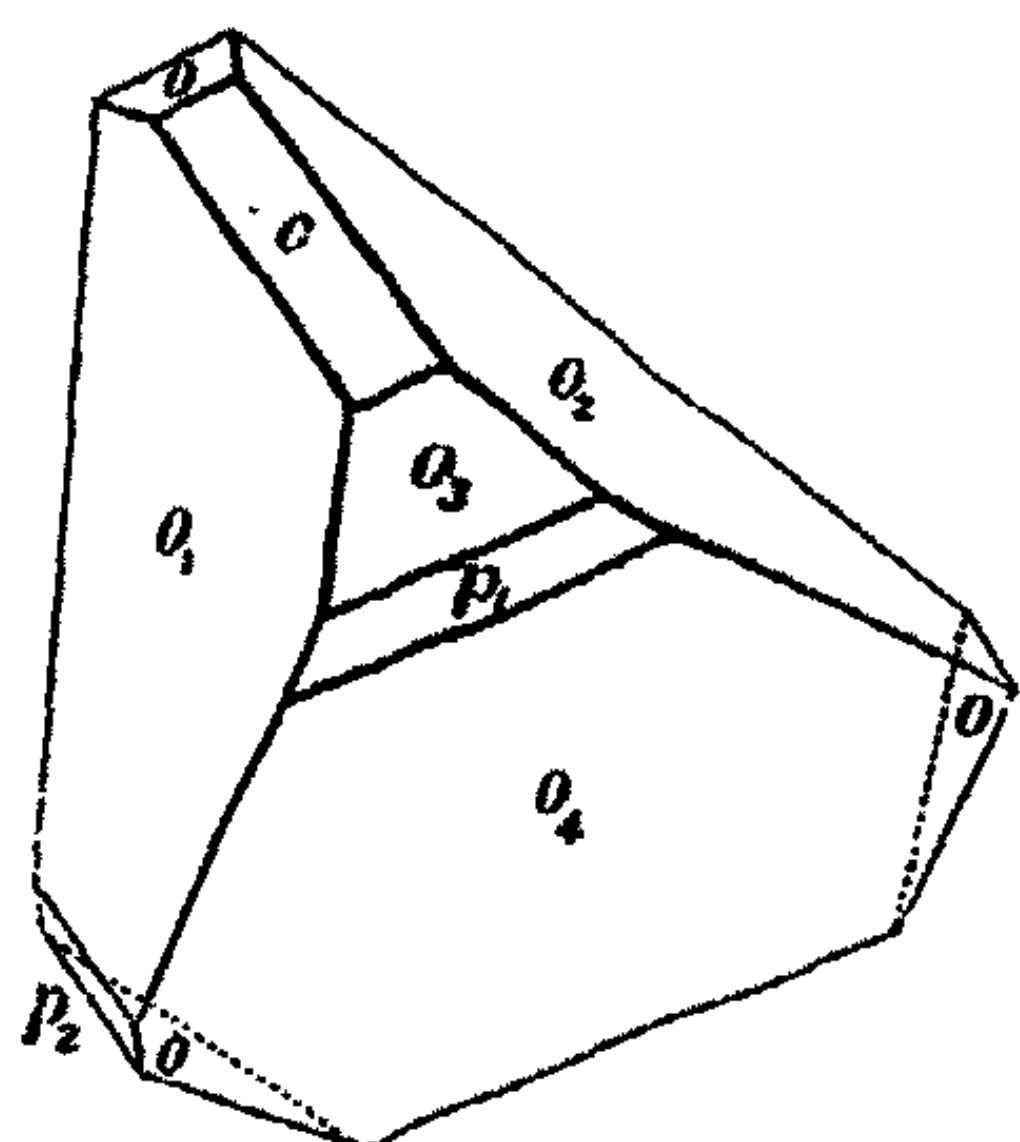
Die amorphe Hydrosäure, welche etwa viermal stärker links drehte als die krystallinische Säure, habe ich vergeblich versucht zur Krystallisation zu bringen durch fractionirte Fällung der Blei- und Kupfersalze mittelst Alkohol und Zerlegung mit Schwefelwasserstoff. Reagentien gegenüber verhielt sie sich wie die krystallinische Hydrosäure, allein in ihrem Verhalten beim Erwärmen mit Salzsäure zeigte sie sich abweichend. Schon bei der Wärme des Wasserbades während einiger Stunden mit gewöhnlicher Salzsäure erwärmt, bildet sich nach dem Erkalten ein Krystallmagma, welches nach dem Umkrystallisiren und Destillation in vacuo sich als Benzoësäure vom Schmelzpunkt 121° erwies. Die krystallinische Hydrosäure dagegen bildet unter den gleichen Verhältnissen keine nachweisbare Menge Benzoësäure. Wird dagegen der Verdampfungsrückstand stark erhitzt, so geht sie ebenfalls in Benzoësäure über. Durch einen besonderen Versuch überzeugte ich mich, dass die Benzoësäure nicht schon in der amorphen Hydrosäure fertig gebildet, also nicht direct durch Reduction aus der

Shikimisäure entstanden war. Die Bildung von Benzoesäure erklärt sich wieder einfach durch Wasserabspaltung



Dibromshikimisäure.

Wird eine möglichst übersättigte erkaltete dickflüssige, wässrige Lösung der Shikimisäure mit nahezu der gleichen Menge (gleiche Mol.) Brom versetzt und unter Vermeidung zu starker Erwärmung gemischt, so resultirt eine dicke Flüssigkeit, die nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse erstarrt. Lässt man die Krystallisation während mehrerer Tage sich vollziehen und laugt die Masse mit absolutem Weingeist und Aether aus, presst den Krystallbrei zwischen Filtrirpapier und krystallisirt ihn aus heissem Weingeist um, so kann bei langsamer Bildung in der Wärme das Dibromid in $\frac{1}{2}$ cm messenden, sehr schönen glänzenden, tetraëderähnlichen Krystallen erhalten werden. Die krystallographische Untersuchung ergab Folgendes:



Rhombisches Sphenoid, dem Linksantimonykaliumtartrat äusserst ähnlich.

Combinationsen:

$$c = \{001\}, p = \{110\}, o = \{111\}, \\ \{1\bar{1}1\}, \text{ vorherrschend.}$$

Gemessene Winkel (Mittelzahlen zahlreicher Messungen):

$$p_1 : p_2 = 86^\circ \quad \text{ber. } 86^\circ 2'$$

$$o_1 : o_2 = 111^\circ 54'$$

$$o_1 : o_3 = 68^\circ 51'$$

$$o_2 : o_3 = 74^\circ 28' \quad \text{ber. } 74^\circ 35'$$

$$c : p_1 = 90^\circ 1'$$

$$c : p_2 = 90^\circ 4'$$

$$a : b : c = 0.933 : 1 : 1.010.$$

Erste Mittellinie der Macrodiagonale (Axe b). Doppelbrechung schwach positiv.

Durch Platten parallel der Basis, Makro- oder Brachypinakoid sind in Luft keine optischen Axen sichtbar. Erst in einem sehr stark brechenden Medium konnte der optische Axenwinkel gemessen werden, wozu eine Platte parallel dem Makropinakoid in Bromnaphtalin $n_d = 1.6567$ untersucht wurde.

In der Richtung der drei optischen Elasticitätsaxen fand ich dann für Natriumlicht:

$$(\alpha)_d = 1.6420$$

$$(\beta)_d = 1.6618$$

$$(\gamma)_d = 1.6952$$

woraus sich berechnet

$$2V = 76^\circ 31' 40'',$$

während die directe Bestimmung in Bromnaphtalin für den scheinbaren von der Brachydiagonale halbirten Axenwinkel ergab $103^\circ 44'$, also:

$$\sin(90^\circ - V) = \frac{\sin \frac{1}{2} 103^\circ 44' \times 1.6567}{1.6618} = \sin 51^\circ 38' 40''$$

oder

$$2V = 76^\circ 42' 40'',$$

was mit obigem berechneten Werth eine genügende Uebereinstimmung ergibt. Da sowohl $\sin \frac{1}{2} 76^\circ 42' 40'' \times (\beta)_d$ als $\sin 51^\circ 38' 40'' \times (\beta)_d > 1$, so folgt, in Uebereinstimmung mit dem Befunde, dass die optischen Axen in Luft aus Platten parallel dem Macro- oder Brachypinakoïd nicht austreten können.

Eine Brombestimmung nach der Carius'schen Methode ergab p. 0.482 g des Bromids 0.534 g Bromsilber (ber. für $C_7H_{10}Br_2O_6$ 0.542 g).

0.4801 g gaben beim Verbrennen mittelst Kupfer- und Bleioxyd und vorgelegter Silberspirale 0.1240 g Wasser und 0.3981 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{10}Br_2O_6$
C	25.24	25.15 pCt.
H	3.2	3.0

Schmelzpunkt unter Bräunung und Zersetzung ca. 188° .

Die Bestimmung der molecularen Leitfähigkeit ergab:

$$\mu_\infty = 294.6 \text{ bei } 12^\circ$$

ν	μ	100 m	log C+10
41.75	132.5	44.92	7.9433
.2	168.05	57.06	7.9582
.4	205.06	69.63	7.9804
.8	239.1	80.81	8.0082

Die Leitfähigkeit nimmt folglich mit der Verdünnung allmählich zu, was ohne Zweifel mit Abspaltung von Bromwasserstoff (siehe Bromlacton) zusammenhängt. Durch graphisches Extrapoliren kommt man zu der Constante $100C = c^\infty 0.75$ (etwa 100 mal grösser als die der Shikimisäure).

1.49 g des Dibromids zu 10.447 Cm^3 bei 16° in Wasser gelöst ($\alpha = 1.056$), polarisirten $-18^\circ 46'$ oder $[\alpha]_D = -58^\circ$, berechnet auf

Shikimisäure $[\alpha]_D = -110^\circ$. Durch die Bromaddition wird also die Rotation der Shikimisäure fast auf die Hälfte herabgedrückt.

Mit Alkali erwärmt, wird das Dibromid unter Abspaltung von Brom und starker Bräunung zersetzt, mit alkalischer Cuprilösung erwärmt, tritt starke Abscheidung von Kupferoxydul ein. Durch Zink und Essigsäure wird es zu Shikimisäure regeneriert.

1.785 g des Dibromids gaben, nach der Reduction und Entfernung des Broms und Zinks mittelst Silberoxyd und Schwefelwasserstoff auf 25 ccm verdünnt, eine Linksdrehung von $-15^\circ 6'$, woraus sich berechnet auf Shikimisäure $[\alpha]_D = -180^\circ$. Der Verdampfungsrückstand ging nach einigen Tagen in eine krystallinische Masse über, deren Identität mit der Shikimisäure sich weiter, nach dem Umkrystallisiren aus kochender Essigsäure, durch den Schmelzpunkt, Bildung eines süßen Körpers bei der Einwirkung von Salzsäure u. s. w. ergab.

Die alkohol-ätherischen Mutterlaugen der Dibromsäure hinterliessen bei dem Verdampfen einen amorphen Syrup, woraus sich nach längerem Stehen noch ein krystallinischer Theil abschied, der durch Behandeln mit Essigsäure gewonnen werden konnte. Beim Eindampfen der Essigsäurelösung entwich deutlich Bromwasserstoffsäure und zeigte der Rückstand nach längerem Stehen wieder partielle Krystallisation. Auch diese Krystalle wurden durch Behandeln mit Essigsäure möglichst von dem amorphen Theil getrennt und diese Operationen öfters wiederholt. Die ersten Krystallisationen lieferten Dibromsäure, die weiteren aber einen mit dem unten zu beschreibenden Bromlacton identischen Körper. Zuletzt blieb ein Gemisch von amorphen Körpern zurück, zum Theil in Aether leicht, zum Theil nicht löslich. Einen reinen krystallinischen Körper vermochte ich daraus nicht zu gewinnen. Vermuthlich enthielt diese amorphe Substanz eine zweite Dibromsäure und ein ihr entsprechendes Lacton u. s. w.

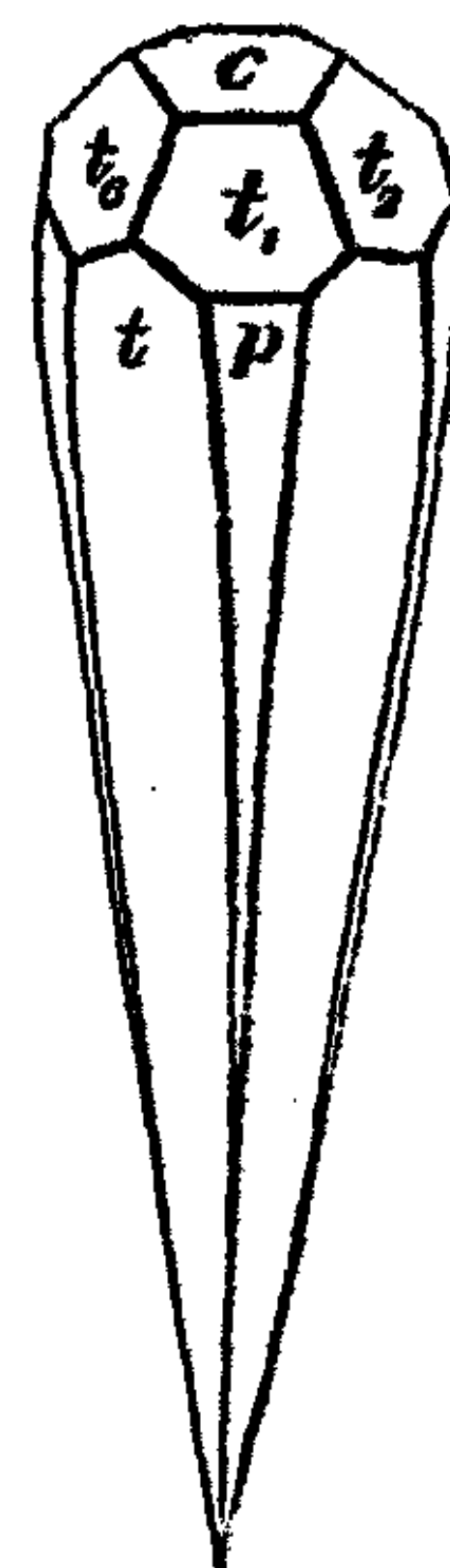
Bromlacton.

Wird eine wässrige Lösung der Dibromsäure in der Wärme verdampft, so geht sie unter Bromwasserstoffabspaltung in einen neutral reagirenden Körper über. Leichter lässt sich dieser gewinnen, wenn man die wässrige Lösung allmählich und unter Umrühren mit der berechneten Menge ($\frac{1}{2}$ Mol.) in Wasser vertheiltem Silberoxyd versetzt. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Bromsilber liefert dann beim Eindampfen einen zum Theil krystallisirenden Rückstand eines Monobromlactons, welches durch Umkrystallisation aus Wasser, Alkohol oder Essigsäure leicht rein erhalten wird.

Es reagirt völlig neutral, löst sich ziemlich gut in Wasser und Weingeist (6.3 pCt. in Wasser bei 17°), wenig in Aether, kalter Essigsäure und absolutem Weingeist. Schmelzpunkt 235° (uncorr.). $d = 1.965$ bei 11° .

Krystallsystem: Hexagonal.

Keulenförmige, hemimorphe Nadel, am breiteren Ende durch Basis und linke Trapezoëderflächen abgestumpft, nach der Spitze zu durch Krümmung von t kegelförmig.



Gemessene Winkel:

$$c : t^{1-c} = \begin{cases} 68^\circ 33' \\ 68^\circ 35' \\ 68^\circ 37' \\ 68^\circ 31' \\ 68^\circ 33' \\ 68^\circ 32' \end{cases} \quad \text{Mittel } 68^\circ 33' 30''.$$

$$\begin{aligned} t_1 : t_2 &= 55^\circ 29' \\ t_2 : t_3 &= 55^\circ 27' \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Mittel } 55^\circ 28' \\ \text{Berechnet } 55^\circ 28' 20'' \end{array} \right\}$$

$$a : c = 1 : 2.4595.$$

Spaltbarkeit nach der Basis $\{0001\}$.

Eine Platte parallel der Basis zeigte schönes Interferenzbild mit Axenkreuz. Circularpolarisation wurde nicht beobachtet.

Doppelbrechung positiv:

$$\omega_a = 1.5840 \quad \varepsilon_a = 1.6262.$$

Eine Brombestimmung nach der Carius'schen Methode ergab für 0.1186 g des Bromlactons 0.0871 g Silberbromid. (Berechnet 0.088 g.)

0.4205 g mit Kupfer- und Bleioxyd und vorgelegter Silberspirale verbrannt, gaben 0.1410 g Wasser und 0.5131 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_9BrO_5$
C	33.28	33.2 pCt.
H	3.73	3.56 »

Durch Basen wird das Brom abgespalten und der Lactonring geöffnet, so dass für eine Molekel des Bromlactons beim Titrieren 2 Aeq. Base verbraucht werden.

0.3633 g mit 20 ccm $\frac{N}{5}$ Natronlauge erwärmt, verlangten beim Zurücktitrieren 11.4 ccm $\frac{N}{10.56}$ Schwefelsäure oder Moleculargewicht des Bromlactons = 249. (Berechnet für $C_7H_9BrO_5 = 253$.)

Mit alkalischer Cuprilösung findet beim Erwärmen keine oder nur eine geringe Reduction statt (Unt. Dibromsäure). Mit Silbernitrat erwärmt, scheidet sich Bromsilber ab.

Im Gegensatz zu den anderen Derivaten dreht das Bromshikimolacton die Polarisationssebene nach rechts $[\alpha]_D = +22^\circ$ ($c = 8$).

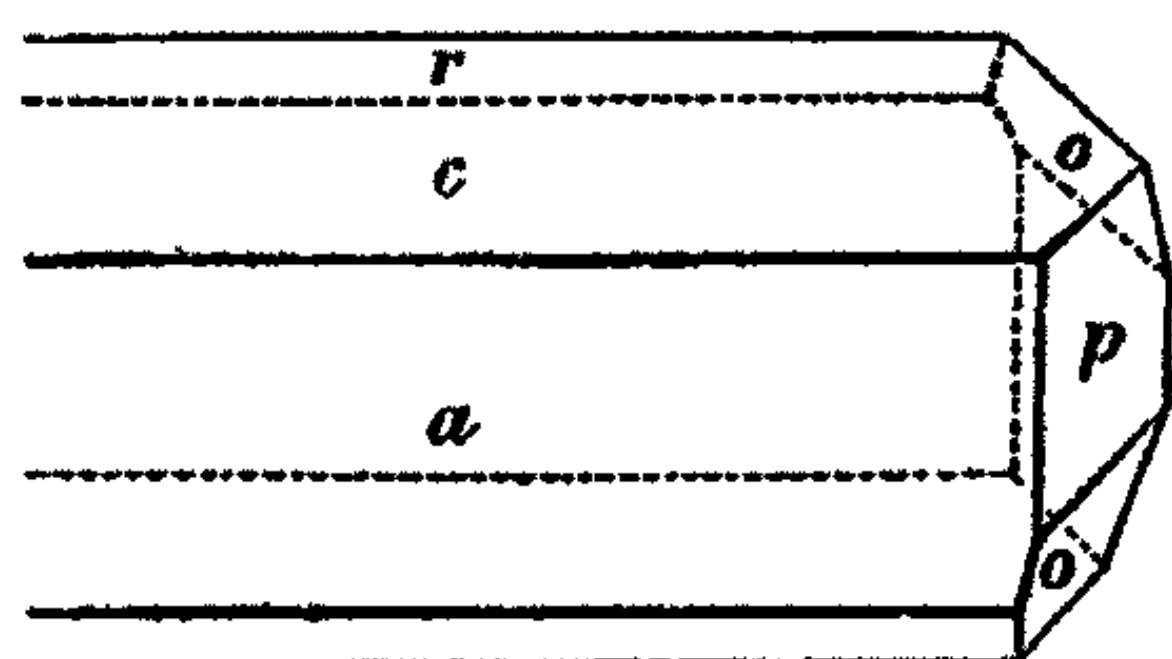
Bei der Reduction mittelst Natriumamalgam in saurer Lösung wird kein alkalische Cuprilösung reducirender Körper gebildet, wie

bei der Fischer'schen Synthese von Zuckerarten aus Lactonen. Das Reductionsproduct zeigte eine Linksrotation von $[\alpha]_D = -33^\circ$ (auf Shikimisäure berechnet); es blieb nach dem Reinigen als amorpher Körper zurück, woraus sich keine krystallisirte Substanz erhalten liess.

Dioxyhydroshikimisäure.

Wird das Bromshikimolacton mit der berechneten Menge Barytwasser (gleiche Moleküle) versetzt, so resultirt eine neutrale Lösung, die zur Ausfällung des Baryts und des Broms successive mit den erforderlichen Mengen Schwefelsäure und Silberoxyd vermischt wurde. Die filtrirte Lösung giebt dann beim Verdunsten auf dem Wasserbade einen nahezu farblosen, amorphen Rückstand, welcher aus Wasser zum grössten Theil in langen Nadeln krystallisirt.

Monosymmetrisch.



Beobachtete Combinationen:

$$\{010\}, \{100\}, \{110\}, \{001\}, \\ \{110\}, \{011\},$$

am häufigsten auftretend:

$$\{001\}, \{100\} \text{ und } \{110\}.$$

Hemimorphie wurde nicht beobachtet.

Gemessene Winkel:

$$a:c = 74^\circ 4'$$

$$a':r = 66^\circ 20'$$

$$r:c = 39^\circ 34' \text{ ber. } 39^\circ 36'$$

$$a:p = 62^\circ 44' \text{ ber. } 62^\circ 46' 30''$$

$$p:o = 35^\circ 10'$$

$$c:p = 96^\circ 59'$$

$$\beta = 74^\circ 4'$$

$$a:b:c = 2.021:1:1.407.$$

Ihrer Darstellung nach ist die Säure wahrscheinlich Dioxyhydroshikimisäure, was durch Titration und Elementaranalysen bestätigt wurde. Die Säure verliert bei 100° kein Krystallwasser.

0.2072 g lieferten 0.3087 g Kohlensäure und 0.1082 g Wasser.

0.2025 g lieferten 0.3039 g Kohlensäure und 0.1049 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_7H_{13}O_7$
	I.	II.	
C	40.6	40.9	40.4 pCt.
H	5.8	5.8	5.77 »

Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslich, kaum in kaltem, besser in heissem Weingeist, nicht in Aether, Chloroform, Benzol. Sie fängt bei 156° (uncorr.) unter Entwicklung von Dampfblasen (durch Laktonbildung) zu schmelzen, reducirt weder Kaliumpermanganat oder ammoniakalische Silberlösung, noch in der Hitze alkalische Cuprilösung und erzeugt mit überschüssiger Schwefelsäure sanft erwärmt schöne Grünblaufärbung.

Eine gesättigte wässrige Lösung (3 pCt.) in 225.5 mm Schicht zeigte keine wahrnehmbare Rotation. Für das Leitvermögen wurde gefunden:

$$\mu_{\infty} = 323.8 \text{ bei } 19^{\circ}$$

ν	μ	100 m	log C + 10
20.00	36.6	11.3	6.857
.2	50.2	15.5	6.851
.4	68.6	21.2	6.853
.8	91.8	28.3	6.845
.16	121.7	37.6	6.849

oder

$$100 C = 0.072.$$

Die Constante der Dioxyhydrosäure ist somit zehnmal grösser als die der Shikimisäure und etwa 25 mal grösser als die der Hydrosäure.

Die ursprüngliche Lösung der durch Zersetzung des Bromlactons mittelst Barytwasser erhaltenen Dioxysäure, wie die Mutterlaugen der krystallisirten inactiven Säure zeigten eine schwache Linksdrehung. Letztere hinterliessen ein amorphes Säuregemisch, welches eine Linksdrehung von $[\alpha]_D = -28^{\circ}$ ($c = 8$) besass. Die Analyse ergab einen für $C_7H_{12}O_7$ um einen geringen Betrag zu hohen Kohlenstoffgehalt und einen zu niedrigen Wasserstoffgehalt (gef. 41 pCt. C, 5.5 pCt. H, ber. für $C_7H_{12}O_7$ 40.6 pCt. C und 5.8 pCt. H), sodass die Säure wohl eine kleine Menge Lacton beigemischt enthielt. Beim weiteren Reinigen zur völligen Entfernung geringer Mengen Aschebestandtheile, wobei öftere Verdampfung ihrer Lösungen erforderlich war, zeigte die Titration, dass ein erheblicher Theil in Lacton übergegangen war, wozu ein sehr geringer Gehalt an freier Schwefelsäure, welche durch Baryt nicht mehr nachweisbar war, jedoch beim Trocknen durch eine eintretende Bräunung sich kundgab, wohl beigetragen hatte. Die amorphe Substanz wurde dann nochmals in heissem, starken Weingeist gelöst, durch etwas Aether partiell gefällt und die filtrirte Lösung weiter durch überschüssigen Aether ausgefällt. Letzterer Antheil wurde in Wasser gelöst zur Bestimmung der Leitfähigkeit verwendet, wobei der Gehalt an freier Säure durch schnelle Titration in der Kälte bestimmt wurde.

Gefunden wurde:

$$\mu_{\infty} = 291 \text{ bei } 11^{\circ}$$

"	μ	100 m	log C+10	100 C
27.8	34.8	11.97	6.768	0.059
.2	47.1	16.2	6.750	0.056
.4	61.5	21.2	6.711	0.052
.8	77.8	26.7	6.642	0.044
.16	97.6	33.5	6.580	0.038

Wenn diesen Zahlen, wie vorausgesetzt wurde, keine grosse Bedeutung beigelegt werden kann, so sind sie nur deshalb mitgetheilt, weil sie jedenfalls darauf hinweisen, dass die bei der Zersetzung des Bromlactons durch Basen entstehenden Dioxysäuren unter einander keinen sehr grossen Unterschied in ihrer Leitfähigkeit aufweisen.

Die weitere Untersuchung musste ich hiermit unterbrechen, weil das Ausgangsmaterial völlig erschöpft war. Inzwischen hatte ich Veranlassung gefunden, einige Parallelversuche anzustellen mit zwei mit den beschriebenen sicherlich nahe verwandten Körpern, der Chinasäure und dem daraus nach Hesse durch Wasserabspaltung entstehenden und sauer reagirenden Chinid, welches dieselbe Formel $C_7H_{10}O_6$ als die Shikimisäure besitzt. Wiewohl ich die Untersuchung, speciell des Chinids, weiter fortzusetzen hoffe, seien hier die schon erhaltenen Ergebnisse mitgetheilt, weil sie dazu dienen können, die Verschiedenheit genannter Körper mit der Shikimisäure klar hervortreten zu lassen und übrigens bei der Discussion der Constitution letzterer Säure verwerthet werden können.

	Chinid	Chinasäure	Shikimisäure
Formel	$C_7H_{10}O_6$	$C_7H_{12}O_6$	$C_7H_{10}O_6$
Entfärbt Permanganat .	nicht	nicht	momentan
Addirt Brom	nicht	nicht	zwei Brom
Ammoniaksalz	—	amorph	schön krystallisirt
Schmelzpunkt	—	161°	184°
Mit $MnO_2 + H_2SO_4$. .	—	liefert Chinon	liefert kein Chinon
Ein Körnchen mit H_2SO_4 sanft erwärmt	Grünblaue Lösung und Kohlenoxyd- Entwicklung	wie Chinid ¹⁾	Braunfärbung ohne Kohlenoxyd-Ent- wicklung

¹⁾ Chinid und Chinasäure geben also dieselbe Farbreaction wie die Dioxhydroshikimisäure. Verdünnt man jedoch die grüne Lösung und über-

Die Rotation der Chinasäure wurde von Hesse zu $[\alpha]_D = -43.9^\circ$ gefunden für Concentrationen $c = 1$ bis 10. Ich bestimmte dieselbe für Natriumlicht, wie auch die Brechungsindices einzelner Lösungen von noch höherer Concentration (10—50).

p.	dt	c	α_D	$[\alpha]_D$	n_D
44.301	1.197	53.03	-52.5°	-43.9°	1.4097
19.856	1.081	21.46	-21.2°	-43.8°	1.3647
12.269	1.049	12.87	-12.7°	-43.8°	—
8.6097	1.034	8.9	-8.8°	-43.8°	1.3469

Die Zahlen, welche der Hesse'schen völlig entsprechen, zeigen, dass die Rotation der Chinasäure nicht nur 4—6 Mal kleiner ist als die der Shikimisäure, sondern dass dieselbe nicht merklich mit der Concentration bis zu 53 pCt. sich ändert, während sie bei der Shikimisäure beträchtlich zunimmt.

Das Chinid stellte ich mir nach den Hesse'schen Angaben durch Erhitzen der Chinasäure auf $220-240^\circ$ dar. Die Masse wurde mit starkem Alkohol ausgekocht, heiss filtrirt, das Filtrat eingeeengt und das krystallisirende Chinid aus Weingeist und Wasser umkrystallisirt. Das so erhaltene Chinid reagirte aber entgegen der Hesse'schen Angabe völlig neutral, sodass hiermit eine Identität mit der Shikimisäure schon ausgeschlossen war. Uebrigens war es optisch inactiv. Schmp. 198° . Beim Kochen mit Kalkmilch, Entfernung überschüssigen Kalkes mittelst Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats, schied sich bei geeigneter Concentration der Lösung nach einiger Zeit ein in feinen Nadeln krystallisirtes, ebenfalls optisch inactives Kalksalz aus, das in lufttrockenem Zustande 4 Mol. Wasser enthält, entsprechend der Formel $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 4H_2O$. Aus diesem Kalksalze wurde dann durch Entfernung des Kalks mittelst Schwefelsäure und Alkohol, Fällung überschüssiger Schwefelsäure durch alkoholische Bleiacetat-lösung, ein Filtrat erhalten, woraus sich, nach der Entfernung des Bleis durch Schwefelwasserstoff, beim Eindampfen eine gut krystallisirte, optisch inactive Chinasäure erhalten liess. Ob diese Säure wie auch das Chinid und die Dioxyhydroshikimisäure in optisch activen Stereoisomeren spaltbar sind, habe ich bis jetzt noch nicht untersucht.

Sowohl von der activen, wie von der inactiven Chinasäure bestimmte ich die Mol. Leitfähigkeit.

sättigt mit Kalilauge, so giebt letztere Säure keine, Chinid und Chinasäure dagegen deutliche blaue Fluorescenz.

Active Chinasäure ¹⁾, $\mu_{\infty} = 303$ (14.1) Inactive Chinasäure,
 $\mu_{\infty} = 283$ (9°)

ν	μ	100 m	log C + 10	ν	μ	100 m	log C + 10
7.849	13.88	4.58	6.4472	6.745	10.71	3.79	6.337
.2	19.45	6.38	6.4429	.2	15.15	5.35	6.344
.4	27.35	9.00	6.4528	.4	21.2	7.48	6.344
.8	38.0	12.54	6.4468	.8	29.7	10.5	6.352
.16	52.1	17.2	6.4539	.16	40.2	14.2	6.331
.32	68.8	22.71	6.4244	.32	55.1	19.5	6.332
.64	94.4	31.15	6.4480	—	—	—	—
.128	122.7	40.51	6.4387	—	—	—	—
.256	155.9	51.45	6.4336	—	—	—	—

100 C = 0.0277

100 C = 0.022.

Die beiden Zahlen zeigen somit keinen erheblichen Unterschied in der Leitfähigkeit beider Säuren; sie sind von derselben Grössenordnung und ca. 8 Mal grösser als die der Hydroshikimisäure und etwa 3 Mal geringer als die der Dioxyhydroshikimisäure.

Bei der Reduction des Chinids in saurer Lösung mit Natriumamalgam wurde kein alkalische Cuprilösung reducirender Körper gebildet. Kryoskopische Bestimmungen in Urethan ergaben für Chinid die einfache Formel $C_7H_{10}O_5$. Die inactive Chinasäure verhält sich Schwefelsäure gegenüber wie die active Säure.

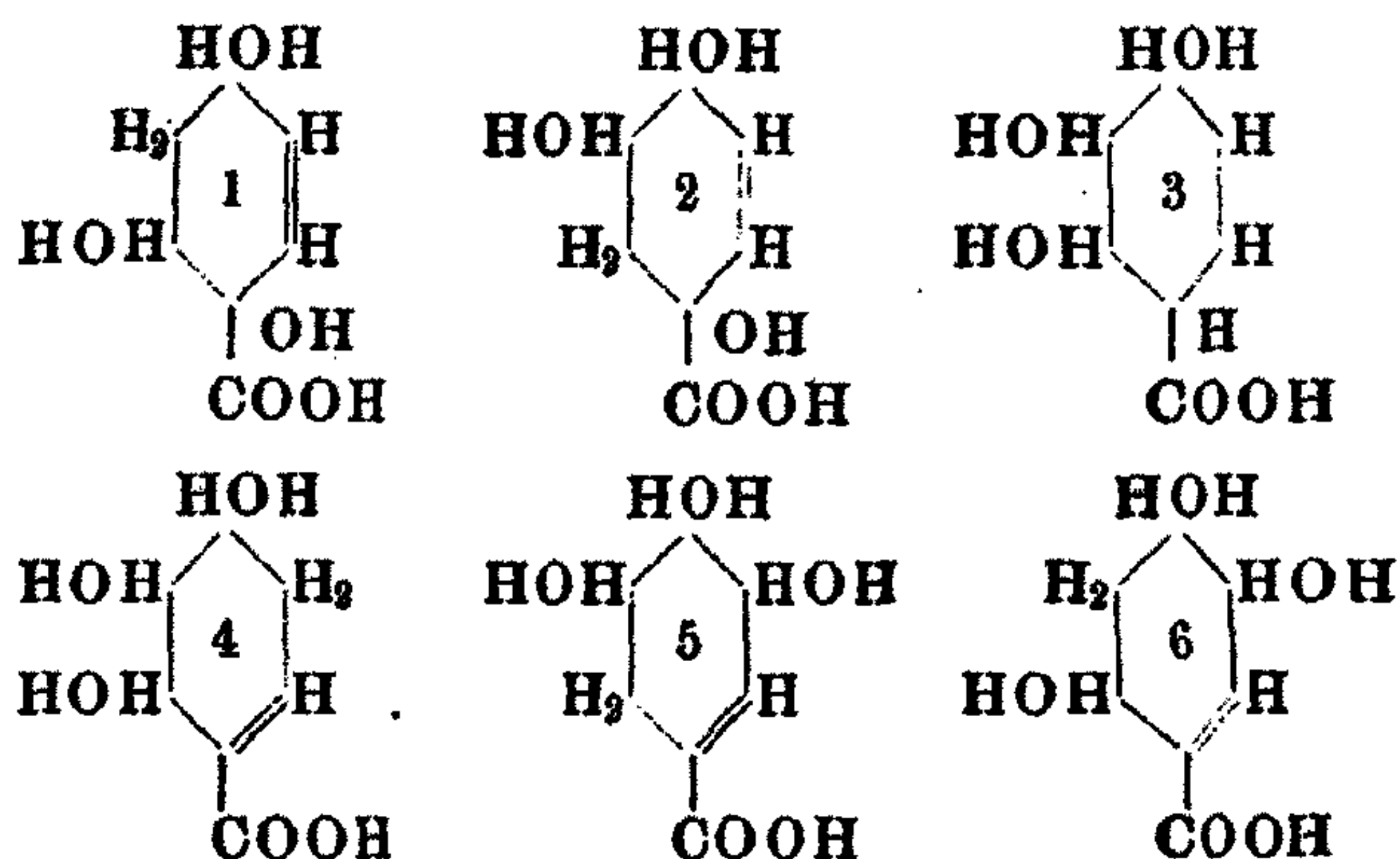
Constitution der Shikimisäure.

Wie schon hervorgehoben, darf in der Säure wegen der leichten Ueberführung in aromatische Körper ein sechsgliedriger Kohlenstoffring angenommen werden. Die leichte Entstehung von *p*-Oxybenzoësäure sowie von Benzoësäure aus der Hydroshikimisäure durch Erwärmen mit Salzsäure lässt wohl keine andere Deutung zu. Die

¹⁾ Die gewöhnliche active Chinasäure wurde übrigens schon von Hrn. Prof. Ostwald untersucht, jedoch findet sie sich nicht erwähnt in der am Schlusse seiner späteren Arbeiten gegebenen tabellarischen Uebersicht (Zeitschr. f. phys. Chem. III. 5, 418). Vermuthlich gehörte die Chinasäure somit zu denjenigen Substanzen, wovon der Autor eine Revision erwünscht erachtete (vergl. ibid. II, 5, 280). Da für meinen Zweck die Mol.-Leitfähigkeit dieser Säure eine besondere Bedeutung besass, hielt ich deshalb eine erneute Bestimmung nicht für überflüssig. Die gefundenen Werthe stehen, wie ersichtlich, in völliger Uebereinstimmung mit der Ostwald'schen Verdünnungsformel. Die Constante ist etwas niedriger als die, welche sich aus den von Ostwald gefundenen Zahlen ergibt. (Lehrb. der Allgem. Chemie 1. Aufl.).

Additionsfähigkeit von zwei Wasserstoff- oder Bromatomen setzt in der Shikimisäure entweder eine Doppel- oder eine Parabindung voraus. Aus den Bayer'schen Untersuchungen über Hydrophthalsäuren geht nun hervor, dass die Paradibromsäuren bei der Behandlung mit Zink und Essigsäure eine um zwei Wasserstoffatome reichere Hydrosäure liefern, während die Orthodibromide sich dabei normal verhalten und in die ungesättigte Säure zurückverwandelt werden. Da nun die Dibromshikimisäure letzteres Verhalten zeigt, so darf auf die Anwesenheit einer Doppelbindung geschlossen werden. Uebrigens ist mit der Annahme einer Doppelbindung in der Shikimisäure im Einklang die momentane Entfärbung von Kaliumpermanganat, welche weder bei der Hydrosäure noch bei der Dioxysäure eintritt.

Der scharfe einbasische Charakter der Shikimisäure und die Bildung von Triacidoxylsäuren beim Erhitzen mit Säureanhydriden giebt ferner Aufschluss auf die Functionen der fünf Sauerstoffatome, wovon zwei in der Carboxylgruppe, die drei übrigen als alkoholische Hydroxyle vertreten sind. Eins dieser Hydroxyle muss nun wegen der Bildung von *p*-Oxybenzoësäure die Stellung einnehmen und da an dem doppelt gebundenen Kohlenstoffpaar kein Hydroxyl gebunden sein kann, wegen der Bildung eines beständigen Dibromids mit correspondirendem Lacton und Dioxysäure, so kann die Doppelbindung auch nicht die γ - δ -Stellung besitzen. Uebrigens lassen sich gegen eine γ - δ -Doppelbindung mehrere andere Gründe geltend machen, die sich zum Theil aus dem Weiteren leicht ergeben. Von der grossen Zahl der Ortsisomeren der Formel $C_7H_{10}O_5$ kommen daher nur folgende in Betracht:



Die beiden ersteren mit α -Hydroxyl dürfen jedoch mit Sicherheit ausgeschlossen werden, weil sie weder von der geringen Leitfähigkeit der Hydrosäure, noch von deren erheblicher Steigerung in der Dioxysäure (25fach) und der Dibromsäure (250fach) Rechenschaft geben.

Letzteres gilt nun auch von Formel 3, wiewohl diese die geringe Leitfähigkeit der Hydrosäure und der Shikimisäure besser zum Ausdruck bringt; die Formel 3 ist aber ferner nicht wahrscheinlich, weil nach den Bayer'schen Erfahrungen an Hydroptalsäuren eine derartige Säure sich nicht leicht hydriren liesse und ammoniakalische Silberlösung in der Wärme reduciren würde. Ueberhaupt würde eine solche Säure wenig beständig sein und leicht beim Erwärmen mit Alkalien ihre β - γ - in eine α - β -Doppelbindung umtauschen. Im Allgemeinen scheint doch diejenige Lage der Doppelbindung die stabilere zu sein, welche sich der negativeren Gruppe am meisten benachbart findet; dies erklärt wenigstens, weshalb bei den β - γ -ungesättigten Säuren, Hydropiperin-, Hydrosorbin-, Phenylisocrotonsäure u. s. w. (Fittig¹⁾, β - γ -Hydroptalsäure und Hydromuconsäure (Bayer²⁾ die Doppelbindung beim Erwärmen mit Alkalien sich nach der Peripherie in der Nähe der Carboxylgruppe verlegt, dagegen bei allen von mir untersuchten Allylbenzolderivaten³⁾ die peripherische Doppelbindung mehr nach innen, in der Nähe der negativen Phenylgruppe sich umlagert⁴⁾.

Die Shikimisäure ist nun gegen die Erwärmung mit mässig verdünnten Alkalien völlig beständig, sogar ohne ihre Rotation dabei zu ändern, so dass ihr wohl keine in dieser Hinsicht labile Constitution zugeschrieben werden kann.

Es bleiben somit zur Discussion noch die drei Formeln mit einer α - β -Doppelbindung übrig. Gehen wir dabei von der Annahme aus, dass die Wasserabspaltung beim Uebergang der Shikimisäure und der Hydrosäure in *p*-Oxybenzoësäure und Benzoësäure zwischen benachbarten Kohlenstoffen stattfindet, so kann nur die Formel (6) die richtige sein. Denn ohne *p*-Wasserabspaltung lässt sich die Formel (4) weder in *p*-Oxybenzoësäure, noch die entsprechende Hydrosäure in Benzoësäure überführen. Letzteres gilt auch von Formel (5), wogegen Formel (6) beide ermöglicht. Wenn nun auch die Leichtigkeit, womit die Wasserabspaltung durch einfache Erwärmung mit Salzsäure bei Wasserbadtemperatur für eine Orthoabspaltung spricht, so lässt sich die Möglichkeit einer *p*-Wasserabspaltung a priori nicht ganz in Abrede stellen, wegen der Analogie mit der Parabromwasserstoffabspaltung bei bestimmten Bromhydro-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. (251) 256.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 55.

⁴⁾ Es scheint mir nicht unmöglich, dass bei den obengenannten Säuren die verschiedene Lage der Doppelbindung ähnliche Verhältnisse bezüglich der Refraction und Dispersion bedingt als bei den Allylbenzolderivaten, was ich demnächst zu untersuchen hoffe.

phtalsäuren (Baeyer u. Herb.¹⁾); allein sie wird dann auch nur anzunehmen sein, falls eine Orthoabspaltung nicht möglich ist. Dies ist nur bei Formel (4) wohl der Fall zwischen CHOH (4) und CH_2 (3), so dass hier eher eine *m*- oder *o*- als eine *p*-Oxybenzoësäure zu erwarten wäre.

Die Formel (4) ist schon daher wenig wahrscheinlich.

Von den beiden übrigbleibenden Formeln (5) und (6) findet nun (5), abgesehen von der Nothwendigkeit der Annahme einer Parawasserabspaltung, wenig Stütze in den Verhältnissen der Leitfähigkeit der untersuchten Körper, wogegen sie in völligem Einklang mit Formel (6) stehen.

Vergleicht man nämlich die gefundenen Werthe mit den Constanten²⁾ anderer Oxysäuren u. s. w., so ergibt sich zunächst, dass die untersuchten Körper auch in Bezug auf ihr Leitvermögen nicht den aromatischen, sondern den Fettkörpern an die Seite zu stellen sind. Ferner aber tritt nicht nur ein völliger Parallelismus, sondern sogar eine Identität beider Zahlenreihen deutlich hervor, wie aus nachstehender Tabelle erhellt.

C_3	K	C_7	K
Propionsäure	0.00134		
Oxpropionsäure (βOH)	0.0031	Hydroshikimisäure (βOH)	0.0031 ³⁾
Acrylsäure ($\alpha\beta=$)	0.0056		
		Shikimisäure ($\alpha\beta=+\beta\text{OH}$)	0.0071
Oxypropionsäure (αOH)	0.0138		
		Chinasäure, inactiv (α u. βOH)	0.022
Glycerinsäure (α u. βOH)	0.0228	Dioxyhydroshikimisäure, inactiv (α u. $2\beta\text{OH}$)	0.072

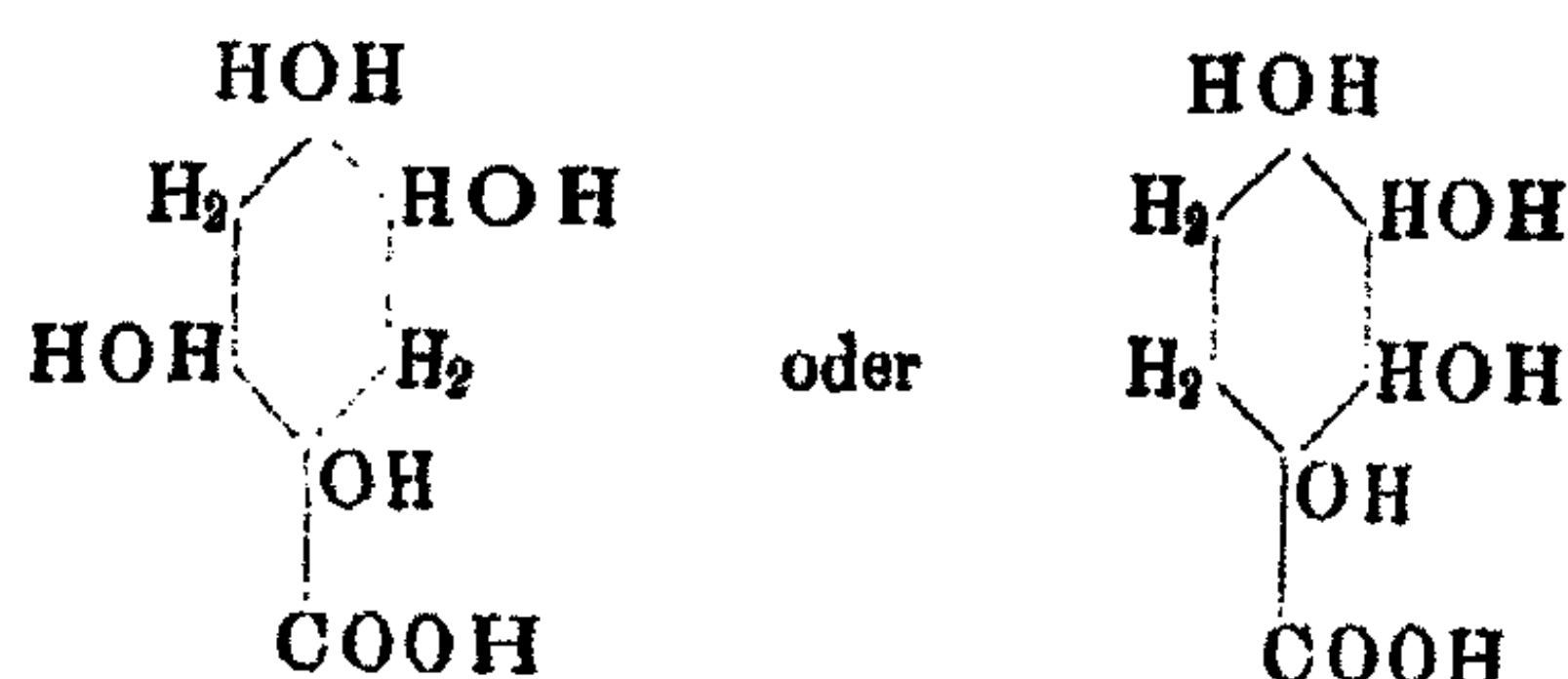
Dass die Hydroshikimisäure und folglich auch die Shikimisäure kein α -OH enthalten kann, darf wohl aus der geringen Leitfähigkeit in Vergleich mit der Constante der α -Oxypropionsäure gefolgert werden. Die Constante der Propionsäure wird durch eine $\alpha\beta$ -Doppelbindung (Acrylsäure) um gleichviel erhöht als die Differenz beträgt zwischen den Constanten der Shikimisäure und Hydrosäure, was mit der Annahme einer $\alpha\beta$ -Doppelbindung in ersterer Säure im Einklang ist.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. [258], 1.

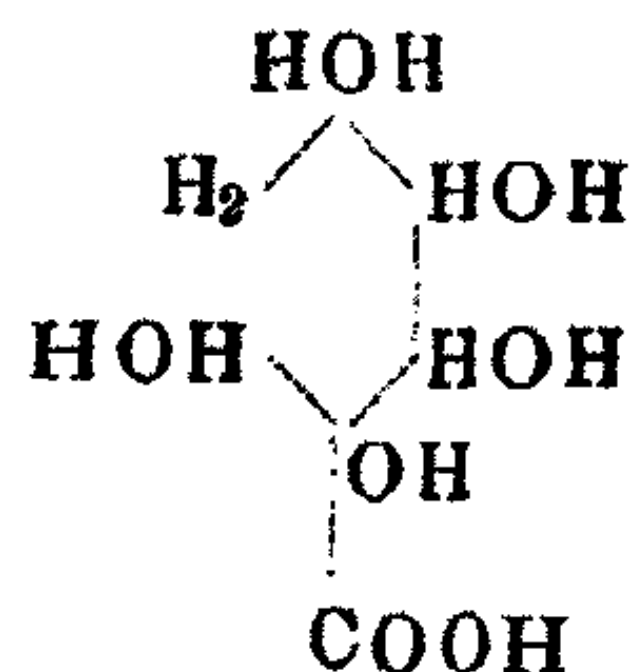
²⁾ Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. III, 5, 418.

³⁾ Die γ - und δ -Hydroxyle sind hierbei ausser Betracht gelassen, weil sie auf die Grösse der Leitfähigkeit von α - und β -Oxysäuren keinen erheblichen Einfluss ausüben (vergl. z. B. die zahlreichen von Ostwald untersuchten Oxybenzoësäuren).

Bei der Chinasäure darf auf Grund der chemischen Thatsachen ausser einem γ und δ -Hydroxyl auch ein α -OH angenommen werden, wegen die Stellung des vierten OH unbestimmt ist. Nun zeigen obige Zahlen, dass die Constante der β -Oxypropionsäure durch ein α -OH (Glycerinsäure) genau um soviel erhöht wird als die Differenz zwischen den Constanten der Hydroshikimisäure und Chinasäure beträgt, was mit der Annahme eines α -OH in der Chinasäure stimmt, und weil beide Zahlenpaare sogar völlig identisch sind, ist die Voraussetzung wohl nicht zu gewagt, dass sowohl in der Chinasäure als in der Hydroshikimisäure ein β -OH vorkommt. Die Chinasäure würde somit folgende Constitution besitzen:



Die noch bedeutend höhere Leitfähigkeit der Dioxyhydroshikimisäure kann dann nur durch ein zweites β -OH erklärt werden¹⁾ und führen beide Formeln der Chinasäure zu derselben Constitution der Dioxyhydroshikimisäure:



welche der der Shikimisäure (6) und nicht (5) entspricht.

¹⁾ Die Constanten für α -Oxypropionsäure und ($\alpha\beta$ -OH) Glycerinsäure ergeben, dass das β -OH eine etwa 1.6fache Steigerung der Leitfähigkeit der α -Säure veranlasst. Ist nun die Chinasäure mit der Glycerinsäure vergleichbar und enthält die Dioxyhydroshikimisäure noch ein zweites β -OH, so würde die Leitfähigkeit der Chinasäure dadurch noch eine 3.5fache Steigerung erfahren, dieses zweite β -OH somit einen noch grösseren Einfluss als das erstere β -OH ausüben. Es mag dieses auf den ersten Blick einige Befremdung erwecken, dieselbe verschwindet jedoch, wenn man einen analogen Fall in Betracht zieht. Die Constante der Benzoësäure ($K=0.006$) wird nämlich durch ein β -OH in der Salicylsäure ($K=0.102$) auf das 17fache gesteigert; ein weiteres γ -OH ändert dieselbe kaum ($K=0.114$ für 1, 2, 3 und $K=0.108$ für 1, 2, 5, Oxysalicylsäure), dagegen ist die Constante der 1, 2, 6, Dioxybenzoësäure (mit 2 β -OH) = 5.0. Auch hier also eine bedeutend grössere Steigerung der Leitfähigkeit durch das zweite β -OH als durch das erstere.

Durch weitere Untersuchung sowohl des Chinids als der Shikimisäure hoffe ich sowohl über die Stellung der Hydroxylgruppen endgültigen Aufschluss, als auch bezüglich der Wahl zwischen den zahlreichen theoretisch möglichen Stereoisomeren die erwünschten Daten beibringen zu können.

Amsterdam, im März 1891.

211. Angelo Angeli: Zur Kenntniss des Eulyts.

(Eingegangen am 20. April.)

Vor vielen Jahren hat Baup¹⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Citraconsäure zwei krystallisirte Körper erhalten, nach ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol Eulyt $C_8H_8N_4O_7$ und Dyslyt $C_8H_8N_4O_6$ genannt, über welche sich in der Literatur nur spärliche Angaben vorfinden. Die Beobachtungen Baup's wurden später von Basset²⁾ bestätigt, jedoch nicht wesentlich erweitert. In den letzten Jahren haben sich Ciamician und Zatti³⁾ mit dieser merkwürdigen Reaction beschäftigt, sie konnten aber nicht die beiden von Baup beschriebenen Verbindungen erhalten, sondern beobachteten nur die Bildung von Eulyt. Die Baup'sche Formel wurde dabei bestätigt gefunden und durch Ermittlung des Moleculargewichtes festgestellt.

Ich habe diese Versuche wieder aufgenommen, um die Constitution des Eulyts zu ermitteln, und möchte in dieser und in der folgenden Abhandlung meine diesbezüglichen Erfahrungen mittheilen.

Eulyt ist ein sehr widerstandsfähiger Körper, welcher von concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure nur beim Erhitzen im Rohr bei höherer Temperatur angegriffen wird; von Essigsäureanhydrid wird er nicht verändert. Den Alkalien gegenüber leistet er geringeren Widerstand, da er auch in der Kälte unter Bildung von salpetrigsauren Salzen zersetzt wird. Die gelbe alkalische Lösung giebt auf Zusatz von Jod, in der Wärme, eine reichliche Ausscheidung von Jodoform. Gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, ebenso wie gegen Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid verhält sich Eulyt indifferent.

Von den vielen Versuchen, die ich mit Eulyt angestellt habe, will ich nur diejenigen, welche sein Verhalten gegen saures schwefel-

¹⁾ Jahresberichte für Chemie 1851, 405.

²⁾ Jahresberichte für Chemie 1872, 526.

³⁾ Gazzetta Chimica XIX, 263.

saures Kali betreffen, ausführlicher erwähnen, da nur diese Reaction mich zu bemerkenswerthen Ergebnissen geführt hat.

Wenn man Eulyt mit saurem Kaliumsulfat und etwas Bimsteinpulver in einer kleinen Retorte im Metallbad erhitzt, so entwickeln sich reichlich salpetrige Dämpfe und es destillirt, neben etwas unverändertem Eulyt, ein schwach gelbgefärbtes Oel von eigenthümlichem Geruch. Es ist zweckmässig, die Operation jedesmal mit nur kleinen Mengen (0.3 g Eulyt) auszuführen, weil sonst die Zersetzung unter Verpuffung erfolgt. Das Destillat enthält einen ketonartigen Körper, welcher sich durch Behandlung mit 50 procentiger Essigsäure von dem darin fast unlöslichen, unveränderten Eulyt trennen und leicht in ein krystallinisches Hydrazon überführen lässt. Wenn man die abfiltrirte essigsäure Lösung mit Phenylhydrazin versetzt, so scheidet sich, namentlich beim Reiben mit einem Glasstabe, ein gelber Niederschlag aus, der durch Zusatz von wenig Wasser sich rasch vermehrt und die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllt. Die Verbindung lässt sich durch Krystallisation aus siedendem Alkohol, schliesslich durch Fällen mit Ligroin aus ihrer Lösung in Essigäther leicht reinigen und bildet orangegelbe Krystallblätter, welche bei 110—111° schmelzen.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{18}H_{18}N_6O_4$.

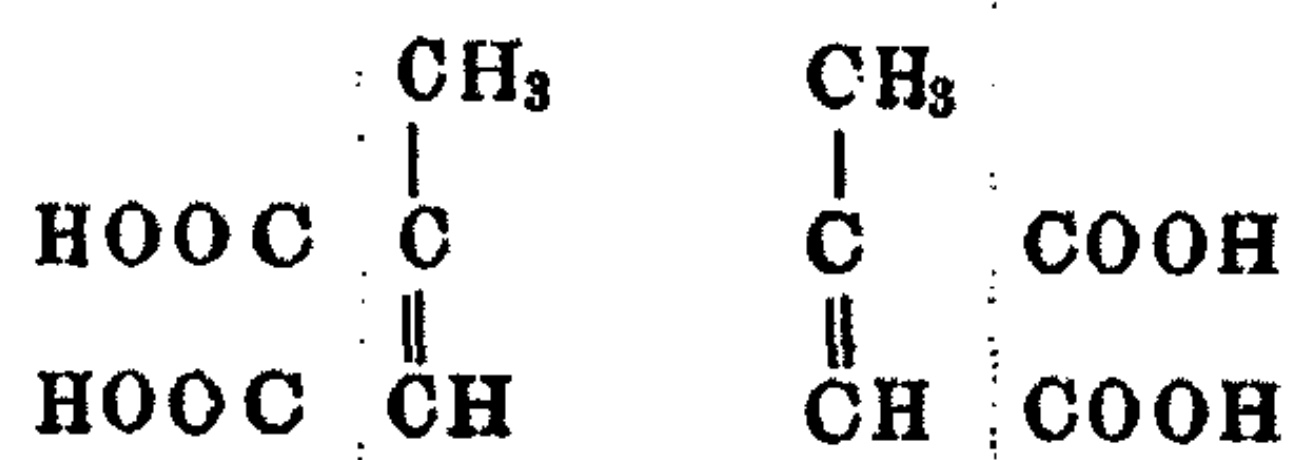
	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{18}N_6O_4$
C	56.86	56.54 pCt.
H	5.11	4.71 „
N	22.26	22.00 „

Die neue Verbindung muss als Dihydrazon eines Diketons folgender Formel



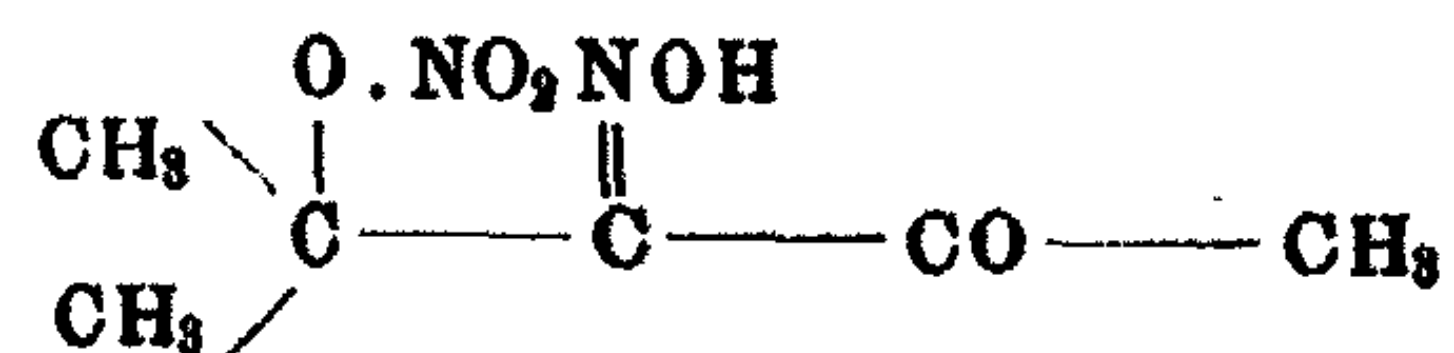
aufgefasst werden, welches, wie man sieht, ebenso wie der Eulyt 6 Kohlenstoff- und 6 Wasserstoffatome enthält. Da es sich nicht mit *o*-Phenylendiamin verbindet, so dürften darin die Ketonsauerstoffatome nicht benachbart sein.

Zur Feststellung der Constitution des Eulyts wird die Bildung des eben beschriebenen Diketons nicht ohne Bedeutung bleiben, obwohl sich vor der Hand darüber nur wenig aussagen lässt. Ich glaube jedoch, dass man unter Berücksichtigung der Untersuchungen Franchimont's über das Verhalten zweibasischer Fettsäuren gegen Salpetersäure annehmen kann, dass bei Einwirkung der letzteren auf Citraconsäure die Bildung des Eulyts unter Abspaltung der Carboxylgruppen



und Vereinigung der übrigbleibenden Reste erfolgt.

Eine solche Condensation würde lebhaft an die von Sandmeyer beobachtete Bildung des Isonitrosodiacetonitrats¹⁾ durch Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Aceton



und an die Synthesen des Diphenylglyoximhyperoxyds¹⁾ und Diphenyldinitrosacyls²⁾ aus Benzaloxim und Nitrosoacetophenon erinnern.

Bologna, den 18. April 1891.

Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

212. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Acetonylaceton.

(Eingegangen am 20. April.)

Im Anschluss an die in der vorigen Abhandlung mitgetheilten Versuche habe ich mir vorgenommen, das Verhalten einige Fettkörper mit sechsatomiger, normaler Kohlenstoffkette gegen Salpetersäure zu untersuchen, um dabei Erfahrungen zu sammeln, welche zur Beurtheilung der Constitution des Eulyts verwendet werden könnten.

Ich habe zunächst das Acetonylaceton in dieser Hinsicht studirt, behalte mir jedoch vor, auch das Diallyl der Einwirkung von Salpetersäure und salpetriger Säure zu unterwerfen. Henry³⁾ hat im Jahre 1869 durch Behandlung des Diallyls mit Stickstoffdioxyd eine Verbindung erhalten, welcher er die Formel



zuschreibt, ich glaube jedoch, dass ihr wahrscheinlich eine dem Amylennitrosat⁴⁾ entsprechende Constitution zukommen dürfte.

Wird Acetonylaceton (1 g) mit der fünffachen Menge concentrirter Salpetersäure ($d = 1.45$ bei 15°) übergossen, so findet nach schwachem Erwärmen eine äusserst lebhaft Reaction statt; nach dem Abkühlen scheiden sich aus der gelben Flüssigkeit grosse, farblose Krystalle ab.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1588.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2837.

³⁾ Diese Berichte II, 279.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 288; 248, 161; 262, 324.

Dieselben lassen sich leicht durch Krystallisation aus kochendem Benzol reinigen und schmelzen bei 128 — 129°.

Die Analyse führt zur Formel: $C_6H_4N_2O_3$.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4N_2O_3$
C	47.56	47.37 pCt.
H	2.94	2.68 „
N	18.28	18.42 „

Die neue Verbindung löst sich leicht in Benzol, Aceton und Essigester, weniger leicht in gewöhnlichem Aether und ist fast unlöslich in Wasser und Ligroin. Sie wird von den kohlen-sauren Alkalien nicht angegriffen; in den Aetzalkalien löst sie sich mit gelber Farbe. Die Liebermann'sche Nitrosoreaction wurde nicht erhalten. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt die Substanz unter lebhafter Verpuffung.

Mit Phenylhydrazin bildet der eben beschriebene Körper ein schwerlösliches Hydrazon, welches leicht durch Behandlung seiner warmen, essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin und nachheriges Verdünnen mit etwas Wasser als gelber Niederschlag herausfällt. Zur Reinigung wurde dasselbe einige Male in siedendem Aceton gelöst und mit Ligroin gefällt. Man erhält so kleine, gelbe Nadelchen, welche bei 161° unter Zersetzung schmelzen.

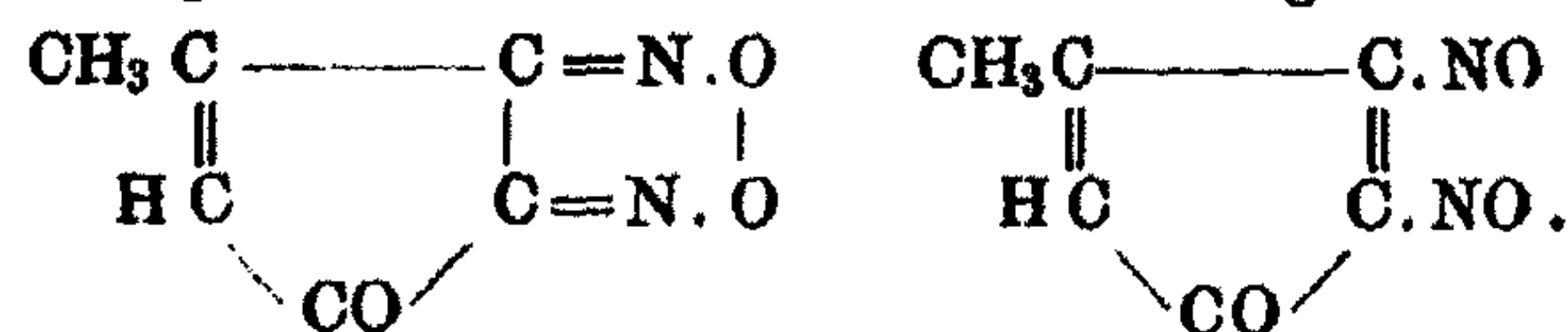
Ihre Zusammensetzung entspricht jener eines Hydrazons:



	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_4O_3$
N	23.25	23.14 pCt.

der früher beschriebenen Verbindung.

Was die Constitution dieser letzteren anbetrifft, so wären dafür zunächst die folgenden Formeln der näheren Prüfung zu unterziehen:



Danach wäre der Körper als ein Derivat des Methylketopentens zu betrachten, und ich hoffe alsbald in der Lage zu sein, diese Frage einer Lösung entgegenzubringen.

Ich will zum Schlusse noch erwähnen, dass die aus Acetonyl-aceton erhaltene Substanz allem Anscheine nach auch aus dessen Dioxim durch Behandlung mit Salpetersäure entsteht.

**218. Emil Petersen: Fluorverbindungen des Vanadins.
(Berichtigung.)**

(Eingegangen am 1. April.)

In diesen Berichten XXI (Ref. 586) wurde über 3 neue Fluorverbindungen des Vanadins, von Piccini und Giorgio dargestellt, referirt. Dies veranlasste mich, gleich darauf (diese Berichte XXI, 3257) eine vollständige Liste über 24 neue, von mir dargestellte und untersuchte Fluorverbindungen des Vanadins, von allen drei Oxydationsstufen abgeleitet — nebst mehreren analogen Verbindungen anderer Elemente — mitzutheilen. Drei von diesen hatten nämlich dieselbe Zusammensetzung wie die Salze im genannten Aufsatz, auf welchen ich verwies. Diesen Umstand scheinen die Verfasser merkwürdiger Weise dergestalt missverstanden zu haben, als ob ich mich auf ihre Resultate gestützt hätte, und sie reclamiren in einer Abhandlung, über die im »Chem. Centralblatt« (1890, p. 737) referirt ist, die mir aber leider erst jetzt vor Augen gekommen ist, ihr Recht zur Priorität und zur Fortsetzung der Arbeit.

Dass dies unmöglich der Fall sein kann, dass ich vielmehr die ganze Arbeit vollständig unabhängig von den Resultaten der Verfasser gemacht habe und gemacht haben muss, geht unwiderleglich daraus hervor, dass eine Abhandlung, welche die vollständige Untersuchung über Fluorverbindungen des Vanadins u. a., auch die drei besprochenen Verbindungen, von mir schon im August 1888 der naturwissenschaftlichen Facultät der hiesigen Universität eingeliefert war. Sie wurde im December 1888 in dänischer Sprache veröffentlicht¹⁾ und erschien weiter in Auszug im Journal für prakt. Chem. (N. F. Bd. 40, p. 44—62, 193—201, 271—296). Uebrigens waren die betreffenden Untersuchungen nachweislich mehr als ein Jahr vor der Publication beendet. Ich hielt es aber für unnütz, die Resultate einer mehrjährigen, in sich abgeschlossenen Arbeit stückweise zu publiciren.

Die Priorität der Publication bezüglich der drei besprochenen Verbindungen gehört den HHrn. Piccini und Giorgio. Wer sie zuerst gefunden hat, bleibt zweifelhaft, ist wohl auch ziemlich gleichgültig. Ein »Recht« zur Fortsetzung kenne ich für meinen Theil nicht, begrüße vielmehr mit Freuden jede Arbeit, welche — wie die der Verfasser — die gewonnenen Resultate bestätigt und erweitert.

Kopenhagen, im März 1891.

¹⁾ Vanadinet og dets normeste Analoger, 1888, 200 in 8vo., Kopenhagen.

214. Gregorius Poletaeff: Bestimmung der Constante der Siedetemperatur der secundären Alkohole mit secundären Radialen durch Untersuchung des Dipseudopropylcarbinols.

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

(Eingegangen am 11. April.)

Die directe Bestimmung der Constanten für die secundären Alkohole mit secundären Radialen lässt sich am bequemsten mit Hilfe des Dipseudopropylcarbinols ausführen. Dieser Alkohol siedet nach Münch¹⁾ im Mittel bei 131.5°. Zieht man nun entsprechend der Gleichung



von der Summe der Siedetemperaturen der zusammensetzenden Alkohole, d. h. des Methylalkohols (60°) und der zwei Isopropylalkohole (2×82.8°), d. i. von 225.6° die Siedetemperatur des Dipseudopropylalkohols ab, so ergibt sich eine Differenz von 94.1° und es entfällt folglich auf ein Molekül Wasser 47°. Indessen giebt diese Differenz²⁾ bei dem Methylisopropylcarbinol, wo sie gleich 90.3° ist, durch Abzug der dem primären Radiale entsprechenden 50° für den secundären Alkohol 40.3°, welche Zahl von den nach Münch's Daten erhaltenen 47° stark abweicht. Somit erscheinen zwei Möglichkeiten: entweder ist die auf Grund der Siedetemperatur des Methylisopropylcarbinols gemachte Schlussfolgerung falsch, — in solchem Falle müssen wir auf die Abhängigkeit der Siedetemperaturen in der angezeigten Richtung hin zu suchen Verzicht leisten, — oder aber die Angabe von Münch kann nicht richtig sein.

In Folge dessen war eine neue Bestimmung der Siedetemperatur des Dipseudopropylcarbinols sehr wünschenswerth. Natürlich musste dasselbe möglichst rein und in einer zu genaueren Untersuchungen genügenden Menge dargestellt werden.

Die mir als Ausgangsmaterial dienende Isobuttersäure war von Kahlbaum bezogen worden und siedete nach dem Trocknen mit Phosphorsäureanhydrid zwischen 146° und 151°.

Ausserdem überzeugte ich mich von der Natur der Säure durch Bereitung und Analyse ihres Calcium- und Silbersalzes.

Das Product der trocknen Destillation des isobuttersauren Calciums (etwa 230 g) wurde zur Isolirung des Dipseudopropylketons viele Male mit dem Dephlegmator von Ilinsky fractionirt. Die Schwierig-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 335.

²⁾ Diese Berichte XX, 1953.

kelt, das Dipseudopropylketon rein zu erhalten, worauf Popow¹⁾, Münch²⁾, Barbaglia und Succhi³⁾ hingewiesen haben, liegt in der längst bekannten Complicirtheit der Producte der trocknen Destillation des isobuttersauren Calciums. Für die Siedetemperatur des Dipseudopropylketons muss die für die grösste Portion, d. h. die, welche im Mittel bei 123,7° bei 761 mm Druck siedete, gefundene Temperatur angenommen werden.

Was die ferneren Eigenschaften des Dipseudopropylketons anbelangt, so fand ich, in Uebereinstimmung mit den früheren Forschern, dass es sich mit doppelt schwefligsaurem Natrium nicht verbindet. Die Angabe von Münch, das Dipseudopropylketon reducire ammoniakalische Silberlösung, kann ich nicht bestätigen, denn es lieferten nur die unter 100° siedenden Fractionen einen Silberspiegel, die Fraction 100°—110° zeigte nur Spuren der Reduction und die übrigen reducirten gar nicht.

Die Reduction des Ketons in a.koholischer Lösung bewirkte ich anfangs nach Münch mit metallischem Natrium, doch war ich in Folge der zu heftigen Reaction gezwungen, Natriumamalgam (dreiprocentiges), anzuwenden. Die Reduction wurde anfänglich unter Abkühlen, um dadurch eine starke Wasserstoffentwicklung zu vermeiden, vorgenommen; sobald die Wasserstoffentwicklung nachliess, wurde nicht mehr gekühlt, schliesslich musste man sogar zum Erhitzen im Dampfbade schreiten.

Die Reduction dauerte zwei Monate und es wurde im Vergleich mit der zur Reduction nöthigen Menge ein bedeutender Ueberschuss an Natrium genommen.

Die alkoholische Auflösung des schwachbraun gefärbten, reducirten Productes wurde zuerst so viel als möglich auf dem Wasserbade destillirt, später wurde die Destillation mit Wasserdampf fortgesetzt. Das über Potaasche getrocknete Destillat wurde mit dem Dephlegmator von Ilinsky fractionirt, wobei man ein Product mit dem Siedepunkt von 140° beim normalen Druck von 760 mm erhielt. Es war eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch und stark brennendem Geschmack.

Bei der Analyse wurde eine dem Heptylalkohol entsprechende Zusammensetzung gefunden.

I. 0.3057 g Substanz gaben 0.811 g Kohlensäure und 0.383 g Wasser.

II. 0.3692 g Substanz gaben 0.9751 g Kohlensäure und 0.4625 g Wasser.

¹⁾ Diese Berichte VI, 1256.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 328.

³⁾ Diese Berichte XIII, 1572.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₇	84	72.41	72.35	72.03 pCt.
H ₁₆	16	13.79	13.92	13.91 »
O	16	13.20		
	116	100.00		

Bei der Bestimmung des spec. Gewichtes wurde erhalten

	0°	20°
Gewicht des Alkohols	2.5441	2.4971
Gewicht des Wassers	3.0130	3.0083

Hieraus ist das spec. Gewicht auf Wasser von 4° bezogen und wegen der Wägung in der Luft corrigirt gleich:

$$\text{bei } 0^\circ d_4^0 = 0.8445,$$

$$\text{bei } 20^\circ d_4^{20} = 0.8288,$$

Ausdehnungscoefficient zwischen 0°—20° = 0.00094.

Die Bestimmung der Brechungsindices des Alkohols, welche bei 20° mit einem einen brechenden Winkel von 60°22' besitzenden Prisma ausgeführt wurde, gab nachstehende Werthe:

	Winkel	Indices
Na	30° 57' 30"	1.42259
Li _α	30° 45' 45"	1.42022
H _α	30° 47' 0"	1.42047
H _β	31° 22' 0"	1.42754
H _γ	31° 42' 0"	1.43156

Aus den Brechungsindices α und γ erhalten wir den Dispersionsindex $B = 0.37177$ und den Index für den Strahl mit unendlicher Wellenlänge $A = 1.41185$.

Hieraus ergibt sich das moleculare Brechungsvermögen:

$$\frac{A-1}{d_4^{20}} P = \frac{0.41185}{0.8288} \cdot 116 = 57.64.$$

Dem Alkohol von der Zusammensetzung C₇H₁₆O entspricht 57.37.

Mit demselben Index erhalten wir nach der Formel von Lorenz das moleculare Brechungsvermögen:

$$\frac{A^2-1}{A^2+2} \cdot \frac{P}{d_4^{20}} = \frac{0.99332}{3.9933} \cdot \frac{116}{0.8288} = 34.82.$$

Nach der Formel C₇H₁₆O berechnet sich 34.89.

Aus allen diesen Daten ergibt sich, dass, der Erwartung entsprechend, Heptylalkohol erhalten worden ist.

Um zu zeigen, ob die erhaltene Substanz wirklich die Constitution des Dipseudopropylcarbinols besitzt, musste zuerst die alkoholische Natur des erhaltenen Productes nachgewiesen und alsdann die Constitution mit Hilfe der Oxydationsproducte festgestellt werden.

Die alkoholische Natur zeigte sich in seiner Befähigung, bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid in einen Aether überzugehen.

Zu diesem Zwecke wurde die Substanz mit einer doppelt molecularen Quantität Essigsäureanhydrid im Verlauf von 12 Stunden in einem zugeschmolzenen Rohr bis auf 120° erhitzt. Danach wurde der Rohrinhalt mit Wasser behandelt, wobei sich eine unlösliche Schicht abschied, welche, nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat, eine farblose, angenehm nach Rum riechende Flüssigkeit darstellte. Der brennende Geschmack war nicht mehr zu beobachten. Beim Destilliren siedete das Product zwischen 155° — 160° und ging zum grössten Theil zwischen 156° — 158°, also im Mittel bei 157° über, wobei das Quecksilber im Thermometer bis +20° im Dampf steckte, das benachbarte Thermometer aber +30° zeigte, folglich die Correction gleich 2,7° ist; somit war die mittlere Siedetemperatur der Substanz corrig. 159,7° bei 752 mm Druck und 160° bei 760 mm.

Nach den Analysen ist die erhaltene Substanz der Essigäther des Heptylalkohols.

1. Eine vor dem Abdestilliren des Productes gemachte Analyse von 0,3014 g Substanz gab 0,751 g Kohlensäure und 0,318 g Wasser.

2. Eine nach dem Abdestilliren gemachte Analyse von 0,353 g Substanz gab 0,881 g Kohlensäure und 0,3657 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₉	108	68,35	67,96	68,07 pCt.
H ₁₈	18	11,39	11,72	11,51 »
O ₂	32	20,26	—	— »
	148	100,00		

Bei der Bestimmung des spec. Gewichtes wurde erhalten:

	bei 0°	bei 20°
Gew. der Substanz	2,6681	2,6141
Gew. des Wassers	3,0130	3,0083

woraus sich für die Dichte, auf Wasser von 4° bezogen und wegen der Wägung in der Luft corrigirt, folgende Werthe berechnen:

$$\begin{aligned} \text{Bei } 0^\circ \quad d_4^0 &= 0,8856 \\ \text{— } 20,5^\circ \quad d_4^{20,5} &= 0,8676 \\ \text{Ausdehnungscoefficient} &= 0,00101 \end{aligned}$$

Um aus dem Essigäther wiederum den Alkohol zu erhalten, wurde der Aether zunächst circa 10 Stunden mit einer starken wässrigen Aetzkaliösung behandelt; doch zeigte sich der Aether fast unverändert. Deshalb wurde er nunmehr mit alkoholischem Aetzkali in einem zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden lang auf 120° erhitzt.

Hiernach wurde der Rohrinhalt mit Wasser behandelt und der Destillation unterworfen. Das erhaltene Destillat wurde mit Wasser behandelt und die abgeschiedene unlösliche Schicht siedete, mit Wasser ausgewaschen und über Potasche getrocknet, zwischen 138° — 140° , Quecksilber bis 60° in den Dämpfen; das benachbarte Thermometer zeigte 38° , also beträgt die Correction 1.2° , was eine Siedetemperatur von 140.2° bei 754 mm und 140.4° bei 760 mm giebt, welche letztere Temperatur mit der früher gefundenen Siedetemperatur 140° nahezu übereinstimmt. Ebenso wie die Siedetemperatur waren auch die übrigen Eigenschaften des Alkohols mit den obigen die gleichen.

Zur Oxydation des Alkohols wurde ein Molekül Kaliumdichromat auf ein Molekül Alkohol genommen und in einer fünfprocentigen Auflösung von Schwefelsäure in der Menge, welche zur Bildung von Chromalaun genügte, aufgelöst. Bei der Vermischung mit dem Alkohol wurde sofort eine Reaction an der Farbenveränderung des Chromgemisches bemerkbar. Das Chromgemisch mit dem Alkohol wurde eine Nacht über bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am folgenden Tage wurde es auf dem Wasserbade etwa 8 Stunden lang erwärmt, wonach das Gemisch eine helle grüne Färbung annahm.

Die Producte der Oxydation mit dem Chromgemisch wurden der Destillation unterworfen. Hierbei wurde anfangs eine saure Portion erhalten, welche neutrale Producte enthielt, die nach der Neutralisation der Säuren mit Soda vermittelst Abdestillirens getrennt wurden. Das nunmehr erhaltene Oel wurde ausgewaschen und mit Potasche getrocknet. Es siedete bei 125° — 127° , war also Dipseudopropylketon, mit welchem es auch im Geruche übereinstimmte. Aus der wässrigen Flüssigkeit schied Potasche eine geringe ölige Schicht ab, die zwischen 56° — 58° siedete. Beim Schütteln mit doppelschwefligsaurem Natron wurden aus diesem Producte weisse perlmutterglänzende Krystalle erhalten.

Alle diese Eigenschaften und der Geruch deuteten darauf hin, dass das erhaltene Product Aceton war. Die nach der Trennung der neutralen Producte zurückgebliebene Portion wurde mit glasiger Phosphorsäure destillirt und das erste saure Destillat vorsichtig mit Soda neutralisirt. Es schied bei der Behandlung mit salpetersaurem Silber einen käsigen Niederschlag ab, welcher in heissem Wasser gelöst in Form von glänzenden breiten Platten auskrystallisirte. Hiernach lag das Silbersalz der Isobuttersäure vor, was auch die Analyse bestätigte.

1.) 0.207 g Substanz gaben nach dem Glühen 0.1145 g d. h. 55.31 pCt. Silber. Das Silbersalz der Isobuttersäure enthält 55.37 pCt. Silber.

Das zurückgebliebene Filtrat des Silbersalzes wurde eingedampft und gab beim Erkalten wieder Krystalle der nämlichen Form und Zusammensetzung.

2.) 0.159 g gaben nach dem Glühen 0.088 g oder 55.35 pCt. Silber.

Aus dem zweiten sauren mit Kohlensäure Silber neutralisirten Destillate wurde ein Salz erhalten, welches nach dem Eindampfen der Lösung krystallisirte; 0.0615 g dieses Salzes gaben beim Glühen 0.037 g oder 60.16 pCt. Silber.

Im essigsauren Silber müssen 64.67 pCt. Silber sein, woraus wir den Schluss ziehen können, dass dieses Salz ein Gemisch von essigsaurem und isobuttersaurem Salze war.

Somit erscheinen als genau constatirte Producte der Oxydation: das Dipseudopropylketon, die Isobuttersäure und das Aceton. Das Dipseudopropylketon muss das erste Oxydationsproduct des Dipseudopropylcarbinols sein. Was das Aceton und die Isobuttersäure an betrifft, so mussten sie nothwendiger Weise aus dem Dipseudopropylketon entstehen. Schliesslich konnte die Oxydation des Acetons auch Essigsäure geben, deren Anwesenheit auf Grund der letzten Analyse wahrscheinlich ist.

Somit entspricht die Reaction bei der Oxydation vollständig der Constitution des Dipseudopropylcarbinols, welche auf Grund der Entstehung desselben durch Reduction des Dipseudopropylketons angenommen werden muss.

Die erhaltenen Daten zeigen ohne Zweifel, dass das Dipseudopropylcarbinol bei den beschriebenen Darstellungsbedingungen und Umwandlungen keine Umlagerung erleidet.

Auf die Frage nach der Abhängigkeit der Siedetemperaturen von der Constitution geben die für das Dipseudopropylcarbinol erhaltenen Daten eine bestimmte Antwort. Die experimentelle Untersuchung hat vollständig den theoretischen Schluss bestätigt, dass der Siedepunkt des Dipseudopropylcarbinols nicht bei 131.5° , wie Münch angiebt, sondern bei 140° , d. h. um 8.5° höher liegt. Die theoretisch abgeleitete Siedetemperatur des Dipseudopropylcarbinols muss bei 145° liegen, doch ist diese Temperatur nur auf Grund von Daten eines einzigen Versuches bestimmt. Die genaueste Vorhersage erhält man aus dem Mittel vieler analoger Daten, und sie wird um so wahrscheinlicher, je mehr Daten derselben zu Grunde liegen. Daher muss man natürlich erwarten, dass aus dem erhaltenen Ergebniss für das Dipseudopropylcarbinol, zugleich mit dem früher bekannten Ergebniss für das Methylisopropylcarbinol, wir eine der Wirklichkeit nähere Grösse angeben können. Dies wird im gegenwärtigen Falle bestätigt, wenn wir das Mittel für den Einfluss der Ausscheidung der Wassermoleküle auf die Summe der Siedetemperaturen der sich paarenden Alkohole bei der Bildung secundärer Alkohole mit secundären Radicalen berechnen. Die Differenz zwischen der Summe der Siedetemperaturen

der Alkohole, welche das Dipseudopropylcarbinol bilden, und der des letzteren ist gleich:

$$225.6^{\circ} - 140^{\circ} = 85.6^{\circ}$$

gemäss der Paarungsgleichung:



Diese Differenz entspricht der Ausscheidung zweier Wassermoleküle und folglich erhält man den Einfluss eines Moleküls, bei secundären Alkoholen mit secundären Radicalen

$$85.6 : 2 = 42.8.$$

Aus der Siedetemperatur des Methylpseudopropylcarbinols berechnen wir denselben Einfluss hypothetisch, indem wir von der dem Einfluss des primären und secundären Radicals entsprechenden Differenz gemäss der Paarungsgleichung



die Constante des primären Radicals abziehen, d. h.

$$90.3^{\circ} - 50^{\circ} = 40.3^{\circ 1)}$$

Indem wir das Mittel aus dieser Grösse und der von mir aus dem Dipseudopropylcarbinol erhaltenen 42.8° nehmen, erhalten wir 41.5° . Auf Grund dieser Constante wird die Siedetemperatur des Methylpseudopropylcarbinols berechnet

$$202.8^{\circ} - (50 + 41.5) = 111.3^{\circ},$$

statt der von Wischnegrazky gefundenen 112.5° . Mit derselben Grösse berechnen wir für das Dipseudopropylcarbinol:

$$225.6^{\circ} - 2 \cdot 41.5 = 142.6^{\circ},$$

statt 140° .

Somit ist es möglich, auf Grund nur zweier gegebenen Siedetemperaturen der secundären Alkohole, welche secundäre Radicale enthalten, Siedetemperaturen mit einem nur 2.5° betragenden Fehler zu bestimmen.

Als unmittelbarer Schluss der obigen Auseinandersetzungen ergibt es sich, dass unsere Kenntnisse über die Abhängigkeit der Siedetemperaturen von der Constitution zur Beurtheilung der Genauigkeit der factischen Data hinreichen. Umgekehrt erscheint auch die Abhängigkeit der Siedetemperaturen von der Constitution im beschriebenen Falle bestätigt.

Vorliegende Arbeit ist auf Initiative und unter Leitung von Hrn. Prof. Flawian Flawitzky ausgeführt worden.

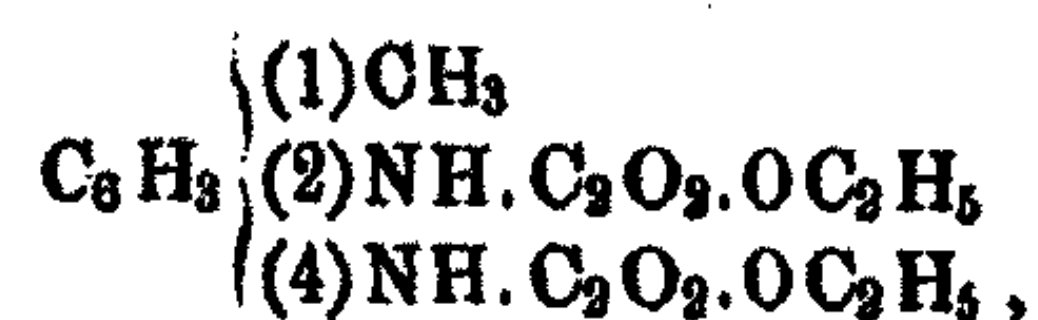
¹⁾ Diese Berichte XX, 1953.

215. Hugo Schiff und A. Vanni: Umwandlungen
des Amidotolyloxamäthans.

(Eingegangen am 24. April).

In einer Notiz über Amidotolyloxamsäure (diese Berichte XXIV, 870) haben wir bereits angegeben, dass nicht die Säure selbst, wohl aber ihr Aethyläther, das Amidotolyloxamäthan, der Einwirkung des Oxaläthers zugänglich ist. Werden beide Verbindungen unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol einige Zeit gekocht, so nimmt die Flüssigkeit intensive rothgrüne Fluorescenz an und sie enthält dann das

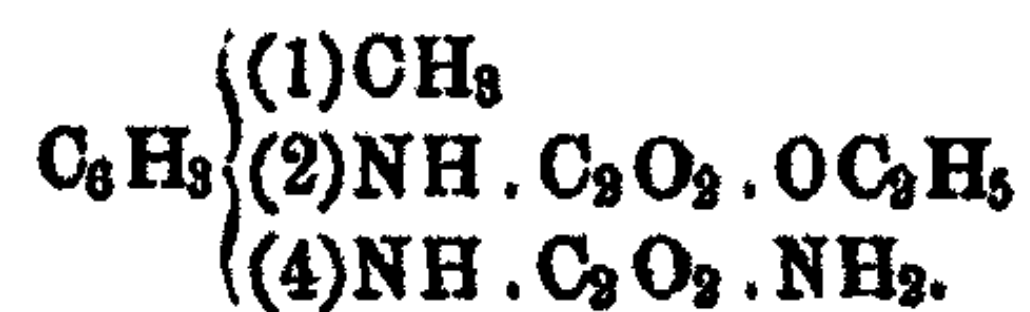
Toluylendioxamäthan,



welches beim Eindampfen auf dem Wasserbade als undeutlich krystallinische Masse zurückbleibt. Bei der Darstellung von Amidotolyloxamäthan durch Kochen der weingeistigen Lösung von Toluylendiamin mit Oxaläther findet sich die Dioxalverbindung in den letzten weingeistigen Mutterlaugen. Werden dieselben eingedampft und die basischen Bestandtheile durch verdünnte Salzsäure ausgezogen, so bleibt eine dunkelgelbe, kaum krystallinische Masse, welche in Weingeist sehr löslich ist, aber auch aus verdünntem Weingeist nicht vortheilhaft gereinigt werden kann. In kochendem Aether ist sie zwar nur wenig löslich, aber doch kann sie am ehesten durch häufiges Auskochen mit Aether rein erhalten werden. Die ätherischen Auszüge hinterlassen die Verbindung in aus kleinen Nadeln bestehenden, farblosen Krusten. Sie schmelzen bei 130°; ihre weingeistige Lösung ist fluorescirend.

Auch in das früher (l. c.) erwähnte, bei 223° schmelzende Amidotolyloxamid, $\text{C}_7\text{H}_8 \left\{ \begin{array}{l} (2)\text{NH}_2 \\ (4)\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{array} \right.$, kann durch Kochen seiner weingeistigen Lösung mit Oxaläther eine Aethoxalgruppe eingefügt werden, und es entsteht dann das dem obigen Dioxamäthan entsprechende Monamid:

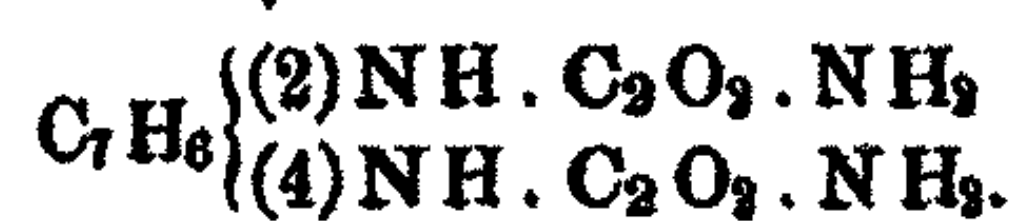
Oxamäthanotolyloxamid,



Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Weingeist in Büscheln von farblosen Nadeln, welche sich reichlich in Weingeist lösen und bei 210° unter Zersetzung schmelzen.

Werden die weingeistigen Lösungen der beiden vorstehend beschriebenen Verbindungen mit weingeistigem Ammoniak versetzt, dann erhält man

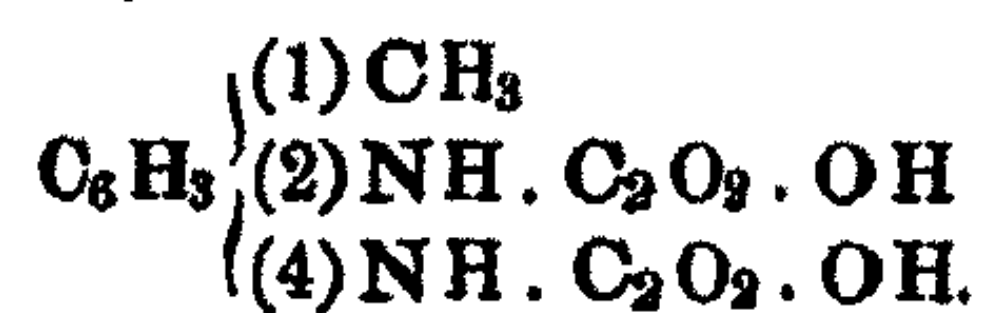
Tolylendioxamid,



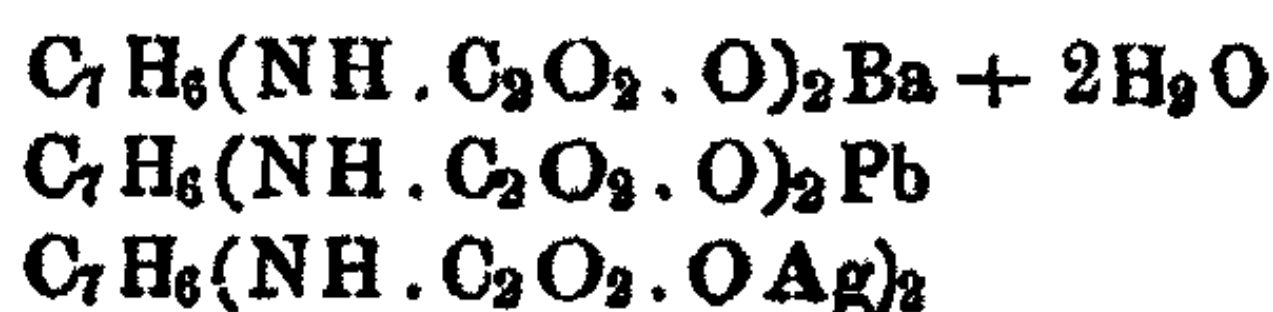
Namentlich die Lösung des Tolylendioxamäthans erstarrt alsbald zu einem Brei kleiner Krystalle, welche man mit Wasser, zuletzt mit etwas verdünnter Salzsäure auswäscht und einige Male aus Weingeist umkrystallisirt, um einen hartnäckig anhängenden grünen Farbstoff zu entfernen. Die Verbindung bildet ein feines weisses Krystallpulver, welches sich oberhalb 220° ohne Schmelzung zersetzt. Mit Anilin erhitzt entwickelt es Ammoniak, und neben Oxanilid entsteht noch eine in heissem Weingeist löslichere Verbindung, wahrscheinlich Tolylendioxanilid.

Wird, wie oben angegeben, das rohe Tolylendioxamid mit Wasser ausgewaschen, so nimmt dasselbe einen sehr intensiv süß schmeckenden Körper auf. Derselbe ist das durch Hydratation aus dem Dioxamid entstandene Ammoniaksalz der

Tolylendioxamsäure,



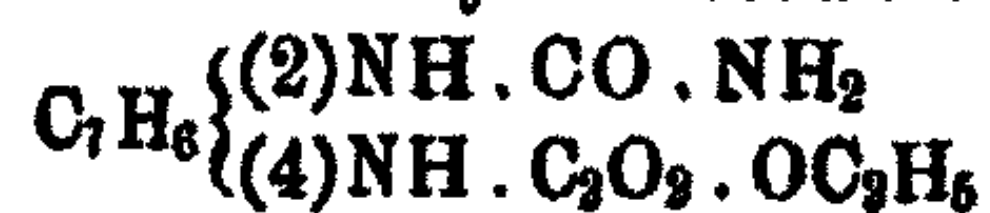
Bei langsamem Eindunsten der Lösung im Exsiccator verliert das Salz einen Theil der Base; der krystallinische Rückstand ist aber, auf Zusatz von wenig Ammoniak, wieder vollkommen zur stark süß schmeckenden Flüssigkeit löslich. Die freie Säure konnte weder aus dem Ammoniaksalz, noch aus dem Baryum- oder Bleisalz unzersetzt abgeschieden werden. Durch doppelte Zersetzung wurden aber aus dem Ammoniaksalz die Metallsalze:



dargestellt, und ihre Analyse ergibt unzweifelhaft, dass es sich um eine zweibasische Säure handelt. In warmem Wasser sind auch diese Salze unter Bildung von Oxalaten ziemlich leicht zersetzlich.

In diesen Berichten XXIV, 873 haben wir die Uramidotolyl-oxamsäure, $\text{C}_7\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} (2)\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ (4)\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{OH} \end{array} \right.$, kurz erwähnt. Der Aethyläther dieser Säure, nämlich das

Uramidotolyloxamäthan,



wird aus Amidotolyloxamäthan erhalten, indem man letzteres mittelst verdünnter Schwefelsäure in Sulfat überführt, welches aus heissem Wasser in glänzenden, in kaltem Wasser wenig löslichen Schuppen krystallisirt. Setzt man dem in Wasser suspendirten Sulfat die berechnete Menge von Kaliumcyanat in wässriger Lösung zu, so löst sich ersteres, aber sogleich scheidet sich die neue Verbindung krystallinisch aus. Mit Wasser gewaschen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt, schmilzt sie bei 218°. Versetzt man die weingeistige Lösung mit Ammoniak, so erhält man kleine farblose Krystalle von

Uramidotolyloxamid,



Vortheilhafter wird es erhalten, indem man Amidotolyloxamid in verdünnter Schwefelsäure löst und der Lösung die berechnete Menge von Kaliumcyanat zufügt. Die auch wenig in heissem Weingeist lösliche Verbindung schmilzt bei 239° unter theilweiser Zersetzung.

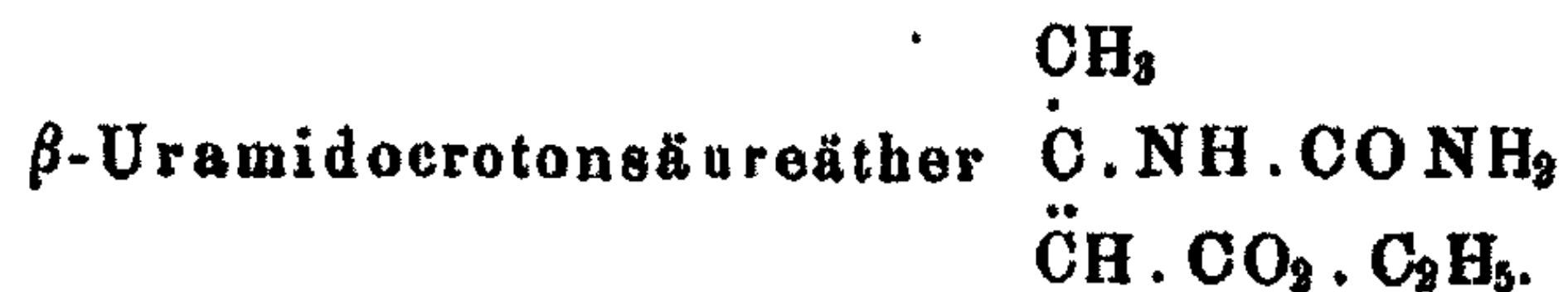
Florenz. Universitätslaboratorium.

216. P. Biginelli: Ueber Aldehyduramide des Acetessigäthers.

[Mitgetheilt von Hugo Schiff.]

(Eingeg. am 24. April.)

Harnstoff und Acetessigäther vereinigen sich nach Rob. Behrend¹⁾ zu gleichen Molekülen und bilden unter Wasserelimination den



Andererseits hat Hugo Schiff²⁾ von 1865 an die Einwirkung des Harnstoffs auf Aldehyde eingehender untersucht und gezeigt, dass sie sich in den meisten Fällen unter Wasserelimination in der Art vereinigen, dass das zweiwertige Aldehydresiduum zwei Atome Wasser-

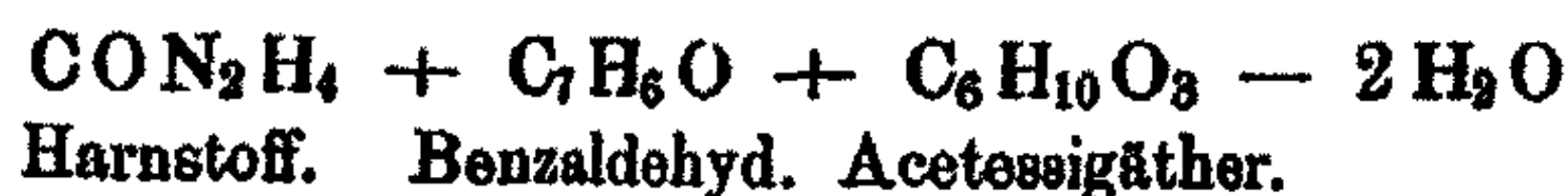
¹⁾ R. Behrend, Ann. Chem. Pharm. 299, 5, 258, 360.

²⁾ H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 151, 186, diese Berichte XV, 1393.

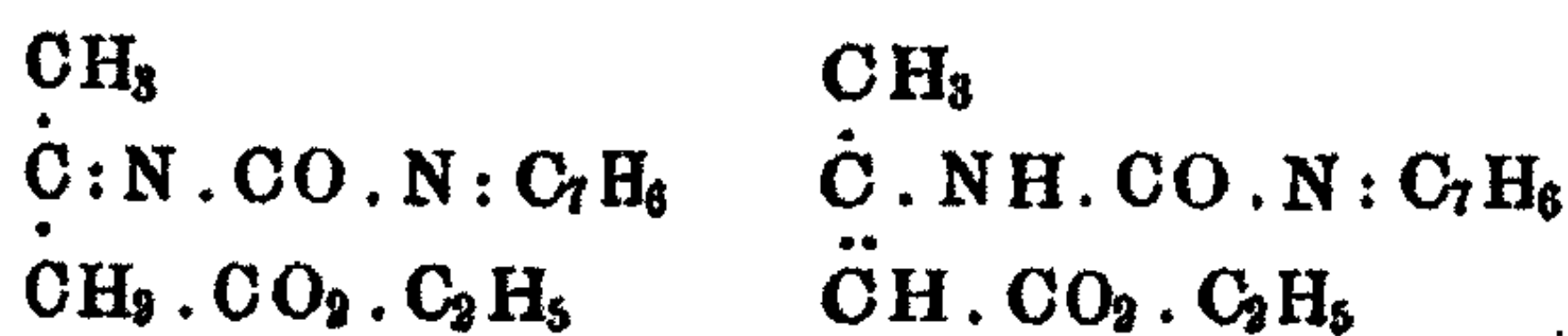
stoff in zwei Amidgruppen ersetzt, welche verschiedenen Harnstoffmolekülen angehören, und dass sich in solcher Weise mehrere Harnstoffmoleküle durch die Aldehydresidua zu »condensirten Harnstoffen« verketteten lassen. Nur für Acetaldehyd, Chloracetaldehyd, Acrolein und, wie es scheint, auch für Formaldehyd sind Verbindungen bekannt, welche Aldehyd und Harnstoff zu gleichen Molekülen enthalten.

Es war nicht uninteressant zu untersuchen, in welcher Weise die Reaction verlaufen würde, wenn Acetessigäther und Aldehyde gleichzeitig auf Harnstoff einwirken, und ob hierbei der Harnstoff sich wie die Diamine verhalten würde, für welche ich diese Reaction vor einiger Zeit studirt hatte³⁾. Nachstehend gebe ich eine vorläufige Mitteilung über Resultate, welche sich auf Harnstoff und auf condensirte Harnstoffe beziehen.

Lässt man eine Lösung von 13 g Acetessigäther, 10.6 g Benzaldehyd und 6 g Harnstoff in 15 — 20 g absolutem Alkohol etwa 2 Stunden rückfliessend kochen, so tritt kaum Färbung ein und beim Erkalten erstarrt die Lösung zur Krystallmasse. Auf dem Saugfilter gesammelt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und dann aus kochendem umkrystallisirt, erhält man farblose glänzende Blätter, manchmal bündelweise vereinigte platte Nadeln, welche constant bei 207 — 208° schmelzen. Ihre Analyse entspricht der Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2O_3$ und diese enthält:



Die Constitution der Verbindung ist durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt:



β -Benzuramidobuttersäureäther. β -Benzuramidocrotonsäureäther,

jenachdem der Acetessigäther als Acetoncarbonsäureäther oder als Oxycrotonsäureäther einwirkt.

Die Verbindung kann auch von Behrend's Uramidocrotonsäureäther aus dargestellt werden, wenn man letzteren in absolutem Alkohol löst und mit etwas mehr als einem Molekül Benzaldehyd 4 — 5 Stunden lang rückfliessend kochen lässt. Unter diesen Verhältnissen erfolgt die Umwandlung nur langsam. Rascher erfolgt sie auf Zusatz von etwas Acetessigäther, noch besser bei Gegenwart von einigen Tropfen concentrirter Salzsäure.

³⁾ P. Bignelli, Accad. Lincei, 5, Heft 7.

Durch Einwirkung von Acetessigäther auf das von H. Schiff (l. c.) beschriebene:

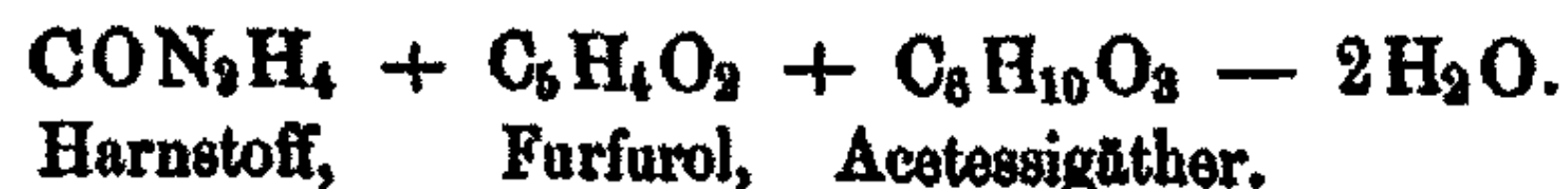


hoffte ich eine Verbindung zu erhalten, worin der Wasserstoff der beiden Amidgruppen durch zwei Acetessigäthergruppen ersetzt wäre. Ich lasse hier unberührt, ob sich vielleicht eine solche Verbindung als Uebergangsglied bildet. Thatsächlich erhielt ich bei 5 — 6 stündigem rückfließenden Kochen der gemischten alkoholischen Lösungen nur wieder den Benzuramidocrotonsäureäther als Hauptproduct. Aus den alkoholischen Mutterlaugen konnte nur eine kleine Menge von Behrend's Uramidocrotonsäureäther erhalten werden. Es müsste mehr davon gebildet worden sein, aber die bei Weitem grösste Menge desselben musste sich bei dem fortgesetzten Kochen zersetzt haben.

Der β -Benzuramidocrotonsäureäther ist dagegen eine sehr stabile Verbindung. In der Kälte wird er auch von ziemlich concentrirten Säuren und Alkalien nicht angegriffen. Mit 10 procentiger Schwefelsäure gekocht, bemerkt man einen intensiven Geruch nach Benzylalkohol, aber auch nach längerem Kochen ist der grösste Theil noch völlig unverändert.

Beim Kochen mit nicht zu verdünnter Kalilauge destillirt mit den Wasserdämpfen ein Gemenge von Benzaldehyd und Benzylalkohol, es entweicht Ammoniak und in der Flüssigkeit findet sich eine reichliche Menge von Kaliumcarbonat. Als Hauptproduct bildet sich ein wenig lösliches, kaum krystallinisches, gelbes Pulver, vielleicht ein Gemenge von zwei sehr ähnlichen Körpern, über deren Natur ich noch nicht im Klaren bin.

Acetessigäther und Harnstoff unter den oben angegebenen Verhältnissen in alkoholischer Lösung mit Salicylaldehyd, Zimmtaldehyd, Cuminol und anderen Aldehyden gekocht, liefern wohl krystallisirte Verbindungen, welche der Benzylverbindung in Zusammensetzung und Eigenschaften analog sind. Auch das sehr schön krystallisirende Furfurolderivat entspricht der Zusammensetzung:



Harnstoff, Furfurol, Acetessigäther.

Bei der Bildung dieser Verbindungen können statt des Acetessigäthers auch Aceton oder Acetophenon und voraussichtlich auch andere Acetone angewandt werden. Diese Verbindungen sind jedoch weniger stabil als die mit Acetessigäther erhaltenen aldehydischen Uramide.

Florenz. Universitätslaboratorium.

217. C. Willgerodt: *s*-Trinitrosophenyl-*p*-bromazobenzol
 der Formel $C_6H_2(NO)(NO)(NO) \cdot N_2 \cdot C_6H_4Br$.

(Eingegangen am 25. April.)

Das symmetrische Trinitrosophenyl-*p*-bromazobenzol entsteht durch Reduction von: 1. Pikryl-*p*-bromphenylhydrazin, 2. Trinitrosophenyl-*p*-bromazobenzol, 3. Dinitronitrosophenyl-*p*-bromazobenzol und 4. Mononitrodinitrosophenyl-*p*-bromazobenzol. — Alle diese Körper gehen, wenn sie einige Stunden mit einer Jodkalium-Eisessiglösung am Rückflusskühler gekocht werden, in ein und dieselbe Substanz, das Trinitrosophenyl-*p*-bromazobenzol, über. — Der Schmelzpunkt der Nitroverbindungen steigt, der der Nitro-nitrosoverbindungen fällt durch den Reductionsprocess. Wird das Trinitro-*p*-bromazobenzol total nitrosirt, so steigert sich der Schmelzpunkt von 170.5° auf 215° ; reducirt man das bei 269° schmelzende Dinitronitrosophenyl-*p*-bromazobenzol bis zur Trinitrosoverbindung, so fällt sein Schmelzpunkt um 54° .

Wenngleich für die Reduction einer Nitrogruppe zur Nitrosoverbindung — falls das freiwerdende Jod nicht mit in Reaction tritt — zwei Moleküle Jodkalium erforderlich sind, so wurde dennoch fast bei allen zur Ausführung gelangenden Versuchen ein Ueberschuss des Reductionsmittele gegeben, um das sich ausscheidende Jod in Lösung zu halten. Je ein Theil der Pikryl- und Trinitrosophenylverbindung wurde mit ca. 3.3, je ein Theil des Dinitro- und Mononitrosoazoproductes dagegen mit ungefähr 2.5 Theilen Jodkalium behandelt. — Nach Beendigung der Reaction wurden die durch das freie Jod dunkelbraun gefärbten Lösungen mit viel Wasser versetzt und dadurch die reducirt Substanz ausgefällt; nach dem Auswaschen mit Wasser ist dieselbe vollständig rein.

Das Trinitrosophenyl-*p*-bromazobenzol krystallisirt man am besten aus Eisessig um, wodurch man dasselbe in blassgelben Nadeln erhält, die bei 215° schmelzen; es ist überdies in kochendem Alkohol und Benzol löslich; sehr leicht wird es von Chloroform, sehr schwierig von Aether aufgenommen. Eine mit dem Trinitroso-*p*-bromazobenzol ausgeführte Verbrennung lieferte folgende Daten:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_6BrN_6O_3$
C	41.6	41.4 pCt.
H	1.9	1.7 »

Freiburg i. Br., den 23. April 1891.

218. J. Traube: Zur Dissociationshypothese. Ueber die kryoskopische Methode und über die Gefrierpunkte wässriger Rohrzuckerlösungen.

(Eingegangen am 21. April.)

Es dürfte nicht schwer sein, den von mir gegen die Hypothese der elektrolytischen Dissociation erhobenen Einwänden¹⁾ auch verschiedenartige experimentelle Belege hinzuzufügen, welche, wie mir scheint, die völlige Unhaltbarkeit der vielbesprochenen Hypothese darzuthun geeignet sind.

Ich veröffentliche zunächst die Ergebnisse meiner kryoskopischen Untersuchungen mit wässrigen Rohrzuckerlösungen, denn gerade dies ist ein Punkt, welcher, wie kein anderer geeignet ist, die Entscheidung über den Werth der Hypothese von Arrhenius herbeizuführen.

Hr. van't Hoff²⁾ vergleicht den aus Pfeffer's Untersuchungen berechneten osmotischen Druck einer wässrigen 1procentigen Rohrzuckerlösung (bei verschiedenen) Temperaturen mit der Spannkraft eines Gases, welches gleich viel Moleküle im gleichen Raume enthält. Die Uebereinstimmung der bezüglichen Werthreihen bildet einen der entscheidendsten Ausgangspunkte für die Ausdehnung des Avogadro'schen Satzes auf verdünnte Lösungen, sowie für die Aufstellung der Hypothese der elektrolytischen Dissociation. War das Rohrzuckermolekül in einer 1procentigen Lösung unzersetzt, hatte dasselbe die Grösse $C_{12}H_{22}O_{11}$, so waren auch alle anderen organischen Stoffe, welche in jener Concentration gleichen osmotischen Druck hatten, unzersetzt, folglich mussten, auf Grund des Satzes von Avogadro, wegen der doppelten Grösse ihres osmotischen Drucks, die Salze in den verdünnten wässrigen Lösungen in ihre Ionen dissociirt sein.

Es ist hierbei nur ein Punkt nicht berücksichtigt worden, nämlich, dass nach den kryoskopischen Untersuchungen Raoult's³⁾ der osmotische Druck einer 1procentigen Rohrzuckerlösung weit mehr demjenigen 1 basischer Salze angenähert sein würde, als dem um die Hälfte kleineren osmotischen Druck wässriger Lösungen organischer Stoffe bei mittleren Concentrationen. Nach Raoult steigt die Moleculardepression einer circa 8.5- zu einer 4procentigen Zuckerlösung schon von 20.5 auf 25.5! Raoult findet für verschiedene organische Stoffe in verdünntesten Lösungen ein plötzliches anormales Anwachsen der Moleculardepression, »qu'aucun expérimentateur n'a observée jusqu'ici.«

¹⁾ Vergl. J. Traube, diese Berichte XXIII, 3519—3530 und 3582—3589, 1890; ferner XXIV, 737—745, 1891.

²⁾ van't Hoff, Zeitschr. physik. Chem. 1, 492, 1887.

³⁾ Raoult, Ann. Chim. phys. [6] 8, 289 u. f. 1886.

Hr. Arrhenius¹⁾ unterzieht die betreffende Angabe des Hrn. Raoult einer eingehenden Prüfung; er findet, entgegengesetzt Hrn. Raoult²⁾, »eine vollkommene Regelmässigkeit der Gefrierpunkts-erniedrigung selbst bei den verdünntesten Zuckerlösungen«.

Hr. Raoult hielt, wie er mir brieflich mittheilte, gegenüber Hrn. Arrhenius die Resultate in Bezug auf den Zucker etc. aufrecht, und zwar »sans aucune hésitation au moins dans leur signification générale«.

Nach Hrn. Arrhenius aber steht auch neuerdings³⁾ ein »Zerfall in Ionen« bei »Rohrzucker und Alkohol«, im Streit mit der Disso-ciationshypothese.

Meine capillaren und electrolytischen Messungen sprachen von vornherein so sehr zu Gunsten der Ergebnisse Raoult's, dass ich keinen Anstand nahm, schon vorher, ohne eigene kryoskopische Untersuchungen anzustellen, meine Vermuthungen öffentlich auszusprechen⁴⁾.

Hr. Raoult scheint mit so grosser Sorgfalt gearbeitet zu haben⁵⁾, unter so peinlicher Berücksichtigung auch der kleinsten Fehlerquellen, dass von vornherein seine Angaben grösseres Vertrauen verdienen, als die irgend eines Beobachters auf kryoskopischem Gebiete nach ihm. Dem gegenüber ist es nicht gerade vertrauenerweckend, wenn Hr. Arrhenius sein Thermometer zum Umrühren benutzt, und das Thermometergefäss mit einem kleinen Gummiring schützt⁶⁾, noch weit weniger vertrauenerweckend aber, wenn Hr. Arrhenius bemerkt, dass »der Nullpunkt des Thermometers« während der Versuchszeit um 0.015° stieg, und »da es schwieriger ist, den Gefrierpunkt

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. 2, 495 u. 500 1888. Hr. Arrhenius sagt wörtlich: »Nach einer Angabe von Raoult wächst für Rohrzucker bei grosser Verdünnung die moleculare Gefrierpunkts-erniedrigung sehr stark mit der Verdünnung. Der Rohrzucker würde sich also nach diesen Angaben wie die Salze verhalten. Bei diesen ist ein solches Wachsen sehr leicht durch die mit der Verdünnung zunehmende Spaltung in Ionen zu erklären. Bei Zucker sollte dagegen diese Erscheinung nicht auftreten etc.«

²⁾ Vergl. diese Berichte XXIV, 743 — 744 1891.

³⁾ Arrhenius, diese Berichte XXIV, 230, 1891.

⁴⁾ J. Traube, diese Berichte XXIII, 3525 u. 3582 1890, ferner XXIV, 743, 1891.

⁵⁾ Raoult, Ann. chim. phys. [6] II, 93, 1884.

⁶⁾ Arrhenius, Zeitschr. physik. chem. II, 492, 1888. Ich habe genau, wie Hr. Arrhenius gearbeitet und gefunden, dass beim Umrühren mit dem vom kleinen Gummiring geschützten Thermometer naturgemäss eine scharfe Constanz schwer zu erreichen ist. Die Werthe lagen sowohl bei Wasser, wie den verdünnten Lösungen um 0.01° höher als sonst; aber selbst diese Werthe führten zu dem am Schlusse meiner Abhandlung erwähnten Resultate.

des reinen Wassers als denjenigen der wässrigen Lösungen zu bestimmen, sich mit der Annahme begnügt, dass dieses Steigen proportional der Zeit verlief, und der so ermittelte Werth des Nullpunktes als Correction angebracht wird.

Bedenkt man, dass ein Fehler bei der Nullpunktsbestimmung von 0.015° auf den Werth der Moleculardepression der von Hrn. Arrhenius untersuchten verdünntesten Zuckerlösung einen Fehler von mehr als 20 pCt. ausmacht, so ist es kaum begreiflich, dass Hr. Arrhenius bei jedenfalls mehrwöchentlichen Versuchen die Bestimmung des Nullpunktes nicht täglich vorgenommen hat. Bei Versuchen von so entscheidender Bedeutung war es absolut selbstverständlich, dass die Bestimmung des Gefrierpunktes vom Wasser unmittelbar der Gefrierpunktsbestimmung der verdünnten Lösung vorangehen und auch folgen musste ¹⁾.

Ich habe im Anschluss an die Mittheilungen des Hrn. Raoult, welche ich fast sämtlich bestätigt fand, über meine eigenen Untersuchungen nur das Folgende zu erwähnen.

Meine Versuche wurden zunächst ausgeführt sowohl im offenen Becherglas nach Art der HHrn. Raoult und Arrhenius, wie im Apparate nach Beckmann.

Bei sorgfältiger Ausführung erhielt ich in den verschiedenen Apparaten übereinstimmende Resultate; ich sah aber sehr bald von der Benutzung der Beckmann'schen Apparate ab, da dessen Anwendung, speciell bei concentrirten Lösungen, wohl nur bei hygroskopischen Lösungen und werthvollen Substanzen zu empfehlen ist. Der Werth eines Luftbades erscheint mir deshalb zweifelhaft, weil eine zu allmähliche Abkühlung eben so leicht zu Fehlerquellen Veranlassung geben kann, wie eine zu plötzliche und zu starke Eisabscheidung.

Bei reinem Wasser und verdünnten Lösungen ist es nach meinen Beobachtungen gleichgültig, ob die äussere Kältemischung -15° oder -5° beträgt, vorausgesetzt, dass stets ein sorgfältiges Rühren erfolgt, und dass das Gefrieren rechtzeitig durch Einwerfen eines kleinen Eiskrystalles oberhalb oder bis 0.1° unterhalb des Gefrierpunktes eingeleitet wird. Bei Ueberkühlung kann der Gefrierpunkt namentlich bei Wasser und verdünnten Lösungen leicht zu niedrig gefunden werden, bei zu geringer Eisabscheidung dagegen zu hoch. Bei den

¹⁾ Aus eigener Erfahrung kann ich Hrn. Arrhenius mittheilen, dass bei meinen mehrwöchentlichen Versuchen der Nullpunkt sich sehr plötzlich, beim Wechsel der Jahreszeit, um 0.02° C. änderte, andererseits dagegen Wochen lang constant blieb.

concentrirten Lösungen dürfte es sich am meisten empfehlen, die Kältemischung etwa $3-5^{\circ}$ unterhalb des Gefrierpunktes zu halten.

Ich benutzte ein Becherglas, welches bei 1 bis 2 mm Wandstärke 125 ccm Flüssigkeit fasste. Das eigens zu diesem Zweck von der Firma C. Gerhardt in Bonn construirte Thermometer war in $\frac{1}{50}$ Grade getheilt, und umfasste nur die Grade von 0 bis -5° C. Die Theilung war derart, dass bei den Ablesungen mit der Lupe noch 0.002° C. mit ziemlicher Sicherheit abzuschätzen waren. Das Thermometer wurde in die Mitte des in die Kältemischung eingesenkten Glases eingespannt, doch waren stets — und zwar nicht zu schwache — Erschütterungen des Thermometergefässes, wie dies auch Raoult erwähnt, dringend erforderlich. Der Rührer bestand aus Platin, ein aus einem Tiegeldeckel verfertigter Platinring war an einem starken Platindraht befestigt.

Die grösste Aufmerksamkeit erforderte die Bestimmung des Nullpunkts. Um die hier maassgebenden Einflüsse festzustellen, habe ich wohl gegen 100 derartige Bestimmungen ausgeführt, und zwar, indem ich an verschiedenen Tagen dieselben Zuckerlösungen wiederholt untersuchte, habe ich täglich vor und nach jeder Versuchsreihe mehrere Bestimmungen mit Wasser vorgenommen. Wurden Ueberkühlung, und zu geringe Eisausscheidung vermieden, das Thermometer in ständiger Vibration erhalten und kräftig gerührt, so erhielt man stets ein und denselben höchsten Punkt, bis zu welchem das Quecksilber stieg, welcher namentlich bei annähernd gleichen äusseren Umständen nie mehr als um 0.002° abweichende Werthe ergab. Diese Constanz des Quecksilbermeniscus tritt aber häufig bei Wasser und verdünnten Lösungen, besonders wenn die Vibrationen des Thermometergefässes nicht genügend heftig sind, erst nach 5, ja zuweilen gar 10 Minuten ein, das Quecksilber beharrt manchmal während mehrerer Minuten 0.01 oder 0.02° unter dem definitiven Stand. Hat es denselben aber erst einmal erreicht, und dies war bei meinen Versuchen nach 5 bis 10 Minuten stets der Fall, so beharrt es bei gleichmässigem Rühren 15 Minuten und länger unverändert in derselben Höhe. Hört man jetzt auf zu rühren, so steigt das Quecksilber ziemlich schnell um 0.1° und mehr über den Nullpunkt. Sobald aber nun von Neuem mit Rühren begonnen wird, nimmt das Quecksilber seinen alten Stand wieder ein, oder zeigt um höchstens 0.002° von demselben abweichende Werthe. Ich empfehle daher dringend, bei kryoskopischen Beobachtungen mit Wasser und verdünnten Lösungen (ähnlich wie bei capillaren Beobachtungen) nicht nur die Quecksilberhöhe durch Steigenlassen des Quecksilbers, sondern auch durch Fallenlassen desselben

in obenerwähnter Weise festzustellen. Man erlangt hierdurch einen hohen Grad von Sicherheit, nur muss man zunächst die Gleichgewichtslage des Quecksilbermeniscus durch Steigenlassen, mit der Uhr in der Hand, erreicht haben, anderen Falles erlangt man auch durch Fallenlassen einen zu niedrigen Quecksilberstand.

Indem ich auf diese Weise arbeitete, darf ich behaupten, zumal die Gefrierpunktbestimmung von Wasser und Lösung stets an demselben Tage erfolgte, dass zum mindesten der relative Fehler sowohl in der Bestimmung der Gefrierpunkte, wie der Gefrierpunktserniedrigung kaum grösser als $0,002^{\circ}$ C. ist, keinesfalls aber bei den verdünnten Lösungen $0,005^{\circ}$ erreicht. Mit jeder Lösung wurden, auch an verschiedenen Tagen, wenigstens 3 Beobachtungen vorgenommen; die Abweichungen bei den verdünnten Lösungen betragen selten $0,005^{\circ}$; bei den concentrirten kamen Unterschiede bis $0,01^{\circ}$ vor.

Hr. Arrhenius¹⁾ hält es für zweckmässig, den Gehalt der Lösungen nicht in der Weise zu bestimmen, wie Raoult, Rüdorff und de Coppet, welche angaben, wieviel gelöste Substanz in 100 g Wasser enthalten ist; Hr. Arrhenius wählt vielmehr Grammmolekeln pro Liter der Lösung²⁾. Mir erscheint es aber sehr zweifelhaft, ob man die schönen Gesetzmässigkeiten³⁾, welche Raoult gefunden, gerade indem er gleichviel Moleküle gelöster Substanz auf eine gleiche Anzahl Moleküle der verschiedenen Lösungsmittel bezog, so ohne Weiteres opfern darf zu Gunsten der van't Hoff'schen Lösungstheorie. Immerhin habe ich eine Anzahl Lösungen untersucht, sowohl molecularer Art, nach dem Vorschlage des Hrn. Arrhenius, wie auch solche nach Art des Hrn. Raoult.

Die von mir untersuchten Lösungen wurden durch sorgfältiges Abwiegen hergestellt. Als Rohrzucker benutzte ich den reinsten Kandiszucker des Handels, welcher grösstentheils nochmals umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

¹⁾ Arrhenius Zeitschr. physik. Chem. II, 493, 1888.

²⁾ Hr. Arrhenius hätte doch hier etwas mehr Werth auf seine »Nomenclatur« legen sollen. Es wird oft schwer zu errathen, was er meint. Er spricht (S. 493) von »Grammmolekeln pro Liter« oder »Grammmolekeln pro Liter gelöster Substanz«; ja, nach S. 494 soll die erste Kolumne seiner Tabellen, die »Anzahl Gramme von in 100 ccm Wasser gelöster Substanz« enthalten, die zweite Kolumne »den Gehalt in Grammmolekeln pro Liter.« Diese Zahlen von Kolumne 2 werden aber erhalten durch einfache Division der Zahlen von Kol. 1 durch das Molekulargewicht. Da es sich in Kol. 2 doch wohl um Grammmolekeln pro Liter der Lösung handeln muss, darf man wohl zu Gunsten des Herrn Arrhenius vermuthen, dass es sich hier um einen Druckfehler handelt, welcher sich allerdings an höchst unpassender Stelle befindet.

³⁾ Raoult, Ann. chim. phys. [6] II, 91, 1884.

Rohrzuckerlösungen nach Raoult.			Rohrzuckerlösungen nach Arrhenius.			
Anzahl Gramme auf 100 g Wasser = P	Gefrier- punkts- erniedri- gung = C Grade Cels.	Molecular- depression M. $\frac{C}{P}$	Normale Lösungen	Anzahl Gramme auf 100 com der Lösung = P	Gefrier- punkts- erniedri- gung = C Grade Cels.	Molecular- depression M. $\frac{C}{P}$
50.418	3.300	22.4	—	38.891	3.300	29.4
31.412	1.958	21.3	—	26.278	1.958	25.5
21.5705	1.290	20.4	—	19.015	1.290	23.2
14.739	0.892	20.7	—	13.502	0.892	22.6 ¹⁾
9.8964	0.615	21.2	$\frac{1}{4}$	8.55	0.562	22.5
2.8508	0.200	24.0	$\frac{1}{8}$	4.275	0.285	22.8
2.3950	0.175	25.0	$\frac{1}{16}$	2.1375	0.160	25.6
1.4879	0.120	27.6	$\frac{1}{32}$	1.0687	0.088	28.2
1.0145	0.080	27.0	$\frac{1}{64}$	0.5344	0.055	35.2
0.572	0.053	31.6	$\frac{1}{128}$	0.2672	0.029	37.1
0.372	0.040	36.8				

Würden wir selbst bei Wasser und den verdünnten Lösungen den Fehler ²⁾ in der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung = 0.01° annehmen, also 4 bis 5 mal grösser wie er in Wirklichkeit sein kann, so würde hierdurch nichts an unserem Gesamtergebniss geändert werden, wonach unsere Versuchsergebnisse in bestem Einklang mit denen von Raoult, und in schroffstem Gegensatze zu der Dissociationshypothese stehen.

Was für Rohrzucker gefunden wurde, gilt auch für sämtliche anderen organischen Stoffe. Der Versuch bestätigt meine Annahme ³⁾, dass der osmotische Coëfficient sämt-

¹⁾ Die vier ersten Werthe dieser Tabelle sind aus den entsprechenden Werthen der ersten Tabelle mit Hilfe der spec. Gewichtstabellen von Brix und Gerlach umgerechnet. Das Anwachsen der Moleculardepression in den concentrirtesten Lösungen würde vom Standpunkte der Dissociationshypothese kaum, vom Standpunkte der Associationshypothese leicht durch den Zufall der complexeren Wassermoleküle mit zunehmender Concentration zu erklären sein; doch bleibt die wesentlich grössere Constanz der Werthe $M. \frac{C}{P}$ in der Tabelle nach Raoult zu beachten.

²⁾ Dass kein Fehler von 0.01° vorliegen kann, ergibt sich auch schon daraus, dass in diesem Falle (bei den verdünnten Lösungen) die 2, 4, 6 mal so starke Lösung mehr als die 2, 4, 6 fache Erniedrigung zeigen würde, wofür natürlich vom Standpunkte der Theorie aus keine Erklärung vorhanden wäre.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 3525, 1890.

licher organischen Stoffe in hinreichend verdünnten Lösungen gleich oder sehr nahe demjenigen vieler Salze wird.« Die kryoskopischen Messungen stehen in vollstem Einklang mit den Ergebnissen der elektrolytischen Leitung und Capillarität, sowie vor allem mit der Hypothese der Dissociation und Association der Complexe¹⁾. Der einzige Unterschied zwischen den wässrigen Lösungen der meisten organischen Stoffe von denjenigen der Salze besteht darin, dass bei ersteren Stoffen die Dissociation der Molekülcomplexe erst in Concentrationen beginnt, wo bei den Salzlösungen die Dissociation derselben schon beendet ist.

Hr. Spencer U. Pickering aus London war so liebenswürdig, mir mitzuthellen, dass er mit Hülfe seiner sehr feinen Thermometer soeben gleichfalls mit Gefrierpunktsbestimmungen sehr verdünnter Lösungen von Nichtelectrolyten (in Wasser und Benzol) beschäftigt sei. Er schreibt:

»It is undoubted, that in the majority, though not all cases the depression here is abnormally large. In fact, these nonelectrolytes behave just like electrolytes, the differences are differences of degree only and not of kind. In most cases also which have been investigated sufficiently fully, I find irregularities and sudden changes, even with excessively dilute solutions, which are quite irreconcilable with any purely physical theory of solution.«

Den Ergebnissen des Hrn. Arrhenius stehen jetzt die übereinstimmenden Resultate von Raoult, Pickering und mir gegenüber.

Die HHrn. Ostwald²⁾ und Arrhenius werden sich jetzt zu entscheiden haben, ob sie sich zur Annahme eines Zerfalls sämtlicher organischen Stoffe in Ionen entschliessen wollen, und eventuell in welche Ionen. Mit diesem Zugeständnisse allein kann ich mich aber auch noch nicht begnügen, denn Hrn. van't Hoff's theoretische Ausführungen fordern für das Zuckermolekül der 1procentigen Lösung die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Ich bin gegenwärtig mit weiteren kryoskopischen und elektrolytischen Bestimmungen bei wässrigen Lösungen von Nichtelectrolyten beschäftigt. Hr. stud. A. Meyenberg aus Hannover war mir sowohl bei diesen, wie den weiter zu veröffentlichenden Versuchen mit einer Bereitwilligkeit behülflich, die ich dankbar anerkenne.

Hannover, den 18. April 1891.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3582, 1890.

²⁾ Ich begnüge mich damit, an dieser Stelle auf die meinen Arbeiten seitens des Hrn. Ostwald zu Theil gewordene »Charakteristik« hinzudeuten; vgl. u. A. Zeitschr. für physik. Chemie 7, 429, 1891.

219. Bohuslav Brauner: Ueber das Atomgewicht
des Lanthans.

(Eingegangen am 25. April.)

In der vierten Abhandlung, betreffend die Reduction von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium berührt H. Cl. Winkler¹⁾ die Frage nach dem Atomgewicht des Lanthans. Aus der Fähigkeit des Lanthans in statu nascenti mit dem Wasserstoff zu einem Lanthanwasserstoff sich zu verbinden, schliesst der Verfasser, dass »dieses Verhalten der vorherrschenden Ansicht entgegen seine (des La) Vierwerthigkeit fast ausser Zweifel stellt«. Danach wäre das Atomgewicht des La = 180, das Hydrid LaH₂ und das Oxyd LaO₂.

Da ich mehrere Jahre mit Untersuchungen der seltenen Erdmetalle, darunter auch mit dem Lanthan beschäftigt war, so möchte ich, meine älteren Arbeiten²⁾ ergänzend, Einiges zur Aufklärung der erwähnten theoretischen Frage hinzufügen.

Bei der Bestimmung des Atomgewichtes durch Ueberführen des Lanthanoxyds in das Sulfat, erhielt ich folgendes Resultat:

La ₂ O ₃	La ₂ (SO ₄) ₃	La(O = 16)
9.5836 g	16.6789 g	138.21

Diese Zahl ist identisch mit den von Cleve³⁾ und von Bettendorf⁴⁾ erhaltenen.

Das von mir benutzte Material war aus dem unreinen Lanthanoxyd durch fractionirtes Erschöpfen mit Ammoniumnitrat dargestellt und enthielt deshalb die positivste Erde des Cerits. Es war völlig frei von »Didym«⁵⁾ und zeigte auch im Funkenspectrum des Chlorids keine anderen Erden angehörige Linien.

Nach H. Winkler stehen aber der Zahl La = 138 die Resultate von Rammelsberg, Zschiesche und Erk gegenüber, welche das Aequivalent rund = 45 und La^{III} = 45 × 3 = 135 ergaben, das aber mit 4 multiplicirt zu dem von Hrn. Winkler bevorzugten Atomgewicht La^{IV} = 180 führt — eine von Mendelejeff herrührende, von demselben aber längst aufgegebene Hypothese.

Auch ich habe, in der Absicht eine solche Erde RO₂ (R = 180) im Lanthan- und Didymoxydgemenge des Cerit aufzufinden, eine lange

¹⁾ Winkler, diese Berichte XXIV, 889.

²⁾ Brauner, Monatshefte für Chemie III, 27 und 28; VI, 785.

³⁾ Cleve, Bull. Soc. Chim. 39, 151.

⁴⁾ Bettendorf, Ann. Chem. Pharm. 256, 159.

⁵⁾ Als »Didym« bezeichne ich das neben Praseodym und Neodym gewiss noch andere Erden enthaltende Gemisch.

Reihe von Versuchen ausgeführt, doch führten wiederholte Fractionirungen mit Ammoniak oder Ammoniumnitrat auf dem positivsten Lanthanende nicht unter $La = 138$. Als ich dagegen das unreine Didym dem fractionirten Erschöpfen der Oxalate mit verdünnter Säure und der weiteren Reinigung mit Ammoniumnitrat unterwarf, erhielt ich in den verschiedenen Stadien des Processes folgende Zahlen:

Traction	Erde	Sulfat	$R^{III} =$
(a)	1.0570 g	1.8416 g	137.8
(b)	1.0988 »	1.9155 »	137.6
(c)	0.9154 »	1.5959 »	137.5
(d)	1.1147 »	1.9459 »	137.1
(e)	1.4174 »	2.4872 »	135.0
(f)	0.7417 »	1.3120 »	132.2

Die letzteren Zahlen sind identisch mit den von Rammelsberg, Zschiesche und Erk für das Atomgewicht des Lanthans erhaltenen.

Bei der Untersuchung der aus diesen Fractionen dargestellten Chloride zeigten sich in dem Funkenspectrum stets starke Linien des Yttriums, so dass das niedrige Atomgewicht des aus diesen Fractionen erhaltenen »Lanthans« der Gegenwart des Yttriums zugeschrieben werden muss. Da aber die Lanthanpräparate von Rammelsberg, Zschiesche und von Erk auf ihr Funkenspectrum nicht untersucht werden konnten (die Arbeiten von Thalén und von Bunsen über das Funkenspectrum des Yttriums fallen erst in den Anfang der siebziger Jahre), da ferner durch die von den genannten Forschern benutzten Methoden in den Lanthanpräparaten das Yttrium angereichert werden konnte, so ist wohl die Annahme zulässig, dass auch das von jenen Forschern verwendete Lanthanoxyd in Folge eines Gehaltes an Yttrium ein kleineres Atomgewicht ergab¹⁾.

¹⁾ Es ist zu bemerken, dass bis zum Jahre 1832 die Erden des Cerits als Oxyde der drei Elemente La, Ce, Di angesehen wurden und die Gegenwart von Yttererden im Cerit von den ersten Autoritäten auf diesem Gebiete gelehrt wurde. In dem genannten Jahre ist es dem Verfasser gelungen in verschiedenen Fractionen des Ceritmateriale die Gegenwart des Samariums, Yttriums, und der Bestandtheile des alten »Erbiums« zu constatiren und es wurde aus der Fähigkeit verschiedener Fractionen des »Didyms«, verschiedene Quantitäten von Superoxyd zu bilden, der von Cleve (vergl. diese Berichte XV, 2231 und 2357) gelehrtete, von Anderen aber später als richtig bestätigte Schluss gezogen, dass das »Didym« aus einem Gemisch mehrerer Erdmetalle bestehe (l. c. 502). Auch der von Krüss und Nilson als neu angesehene Absorptionsstreifen findet sich in dem vom Verfasser gezeichneten Absorptionsspectrum (vgl. l. c. Tafel Fig. VIII).

Andererseits bleibt aber für das von Marignac, Verfasser u. A. zu 140 gefundene »Atomgewicht« einiger Fractionen des Lanthans noch eine Erklärung aus.

Gegen das Atomgewicht des Lanthans $\text{La}^{\text{IV}} = 180$ sprechen weiter noch folgende Umstände.

Da an der Richtigkeit der von Hillebrand (bei Bunsen) zu 0.04475 gefundenen specifischen Wärme zu zweifeln kein Grund vorliegt, so würde sich unter Annahme des Atomgewichts $\text{La}^{\text{IV}} = 180$ die Atomwärme des Lanthans zu 8.07 ergeben, eine auch mit den Ausnahmen vom Dulong-Petit'schen Gesetze unvereinbare, hohe Zahl.

Aus dem specifischen Gewichte des Lanthanoxyds $d = 6.48$ und dem Moleculargewicht $\text{LaO}_2 = 212$ würde das Molecularvolum $= 33$ folgen. Nun sind aber die Molecularvolumina (specifischen Vol.) der den einzelnen Gruppen des periodischen Systems entsprechenden höheren Oxyde periodische Functionen der Atomgewichte¹⁾ und für ein Element mit dem Atomgewicht $= 180$ ist der Werth 33 entschieden zu hoch, da dem Oxyde eines zwischen Cerium und Thorium, sowie zwischen Ytterbium und Tantal stehenden Elementes ein Molecularvolum von höchstens 26 entsprechen würde ($\text{CeO}_2 = 25.5$, $\text{ThO}_2 = 25.8$, $\text{Yb}_2\text{O}_3 = 21.5$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 = 28-30$), oder, was dasselbe ist, die Dichte des Lanthanoxyds als Bioxyds RO_2 müsste circa 8.2 statt 6.48 betragen. Auch die von mir ausgeführte Dichtebestimmung des Lanthanoxyds aus der Fraction (d) ergab die Zahl $d = 6.41$ bei 15° . Das für das Atomgewicht $\text{La} = 138.2$ berechnete Volum $= 25.0$ entspricht genau dem Oxyde R_2O_3 eines in der III. Gruppe, 8. Reihe stehenden Elementes.

Schliesslich ist das Lanthanoxyd die positivste aller bisher bekannten seltenen Erden (es löscht sich mit Wasser und bläut rothes Lackmuspapier), während bei dem einerseits zwischen Ytterbium und Tantal, andererseits zwischen Cerium und Thorium stehenden noch unbekanntem Element ein Oxyd RO_2 mit viel weniger basischen Eigenschaften zu erwarten ist. (Die Bioxyde von Cerium und Thorium sind in Säuren nur sehr schwer löslich, während das Lanthan in den schwächsten Säuren löslich ist und sich selbst mit den Säuren der Ammonsalze verbindet).

Der Umstand, dass das Lanthan gleich dem Cerium eine Wasserstoffverbindung bildet, findet auch unter der Annahme von $\text{La}^{\text{III}} = 138.2$ seine Erklärung darin, dass nach Mendelejeff die benachbarten, besonders in der Mitte des Systems stehenden Glieder einer horizontalen Reihe »als die nächsten Atomanaloga« in der Natur zusammen

¹⁾ Vgl. Brauner und Watts, diese Berichte XIV, 48.

vorzukommen pflegen und oft in ihrem chemischen Verhalten eine Analogie zeigen. Dies trifft bei der mit La beginnenden Reihe der seltenen Erdmetalle noch mehr als anderswo im System zu.

Für die Erklärung der Zusammensetzung des Lanthanwasserstoffs, dessen Reindarstellung H. Winkler selbst für »nicht möglich« hält, wird, unter Beibehalten des Atomgewichtes $\text{La}^{\text{III}} = 138.2$ eine Erklärung erst zu suchen sein. Es würde sich, unter letzterer Annahme, die Formel $\text{La}\frac{1}{3}\text{H}_2$ ergeben, was einem Gemisch aus 3 Mol. LaH_2 mit 1 Atom freiem Lanthan entsprechen würde.

Einen analogen Fall beobachtete der Verfasser dieser Zeilen. Bei dem Versuche ein Lanthansuperoxyd darzustellen, nahmen 100 Theile Lanthanoxyd nur 2.79 Theile Sauerstoff auf, und dies entspricht einem Plus von nur $\frac{1}{16}$ eines Sauerstoffatoms für das Moleculargewicht La_2O_3 , oder annähernd der Formel La_4O_7 . Vielleicht ist dieses Resultat der Heterogenität des ursprünglichen Lanthanoxyds zuzuschreiben.

Aber auch ohne in dem Winkler'schen Präparat die Gegenwart von unverbundenem Lanthan anzunehmen, lässt sich die Zusammensetzung unter der Annahme $\text{La}^{\text{III}} = 138.2$ erklären. Aus Winkler's Analyse ergibt sich die Formel La_2H_3 und das Resultat der Analyse stimmt dann noch besser mit dieser Formel als mit der Winkler'schen überein:

	Berechnet		Gefunden von Winkler
La_2	276.4	98.93	98.94 pCt.
H_3	3.0	1.07	1.06 »
	279.4	100.00	100.00

Dieses Resultat ist auch vom Standpunkte des periodischen Gesetzes zu begrüssen, denn es werden dann die Verbindungsformen der Wasserstoffverbindungen des Lanthans und Cers periodische Functionen der Atomgewichte, ganz analog den höheren Sauerstoffverbindungen:

	La^{III}	Ce^{IV}
Atom	138.2	140.2
Hydrid	La_2H_3	Ce_2H_4
Oxyd	La_2O_3	Ce_2O_4

Prag am 23. April 1891.

220. Julian Schramm: Ueber den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen. (Fortsetzung.)

(Eingegangen am 27. April.)

[Eine ausführlichere Abhandlung über diesen Gegenstand erscheint in den Sitzungsberichten der Kais. Akad. d. Wissensch. in Krakau.]

Als Fortsetzung meiner Untersuchungen über den Einfluss des Lichtes bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen¹⁾ unternahm ich die Untersuchung des *p*-Aethyltoluols, des Bromäthylbenzols, des normalen Brompropylbenzols und normalen Brombutylbenzols. Die genannten Körper erwiesen sich bei der Einwirkung von Brom sehr empfindlich gegen das Sonnenlicht, und unter Mitwirkung desselben gelang es mir, einige Derivate dieser Körper darzustellen, die unter anderen Bedingungen schwierig darzustellen wären.

Paraäthyltoluol.

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf das Paraäthyltoluol im Sonnenlichte wird ein Wasserstoffatom in der längeren Seitenkette dieses Kohlenwasserstoffes, im Aethyl substituiert. Das Einwirkungsproduct ist flüssig und erstarrt nicht bei -20° C. Es zersetzt sich bei der Destillation unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Kocht man es mit einer alkoholischen Lösung von Natronhydrat, so wird Brom vorwiegend durch Aethoxyl substituiert, daneben bildet sich aber auch das *p*-Methylstyrol $\text{CH}_3\text{p} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$. Die Ausbeute an dem ungesättigten Kohlenwasserstoffe beträgt 15 pCt. Derselbe siedet bei $170-175^{\circ}$ C. und verbindet sich direct mit 2 Atomen Brom zu *p*-Methylstyroidibromid $\text{CH}_3\text{p} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. In Benzol und Chloroform ist das *p*-Methylstyroidibromid sehr leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln schlecht; aus Aether scheidet es sich als ein Oel aus, welches erst nach einiger Zeit oder beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrt; am besten krystallisirt es aus Alkohol in langen, feinen Nadeln. Es schmilzt bei 44.5° C. Bei mehrstündigem Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat scheidet es beide Bromatome als Bromsilber ab, und eine nach dieser Methode ausgeführte Brombestimmung ergab 57.05 pCt. Brom, anstatt 57.55 pCt., ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2$.

¹⁾ Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Krakau, Bd. XVI. — Diese Berichte XVIII, 350, 606, 1272; diese Berichte XIX, 212. — Sitzungsber. d. Kais. Akad. der Wissensch. in Wien, Bd. XCV, 388, Bd. XCVI, 9, Bd. XCVII, 723.

Viel leichter lässt sich das *p*-Methylstyroidibromid nach dem von mir zur Darstellung des Styroidibromids und seiner Homologen befolgten Verfahren darstellen¹⁾. Man behandelt das *p*-Aethyltoluol mit 1 Mol. Brom im Sonnenlichte und hierauf noch mit 1 Mol. Brom im Dunkeln beim Erwärmen im Wasserbade. Das Einwirkungsproduct erstarrt nach dem Abkühlen vollständig zu einer strahlig krystallinischen Masse, es ist reines *p*-Methylstyroidibromid.

Lässt man auf das *p*-Aethyltoluol 2 Mol. Brom im directen Sonnenlichte einwirken, so wird das zweite Wasserstoffatom viel schwieriger als das erste substituirt, und unter diesen Bedingungen bildet sich ein öliges Product, welches bei -20°C . nicht erstarrt. Ich habe diesen Körper nicht näher untersucht, da ich aber in einer meiner früheren Arbeiten bewiesen habe, dass bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf Aethylbenzol unter denselben Bedingungen sich das Phenylbromacetol bildet²⁾, so bin ich der Ansicht, dass der in Rede stehende Körper das *p*-Methylphenylbromacetol $\text{CH}_3\text{p} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_3$ ist.

Bromäthylbenzol.

Das zu diesen Untersuchungen nothwendige Aethylbenzol wurde theils nach der Fittig'schen Methode durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Aethylbromid, theils nach Friedel und Crafts durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Aethylbromid bei 0°C . dargestellt. Wenn man bei der Fittig'schen Synthese Benzol anstatt Aether als Lösungsmittel anwendet, geht die Einwirkung nicht von Statten, was um so merkwürdiger ist, als ich bei der Darstellung des Isoamylbenzols aus Brombenzol und Isoamylbromid Benzol mit ganz gutem Erfolge als Lösungsmittel angewendet habe. Ueber die Darstellung des Aethylbenzols aus Aethylbromid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid finde ich keine Angaben in der chemischen Literatur.

Es ist möglich, dass frühere Forscher dabei den Einfluss der Temperatur nicht berücksichtigt hatten, und wie verhältnissmässig geringe Temperaturunterschiede solche Synthesen sogar ganz vereiteln können, habe ich bereits bei der Darstellung des tertiären Butylbenzols bewiesen³⁾.

Rehes Bromäthylbenzol (Gemisch von *o*- und *p*-Bromäthylbenzol) wurde durch Einwirkung von Brom auf Aethylbenzol in Gegenwart von Jod dargestellt. Wenn man auf dasselbe 1 Mol. Brom im Sonnenlichte und hierauf noch 1 Mol. im Dunkeln beim Erwärmen im Wasserbade einwirken lässt, so erhält man ein Product, welches nach dem

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 350 und 1274.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 350.

³⁾ Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wiss. in Wien, Bd. XCVII, S. 591.

Abkühlen theilweise erstarrt. Nach Entfernung des öligen Antheiles durch Trocknen auf Thonplatten erhält man gegen 45 pCt. des festen Körpers. Derselbe ist das *p*-Bromstyroidibromid $C_6H_4Br \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, wie es die unten angeführten Untersuchungen beweisen. Es löst sich sehr leicht in Benzol und Aether und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln als Oel aus, welches erst nach einiger Zeit oder beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrt. Aus Alkohol, in dem es beim Erwärmen leicht löslich ist, krystallisirt es in feinen ziemlich langen Nadeln, welche bei $60^\circ C.$ schmelzen. Eine nach Carius' Methode ausgeführte Brombestimmung ergab 70.24 pCt. Brom, anstatt 69.97 pCt. berechnet für $C_8H_7Br_3$. Beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat scheidet das *p*-Bromstyroidibromid einen reichlichen Niederschlag von Bromsilber ab, es lässt sich aber nach dieser Methode nicht alles Brom aus der Seitenkette eliminiren. Nach zweistündigem Kochen erhielt ich nämlich nur 30 pCt. Brom als Bromsilber, nach siebenstündigem Kochen 39.3 pCt. und sogar nach vierzehnstündigem Kochen nur 40.6 pCt., während die Formel $C_8H_7Br_3$ für zwei Bromatome in der Seitenkette 46.64 pCt. Brom erfordert¹⁾. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung lieferte es aber die *p*-Brombenzoësäure, enthält also zwei Bromatome in der Seiten-

¹⁾ K. E. Schultze hatte seine Methode der Bestimmung der Halogene in den Seitenketten aromatischer Verbindungen durch Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat nur an dem Benzyl- und Benzalchlorid sowie an β -Naphthylchlorid und Bromid erprobt (diese Berichte XVII, 1675) und hierauf haben L. P. Kinnikut und R. S. Swerster dieselbe näher studirt. Weil mir die Zeitschrift Americ. chem. Journ. (6, 415), in welcher die letztgenannte Arbeit veröffentlicht wurde, nicht zugänglich ist, so will ich bei der Gelegenheit einige Bemerkungen bezüglich der Anwendbarkeit dieser Methode hinzufügen. Ich habe mich derselben bei der Analyse des Phenylbromacetols, $C_6H_5 \cdot CBr_2 \cdot OH$, und seiner Homologen, des Aethylphenyldibromacetols und des Propylphenyldibromacetols, bei der Analyse des ω -Dibrompseudocumols sowie des *p*-Methylstyroidibromids mit gutem Erfolge bedient. Sie ist aber zur Analyse solcher Verbindungen wie das Styroidibromid und das α - β -Dibrompropylbenzol nicht anwendbar. Nach den im hiesigen Laboratorium von J. Rieger ausgeführten Analysen scheidet das α - β -Dibrompropylbenzol mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat in der Kälte nur 33.8 pCt. Brom, anstatt 57.5 pCt. und das Styroidibromid in der Kälte 30.1 pCt. Brom, nach vierstündigem Kochen 44.6 pCt., ja sogar nach achtstündigem Kochen nur 51.7 pCt. Brom anstatt 60.6 pCt. aus. Die Methode lässt sich also nur zur Analyse solcher aromatischer Verbindungen anwenden, welche entweder je ein Haloïdatom in einer Seitenkette, oder auch zwei Haloïdatome in einer Seitenkette, aber an einem und demselben Kohlenstoffatome enthalten. Sind aber zwei Atome Brom an zwei verschiedene Kohlenstoffatome einer Seitenkette vertheilt, so ist sie unzureichend und giebt nur ausnahmsweise (wie bei *p*-Methylstyroidibromid) mit der Theorie übereinstimmende Resultate.

kette und ist ein Derivat des *p*-Bromäthylbenzols. Zum Zwecke einer directen Vergleichung habe ich auch reines *p*-Bromäthylbenzol nach Aschenbrandt durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von *p*-Dibrombenzol und Aethyljodid in Benzollösung dargestellt¹⁾. Die Ausbeute ist bei dieser Synthese sehr gering, wie es schon aus der Arbeit Aschenbrandt's erhellt, und beträgt kaum 3 pCt. Dieses *p*-Bromäthylbenzol lieferte beim Behandeln mit 1 Mol. Brom am Lichte und hernach mit 1 Mol. im Dunkeln bei 100° ein Product, welches nach dem Abkühlen vollkommen erstarrte. Es schmolz bei 60° C. und erwies sich auch in allen anderen Eigenschaften identisch mit dem oben beschriebenen Bromstyroidibromid.

Dass die beiden Bromatome der Seitenkette an zwei verschiedene Kohlenstoffatome der Aethylgruppe vertheilt sind, beweisen folgende Thatsachen:

1) Das Einwirkungsproduct von 1 Mol. Brom auf rohes Bromäthylbenzol unter Mitwirkung des Lichtes liefert beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat (*en*)-Bromstyrol, $C_6H_4Br \cdot CH : CH_2$, also eine zwischen 210—220° C. siedende Flüssigkeit²⁾, welche sich direct mit zwei Atomen Brom verbindet. Das Bromid erstarrt theilweise beim Abkühlen, und der feste Antheil ist identisch mit dem oben beschriebenen *p*-Bromstyroidibromid.

2) Das *p*-Bromstyroidibromid liefert beim Kochen mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Kali den *p*-Bromphenyläthylalkohol gemäss der Gleichung:



Zu der letztgenannten Einwirkung wurde auf 1 Mol. Bromstyroidibromid 1 Mol. kohlensaures Kali gelöst in 5 Theilen Wasser verwendet. Die Zersetzung erfolgt sehr langsam, und das Product wurde erst nach zehntägigem Erwärmen am Rückflusskühler verarbeitet. Weil bei der Destillation mit Wasserdämpfen nur eine geringe Menge organischer Substanz überging, wurde der Inhalt des Kolbens mit Aether ausgezogen und der nach Verdampfen des Aethers zurückgebliebene Rückstand mehrmals mit siedendem Wasser behandelt. Der *p*-Bromphenyläthylalkohol krystallisirte aus der wässrigen Lösung in platten, stark glänzenden, spröden Nadeln und die Ausbeute betrug 25 pCt. Eine nach Carius' Methode ausgeführte Brombestimmung gab 36.75 pCt. Brom, anstatt 36.86 pCt. ber. für $C_8H_9BrO_2$.

Der *p*-Bromphenyläthylalkohol ist in Aether und Alkohol sehr leicht löslich und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln als Oel aus,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 222.

²⁾ Die Ausbeute an (*en*)-Bromstyrol ist dabei gering, vorwiegend wird nämlich Brom durch Aethoxyl substituirt.

welches erst nach einiger Zeit erstarrt. In kaltem Benzol ist er schwerer löslich, viel leichter in warmem, und krystallisirt daraus, ebenso wie aus Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, in platten Nadeln. Er schmilzt bei 102° C. Von Oxydationsmitteln wird der Alkohol sehr leicht angegriffen. Wirft man ihn in eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat, so erfolgt die Einwirkung nach Zusatz einiger Tropfen Kalilauge schon in der Kälte und nach einigen Minuten entfärbt sich die Lösung vollständig. Salzsäure scheidet daraus die *p*-Brombenzoësäure aus.

Brompropylbenzol.

Das Brompropylbenzol verhält sich bei der Einwirkung von Brom am Lichte ebenso, wie Bromäthylbenzol. Wenn man auf rohes Brompropylbenzol (Gemisch von *o*- und *p*-Brompropylbenzol) 1 Mol. Brom im Sonnenlichte und hierauf noch 1 Mol. im Dunkeln bei 100° C. einwirken lässt, so erstarrt das Einwirkungsproduct theilweise beim Abkühlen, und nach Entfernung des öligen Antheiles auf Thonplatten erhält man gegen 33 pCt. des festen Körpers. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $C_9H_9Br_3$, eine nach Carius' Methode ausgeführte Brombestimmung ergab nämlich 67.12 pCt. Brom, anstatt 67.22 pCt. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert es die *p*-Brombenzoësäure, ist also ein Derivat des *p*-Brompropylbenzols und enthält zwei Atome Brom in der Seitenkette. Weil es sich unter denselben Bedingungen bildet, wie das oben beschriebene *p*-Bromstyroidibromid, und weil das normale Propylbenzol bei der Einwirkung von Brom unter analogen Bedingungen das $\alpha\beta$ -Dibrompropylbenzol liefert, wie ich das in meinen früheren Arbeiten über diesen Gegenstand bewiesen habe¹⁾, so ist der Körper das *p*-Brom- $\alpha\beta$ -dibrompropylbenzol (*p*-Bromallylbenzoldibromid): $C_8H_4Br \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$. Dasselbe ist in Aether und Benzol sehr leicht löslich und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln als Oel aus, welches erst nach einiger Zeit erstarrt. Schwieriger löst es sich in Alkohol, aus dem es in langen glänzenden Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 61° C. Bei langsamer Krystallisation aus einer verdünnten alkoholischen Lösung erhält man es in 2—3 cm langen, längs der Hauptaxe gefurchten Prismen.

Normales Brombutylbenzol.

Das bis jetzt nicht bekannte Brombutylbenzol habe ich durch Einwirkung von Brom auf normales Butylbenzol in Gegenwart von Jod dargestellt. Es siedet bei 240—242° C. (i. D.) und besitzt einen schwachen, angenehmen, an norm. Butylbenzol erinnernden Geruch.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1275.

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom am Lichte und hierauf 1 Mol. im Dunkeln bei 100° C. liefert es ebenfalls ein Product, welches nach dem Abkühlen theilweise erstarrt, und die Ausbeute an dem festen Körper beträgt gegen 48 pCt. In Alkohol ist es beim Erwärmen leicht löslich und krystallisirt daraus in stark glänzenden Blättchen oder platten Nadeln, welche bei 76.5° C. schmelzen. Eine nach Carius' Methode ausgeführte Brombestimmung gab 64.50 pCt. Brom, anstatt 64.69 pCt. berechnet für $C_{10}H_{11}Br_3$. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert es die *p*-Brombenzoesäure. Es ist also ein weiteres Homologon der oben beschriebenen Derivate des *p*-Bromäthylbenzols und *p*-Brompropylbenzols, nämlich das *p*-Brom- $\beta\gamma$ -dibrombutylbenzol



Lemberg in Galizien. Laborat. d. Prof. Br. Radziszewski.

221. R. Nietzki und Gustav Hasterlik: Ueber die
Einwirkung von Dioxychinon auf Orthodiamine.

(Eingegangen am 28. April.)

Vor längerer Zeit hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit Hrn. F. Kehrman gezeigt, dass das von Nietzki und Benckiser entdeckte Tetraoxychinon, welches als Derivat des gewöhnlichen Parachinons anzusehen ist, auf Orthodiamine wie ein Orthodiketon reagirt. Es wurde damals die Frage offen gelassen, ob die hier entstehenden Körper Tetrahydroxylderivate des Phenazins oder seiner Analogen wären, ob hier mit anderen Worten eine Verschiebung des Wasserstoffs stattfindet, oder ob andererseits dieselben eine Chinonimidgruppe enthielten. Wie Herr Kehrman die Güte hatte in einer früher erschienenen Abhandlung mitzutheilen¹⁾, beschäftigen wir uns seit einiger Zeit mit dem Studium der Einwirkungsproducte des von Nietzki und Schmidt dargestellten Dioxychinons auf Orthodiamine.

Inzwischen hat Herr Kehrman einige andere Oxychinone sowie das Naphtochinonimid auf Orthodiamine einwirken lassen, und dabei Körper erhalten, welche sich mit den hydroxylierten und amidirten Azinen, den Eurhodolen und Eurhodinen als identisch erwiesen.

Auch wir haben, wie Herr Kehrman (loc. cit.) bereits vorausgesagt hat, analoge Resultate erhalten, können uns allerdings mit den

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2423.

von ihm gezogenen theoretischen Schlüssen nicht in allen Stücken einverstanden erklären.

Vermischt man die alkoholischen Lösungen von Dioxychinon und salzsaurem Orthophenyl- oder Toluyldiamin, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth und nach einigem Stehen kann das gebildete Azin durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in krystallinischer Form abgeschieden werden.

Das mit *o*-Phenylendiamin erhaltene Product krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen orangerothen Nadeln, welche leicht sublimirbar sind.

Der Körper besitzt alle Eigenschaften des von O. Fischer und Hepp beschriebenen Dioxyphenazins. Er enthielt, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Die Analyse der trockenen Substanz ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{12}H_8N_2O_2$	I.	II.
C	64.81	65.15	— pCt.
H	4.17	4.10	— „
N	15.43	—	12.67 „

Dieselbe Uebereinstimmung zeigte sich bei dem daraus durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Acetylderivat:

	Berechnet	Gefunden
	für $C_{12}H_6N_2O_2(C_2H_3O)_2$	
N	9.86	9.55 pCt.

Den Schmelzpunkt finden wir zu 226° , während Fischer und Hepp denselben auf 230° angeben, was wohl auf einer Thermometerdifferenz beruht.

Das in analoger Weise aus Dioxychinon und *o*-Toluyldiamin dargestellte Azin krystallisirte aus verdünntem Alkohol in schön rothen wasserhaltigen Nadeln; aus unverdünntem dagegen in gelbbraunen Blättchen.

Die ersteren verlieren über 110° ihr Wasser unter Gelbfärbung. Der Körper schmilzt gegen 265° .

	Berechnet.	Gefunden	
	für $C_{13}H_{10}N_2O_2 + H_2O$		
C	63.93	63.75	— pCt.
H	4.91	5.40	— „
N	11.47	—	11.61 „

Beim Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein in schwach gelbgefärbten Nadeln krystallisirendes Diacetylderivat vom Schmelzpunkt 160° .

	Berechnet	Gefunden
	für $C_{13}H_8N_2O_2(C_2H_3O)_2$	
N	9.03	9.50 pCt.

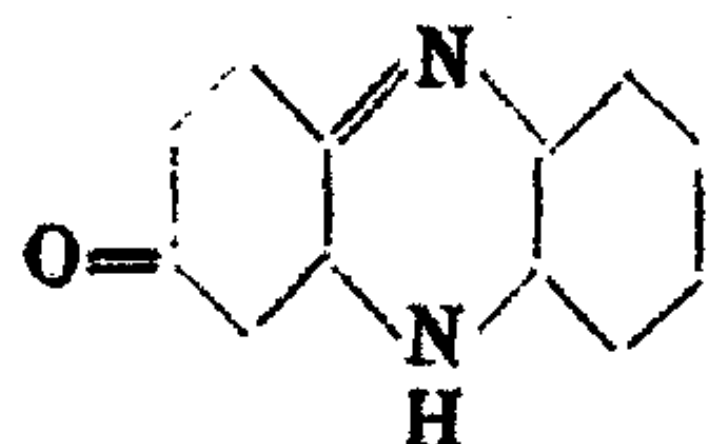
Naphtylendiamin von der Stellung 1:2 bildet ein in rothbraunen gegen 300° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Azin.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	I.	II.	
C	73.28	73.52	—	
H	3.81	4.12	—	
N	10.69	—	10.60	

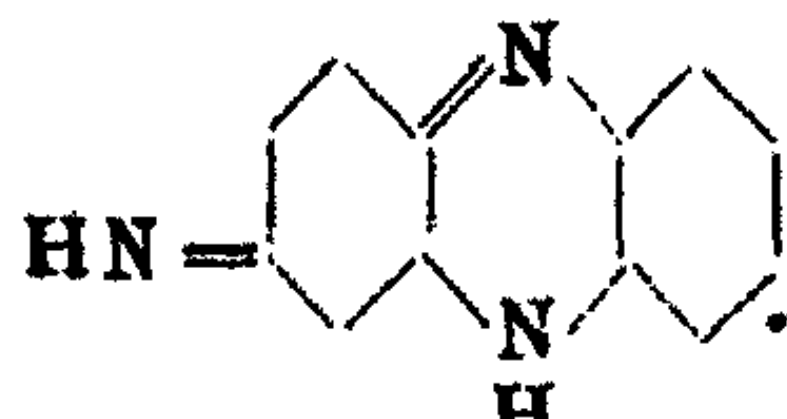
Der Körper löst sich schwierig in Alkohol und Eisessig, leichter in Benzol und Anilin. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er mit violetter Farbe aufgenommen, beim Verdünnen geht dieselbe in Gelb über.

Die hier beschriebenen Verbindungen lösten sich alle mit Leichtigkeit in Alkalien, es gelang jedoch nicht analysenreine Salze davon darzustellen.

Hr. Kehrman zieht nun aus der Bildung von Eurhodolen und Eurhodinen bei der Einwirkung von Oxychinonen und Chinonimiden auf Orthodiamine den Schluss, dass erstere nicht, wie man bisher annahm, hydroxylirte oder amidirte Azine seien, sondern, dass sie einen Chinonimidrest enthalten, entsprechend den Formeln:



Eurhodol.



Eurhodine.

Diese Auffassung hat von vorn herein etwas Bestechendes, denn sie gestattet, dass man Eurhodine, Oxazine und Safranine unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte betrachtet¹⁾. Leider lässt sie sich aber mit der Mehrzahl der vorliegenden Thatsachen nicht in Einklang bringen.

Die Bildung eines dihydroxylirten Azins aus einem Dioxyparachinon lässt sich wohl leicht durch die Verschiebung eines Wasserstoffatoms erklären, aber die von Witt beobachtete Bildung der Eurhodole durch die Alkalischemelze der Azinsulfosäuren ist bei Zugrundelegung der Kehrman'schen Formel ganz unverständlich. Mit Recht wird ferner von Fischer und Hepp die Diazotirbarkeit der Eurhodine gegen die Imidformel in's Feld geführt.

Eine Thatsache, welche bei den oben beschriebenen Körpern zu Gunsten der Dihydroxylformel spricht, ist die leichte und gleichmässige Verseifbarkeit der Diacetylderivate.

¹⁾ Diese Formeln sind übrigens schon vor längerer Zeit Gegenstand einer brieflichen Discussion zwischen Hrn. O. N. Witt und mir gewesen.

Durch gelindes Erhitzen mit verdünnter Alkalilauge werden beide Acetylgruppen leicht und gleichmässig abgespalten, ohne dass die Bildung eines Monacetylderivats constatirt werden konnte.

Bei Zugrundelegung der Kehrman'schen Formel würde sich die eine Acetylgruppe am Stickstoff, die andere am Sauerstoff befinden und erfahrungsgemäss bedingt dieses stets einen erheblichen Unterschied in der Verseifbarkeit durch Alkalien. An Sauerstoff befindliche Acetylgruppen werden durch Alkalilauge äusserst leicht, am Stickstoff befindliche meistens nur schwierig verseift.

Basel. Universitäts-Laboratorium.

222. Heinrich Klinger und Otto Standke: Ueber die Einwirkung des Sonnenlichts auf organische Verbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. April.)

Das Phenanthrenchinon vereinigt sich, wie vor einiger Zeit gezeigt wurde¹⁾, im directen Sonnenlichte mit Aldehyden zu Estern des Phenanthrenhydrochinons, so z. B. mit Benzaldehyd zu Phenanthrenhydrochinonmonobenzoat:



In Bezug auf das Benzochinon wurde damals mitgetheilt, dass es sich ähnlich zu verhalten scheine, nur dass an Stelle der Ester des Hydrochinons deren Verbindungen mit Chinon, also Ester des Chinhydrons entstehen. Mehr aus Pflichtgefühl als aus Neigung gingen wir an das nähere Studium dieser Substanzen; denn wenn auch die Reaction als durch das Sonnenlicht hervorgerufen allgemeineres Interesse besass und Monoester des Hydrochinons nicht bekannt waren, so erwarteten wir doch nur, das vollkommene Seitenstück zu dem beim Phenanthrenchinon Beobachteten zu finden. Um so mehr waren wir überrascht, als uns ein neues Beispiel dafür entgegentrat, wie durch das Sonnenlicht spielend Verbindungen erzeugt werden, die wir auf chemischem Wege nur durch gewaltsame oder raffinierte Methoden darzustellen vermöchten.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 249 (1888), 137.

Insolation von Benzochinon und Benzaldehyd.

In zugeschmolzenen Röhren wurden je 5 g fein zerriebenes Benzochinon mit 10 ccm Benzaldehyd dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Nach kurzer Zeit war das Eintreten der Reaction wahrnehmbar. Die gelbe Lösung von Chinon im Benzaldehyd färbte sich dunkler; grünschwarze Krystalle setzten sich ab und vermehrten sich in dem Maasse, als das ungelöst gebliebene Chinon verschwand.

Schliesslich sind Chinonkrystalle nicht mehr wahrzunehmen; die dunkelbraun gewordene Flüssigkeit ist völlig mit grünschimmernden Kryställchen erfüllt.

Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich kein Druck. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit Aether gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielten wir die prachtvollen grünen Nadeln des Chinhydrons. Sie schmolzen bei 171°. Denselben Schmelzpunkt besitzt, wie wir feststellten, auch das auf übliche Weise dargestellte Chinhydron.

Die Analyse gab folgende Zahlen.

0.1618 g Substanz lieferten 0.3896 g Kohlensäure = 0.1063 g Kohlenstoff = 65.87 pCt. und 0.0690 g Wasser = 0.0077 g Wasserstoff = 4.76 pCt.

	Berechnet		Gefunden
	für $C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$		
C ₁₂	143.84	66.04	65.87 pCt.
H ₁₀	10.00	4.59	4.76 »
O ₄	63.84	29.37	
	217.58	100.00	

Das Filtrat vom Chinhydron mitsammt den ersten ätherischen Filtraten liessen wir in flachen Schalen an der Sonne verdunsten. Die schwarze, von Krystallen durchsetzte, schmierige, noch stark nach Benzaldehyd riechende Masse, welche zurückblieb, wurde auf unglasirtem Porzellan abgesaugt und dann in heissem verdünntem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der grau-braunen Lösung schieden sich tief schwarze, flache Krystallnadeln, oft von beträchtlicher Länge, ab. Getrocknet besaßen sie einen blauvioletten Glanz; im durchfallenden Lichte erschienen sie braun gefärbt. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bewahrten sie ihre Eigenschaften. Ihrer Zusammensetzung nach bestanden sie aus Chinhydrondibenzoat und zwar, ähnlich wie der Chinhydrondimethyläther¹⁾, aus zwei Molekülen Hydrochinonmonobenzoat und einem Molekül Chinon:



¹⁾ Hesse, Ann. Chem. Pharm. 200 (1879), 254.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0.1551 g Substanz lieferten 0.4062 g Kohlensäure = 0.1108 g Kohlenstoff = 71.42 pCt. und 0.0628 g Wasser = 0.0069 g Wasserstoff = 4.51 pCt.
 II. 0.1848 g Substanz lieferten 0.4825 g Kohlensäure = 71.20 pCt. und 0.0759 g Wasser = 4.57 pCt.
 III. 0.2015 g Substanz lieferten 0.5273 g Kohlensäure = 71.37 pCt. und 0.0815 g Wasser = 4.49 pCt.

für $C_6H_4O_2 + 2 C_6H_4(OH)(OCOC_6H_5)$	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₃₂	383.04	71.63	71.42	71.20	71.37 pCt.
H ₂₄	24.00	4.49	4.51	4.57	4.49 >
O ₈	127.68	23.88			
	534.72	100.00			

Die Verbindung schmilzt bei 116—117° zu einer braungelben Flüssigkeit. In siedendem Wasser schmilzt sie zu braunen Tropfen, die allmählich heller werden; gleichzeitig entweicht mit den Wasserdämpfen Chinon. In Alkohol, Aether, Benzol löst sie sich leicht mit gelber Farbe; aus den zuletzt genannten Lösungsmitteln scheiden sich ihre Componenten getrennt von einander aus.

Zur Gewinnung des Hydrochinonmonobenzoats wurde nun die schwarze Verbindung mit wässriger schwefliger Säure erwärmt. Sie spaltete sich dabei allem Anschein nach in der erwarteten Weise. Der Hydrochinonester blieb grösstentheils in Form gelber Oeltropfen ungelöst, oder krystallisirte beim Erkalten aus; das Chinon ging als Hydrochinon in Lösung.

Sehr gut gelang auch die Reduction mit einer verdünnt alkoholischen Lösung der schwarzen Substanz.

Das Hydrochinon wurde der erkalteten, eventuell stark mit Wasser verdünnten und filtrirten Flüssigkeit durch Aether entzogen. Es schmolz bei 169—170°. Um sicher zu gehen, führten wir es mittelst Benzoylchlorid in das Hydrochinondibenzoat über, dessen Eigenschaften wir Doebner's Angaben entsprechend fanden¹⁾. Schmelzpunkt 200°.

Das andere Reductionsproduct, die gelbe Verbindung, löste sich in Aether, Benzol und Alkohol sehr leicht. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte sie in langen gelben Nadeln, die bei 125° schmolzen.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0.1942 g Substanz lieferten 0.5178 g Kohlensäure = 0.1412 g Kohlenstoff = 72.72 pCt. und 0.0867 g Wasser = 0.0096 g Wasserstoff = 4.97 pCt.
 II. 0.1555 g Substanz lieferten 0.4150 g Kohlensäure = 0.1132 g Kohlenstoff = 72.78 pCt. und 0.0683 g Wasser = 0.0076 g Wasserstoff = 4.89 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 210 (1881), 263.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_6H_4(OH)(OCOC_6H_5)$		I.	II.
C ₁₃	155.61	72.88	72.72	72.78 pCt.
H ₁₀	10.00	4.68	4.97	4.89 »
O ₃	47.88	22.44		
	213.49	100.00		

Durch Vereinigung dieses Körpers mit Chinon konnten wir das ursprüngliche, chinhydrontartige Insolationsproduct wieder erhalten. Als wir seine Lösung in verdünntem Alkohol mit einer solchen von Chinon versetzten, krystallisirten nach einiger Zeit die glänzend schwarzen, bei 116—117° schmelzenden Nadeln aus. Besonders charakteristisch gestaltet sich der Versuch, wenn man folgendermaassen verfährt. Man benetzt Fliesspapier mit einer ätherischen Lösung des vermeintlichen Benzoats, dann mit einer ätherischen Chinonlösung. Sobald der Aether verdunstet, färbt sich das bis dahin nur schwach gelbliche Papier violett-schwarz.

Wenn nun durch das bis jetzt Mitgetheilte sich unsere Voraussetzung zu bestätigen schien, so besass doch das vermeintliche Hydrochinonmonobenzoat einige Eigenschaften, die man an ihm nicht erwarten konnte. Schon die intensiv gelbe Farbe, die sich auch bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht verlor, musste auffallen; noch mehr der Umstand, dass es sich in Alkalien mit gelbrother Farbe löste und nach dem Kochen der Lösung unverändert wieder abgeschieden wurde.

Die weitere Untersuchung ergab denn auch, dass nicht Hydrochinonmonobenzoat, sondern das isomere Benzohydrochinon, $C_6H_5COC_6H_4(OH)_2$, also ein Dioxybenzophenon vorlag. Als die gelbe Verbindung mit Benzoylchlorid behandelt wurde, entstand nicht das oben erwähnte, bei 200° schmelzende Hydrochinondibenzoat, sondern Benzohydrochinondibenzoat, $C_6H_5COC_6H_4(OCOC_6H_5)_2$, welches aus Alkohol in glänzend weissen, bei 118° schmelzenden Nadeln krystallisirt. In kaltem Alkohol löst es sich schwer, in Aether und Benzol ziemlich leicht.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0.1882 g Substanz lieferten 0.5283 g Kohlensäure = 0.1441 g Kohlenstoff = 76.56 pCt. und 0.0748 g Wasser = 0.0083 g Wasserstoff = 4.42 pCt.
- II. 0.2267 g Substanz lieferten 0.6368 g Kohlensäure = 0.1737 g Kohlenstoff = 76.61 pCt. und 0.0906 g Wasser = 0.0101 g Wasserstoff = 4.45 pCt.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_6H_5COC_6H_4(OCOC_6H_5)_2$		I.	II.
C ₂₇	323.19	76.77	76.56	76.61 pCt.
H ₁₈	18.00	4.27	4.42	4.45 »
O ₅	79.80	18.96		
	420.99	100.00		

Durch Verseifen dieses Esters mit weingeistigem Kali erhielten wir neben Benzoesäure das Benzohydrochinon zurück, und aus diesem mit Chinon die schwarze chinhydronartige Verbindung, deren Zusammensetzung demnach durch die Formel $C_6H_4O_2 + 2C_6H_5COC_6H_3(OH)_2$ ausgedrückt werden muss.

Wir wollen noch bemerken, dass auch das von Doebner aus Hydrochinon und Benzoylchlorid mittelst Aluminiumchlorid dargestellte Dibenzohydrochinon eine gelbe Farbe besitzt und sich in Alkalien mit blutrother Farbe löst.

Das Benzochinon verhält sich demnach bei der Insolation Aldehyden gegenüber vollkommen anders, wie das Phenanthrenchinon; während letzteres durch den Aldehyd nur reducirt und esterificirt wird:



findet bei ihm Reduction und Condensation statt



das dem Aldehyd zu Grunde liegende Säureradical tritt in den Benzolkern ein.

In ähnlicher Weise verläuft auch die

Insolation von Benzochinon und Isovaleraldehyd.

Neben den winzigen Kryställchen des Chinhydrons bemerkt man in der Röhre grössere, im durchfallenden Lichte rubinrothe Nadeln. Die Verarbeitung des Röhreninhalts geschieht in der oben erwähnten Weise, nur sind hier schmierige Producte in grösserer Menge vorhanden. Der chinhydronartige Körper, Isovalerochinhydron, $C_6H_4O_2 + C_4H_9COC_6H_3(OH)_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen rothen Tafeln mit metallisch-grünem Reflex. Er verändert sich an der Luft sehr schnell; die Krystalle verlieren ihren Glanz und färben sich schliesslich gelb.

Ein frisch dargestelltes Präparat gab folgende Zahlen:

0.1925 g lieferten 0.4730 g Kohlensäure = 0.1290 g Kohlenstoff = 67.01 pCt. und 0.1059 g Wasser = 0.0118 g Wasserstoff = 6.12 pCt.

	Berechnet für $C_6H_4O_2 + C_4H_9COC_6H_3(OH)_2$		Gefunden	Berechnet für $C_6H_4O_2 + 2C_4H_9COC_6H_3(OH)_2$	
C ₁₇	203.49	67.53	67.01	C ₂₈	335.16
H ₁₈	18.00	5.97	6.12	H ₃₂	32.00
O ₅	79.80	26.50	—	O ₈	127.68
	301.29	100.00			494.84
					100.00

Valerochinhydron schmilzt bei 103°. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig löst es sich leicht mit gelber Farbe. Gegen Wasser verhält es sich ähnlich wie das Benzochinhydron. Durch schweflige Säure

erhielten wir aus ihm neben Hydrochinon Isovalerohydrochinon, $C_4H_9CO C_6H_3(OH)_2$, welches seinem Aussehen und Verhalten nach dem Benzohydrochinon sehr gleicht.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt Valerohydrochinon in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 115° .

Aus Benzol krystallisirt es in grossen, gut ausgebildeten Prismen, die indessen an der Luft sehr schnell matt werden, also wahrscheinlich Krystallbenzol enthalten.

0.1645 g Substanz lieferten 0.4100 g Kohlensäure = 0.1118 g Kohlenstoff = 67.97 pCt. und 0.1085 g Wasser = 0.0121 g Wasserstoff = 7.34 pCt.

Ber. für $C_4H_9CO C_6H_3(OH)_2$		Gefunden
C ₁₁	131.67 68.03	67.97 pCt.
H ₁₄	14.00 7.23	7.34 »
O ₃	47.88 24.74	
	193.55 100.00	

In Alkalien löst sich Valerohydrochinon mit gelbrother Farbe. Mit Chinon vereinigt es sich zu Valerochinhydrin; lässt man die gelbe ätherische Lösung von Chinon und Hydrochinon auf Papier verdunsten, so hinterbleibt ein intensiv rother Flecken.

Durch Benzoylchlorid erhielten wir aus dem Valerohydrochinon das Valerohydrochinondibenzoat $C_4H_9CO C_6H_3(OCOC_6H_5)_2$, welches aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 105° krystallisirt. Durch Verseifen desselben bildet sich das Valerohydrochinon zurück.

I. 0.1910 g Substanz lieferten 0.5230 g Kohlensäure = 0.1426 g Kohlenstoff = 74.68 pCt. und 0.0968 g Wasser = 0.0108 g Wasserstoff = 5.64 pCt.

II. 0.1682 g Substanz lieferten 0.4591 g Kohlensäure = 0.1253 g Kohlenstoff = 74.44 pCt. und 0.0855 g Wasser = 0.0095 g Wasserstoff = 5.66 pCt.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_4H_9CO C_6H_3(OCOC_6H_5)_2$		I.	II.
C ₂₅	299.25	74.62	74.68	74.44 pCt.
H ₂₉	22	5.48	5.64	5.66 »
O ₅	79.80	19.90		
	401.05	100.00		

Im Dunkeln wirkt sowohl Benzaldehyd wie Valeraldehyd kaum auf Benzochinon ein. Nach monatelangem Aufbewahren der Mischungen hatten sich nur Spuren von Chinhydrin abgeschieden, bei weitem nicht soviel wie nach einstündiger Belichtung. Wir haben es also mit Condensationen zu thun, die durch das Sonnenlicht hervorgerufen werden. Die Erfahrungen, die wir mitgetheilt haben, sind wohl die

ersten, die auf diesem Gebiete gemacht wurden. Wir lernen die organischen Verbindungen von einer ganz neuen Seite kennen. Substanzen, die für gewöhnlich völlig indifferent gegen einander sind, wirken, wie Chlor und Wasserstoff, im Sonnenlichte auf das Lebhafteste auf einander ein. Dass sich die Aldehyde mit dem Benzochinon zu Dioxyketonen verbinden, bei mittlerer Temperatur, ohne Vermittlung stark wirkender Agentien, konnte man ebenso wenig voraussehen wie die lebhafte Einwirkung von Phenanthrenchinon auf gewisse aromatische Kohlenwasserstoffe im Sonnenlicht, über die demnächst berichtet werden soll. Für die Beurtheilung der chemischen Vorgänge in den Pflanzen ergeben sich hieraus ganz neue Gesichtspunkte.

Bonn. Chemisches Institut.

223. Karl Heumann: Nichtbildung eines Indigokörpers aus *p*-Tolylglycin durch Alkalischmelze.

(Eingegangen am 29. April.)

Die Angabe des Hrn. H. Eckenroth im 5. Hefte dieser Berichte (S. 693), dass *p*-Tolylglycin beim Schmelzen mit Kali und Auflösen der Schmelze bei Luftzutritt einen »Methylindigo« liefere, bedarf einer Berichtigung.

p-Tolylglycocol, welches aus reinem (von *o*-Toluidin, Anilin etc. freiem) *p*-Toluidin dargestellt wurde, liefert in der angegebenen Weise behandelt, d. h. analog wie ich es für die Indigogewinnung aus Phenylglycocol vorgeschrieben habe¹⁾, keinen Indigokörper und bildet also im Gegensatz zu vielen anderen von mir geprüften aromatischen Glycinen eine auffallende Ausnahme.

Zürich, im April 1891.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 977 und Citate daselbst.

224. G. Ciamician und A. Angeli:
 Ueber die Oxydationsproducte gebromter Thiophene und die
 Constitution der Tetrolinge.

(Eingegangen am 27. April.)

Vor Kurzem haben wir gezeigt¹⁾, dass bei der Oxydation gebromter Thiophene mit Salpetersäure Verbindungen entstehen, welche die gemeinsame Atomkette



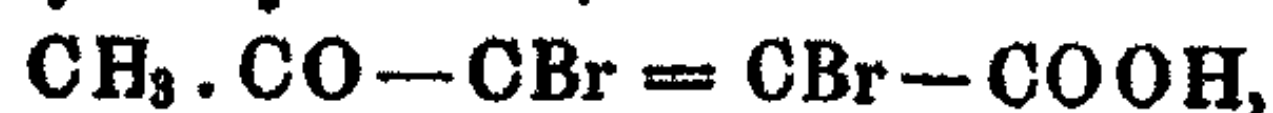
enthalten. In der vorliegenden Abhandlung möchten wir nun unsere damaligen Beobachtungen vervollständigen.

Zunächst ist zu bemerken, dass das aus dem Tetrabromthiophen erhaltene Dibrommaleinanhydrid trotz wiederholter Destillation im trockenen Kohlensäurestrom und Krystallisation aus Benzolligroin den Schmelzpunkt 117—118° zeigte, während der Schmelzpunkt des Anhydrids der Dibrommaleinsäure bisher allgemein zu 114—115° angegeben wurde.

Die Reinheit unseres Präparates wird durch die folgende Analyse verbürgt.

	Gefunden	Ber. für C ₄ Br ₂ O ₃
Br	62.58	62.50 pCt.

Wir haben ferner weitere Versuche angestellt, um die Constitution der aus dem α-Tribromthiolen erhaltenen Verbindung, die als Dibromacetylacrylsäure,



aufgefasst wurde, mit Sicherheit zu ermitteln.

Reducirt man diese Säure mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung, so erhält man durch Ausäthern eine ölige Flüssigkeit, welche noch bromhaltig ist. Um dieses Product in eine besser charakterisirte Verbindung überzuführen, haben wir es in Chloroformlösung bromirt, und es ist uns in der That gelungen, durch Verdampfung des Lösungsmittels ein rasch erstarrendes Oel zu bekommen. Die Reinigung der Verbindung bietet keine Schwierigkeiten, und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform bildet sie farblose Nadelchen, welche bei 114—115° schmelzen. Dieselben haben die Zusammensetzung und die Eigenschaften der gewöhnlichen Dibromlävulinsäure.

	Gefunden	Ber. f. C ₅ H ₆ Br ₂ O ₃
Br	58.62	58.40 pCt.

Die Lage der Bromatome²⁾ in derselben ist zwar noch nicht mit Sicherheit ermittelt, doch ist diese Frage für uns nicht von Belang,

¹⁾ Diese Berichte XXIV. 74.

²⁾ Wolff, Ann. Chem. Pharm. 260, 35.

weil die Bildung eines Lävulinsäurederivates aus unserer Verbindung schon hinreicht, um ihre Constitution zu bestimmen.

Es schien uns von Interesse, auch die Wirkung anderer Oxydationsmittel auf gebromte Thiophene zu untersuchen, und haben wir zunächst das Tetrabromthiophen mit Chromsäure in essigsaurer Lösung oxydirt. Die Reaction ist jedoch in diesem Falle keine einfache, und der dabei gebildete Körper entsteht in so kleiner Menge, dass wir bis jetzt nur seine Zusammensetzung ermitteln konnten.

Kocht man Tetrabromthiophen in essigsaurer Lösung mit Chromsäureanhydrid (auf je 3 g Bromthiophen, in 50 ccm 90 procentiger Essigsäure gelöst, wurden 5 g Chromsäure verwendet) unter langsamer Zugabe des letzteren, so scheidet sich unter Entwicklung von Bromdämpfen gegen Ende der Operation ein rothgelbes, krystallinisches Pulver aus. Dasselbe ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich und konnte nur aus viel siedendem Xylol umkrystallisirt werden.

Wir haben sowohl das rohe als auch das gereinigte Präparat analysirt und dabei übereinstimmende Zahlen erhalten, welche die Formel



wahrscheinlich erscheinen lassen.

	Gefunden				Ber. für $C_9Br_4S_2O_2$
C	20.78	20.48	—	—	20.61 pCt.
H	0.89 ¹⁾	0.27	—	—	— „
Br	—	61.32	61.60	—	61.07 „
S	—	12.46	12.43	12.46	12.21 „

Dieser Körper, welcher beim Erhitzen im Röhrchen bei 310° noch nicht schmilzt, sublimirt auf dem Platinblech unter Zersetzung. Er löst sich in siedender Kalilauge unter Braunfärbung; beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entwickelt er Schwefelwasserstoff.

In den rothgefärbten Mutterlauge, welche bei der Krystallisation aus Xylol zurückbleiben, ist ein anderer Körper in geringer Menge enthalten, der aus den eingeengten Lösungen auf Zusatz von Petroläther in gelben Flocken herausfällt. Das α -Tribromthiotolen giebt bei der Oxydation mit Chromsäure ebenfalls eine rothe, schwerlösliche Verbindung, welche mit der eben beschriebenen die grösste Aehnlichkeit zeigt.

In unserer oben erwähnten Mittheilung haben wir die Absicht ausgesprochen, die Oxydation der gebromten Thiophene mit Salpetersäure quantitativ zu verfolgen. Die Versuche, welche wir in dieser Hinsicht bis jetzt ausgeführt haben, lassen jedoch keine einfache

¹⁾ Diese Wasserstoffbestimmung ist durch einen Zufall zu hoch ausgefallen.

Deutung zu und enthalten wir uns daher, dieselben näher zu beschreiben.

Wir möchten noch erwähnen, dass die Oxydation des $\alpha\alpha'$ -Dibromthioxens und des $\alpha\alpha'$ -Methylphenyltribromthiophens keine günstigen Resultate ergeben hat. Bei der Behandlung mit Salpetersäure entstehen dabei halbfeste oder amorphe Körper, deren Reinigung die grössten Schwierigkeiten darbietet.

Wir werden trotzdem unsere Untersuchungen über die Oxydation der Thiophenderivate fortsetzen und hoffen durch Abänderung der Versuchsbedingungen bessere Ergebnisse zu erzielen.

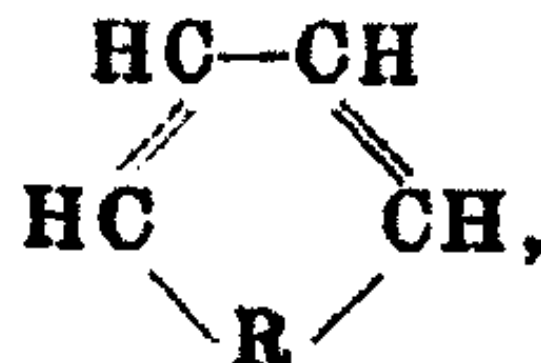
Zum Schlusse sei uns gestattet, die Frage nach der Constitution der Tetrolringe mit einigen Worten zu berühren, die wir einer ausführlicheren Abhandlung, welche demnächst in der Gazzetta chimica erscheinen wird, entlehnen.

Aus dem Verhalten der gebromten Tetrolkörper¹⁾ bei der Oxydation ergibt sich sowohl aus unseren als auch aus den Beobachtungen anderer Chemiker²⁾, dass alle diese Körper dabei ein übereinstimmendes Verhalten kundgeben, indem sie die Bildung von Verbindungen veranlassen, welche die gemeinsame Atomkette



enthalten. Die Annahme, dass die Thiophen-, Pyrrol- und Furfurankerne eine gleichartige Constitution besitzen, erscheint somit als sehr angemessen. Wenn man sich aber fragt, ob auch die Configuration dieser Ringe eine übereinstimmende sei, so muss man nach unserer Ansicht dies entschieden verneinen.

Zur Darstellung der Tetrolringe eignet sich am besten die Formel:



welche aber, wenn man sie glyptisch auffasst, sehr verschiedene Deutungen zulässt.

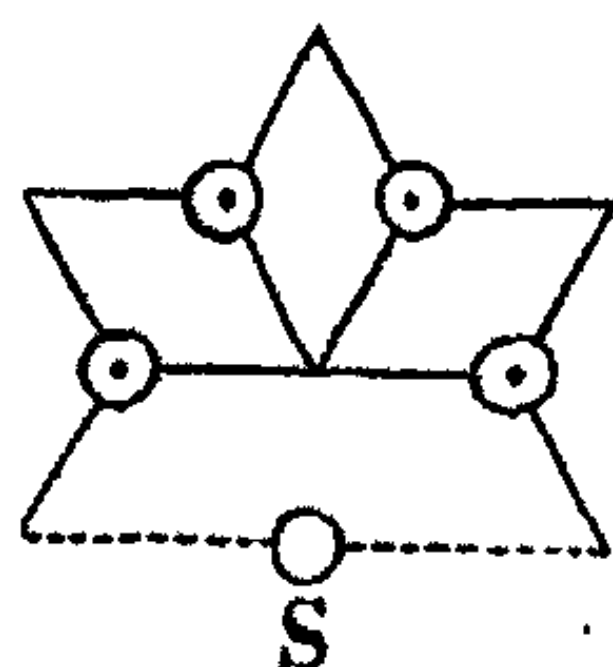
Zunächst ist hervorzuheben, dass die Verbindungen, welche der Tetrolgruppe angehören, ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen, welches den Eigenschaften verschiedener Körperklassen der Benzolreihe entspricht. Während bekanntlich das Thiophen und die meisten seiner Derivate sich enge an das Benzol und an die festesten Benzolabkömmlinge anschliessen, zeigen Pyrrol und Furfuran die Charaktere,

¹⁾ Unter dem Sammelnamen Tetrolkörper verstehe ich die Derivate des Thiophens, Pyrrols und Furfurans. Ciamician.

²⁾ Siehe Ciamician und Silber, diese Berichte XX, 2594; Hill und Sanger, Ann. Chem. Pharm. 232, 42 und diese Berichte XXIII, 452.

welche den lockeren Benzolverbindungen eigen sind. Wie man sieht, lassen sich auf diese Weise auch für die Tetralkörper jene Ansichten verwerthen, welche kürzlich von Baeyer in seinem Vortrage ¹⁾ über die Constitution des Benzols vertreten hat.

Das Thiophen würde sich in seiner Configuration dem idealen Benzol nähern, und wenn man die Kekulé'schen Modelle verwendet, würde seine Molekel folgendermaassen zu construiren sein ²⁾:



Die Rolle des Schwefelatoms kann darin verschieden sein, je nachdem man dasselbe als zwei- oder mehrwerthig auffasst; wir glauben jedoch, dass die Annahme eines zweiwerthigen Schwefels vorzuziehen ist. Jedenfalls müssen die Dimensionen des Schwefelatoms derartige sein, dass sie den Schluss der ringförmigen Kette in der Parastellung gestatten.

Wenn man diese Configuration durch Formeln ausdrücken will, so sieht man, dass beide Schemata:



zugleich derselben gerecht werden.

Anders beim Pyrrol und Furfuran. — Hier haben die Doppelbindungen eine andere Lage, entsprechend der Form des Benzolringes bei den losen Benzolderivaten.

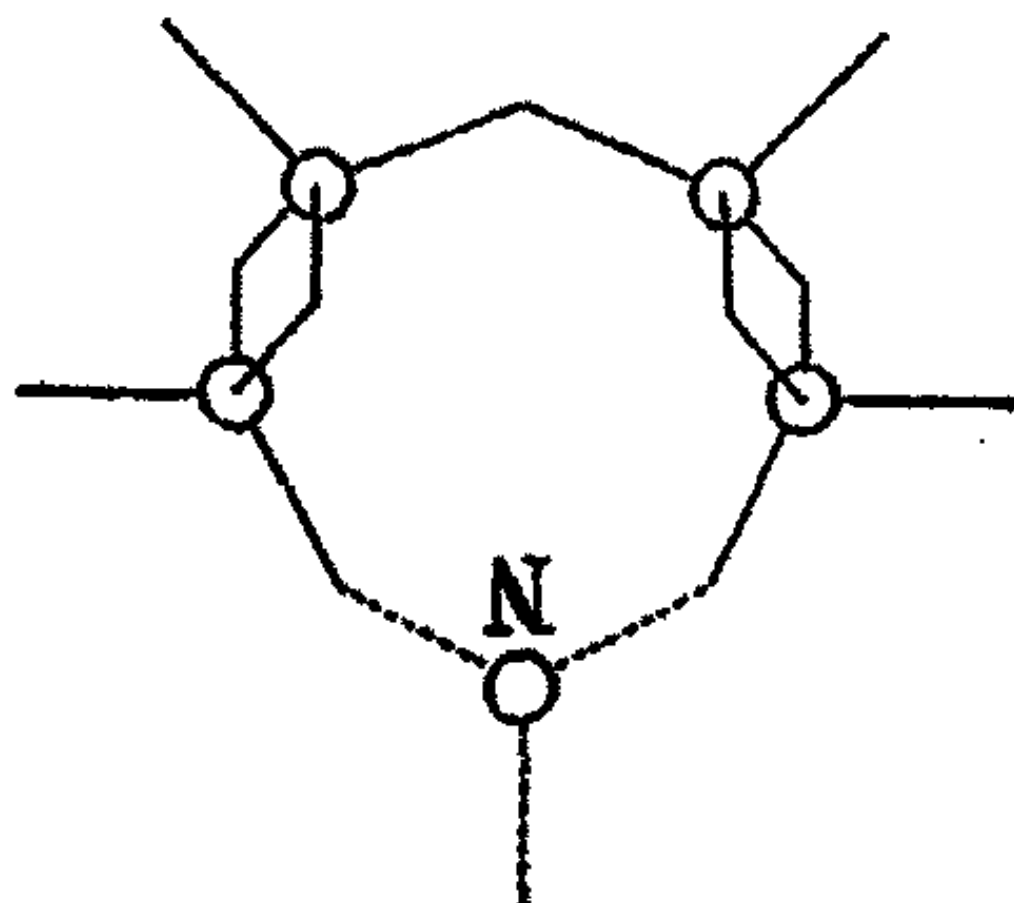
Wenn man den Pyrrolring mit dem Kekulé'schen Modelle construiren will, so muss man die Dimensionen des Stickstoffatoms berücksichtigen. Dieselben lassen sich aber aus dem Pyridinring herleiten. Im Pyridin ist ein Stickstoffatom an die Stelle eines Kohlenstoffatoms des Benzolringes getreten, ohne die wesentlichen Merkmale des Gebildes zu zerstören³⁾. Die Annahme, dass die Wirkungssphäre des Stickstoffatoms von jener eines Kohlenstoffatoms nicht sehr verschieden sei, erscheint daher als die einfachste und angemessenste. Gibt man aber dieses zu, so genügt ein Blick auf das Modell, um sofort zu erkennen, dass die Dimensionen des Stickstoffatoms nicht

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1285.

²⁾ Siehe auch von Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 245, 123.

³⁾ Siehe auch Guthzeit und Dressel: Ann. Chem. Pharm. 262, 104.

ausreichen, den Schluss des Tetrotringes zu bewirken, wenn die Doppelbindungen im Pyrrolring dieselbe Lage behalten, die sie im Thiophenring besitzen. Die centrische Form muss aufgegeben werden, und die Configuration des Pyrrolringes wird eine andere, entsprechend der folgenden Figur:



Im Pyrrolring sind daher zwei doppelte Bindungen anzunehmen. Aehnlich liegen die Verhältnisse im Furfuranring, die doppelten Bindungen tragen hier den Charakter, den sie in der Fettsäure besitzen. Die Brenzschleimsäure addirt leicht Halogene und wird durch Permanganat¹⁾ in der Kälte oxydirt. Es ist daher anzunehmen, dass die Doppelbindungen, wie in den hydrierten Phtalsäuren in Ebenen liegen, die senkrecht zur Ebene des Ringes stehen. Die Configuration des Furfurans wird sich daher jener des Pyrrols anschliessen.

Bologna, den 25 April 1891.

225. A. Fock und K. Klüss: Zur Kenntniss der thioschwefelsauren Salze.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. April.)

Kalium - Quecksilbersalze.

Trägt man frisch gefälltes Quecksilberoxyd in eine Lösung von thioschwefelsaurem Kalium, so löst sich dasselbe unter Erwärmung auf und es bilden sich Doppelverbindungen der Thiosulfate des Kaliums und Quecksilbers. Beim Verdunsten einer solchen stark alkalisch gewordenen Lösung auf dem Wasserbade wurde zunächst ein recht beständiges Salz erhalten, das sich aus Wasser unverändert umkrystallisiren lässt und sich am Lichte nicht schwärzt.

Die Analyse ergab für dieses Salz die Zusammensetzung
 $5 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3, 3 \text{HgS}_2\text{O}_4$.

¹⁾ Siehe auch von Baeyer: Ann. Chem. Pharm. 245, 149.

	Berechnet		Gefunden	
	für 5 K ₂ S ₂ O ₃ , 3 HgS ₂ O ₃		I.	II.
5 K ₂ O	470	24.92	24.89	— pCt.
3 HgO	648	34.36	34.00	— „
8 S ₂ O ₃	768	40.72	40.73	40.63 „
	1886	100.00		

Schon Rammelsberg¹⁾ und Herschel²⁾ haben dieses Salz, wie es scheint, in Händen gehabt, indessen dasselbe nicht näher beschrieben.

Die krystallographische Untersuchung ergab Folgendes:

Krystalssystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.332 : 1 : 0.318.$$

$$\beta = 88^\circ 9'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\} 0P, \quad s = \{101\} -P\infty, \quad r = \{\bar{1}01\} +P\infty,$$

$$t = \{201\} -2P\infty, \quad q = \{011\} P\infty \quad \text{und} \quad p = \{131\} -3P3.$$

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Symmetrieaxe und bis 5 mm lang und 1 mm dick. Von den Querflächen herrscht die Basis regelmässig vor. Neben den drei angeführten Hemidomen s, r und t machen sich noch weitere Formen dieser Art durch Streifung bemerkbar, dieselben konnten indessen nicht sicher bestimmt werden. Ueberhaupt ist die Messung der sämtlichen Querflächen wegen dieser stets vorhandenen starken Streifung mit einer grossen Unsicherheit verbunden. Endflächen waren an den Krystallen in der Regel nicht vorhanden; in einem einzigen Falle wurde das Klinodoma q beobachtet, häufiger die Pyramide p.

	Beobachtet	Berechnet
c : s = (001) : (101)	= 42° 51'	—
c : r = (001) : ($\bar{1}$ 01)	= 44° 37'	—
c : q = (001) : (011)	= 72° 22'	—
c : t = (001) : (201)	= ca. 71°	60° 58'
c : p = (001) : (131)	= ca. 75°	74° 54'

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis c (001).

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Erste Mittellinie angenähert normal zur Basis.

Winkel der optischen Axen sehr gross, die Axen erscheinen im Polarisationsinstrument ganz am Rande des Gesichtsfeldes.

Die Krystalle sind fast ausnahmslos Zwillinge nach der Basis.

¹⁾ Pogg. Ann. 56, 315.

²⁾ Gmelin-Kraut, Bd. III, p. 332.

Setzt man zu der obigen Lösung, aus welcher die vorstehend beschriebenen Krystalle erhalten wurden, thioschwefelsaures Kalium im Ueberschuss, so erzielt man beim Verdunsten über conc. Schwefelsäure ein anderes Salz. Es scheiden sich kleine, farblose Krystalle ab, die an der Luft und am Lichte zwar gleichfalls beständig sind und sich nicht schwärzen, beim Uebergiessen mit Wasser aber sofort weiss und undurchsichtig werden. Nach der chemischen Untersuchung kommt ihnen die folgende Zusammensetzung zu:



	Berechnet		Gefunden	
	für $3 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{HgS}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$		I.	II.
$3 \text{K}_2\text{O}$	282	30.13	30.26	30.14 pCt.
HgO	216	23.08	23.10	— „
$4 \text{S}_2\text{O}_3$	384	41.02	40.90	— „
$3 \text{H}_2\text{O}$	54	5.77	—	— „
	936	100.00		

Bei der krystallographischen Untersuchung erwiesen sich die Krystalle als monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.4843 : 1 : 0.9463.$$

$$\beta = 78^\circ 55'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty P \infty, \quad m = \{110\} \infty P, \quad c = \{001\} 0P$$

$$\text{und } s = \{101\} - P \infty.$$

Die farblosen Krystalle zeigen kurzprismatischen Habitus und sind bis 3 mm lang und 2 mm dick. Die Flächen der Prismenzone sind untereinander meist von gleicher Grösse, jedoch erscheint das primäre Prisma durch das Auftreten eines anderen vicinalen Priemas gestreift. Als Endflächen wurden ausser der Basis nur diejenigen des vorderen Hemidomas beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$a : m = (100) : (110)$	$= 55^\circ 28'$	—
$a : b = (100) : (001)$	$= 78^\circ 55'$	—
$a : s = (100) : (101)$	$= 49^\circ 47'$	—
$m : s = (110) : (101)$	$= 68^\circ 21'$	$68^\circ 32'$
$m : c = (110) : (001)$	$= 83^\circ 36'$	$83^\circ 45'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach dem Orthopinakoïd a.

Durch das Orthopinakoïd gesehen, machen sich optische Axen nicht bemerkbar. Nähere optische Untersuchungen wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar.

Wird thioschwefelsaures Kalium zu der obigen Lösung in sehr grossem Ueberschuss gesetzt, so lässt sich noch ein drittes Kalium-Quecksilbersalz erzielen, das sich beim Eindampfen bei einer Temperatur von circa 35° in kleinen, prismatischen Krystallen abscheidet und dessen Zusammensetzung der Formel



entspricht.

Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden
	für $5 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{HgS}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
5 K ₂ O	470	36.72	37.03 pCt.
HgO	216	16.87	16.54 „
6 S ₂ O ₂	576	45.00	44.84 „
1 H ₂ O	18	1.41	— „
	1280	100.00	

Die krystallographische Untersuchung ergab Folgendes:

Krystalssystem: asymmetrisch.

$$a : b : c = 0.7034 : 1 : 0.6761.$$

$$A = 88^{\circ} 42' \quad \alpha = 88^{\circ} 36'$$

$$B = 93^{\circ} 39' \quad \beta = 93^{\circ} 41'$$

$$C = 88^{\circ} 32' \quad \gamma = 88^{\circ} 27'$$

Beobachtete Formen:

$$m = \{110\} \infty P', \quad n = \{\bar{1}\bar{1}0\} \infty P, \quad r = \{\bar{1}01\} P, \infty \text{ und} \\ q = \{0\bar{1}1\} P, \infty.$$

Die farblosen Krystalle sind kurz prismatisch nach der Verticalaxe und bis 2 mm lang und 1 mm dick. Für gewöhnlich erscheinen von den angeführten Formen nur die beiden Hemiprismen und das Macrodoma; das Brachypinakoid und das Brachydoma treten seltener und untergeordnet auf.

	Beobachtet	Berechnet
m : n = (110) : ($\bar{1}\bar{1}0$)	= $71^{\circ} 3'$	—
b : m = (010) : (110)	= $54^{\circ} 56'$	—
n : r = ($\bar{1}\bar{1}0$) : ($\bar{1}01$)	= $57^{\circ} 43'$	—
q : m = (0 $\bar{1}1$) : ($\bar{1}\bar{1}0$)	= $73^{\circ} 6'$	—
q : n = (0 $\bar{1}1$) : ($\bar{1}\bar{1}0$)	= $67^{\circ} 27'$	—
q : b = (0 $\bar{1}1$) : (0 $\bar{1}0$)	= $89^{\circ} 44'$	$89^{\circ} 59'$
r : m = ($\bar{1}01$) : ($\bar{1}\bar{1}0$)	= $56^{\circ} 40'$	$56^{\circ} 23'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Für eine nähere optische Untersuchung waren die Krystalle zu unvollkommen.

Löst man gleiche Mengen von thioschwefelsaurem Kalium und Cyanquecksilber in Wasser, so scheidet sich aus der Mischung, nach Zusatz von Alkohol oder beim Verdunsten über conc. Schwefelsäure eine Doppelverbindung dieser beiden Salze aus. Man erhält grosse, farblose Säulen, die beim Aufbewahren an der Luft gelblich bis braun werden und nach Blausäure riechen.

Nach unserer Analyse besitzen dieselben die Zusammensetzung:



	Berechnet		Gefunden
	für $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{HgCy}_2 + \text{H}_2\text{O}$		
K_2O	94	20.44	20.32 pCt.
S_2O_3	96	20.87	20.82 »
Hg	200	43.48	43.34 »
2 CN	52	11.30	— »
1 H_2O	18	3.91	— »
	460	100.00	

Kessler¹⁾ scheint dieses Salz gleichfalls in Händen gehabt zu haben, doch gibt er keine nähere Beschreibung desselben; auch soll es nach seiner Angabe wasserfrei krystallisiren.

Die nähere krystallographische Untersuchung der Krystalle lehrte, dass sie dem tetragonalen Systeme angehören.

$$a : c = 1 : 0.54635.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\} \infty P \infty, \quad p = \{101\} P \infty \quad \text{und} \quad o = \{211\} 2P2.$$

Die Krystalle sind kurz prismatisch nach der Hauptaxe und bis 6 mm lang und 3 mm dick. Von den Endflächen herrschen in der Regel diejenigen der ditetragonalen Pyramide vor; nicht selten sind aber auch jene der Pyramide zweiter Ordnung von gleicher Grösse. In den Winkeln giebt sich meist ein Schwanken kund, wie man es sonst bei den sogenannten Grenzformen findet.

	Beobachtet	Berechnet
$a : p = (100) : (101) = 61^\circ 21'$		—
$p : p = (101) : (011) =$	—	$39^\circ 38'$
$a : o = (100) : (121) = 69^\circ 54'$		$69^\circ 45'$
$a : o = (100) : (211) = 46^\circ 10'$		$46^\circ 12'$
$o : o = (121) : (1\bar{2}1) =$	—	$78^\circ 36'$

Spaltbarkeit merklich nach der Basis.

Für eine nähere optische Untersuchung waren die Krystalle zu trübe.

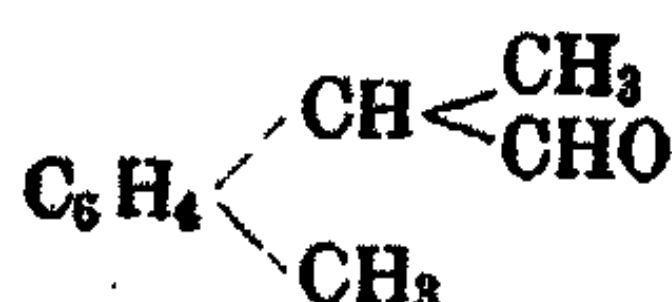
¹⁾ Pogg. Ann. 74, 274.

226. W. v. Miller und Rohde: Ueber die Oxydation des Cymols und Isopropylbenzols durch Chromylchlorid, ein Beitrag zur Cymolfrage.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlich technischen Hochschule in München.]

(Eingegangen am 30. April.)

In einer vor Jahresfrist¹⁾ von uns veröffentlichten Abhandlung über die Etard'sche Reaction theilten wir mit, dass wir bei der Oxydation des Cymols mittelst Chromylchlorid einen auf gleichem Wege schon früher von Richter und Schüchner²⁾ und Errera³⁾ erhaltenen Aldehyd gewonnen hatten, den wir auf Grund der von uns mittelst Silberoxyd daraus erhaltenen Säure als Paramethylhydratropaaldehyd:



angesprochen hatten. Neben dem Aldehyd war ein ebenfalls schon früher von Errera⁴⁾ auf gleichem Wege erhaltenes Keton entstanden, welches wir nach seinen Eigenschaften und der von Letzterem aufgestellten empirischen Formel⁵⁾ für Paratolyläthylketon halten mussten. Inzwischen ist dasselbe von Errera⁶⁾ unter Correction seiner früher gegebenen empirischen Formel als Paratolylmethylketon erkannt worden; bezüglich des Aldehyds kommt Errera neuerdings jedoch zu derselben Auffassung wie wir.

Die Entstehung des Paramethylhydratropaaldehyds erklärten wir durch eine im Cymol bei der Oxydation eingetretene theilweise Umlagerung der Propylgruppe in die Isopropylgruppe. Damit traten wir in einen Gegensatz zu Widman, welcher nach der von ihm und Anderen gemachten Erfahrungen geneigt schien, die Umlagerung von Propyl in Isopropyl an die gleichzeitige Oxydation von Paramethyl zu Carboxyl zu knüpfen⁷⁾ und eine sich erhaltende Paramethylgruppe — wie in unserem Falle — als ein die Umlagerung von Propyl in Iso-

¹⁾ W. v. Miller und Rohde, diese Berichte XXIII, 1070 u. ff.

²⁾ Richter und Schüchner, diese Berichte XVII, 1930.

³⁾ Errera, Gazz. chim. ital. 1889, 528 u. ff., sowie diese Berichte XXIII, 58c.

⁴⁾ Errera, loc. cit.

⁵⁾ Errera, loc. cit.

⁶⁾ Errera, Gazz. chim. ital. 1891, sowie diese Berichte XXIV, 211c.

⁷⁾ Widman, diese Berichte XXII, 2280.

propyl direct hinderndes Moment auffasste¹⁾. Um so mehr waren wir erstaunt, dass Widman in einer späteren Abhandlung²⁾ den Satz ausspricht, dass bisher kein einziger Fall einer Umlagerung von Propyl in Isopropyl bekannt sei, ohne dass gleichzeitig eine in Parastellung befindliche Methylgruppe oxydirt werde. Entweder hatte derselbe also unsere Arbeit übersehen, oder er legte den Resultaten derselben keine genügende Sicherheit bei. Um in letzterer Beziehung weitere Garantien zu bieten, beschlossen wir daher auch noch die Oxydation des Isopropylbenzols. Hierbei entstehen Acetophenon und Hydratropaldehyd. Da nun aus dem Cymol Paratolylmethylketon entsteht³⁾, so verläuft der Process bezüglich der Ketone in beiden Fällen analog. Mit grosser Wahrscheinlichkeit darf man daher annehmen, dass der Aldehyd aus Cymol, da er eine dem Aldehyd aus Isopropylbenzol entsprechende empirische Zusammensetzung hat, dessen Paramethyl-derivat, also Paramethylhydratropaldehyd ist, und diese Wahrscheinlichkeit wird zur Gewissheit, wenn man berücksichtigt, dass für die aus diesem Aldehyd erhaltene Säure nach ihren Eigenschaften überhaupt nur die Paramethylhydratropasäure übrig bleibt.

Das Befremdende, was die Entstehung von Paramethylhydratropaldehyd und Paratolylmethylketon aus Cymol mit Rücksicht auf den völlig abweichenden Verlauf der Oxydation von Normalpropylbenzol⁴⁾ haben muss, so lange das Cymol als Normalpropylverbindung aufgefasst wird, ist seit der jüngst von Widman⁵⁾ veröffentlichten Arbeit über das Cymol geschwunden, und es darf das Verhalten des Cymols bei der Oxydation mit Chromylchlorid direct als eine Stütze für die Auffassung desselben als Isopropylverbindung herangezogen werden⁶⁾. Die Bildung des Aldehyds stellt sich jetzt dar als directe Oxydation eines Methyls der Isopropylgruppe des Cymols, während das Paratolylmethylketon durch die Oxydation des tertiären Kohlenstoffs der gleichen Seitenkette unter Abspaltung einer Methylgruppe zu Stande kommt.

Einwirkung von Chromylchlorid auf Isopropylbenzol.

Das Isopropylbenzol stellen wir, wie Widman⁷⁾, nach der von L. Sempotowski⁸⁾ für das Aethylbenzol gegebenen Vorschrift her.

¹⁾ Widman, diese Berichte XIV, 253 und 254, vgl. ausserdem Widman, diese Berichte XIV, 2781.

²⁾ Widman, diese Berichte XXIII, 3087.

³⁾ Errera, Gazz. chim. ital. 1891, sowie diese Berichte XXIV, 212 c.

⁴⁾ W. v. Miller und Rohde, diese Berichte XXIII, 1070 u. ff.

⁵⁾ Widman, diese Berichte XXIV, 439 u. ff.

⁶⁾ vgl. in letzterer Beziehung auch die von Widman noch nicht citirte wichtige Synthese des Cymols aus Geraniumaldehyd von Semmler diese Berichte XXIV, 204.

⁷⁾ Widman, diese Berichte XXIV, 450.

⁸⁾ L. Sempotowski, diese Berichte XXII, 2662,

Aus 80 gr Isopropylbromid und 130 gr Benzol erhielten wir hierbei 28.5 gr eines zwischen 148—151° siedenden Productes, von dem der wesentlichste Theil zwischen 149—150° übergegangen war (Therm. ganz in Dampf; Bar. 718 mm).

Die Einwirkung des Chromylchlorids auf das Isopropylbenzol und die Behandlung des hierbei als reichlicher schwarzbrauner Niederschlag resultirenden Chromylchlorid-Additionsproductes erfolgte genau wie beim Cymol und Normalpropylbenzol. Bezüglich der Einzelheiten verweisen wir daher auf unsere früheren Versuche¹⁾.

Die Zersetzung des Niederschlages mit Wasser lieferte ein gelbes, in Schwefelkohlenstoff gelöstes Oel, welches nach dem Abtreiben des ersteren mit Wasserdampf destillirt und dann in ätherischer Lösung mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit mehrere Stunden geschüttelt wurde. Auf diese Weise wurde das Oel in zwei Theile zerlegt, einen mit Bisulfit combinirbaren Antheil, welcher sich nach einigem Schütteln in weissen, fettglänzenden Schüppchen auszuscheiden begann und durch Filtration vom Uebrigen getrennt wurde, und einen 2. in Bisulfit unlöslichen Antheil, welcher im Aether gelöst blieb.

I. Mit Natriumbisulfit combinirbarer Antheil.

Derselbe wurde aus der getrockneten und darauf sorgfältig mit wasserfreiem Aether ausgewaschenen Bisulfitverbindung mittelst Soda-lösung frei gemacht und in der üblichen Weise durch Aufnehmen mit Aether etc. isolirt. Hierbei resultirten aus 28 gr Isopropylbenzol 8.5 gr eines noch etwas ätherhaltigen, gelblichen, beweglichen Oeles. Dasselbe wurde der Destillation unterworfen. Durch mehrfache Wiederholung derselben erzielten wir etwas über 4 gr eines zwischen 197—206° übergehenden Productes, von welchem der wesentlichste Antheil zwischen 202—205° überging. Der mittlere Siedepunkt der Substanz dürfte daher zwischen 203—204° liegen (Therm. ganz in Dampf; Bar. 716 mm).

Neben diesem Producte scheinen primär noch geringe Mengen eines sich bei der Destillation zersetzenden zweiten Körpers zugegen zu sein, denn beim erstmaligen Fractioniren stieg das Thermometer nach Uebergang der Hauptmenge rasch von 210° bis über 270°, während im Kölbchen ein dickes, dunkelbraunes Oel zurückblieb.

Für die Analyse wurde eine zwischen 203—204° übergegangene Portion des erhaltenen Productes benutzt. Dieselbe ergab

I. bei Anwendung von 0.2032 g Substanz 0.1378 g H₂O und 0.5988 g CO₂,

II. bei Anwendung von 0.1465 g Substanz 0.1015 g H₂O; die Kohlensäurebestimmung verunglückte.

¹⁾ W. v. Miller und Rohde, diese Berichte XXIII, 1070 u. ff.

	Gefunden		Ber. für $C_9H_{10}O$
	I.	II.	
C	80.36	—	80.59 pCt.
H	7.53	7.69	7.46 „

Das erhaltene Oel war fast farblos und erinnerte im Geruch an das aus Cymol unter den gleichen Bedingungen erhaltene Product. Mit Diazobenzolsulfosäure und Natriumamalgam giebt es keine Färbung in rothviolett (der gleiche Versuch war beim Aldehyd aus Cymol nicht angestellt worden); dagegen färbt es fuchsin-schweiflige Säure nach einigem Schütteln schön veilchenfarbig und reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. An der Luft scheint es sich nicht, oder doch nur äusserst langsam zu oxydiren. Mit Phenylhydrazin gab es wie der Aldehyd aus Cymol nur ein Oel.

Diese Eigenschaften machten es uns im Verein mit den Ergebnissen der Analyse und dem Siedepunkte von vornherein sehr wahrscheinlich, dass in dem erhaltenen Product das Analogon des Aldehyds aus Cymol vorlag, also nach der von uns vertretenen Ansicht Hydratopaaldehyd. Um das aber noch weiter sicher zu stellen, unternahmen wir es, den Aldehyd zur entsprechenden Säure zu oxydiren.

Die Oxydation wurde wie beim Aldehyd aus Cymol in der von W. v. Miller und Kinkelin¹⁾ beim α -Methylzimmtaldehyd beschriebenen Weise ausgeführt. Sie lieferte neben einer gewissen Menge eines indifferenten Oeles, welches ausser unverändertem Aldehyd etwas Acetophenon (?) zu enthalten schien, eine ölige Säure, die bei der Destillation zum grössten Theil zwischen 255—260° (uncor.) und nach zweimaliger Wiederholung derselben im Wesentlichen zwischen 255 bis 257° oder corr. zwischen 263—265° (Bar. 717 mm) übergang. Die destillierte Säure stellte ein fast farbloses Oel von der Consistenz etwa des Glycerins dar. Für die Analyse wurde die Substanz dem zwischen 255—260° oder corr. zwischen 263—268° Uebergegangenen entnommen.

0.1959 g dieser Fraction lieferten 0.1183 g H_2O und 0.5156 g CO_2 .

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{10}O_2$:
	I.	II.	
C	71.78		72 pCt.
H	6.71		6.66 pCt.

Die Säure hat also die Zusammensetzung der Hydratropasäure und entspricht derselben auch bezüglich des Siedepunktes. Gern hätten wir es unternommen, dieselbe noch weiter zur Atrolactinsäure zu oxydiren, zumal Errera bei dem Paramethylderivat der Hydratropasäure nicht die entsprechende Atrolactinsäure erhalten hat, sondern

¹⁾ W. v. Miller und Kinkelin, diese Berichte 19, 527.

eine Säure, die er als α -Methylhomoterephtalsäure auffasst¹⁾. Da wir aber zu wenig Substanz für die Oxydation hatten, so suchten wir unsere Säure durch das Kalksalz des Weiteren mit der Hydratropasäure zu identificiren. Das Kalksalz der letzteren krystallisirt nach Fittig und Wurster²⁾ aus der conc. heissen, wässrigen Lösung mit zwei Mol. Wasser, aus verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur aber mit drei Molekülen. Das Kalksalz unserer Säure erhielten wir bei der Krystallisation aus heisser, wässriger Lösung, ebenfalls mit zwei Molekülen Wasser. Dasselbe kam in seidenglänzenden, seitlich verwachsenen Nadelchen heraus, und gab das Wasser schon bei 110° ab.

0.4427 g verloren 0.0425—0.0431 g Wasser, woraus sich Werthe von 9.60—9.73 pCt ergeben. Die Theorie fordert für:



Das zweite Kalksalz suchten wir durch Verdunsten einer wässrigen Lösung des vorigen Salzes unter der Luftpumpe zu erhalten. Dies Verfahren führte aber nicht zum Ziel; wir erhielten vielmehr wiederum ein Salz mit 2 Mol. Wasser, welches in kleinen, radial gebauten, seidenglänzenden Wäzchen auskrystallisirte.

0.2287 g des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf ca. 110° 0.0223 g Wasser = 9.75 pCt. Theorie 9.62, resp. 13.77 (für 3 Mol.).

Auch als wir das Salz langsam an der Luft auskrystallisiren liessen, fanden wir nur 2 Mol. Wasser.

Diese abweichenden Ergebnisse veranlassten uns, Hydratropasäure nach V. Meyer, Ann. Chem. Pharm. 250, S. 123 darzustellen. Dieselbe entsprach in ihren äusseren Eigenschaften, im Siedepunkt, sowie bezüglich des Silbersalzes ganz unserer Säure. Die unter den obigen Bedingungen (durch Verdunsten) dargestellten Kalksalze der Säure enthielten aber, obwohl sie äusserlich den Salzen aus unserer Säure gleichen, 3 Mol. Wasser.

Hierin liegt eine Auffälligkeit, die wir vorläufig nicht erklären können. Nach der Provenienz unserer Säure ist indessen jeder Zweifel ausgeschlossen, dass ihr eine andere Structur als der Hydratropasäure und somit die Formel $C_6H_5 \cdot CH < \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$ zukommt. Aber es ist möglich, dass vielleicht unter den obigen Bedingungen das Kalksalz der Hydratropasäure bald mit 2, bald mit 3 Mol. Wasser je nach der zufälligen Zusammensetzung des ersten Krystallkeims krystallisirt. Andernfalls müsste man annehmen, dass unsere Säure — modern gedacht — geometrisch isomer mit der Hydratropasäure ist. Weniger wahrscheinlich ist, dass Spuren einer fremden Säure eine Krystallisation des Kalksalzes mit 2 Mol. Wasser bedingten.

¹⁾ Errera, Gazz. chim. ital. 1891, 76—94, sowie diese Berichte 24,212 c.

²⁾ Fittig und Wurster, Ann. 195, 165.

II. In Natriumbisulfit unlöslicher Antheil.

Derselbe war nach dem Ausschütteln der bisulfitlöslichen Bestandtheile in Aether gelöst zurückgeblieben und wurde, nachdem die Lösung wiederholt mit Wasser gewaschen worden war, durch Abdestilliren des Aethers in Form eines gelben Oeles erhalten. Die Menge desselben betrug einschliesslich eines geringen Restes von Aether ca. 6 g. Während aber vorher beim Verdunsten kleiner Mengen der ätherischen Lösung der süsse Geruch des Acetophenons in unverkennbarer Weise zur Wahrnehmung gekommen war, wurde derselbe jetzt durch einen unangenehm stechenden Geruch stark verdeckt.

Bei der Destillation ging der grössere Theil des erhaltenen Productes, nämlich 3.5 g zwischen 195—210° über (Faden ganz im Dampf, Bar. 714 mm). Der Rest destillirte unter Zersetzung und fortwährendem Steigen des Thermometers zwischen 210 bis über 320°.

Die Fraction 195—210° wurde noch ein zweites Mal destillirt, wobei die Hauptmenge bei 205° übergang. Zwischen 205—210° destillirten nur einige Tropfen. Der Kolbenrückstand war ebenfalls geringfügig.

Die Fraction 195—205° wurde einige Zeit in Schnee gestellt, um sie zur Erstarrung zu bringen. Da dies aber nicht gelang, so wurde sie noch einmal fractionirt destillirt und in Fractionen von 195—189°, 198—200° und 200—205° gesondert aufgefangen. Die einzelnen Fractionen wurden wieder in Schnee gestellt, erstarrten jedoch auch diesmal nicht ohne Weiteres. Als aber nunmehr eine Spur festes Acetophenon unter Umrühren mit einem Platinspatel in die Fraction 200—205° eingeführt wurde, trat fast momentane Erstarrung ein. Die beiden anderen Fractionen konnten sogar durch blosses Umrühren mit einem Platinspatel fest erhalten werden; die früher zwischen 205—210° übergegangenen Antheile aber erst nach der Impfung. Hieraus geht hervor, dass der grösste Theil des zwischen 195—210° übergegangenen Productes aus Acetophenon bestand.

Um dasselbe von den beigemengten öligen Bestandtheilen zu trennen, trugen wir dasselbe auf einen gekühlten Thonteller auf. Durch öfteres Andrücken und Verreiben erhielten wir es so weiss und rein und mit dem charakteristischen süssen Geruch. Eine Schmelzpunktsbestimmung ergab 20—21°. Das Hydrazon wurde in weissen Nadelbüscheln erhalten, die unter geringer vorheriger Sinterung bei 105° schmolzen und mit concentrirter Schwefelsäure und einem Tropfen Eisenchlorid eine violblaue Färbung gaben.

Die Bildung des Acetophenons aus Isopropylbenzol entspricht vollkommen der von Paratolylmethylketon aus Cymol¹⁾. Der Menge

¹⁾ Errera, Gazz. chim. ital. 21, 76—94, sowie diese Berichte XXIV, 212c.

nach trat das Keton bei unserem Versuche etwas gegen den Aldehyd zurück.

Zum Schlusse möchten wir noch erwähnen, dass wir aus der zum Ausschütteln des Aldehyds verwendeten Bisulfitlösung, nach Abscheidung der festen Bisulfitverbindung und wiederholtem Waschen mit Aether mittelst Sodalösung eine kleine Menge eines gelben, nach Phenyläthylaldehyd und Bittermandelöl riechenden Oeles frei machen konnten, welches beim Stehen an der Luft rasch verharzte. Benzaldehyd schien in demselben trotz des Geruches nicht enthalten zu sein, denn das Product lieferte uns weder beim Stehen an der Luft Benzoësäure, noch gab es mit Phenylhydrazin das charakteristische Hydrason jenes Aldehyds. Eine nähere Untersuchung des Körpers war in Folge seiner geringen Menge nicht möglich.

227. Oskar Widman: Zur Geschichte des Cymols.

(Eingegangen am 30. April.)

In dem mir soeben zugegangenen Hefte¹⁾ dieser Berichte lese ich unter obigem Titel einige Bemerkungen von R. Meyer betreffend meine Abhandlung über die Constitution des Cymols, welche ich mit einigen Worten beantworten möchte.

R. Meyer sagt, dass ich »ohne jeden Anlass« seine Arbeiten in die Frage hineingezogen habe. Ich glaube, dass ich nicht nur dazu Anlass gehabt habe, sondern dass ich mich berechtigtem Tadel ausgesetzt hätte, wenn ich den Namen R. Meyer's aus einer geschichtlichen Darstellung der Untersuchungen über die Natur der Propylgruppe in den Cymol- und Cuminreihen ausgeschlossen hätte. Ich brauche wohl nicht R. Meyer selbst an seine klassischen Arbeiten über die Propylgruppe der beiden Propylbenzoësäuren, welche mit der Geschichte des Cymols auf das Engste verbunden sind und welchen ich bei verschiedenen Gelegenheiten²⁾ volle Anerkennung gewidmet habe, oder an seine schöne Hydroxylierungsmethode durch directe Oxydation, welche ich selbst vielfach bei meinen hierher gehörenden Arbeiten benutzt habe, zu erinnern.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 000.

²⁾ Siehe z. B. »Studien in der Cuminreihe«, Nova Acta Rec. Soc. Sc. Ups.: 1885, p. 22. Diese Berichte XIX, 245.

Was nun die Ausdrücke betrifft, welche ich hinsichtlich R. Meyer's Verhalten zu den Angaben Jacobsen's über das künstlich dargestellte *p*-Isopropyltoluol angewendet habe, und welche seinen Aufsatz hervorgerufen haben, so glaube ich, dass man auch nicht gegen sie mit Recht Einwendungen machen kann. Sie stimmen nämlich fast wörtlich mit einer Aeusserung von R. Meyer selbst überein. Ich habe gesagt: »Diese Angaben wurden später von R. Meyer und H. Boner, welche die Versuche Jacobsen's wiederholten, völlig bestätigt.« In der Mittheilung¹⁾ von R. Meyer und H. Boner in diesen Berichten über den fraglichen Gegenstand liest man: »Wir haben nun das Isocymol nach der Methode von Jacobsen aus Parabromcumol, Jodmethyl und Natrium synthetisch dargestellt und fanden die Angaben seines Entdeckers durchaus bestätigt.«

Nun gebe ich aber gerne zu, dass R. Meyer weder den Kohlenwasserstoff in ganz reinem Zustande noch das Sulfamid darzustellen versucht hat und dass er den Schmelzpunkt des letzteren somit auch nicht bestimmen und mit Jacobsen's Angaben hat vergleichen können und dass die einzige Differenz zwischen seinen und meinen Angaben in der (jedoch für die Frage wichtigsten) Angabe von dem Wassergehalt des Baryumsalzes liegt. Dies ist aber von mir ganz deutlich angegeben und zwar in der meiner Abhandlung beigelegten Tabelle, welche den Zweck hat, die Angaben jedes Forschers im Detail darzustellen.

Uebrigens will ich nur hinzufügen, dass es nie meine Absicht gewesen ist, R. Meyer oder seine Angaben in ein weniger vortheilhaftes Licht zu stellen, wozu ich um so weniger Anlass gehabt habe, als seine gemeinschaftlich mit H. Boner gemachte Beobachtung über die Zusammensetzung des Baryumsalzes im Vergleich mit seinen übrigen Arbeiten ganz geringfügig ist. — Andererseits aber konnte ich diese Beobachtung nicht stillschweigend übergehen, zumal da es mir vor Allem angelegen war, die Gründe klar darzulegen, welche mich zu den Voraussetzungen veranlassten, von welchen ich bei allen meinen früheren Arbeiten ausgegangen bin, und hierbei ist die erwähnte Angabe R. Meyer's mir um so bedeutungsvoller gewesen, da ich in anderen Fällen Gelegenheit gehabt hatte, die Sorgfalt und Correctheit zu constatiren, womit seine Untersuchungen gemacht worden sind und die Glaubwürdigkeit, die seine Angaben verdienen.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1137.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1101.
³⁾ Diese Berichte XVI, 1205.
⁴⁾ Diese Berichte XVII, 2243; XXI, 2238.
⁵⁾ Diese Berichte XXIII, 1505.
⁶⁾ Vergl. Berichten XI, 2310.

228. S. Gabriel und W. Aschan: Ueber die Natur eines Productes der Eiweissfäulniss.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Labor. No. DCCCXXVI.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. März.)

Im Verlaufe ihrer Untersuchungen über die Producte der Eiweissfäulniss haben E. und H. Salkowski¹⁾ eine basische Substanz von der Formel $C_5H_{11}NO_2$ beschrieben, welche bei der Fäulniss von Fibrin und von Fleisch erhalten worden ist. Die Formel der Substanz ist aus den Analysen sowohl der freien Base wie denjenigen zweier Salze: $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl$ und $C_5H_{11}NO_2 \cdot HAuCl_4 + H_2O$ abgeleitet worden.

Der Körper hat also die Zusammensetzung einer Amidovaleriansäure $C_4H_8(NH_2)CO_2H$, doch wies bereits H. Salkowski²⁾ darauf hin, dass die Verbindung sich von sämtlichen damals bekannten Amidovaleriansäuren unterschied.

Vergleicht man sie aber mit der später von C. Schotten³⁾ aus dem Benzoylpiperidin gewonnenen und von S. Gabriel⁴⁾ auf synthetischem Wege erhaltenen δ -Amidovaleriansäure (Homopiperidinsäure) $NH_2 \cdot CH_2CH_2CH_2CH_2 \cdot CO_2H$, so ergibt sich auf den ersten Blick eine überraschende Uebereinstimmung. Die Substanzen verschiedener Herkunft lösen sich leicht in Wasser, nicht oder schwer in Alkohol, garnicht in Aether; der Schmelzpunkt wird zu ca. 156° (E. u. H. S.) resp. zu $157 - 158^\circ$ (Sch.) resp. zu $154 - 156^\circ$ (G.) angegeben. Der spermaähnliche Geruch des Fäulnissproductes, welcher der auf anderen Wegen bereiteten Säure fehlt, dürfte durch Spuren einer schwer zu entfernenden Verunreinigung verursacht sein. Die Substanzen verschiedener Herkunft haben sich als ungiftig erwiesen.

Die Auffassung des Fäulnissproductes $C_5H_{11}NO_2$ als Amidosäure schien nach E. und H. Salkowski in einem gewissen Widerspruche zu stehen mit der Beobachtung, dass es zwar Silberoxyd aber nicht Kupferoxyd löst und weder mit einer Lösung von Kupferacetat noch mit ammoniakalischer Silberlösung eine Fällung bezw. blaue Färbung giebt. Wir haben uns nun durch einen Versuch überzeugt, dass synthetische δ -Amidovaleriansäure auch im Verhalten gegen Silber- und Kupferoxyd, Kupferacetat⁵⁾ und ammoniakalisches Silbernitrat mit der Fäulnissbase $C_5H_{11}NO_2$ durchaus übereinstimmt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1191.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1802.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2545; XXI, 2238.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 1767.

⁵⁾ Vergl. Schotten, 21, 2240.

Um einen sichereren Anhalt für die Identität zu gewinnen, haben wir aus der synthetischen δ -Amidovaleriansäure das Goldsalz dargestellt, um es mit dem von den HHrn. Salkowski bereiteten zu vergleichen.

Die für diesen Versuch nöthige Menge salzsaurer Amidosäure wurde unter geringer Abänderung der früher angegebenen Mengenverhältnisse gewonnen und zwar wie folgt:

Darstellung des γ -Phtalimidopropylmalonesters bezw. der salzsauren δ -Amidovaleriansäure. 3 g Natrium werden in 30 ccm Alkohol gelöst, der entstandene Brei mit 21 g Malonester versetzt und zu der klar gewordenen Flüssigkeit 30 g γ -Brompropylphtalimid gegeben. Das Ganze wird nun 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, dann in Wasser gegossen, mit Wasserdampf vom Alkohol und unveränderten Malonester befreit und der nicht flüchtige, ölige Rückstand mit Aether aufgenommen. Beim Verdunsten der ätherischen Schicht verbleibt ein schwach gelbes Oel, welches in einigen Stunden zu einem harten Krystallkuchen von Phtalimidopropylmalonester $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_3.CH(CO_2C_2H_5)_2$ erstarrt; sein Gewicht beträgt ca. 32 g (d. h. 80 pCt. der theoretischen Ausbeute); die Krystalle bedürfen für die vorliegenden Zwecke keiner weiteren Reinigung.

Nachdem man den Ester durch 5 Theile Salzsäure bei etwa 170° zerlegt ¹⁾, die ausgeschiedene Phtalsäure durch Filtration entfernt und die freie Salzsäure durch Eindampfen grösstentheils verjagt hat, löst man die hinterbliebene salzsaure Amidovaleriansäure in wenig warmem Wasser und fügt 20procentige Goldchloridlösung hinzu: nach kurzer Zeit scheiden sich derbe, glänzende, rothgelbe Krystalle eines Goldsalzes ab, welches nach dem Trocknen an der Luft die folgende Formel zeigte:



	Berechnet	Gefunden			
	für $C_8H_{11}NO_2 \cdot HAuCl_4 \cdot H_2O$	I.	II.	III.	
C	12.66	12.57	—	—	pCt.
H	2.95	3.00	—	—	„
Au	41.50	—	41.59	—	„
$1H_2O$	3.80	—	—	3.85	pCt.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde die lufttrockene Substanz fein gepulvert und so lange im Vacuum belassen, bis das Gewicht constant geworden war. Das Goldsalz schmilzt bei $86-87^\circ$.

Hiernach ist also erwiesen, dass die Goldsalze der Fäulnissbase und der δ -Amidovaleriansäure die gleiche Zusammensetzung besitzen.

¹⁾ Vgl. diese Berichte XXIII, 1769.

Es wäre uns nun erwünscht gewesen, die nach der vorliegenden chemischen Untersuchung kaum zweifelhafte Identität der beiden Körper noch auf kristallographischem Wege durch eine Messung der Goldsalze bestätigt zu sehen. Die Herren Salkowski besaßen die grosse Liebenswürdigkeit, das von ihnen dargestellte Goldsalz aus Fibrin uns zu einer solchen Untersuchung zu leihen, wofür wir ihnen zu bestem Danke verpflichtet sind. Das Salz zeigte denselben Schmelzpunkt wie das obige Goldsalz (86—87°). Leider ist es uns nicht gelungen, die Salze in einer für die Messung geeigneten Form zu gewinnen. Hr. Privatdocent Dr. C. A. Tenne, Custos an der hiesigen mineralogisch-petrographischen Sammlung, hat der Untersuchung des unzulänglichen Materiales viel Zeit und Mühe gewidmet, wofür wir ihm herzlich danken; aus seinen Mittheilungen an uns sei nur das Eine hervorgehoben, dass die mikroskopische Untersuchung keinen zweifellosen Grund oder Beweis für die Identität der beiden Salze, allerdings auch keinen für die entgegengesetzte Eigenschaft ergeben hat, und dass die Salze sicher nicht dem rhombischen, sondern wahrscheinlich dem monoklinen Systeme angehören.

229. C. Schotten: Ueber Isatinblau, einen aus der Verbindung von Isatin und Piperidin entstehenden Farbstoff.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 27. April vom Verfasser.)

Während sich Isatin mit Ammoniak in den verschiedensten Verhältnissen vereinigt, sodass aus den beiden Componenten unter Austritt von Wasser eine ganze Anzahl von Verbindungen ¹⁾ entsteht, gestaltet sich die Einwirkung organischer Basen auf das Isatin weit einfacher. Primäre Basen ²⁾, wie Amylamin und Anilin, wirken in der Weise, dass äquimoleculare Mengen von Base und Isatin unter Austritt von einem Molekül Wasser zusammentreten,



von secundären Basen ³⁾, wie Aethylanilin, vereinigen sich zwei Moleküle unter Austritt von einem Molekül Wasser mit Isatin



¹⁾ Vergl. Beilstein, 2. Aufl. Bd. II, S. 1035 ff.

²⁾ Schiff, Ann. Chem. Pharm. 144, S. 45; Engelhardt, Jahresbericht 1855, S. 541.

³⁾ Schiff, loc. cit. S. 55.

tertiäre Basen¹⁾ endlich wirken nur unter Zuhilfenahme von Chlorzink, wie gewisse Kohlenwasserstoffe und Phenole, es treten zwei Moleküle der Base mit einem Molekül Isatin unter Austritt von einem Molekül Wasser zusammen



Um auch das Verhalten secundärer Basen mit einem zweiwerthigen Alkoholradical zu Isatin kennen zu lernen, liess ich Piperidin, und zwar in derselben Weise, wie man die primären Basen zur Einwirkung gebracht hat, d. h. in alkoholischer Lösung und im offenen Gefäss, auf Isatin einwirken.

Dipiperidylisatin.

Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Isatin mit der bimolecularen Menge von Piperidin auf dem Wasserbad, so beginnt sehr bald die Abscheidung eines farblosen krystallisirten Körpers und nimmt im weiteren Verlauf der Digestion zu. Lässt man nach Ablauf etwa einer Stunde erkalten, saugt die Krystalle ab und wäscht mit Alkohol nach, so hat man die neue Verbindung bereits im reinen Zustand. Aus der abfiltrirten Lösung lässt sich durch Zusatz von Wasser eine weitere Menge derselben Verbindung ausfällen. Was die Ausbeute betrifft, so kann man aus 10 g Isatin mit Leichtigkeit 15 g und mehr der Verbindung mit Piperidin erhalten. Die Analyse derselben ergab, dass sich zwei Moleküle Piperidin mit einem Molekül Isatin unter Austritt von Wasser vereinigt haben:



	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$		Gefunden	
C_{18}	216	72.24	71.66	— pCt.
H_{25}	25	8.36	8.47	— „
N_3	42	14.05	—	13.68 „
O	16	5.35	—	— „
	299	100.00		

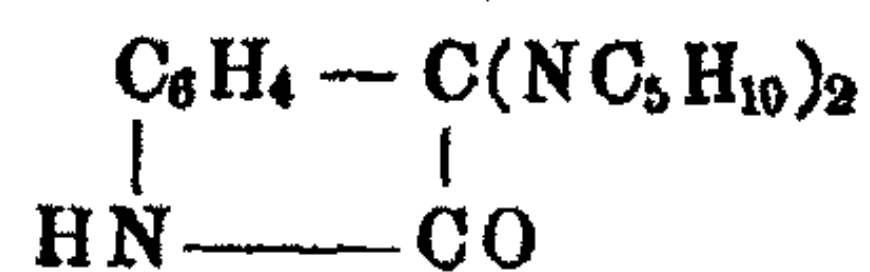
Das Dipiperidylisatin krystallisirt aus Alkohol, in welchem es sich zumal in der Kälte nicht leicht löst, in farblosen flachen Prismen. Noch viel schwieriger, als in Alkohol, löst es sich in Aether und fast gar nicht in Benzol und in Chloroform.

Das Dipiperidylisatin lässt sich ohne Zersetzung auf 100° und wenige Grade darüber erhitzen; über die Veränderung, welche es in höherer Temperatur erleidet, soll im folgenden Abschnitt ausführlicher gesprochen werden. Gegen Mineralsäuren ist es wenig beständig; beim Uebergiessen mit solchen entsteht zunächst eine schön blutrothe bis kirschrothe Lösung, dann Spaltung in Isatin und Piperidin. Etwas beständiger ist es gegen Alkalien, wird aber in der Wärme ebenfalls

¹⁾ Baeyer und Lazarus. diese Berichte XVIII, 2642.

in seine Componenten gespalten. In Eisessig löst sich das Dipiperidylisatin unter Zersetzung mit grüner Farbe; über sein Verhalten zu Säureanhydriden und Säurechloriden wird, wie über dasjenige in höherer Temperatur, im folgenden Abschnitt gesprochen werden.

Ueber die Structur des Dipiperidylisatins, wie des Isatins selbst, welches letztere nach den Untersuchungen von Baeyer¹⁾ in zwei tautomeren Formen, als Hydroxyl- und als Imidverbindung auftritt, hat mir die vorliegende Untersuchung einen Aufschluss nicht gegeben. Man könnte annehmen, dass zuvörderst ein Molekül Piperidin auf die Hydroxylgruppe des Isatins unter Wasseraustritt wirke, so wie es wohl bei der Einwirkung des Ammoniaks auf eine warme alkoholische Isatinlösung geschieht, und dass sich dem ersten Product ein zweites Molekül anlagert, mit mehr Wahrscheinlichkeit wird man aber annehmen, dass die Imidwasserstoffatome von zwei Molekülen Piperidin mit einem Sauerstoffatom des als Imidverbindung zu denkenden Isatins als Wasser austreten unter Bildung einer Verbindung:



von solcher Structur, wie sie Baeyer und Lazarus²⁾ für die Verbindungen des Isatins mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen und tertiären Basen statuiren.

Isatinblau.

Erhitzt man das Dipiperidylisatin über 100° hinaus und lässt dabei die Temperatur ganz langsam ansteigen, so geht es mit vorübergehender Blaufärbung unter Abgabe von Piperidin, aber unter Wahrung seines krystallinischen Aussehens in einen braunen, in Alkohol übrigens schwer löslichen, Körper über. Die Bestimmung der Gewichtsabnahme zeigt, dass, wenn bei etwa 150° ein constantes Gewicht erreicht ist, nicht ganz die einem Molekül Piperidin entsprechende Gewichtsmenge sich verflüchtigt hat. Während bei einer derartigen Umsetzung je 299 Gewichtstheile auf 214 Theile reducirt werden müssten, wurden in zwei Versuchen statt der Zahl 214 die Zahlen 224.9 bzw. 225.7 erhalten.

Ganz anders als bei langsam ansteigendem Erhitzen verhält sich das Dipiperidylisatin, wenn man es schnell auf eine zwischen 125 und 160° liegende Temperatur erhitzt und gleichzeitig durch Evacuiren des Gefäßes oder durch Ueberleiten eines Luft- oder Gasstromes dafür sorgt, dass das aus der Verbindung entweichende Piperidin fortgeführt wird. Bei derartig raschem Erhitzen geht das Dipiperidyl-

¹⁾ Baeyer und Oekonomides, diese Berichte XV, 2093.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2637.

isatin, und zwar unter annähernder Wahrung seiner Krystallform, in einen blauen Farbstoff über und die Feststellung der Gewichtsabnahme zeigt, dass in diesem Fall weit mehr als ein Molekül Piperidin abdestillirt ist; zwei Moleküle der Verbindung mit zusammen vier Molekülen Piperidin haben fast drei Moleküle des Letzteren abgegeben. In einem mit 1.46 g Substanz unter Anwendung des Vacuums ausgeführten Versuche, welcher aus äusseren Gründen nicht ganz bis zu Ende geführt werden konnte, ergab sich eine Gewichtsabnahme von 0.542 g, während die nur der Hälfte des in der ursprünglichen Verbindung vorhandenen Piperidins entsprechende Menge 0.415 g beträgt und auch die Elementaranalyse des blauen Rückstandes mit 72.04 pCt. C und 5.88 pCt. H zeigte, dass mehr als die Hälfte des Piperidins abdestillirt war, denn die Verbindung von 1 Mol. Isatin mit 1 Mol. Piperidin mit dem Moleculargewicht 214 enthält 6.54 pCt. Wasserstoff.

Die Versuche, den blauen Farbstoff durch Erhitzen des Dipiperidylisatins zu gewinnen, wurden indessen nicht fortgesetzt, da ich schon vorher eine weit glattere Methode zur Darstellung desselben aufgefunden hatte, nämlich die Behandlung des Dipiperidylisatins mit Säureanhydriden.

Uebergiesst man das farblose Isatinderivat mit Essigsäureanhydrid oder mit Propionsäureanhydrid, so wird die ganze Masse schon bei gewöhnlicher Temperatur und im Verlauf von wenigen Secunden tief indigoblau. Bei der Herstellung grösserer Mengen des Farbstoffes wurde das Dipiperidylisatin gewöhnlich mit dem mehrfachen Gewicht Essigsäureanhydrid übergossen, in einer verschlossenen Flasche tüchtig umgeschüttelt oder unter zeitweiligem Umschütteln eine Zeit lang auf etwa 60° erwärmt, dann die blaue Masse in Wasser gegossen und nach dem Absitzen abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Ein anderes Mal wurde das Dipiperidylisatin mit Essigsäureanhydrid und absolutem Aether mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt und der entstandene blaue Farbstoff abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen. Es hat sich gezeigt, dass in allen Fällen derselbe Körper entstanden war.

Das Isatinblau erscheint dem unbewaffneten Auge als ein tiefblaues, bisweilen fast schwarzes, schwach glänzendes Pulver, welches sich, zumal nach nochmaligem Eindampfen mit wenig Eisessig, unter dem Mikroskop als aus flachen prismatischen Krystallen bestehend ausweist. Die Krystalle besitzen in hohem Grade die Eigenschaft des Dichroismus. Durch einen Nicol betrachtet erscheinen sie abwechselnd goldgelb und je nach ihrer Dicke farblos oder schwach grünlichblau; und der an der Glaswandung haften gebliebene oder mit Hilfe eines Pistills auf eine Glasplatte aufgestrichene Farbstoff erscheint im durchfallenden Lichte tiefblau, im reflectirten goldgelb und glänzend. Wie schon aus der Herstellungsweise hervorgeht, lässt sich der Farbstoff

ohne Zersetzung auf eine Temperatur von mindestens 160° erhitzen. Bei etwa 230° erfolgt vollkommene Zersetzung unter Destillation eines braunen Oels.

Das Isatinblau löst sich mässig leicht in Eisessig, noch weniger leicht in Alkohol und in Aether; die Lösungen sind tief indigoblau gefärbt. In Benzol und in Chloroform löst sich der Farbstoff nicht.

Im Spectralapparat betrachtet zeigt die blaue Eisessiglösung einen Absorptionsstreifen zwischen 655 und 628 $\mu\mu$ (35 — 41 der Kirchhoff'schen Scala). Der sehr kräftige Streifen fällt nach der rothen Seite scharf, nach der gelben allmählich ab. Das Roth jenseits 655 $\mu\mu$ wird auch bei starker Concentration der Lösung ungeschwächt durchgelassen, während bei derselben Concentration in allen anderen Theilen des Spectrums eine schwache continuirliche Absorption stattfindet. Der Streifen liegt in derselben Spectralgegend, wie derjenige einer schwefelsauren Indigolösung, wie man sie für analytische Zwecke herstellt; doch reicht der letztere bei etwa gleicher Farbenintensität von 643 bis 616 $\mu\mu$ (38.5 — 44 d. K. S.) und im Violett zeigt sich eine viel stärkere continuirliche Absorption als beim Isatinblau. Hat die Essiglösung des Isatinblaus eine Zeit lang gestanden, so gewahrt man neben jenem Streifen einen zweiten ganz schwachen im Gelbgrün zwischen 589 und 580 $\mu\mu$ (50 — 53 d. K. S.); er ist durch eine theilweise Zersetzung des Farbstoffs zu Stande gekommen.

Bei längerem Stehen der Eisessiglösung, schneller beim Kochen, geht das Blau allmählich in Roth über und unter nicht näher untersuchten Bedingungen entsteht zuweilen ein in Aether mit prachtvoll purpurrother beständiger Farbe löslicher Körper. Gleich rothe Lösungen erhält man auch, wenn man das Dipiperidylisatin mit wasserfreier Ameisensäure oder mit Säurechloriden behandelt.

Viel leichter, als durch Eisessig, wird das Isatinblau durch Mineralsäuren zersetzt. Einigermassen beständig ist es aber gegenüber Alkalien. Man kann eine Zeit lang sogar mit alkoholischem Alkali kochen, ehe die blaue Farbe der Lösung verschwunden ist, um einem schönen Kirschroth Platz zu machen.

Unterwirft man das Isatinblau mit alkoholischer Kalilauge der Destillation, so geht kein Piperidin über. Als etwa 6 g des Farbstoffs in dieser Weise behandelt worden waren, blieben nach dem Eindampfen des mit Salzsäure angesäuerten Destillats nur Spuren einer nach Acetamid riechenden Substanz. Aus der zurückbleibenden alkalischen Lösung lässt sich durch Säuren nicht Isatin fällen, sondern ein in Alkohol nur schwierig löslicher braunrother Körper, welcher die Indopheninreaction nicht giebt. Dieses Verhalten scheint mir zu beweisen, dass das bei der Farbstoffbildung betheiligte Piperidin hierbei gleichzeitig mit dem Isatin eine durchgreifende Umsetzung erleidet.

Behufs Feststellung der Zusammensetzung des Isatinblaus wurde ausser der Elementaranalyse sowohl die Menge Farbstoff, als auch die Menge Piperidin bestimmt, welche bei der Zersetzung von abgewogenen Mengen von Dipiperidylisatin unter der Einwirkung des Essigsäureanhydrids entstehen. Die letzteren Bestimmungen führten wieder zu dem Ergebniss, dass aus zwei Molekülen Dipiperidylisatin mit vier Molekülen Piperidin drei Moleküle Piperidin abgespalten werden.

Einmal nämlich lieferten 5 g Dipiperidylisatin 2.75 g Farbstoff, entsprechend einem Verlust von etwa 2.25 g Piperidin oder auf das Moleculargewicht bezogen 134 Theile statt der berechneten 127; andererseits lieferten 11.9 g des farblosen Isatinderivates 4.9 g Piperidin statt der berechneten 5.07 g. In dem letzteren Falle wurde das Piperidin in der Weise bestimmt, dass die essigsaure Lösung des Farbstoffs mit Salzsäuregas gesättigt, behufs Spaltung des Acetpiperidins mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann eingedampft wurde. Als Rückstand blieben hier 7 g fast farbloses salzsaures Piperidin.

Auf die soeben mitgetheilten Bestimmungen habe ich deswegen einen so grossen Werth gelegt, weil mir die Elementaranalyse des Farbstoffs einen befriedigenden Aufschluss über die Structur desselben nicht gegeben hat; d. h. so sehr ich durch die Uebereinstimmung der Analysen von auf verschiedene Weise hergestellten Präparaten von der constanten Zusammensetzung des Farbstoffs überzeugt bin, so wenig vermag ich aus den erhaltenen Werthen eine Formel zu berechnen, welche aus der Herstellungsweise des Körpers erklärlich wäre.

Für die folgenden Analysen war Präparat:

I durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Aether im Rohr und durch Auswaschen mit Aether,

II durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, Eingiessen in Wasser und Auswaschen mit Wasser,

III durch Eindampfen von II mit wenig Eisessig und Auswaschen mit Wasser hergestellt. Die Stickstoffbestimmung ist mit Präparat II ausgeführt worden. Es mag auch daran erinnert werden, dass die oben mitgetheilte Analyse des durch Erhitzen von Dipiperidylisatin erhaltenen Farbstoffs bezüglich des Werthes für Kohlenstoff (72.04) mit den folgenden übereinstimmt.

	I.	II.	III.
C	72.12	72.12	72.21 pCt.
H	5.24	5.24	5.28 „
N	—	11.73	— „

Mit diesen Werthen will ich diejenigen zusammenstellen, welche einer Verbindung entsprechen, die durch Abspaltung von 3 Molekülen Piperidin aus 2 Molekülen Dipiperidylisatin entstanden wäre,



Berechnet für $C_{21} H_{17} N_3 O_2$

C	73.47 pCt.
H	4.96 »
N	12.24 »
O	9.33 »

Gegenüber diesen Zahlen muss man in der analysirten Substanz ein erhebliches Deficit an Kohlenstoff und Stickstoff constatiren. Man kann diesen Befund nicht etwa durch die Annahme der Bildung einer Acetylverbindung oder der Verunreinigung des Farbstoffs mit einer Acetylverbindung zu erklären suchen und zwar deshalb nicht, weil auch in dem durch Erhitzen gewonnenen Präparate nur 72.04 pCt. Kohlenstoff gefunden worden sind; ich glaube vielmehr, dass der reine Farbstoff die gefundene Zusammensetzung hat. Diejenige Formel, welche den mitgetheilten und allein ausgeführten, nicht etwa aus einer grösseren Anzahl ausgesuchten, Analysen vielleicht am besten entsprechen würde, von deren Zustandekommen ich aber zur Zeit keine Rechenschaft geben kann, ist die Formel $C_{36} H_{30} N_5 O_4$ mit

C	72.48 pCt.
H	5.03 »
N	11.74 »
O	10.74 »

und die Analyse bestätigt somit die schon oben ausgesprochene Ansicht, dass das bei der Ueberführung des Dipiperidylisatins in den Farbstoff nicht austretende Piperidin beim Eintritt in das Farbstoffmolekül eine Zersetzung erleidet.

Nach Durchsicht der Literatur nun bezüglich etwaiger dem beschriebenen Isatinblau verwandter Farbstoffe scheint mir besonders derjenige bemerkenswerth, welchen Victor Meyer ¹⁾ und Ciamician und Silber ²⁾ durch die Einwirkung von Pyrrol auf eine mit Schwefelsäure angesäuerte wässrige Isatinlösung erhalten haben und bezüglich dessen Bildungsweise und Constitution auch die genannten Autoren zu einem abschliessenden Urtheil nicht gekommen sind; nach Vergleichung der Eigenschaften und der durch die Analysen gewonnenen Zahlen halte ich sogar die Identität der in Rede stehenden Farbstoffe nicht für ausgeschlossen. Weiter ist aber auch die Existenz einer

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte XVI, 2974; V. Meyer und Stadler ebenda XVII, 1034.

²⁾ Ciamician und Silber, ebenda XVII, 142.

Beziehung des Isatinblaus zum Indin und zum Isatopurpurin ¹⁾ nicht unwahrscheinlich, zumal wenn man die Farbenveränderungen, beziehungsweise die Umwandlung in rothe Farbstoffe berücksichtigt, welche das Isatinblau und das Dipiperidylisatin unter der Einwirkung von Alkalien, Säuren und Säurechloriden erleidet.

Mit der Untersuchung der Einwirkung des Piperidins auf Chinone und Hydrochinone bin ich gegenwärtig beschäftigt.

230. A. Pinner und R. Wolfenstein. Ueber Nicotin.

(II. Mittheilung vorgetr. von Hrn. Pinner in der Sitzung am 13. April.)

(Eingegangen am 30. April.)

Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nicotin. Bereits vor 30 Jahren hat Herr H. Will in einer kurzen Notiz in Liebigs Annalen (Bd. 118, S. 206) eine Beobachtung über die Wirkung von Benzoylchlorid auf Nicotin mitgetheilt, deren Beschreibung hier wörtlich folgt:

»Vermischt man Nicotin nach und nach mit Chlorbenzoyl, so vereinigen sich beide unter starker Erhitzung zu einer dicken zähen Masse, die ganz geruchlos ist, wenn man einen Ueberschuss des einen oder des andern Körpers vermeidet. Auch bei längerem Stehen wird die Verbindung nicht krystallinisch. Versetzt man eine Lösung von Nicotin in wasserfreiem Aether mit Chlorbenzoyl, so scheidet sich die nämliche zähflüssige Verbindung aus, welche aber schon nach wenigen Stunden unter der Schicht des wasserfreien Aethers zu strahlig krystallinischen, weissen, wawellitähnlichen Kugeln erstarrt. Mit (feuchter) Luft in Berührung zerfliessen dieselben in kurzer Zeit zu einem gelblichen Syrupe.

Dann folgen Analysenresultate:

Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{12}NOCl$;
C = 64.9 pCt.	64.6 pCt.	C = 65.01 pCt.
H = 5.2 »	5.7 »	H = 5.41 »
Cl = 16.1 »	15.8 »	Cl = 16.0 »

»Die Verbindung lässt sich hiernach betrachten als salzsaures Benzoylnicotin $\left. \begin{matrix} C_6H_6 \\ C_7H_5O \end{matrix} \right\} N \cdot HCl$, oder wahrscheinlicher

¹⁾ Vergl. Beilstein, 2. Aufl. Bd. II S. 1042 und 1038.

als durch einfache Addition beider gebildetes Chlorbenzoylnicotylammonium $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_7 \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \end{array} \right\} \text{N, Cl}$. Betrachtet man das Nicotin als tertiäres Diamin, so ist die Formel zu verdoppeln. Das Chlor der Verbindung ist durch salpetersaures Silber unmittelbar ausfällbar.

Da uns bei unserer Untersuchung daran liegen musste zunächst zu ermitteln, ob das Nicotin eine oder zwei Imidogruppen enthält, oder ob bei beiden Stickstoffatomen kein ersetzbares Wasserstoffatom mehr vorhanden ist, haben wir sehr bald die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nicotin noch einmal untersucht, weil vielleicht aus dem Verhalten der Verbindung gegenüber chemischen Angriffen ein Schluss auf die Natur derselben sich ermöglichen liess. Wir fanden hierbei die oben erwähnten Beobachtungen von Will im Ganzen bestätigt. Nur trat beim Vermischen von Benzoylchlorid mit Nicotin nicht die heftige Reaction ein. Vielmehr liess sich die Base mit dem Benzoylchlorid ohne stärkere Wärmeerzeugung vermischen, und wir haben sogar Beide auf dem Wasserbade mit einander erwärmt und sind dabei zu einer Verbindung gelangt, welche sich ganz anders zusammengesetzt erwies, als oben beschrieben. Wir haben deshalb die von Will analysirte Verbindung genau nach den obigen Angaben bereitet. Wenn man in mit Hilfe von Natrium wasserfrei gemachtem Aether Nicotin auflöst und Benzoylchlorid (2 Mol. des letzteren auf 1 Mol. Base) hinzufügt, so scheidet sich etwas eines dicken Syrups auf dem Boden des Gefässes ab. Ueber Nacht jedoch füllt sich das wohlverschlossene Gefäss mit wawellitähnlichen Krystallen an, die sehr zerfliesslich sind. Werden diese abfiltrirt, so zeigen sich innerhalb einiger Stunden im Filtrat abermals dieselben Krystalle, und selbst nach dem zweiten und dritten Filtriren kann man aus der Mutterlauge neue Mengen dieser Krystalle sich bilden sehen. Da nun diese Erscheinung zwar interessant, aber zunächst durchaus nicht auffallend war, wurde in der Ueberzeugung, dass die Krystalle die von Will ihnen zugeschriebene Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$ besitzen, der Versuch gemacht, ob vielleicht überhaupt tertiäre Basen mit Benzoylchlorid lose Verbindungen zu bilden im Stande sind. Es wurde deshalb in demselben Aether, von welchem ein Theil zur Bereitung der Will'schen Verbindung gedient hatte, Pyridin und Dimethylanilin gelöst und mit der äquimolecularen Menge Benzoylchlorid versetzt. Gleichzeitig wurde, um den Unterschied besser beobachten zu können, auch eine secundäre Base, nämlich Piperidin, in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid zusammengebracht. In allen drei Fällen entstanden, wenn auch in etwas verschiedenen Mengen, krystallinische Niederschläge, welche abfiltrirt und analysirt wurden. Dieselben erwiesen sich jedoch als

nicht ganz reine salzsaure Salze der betreffenden Basen, denen etwas benzoësaures Salz beigemengt war. Folglich war lediglich durch eine Spur Wasser, welches aus der Luft aufgenommen worden war, das im Aether gelöste Benzoylchlorid in Salzsäure (und Benzoësäure) zersetzt worden und die Basen hatten lediglich mit diesen Säuren sich vereinigt. Nun wurde die Will'sche Verbindung nochmals dargestellt und analysirt, namentlich weil von Will der Stickstoff nicht bestimmt worden war. Aber wir erhielten doppelt so viel Stickstoff als die Verbindung $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2 C_7H_5OCl$ enthält, und bei weiterer Analyse stellte sich die Thatsache heraus, dass die von uns erhaltene Verbindung, welche ihren Eigenschaften nach identisch sein musste mit derjenigen, von welcher Will die Resultate zweier Analysen angiebt, eine völlig andere Zusammensetzung besitzt, dass sie nichts anderes ist als das basische salzsaure Nicotin $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HCl$. Ob unter eigenthümlichen, nicht mehr zu ermittelnden Bedingungen sich eine Verbindung $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2 C_7H_5OCl$ zu bilden vermag, oder ob durch einen eigenthümlichen Zufall die Analysenergebnisse von Will die Annahme einer derartigen Verbindung zuliessen, lässt sich heute nicht mehr entscheiden. Wir halten aber die Existenz der Verbindung $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2 C_7H_5OCl$ für nicht wahrscheinlich.

Um zu ermitteln, ob thatsächlich durch allmähliche Feuchtigkeitsanziehung die wawellitähnlichen, leicht zerfliesslichen Krystalle des basischen Nicotinchlorhydrats entstehen, haben wir in frisch über Phosphorsäureanhydrid entwässertem Aether Nicotin und Benzoylchlorid zusammengebracht und in gut verschlossenem Gefäss im Trockenraum über concentrirter Schwefelsäure aufbewahrt. Gleich beim Zusetzen des Benzoylchlorids zur Base hatte sich etwas dicker farbloser Syrup abgeschieden, aber auch nach 14 tägigem Stehen veränderte sich derselbe nicht weiter, als dass er sich dunkler färbte. Andererseits wurde eine andere in gleicher Weise bereitete Mischung nicht im Trockenraum aufbewahrt und mit dieser die Beobachtung gemacht, dass innerhalb 24 Stunden sich eine kleine Menge der Krystalle abschieden, dass dagegen das Filtrat in wenigen Stunden eine sehr reichliche Krystallmenge lieferte und das von dieser gewonnene Filtrat abermals eine nicht unerhebliche Krystallausscheidung gab. Es ist leicht einzusehen, dass beim Filtriren durch die Verdunstung des Aethers Feuchtigkeit auf der sich abkühlenden Flüssigkeit sich niederschlägt und die Bildung von Salzsäure aus dem Benzoylchlorid veranlasst. Uebrigens scheidet sich der mehrfach erwähnte dicke Syrup nicht ab, wenn eine sehr grosse Menge Aether, etwa die hundertfache Menge vom Nicotin, genommen wird. Welche Zusammensetzung dieser Syrup besitzt, haben wir nicht ermittelt.

Wir haben folgende Analysenzahlen von den Krystallen erhalten:

	Gefunden		Berechnet	Berechnet
			für $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HCl$	für $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2C_7H_5OCl$
C	60.3	—	60.5	65.0 pCt.
H	8.2	—	7.5	5.4 ‹
N	13.5	13.6	14.1	6.3 ‹
Cl	17.3	—	17.8	16.0 ‹

Die Substanz ist in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung giebt auf Zusatz von Pikrinsäure das charakteristische, unter dem Mikroskop leicht zu erkennende pikrinsaure Nicotin, welches wir in unserer ersten Abhandlung (diese Berichte XXIV, 65) beschrieben haben, und welches bei 218° schmilzt.

Aber wenn wir auch unter den von Will angegebenen Bedingungen eine Verbindung von Benzoylchlorid mit Nicotin nicht zu erhalten vermochten, haben wir doch eine Verbindung dieser beiden Stoffe darstellen können; eine Verbindung, welche freilich vollkommen anders sich verhält, als die Will'sche, die ja nach dem Obigen wahrscheinlich nichts anderes als das salzsaure Salz des Nicotins war. Vermischt man Nicotin mit 2 Molekülen Benzoylchlorid, so findet keine erhebliche Erwärmung statt; erwärmt man alsdann das Gemisch in einem Kölbchen auf dem Wasserbad etwa 20 Minuten lang (bei längerem Erwärmen färbt sich die Masse dunkel und zersetzt sich), so erhält man einen dicken Syrup, der auf Zusatz von Wasser sich nicht vollständig löst. Um diesen Syrup von nicht verändertem Nicotin und Benzoylchlorid bzw. dessen Zersetzungsproducten, Benzoësäureanhydrid und Benzoësäure, zu befreien, wurde seine geringe Löslichkeit in Wasser und verdünnten Alkalien und seine Leichtlöslichkeit in Salzsäure benutzt. Er wurde zunächst mit Wasser und verdünnter Natronlauge geschüttelt, der ungelöste Theil in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst (wobei Benzoësäureanhydrid ungelöst zurückblieb); die Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht, der hierdurch entstandene Niederschlag wieder in Aether aufgenommen, nach dem Verjagen des Aethers in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Man erhält auf diese Weise eine farblose, dicke, syrupartige Masse, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen ist, weshalb auch die Analysen keine scharfen Zahlen gaben. Die Substanz ist zweifellos eine Verbindung von 1 Molekül Nicotin mit 1 Molekül Benzoylchlorid, welche aber bei ihrer Reinigung gleichzeitig in der Richtung etwas zersetzt worden ist, dass statt des Chlors Hydroxyl eingetreten ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_7H_5OCl$:
C	68.4	67.5 pCt.
H	6.3	6.3 ‹
N	9.4	9.2 ‹
Cl	9.5	11.7 ‹

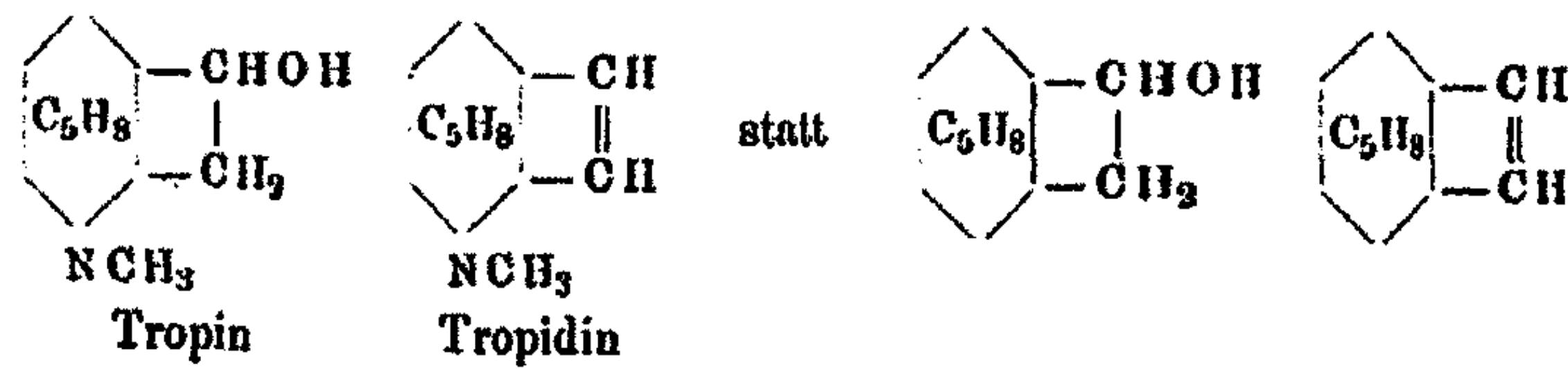
Dass diese Verbindung nicht etwa salzsaures Benzoylnicotin ist, lehrt schon ihre Darstellung. Durch verdünnte Natroulauge wird sie in der Kälte so gut wie gar nicht zersetzt. Sie verhält sich wie eine einsäurige Base, welche mit Säuren Salze liefert. Daher ist sie auch in Salzsäure so leicht löslich. Von krystallisirenden Salzen haben wir bisher nur das pikrinsaure Salz darzustellen vermocht. Auf Zusatz von Pikrinsäure zur Lösung der Verbindung in ganz verdünnter Salzsäure entsteht ein öliger Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird, scharf bei 139° schmilzt, kaum in Wasser löslich ist und die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_7H_5OCl \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ besitzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{22}N_5O_8Cl$:
C	52.53	51.93 pCt.
H	4.60	4.14 >
N	13.43	13.15 >
Cl	5.90	6.68 >

Das Nicotin selbst giebt bekanntlich mit zwei Pikrinsäuremolekülen ein Salz. Diese neue Chlorbenzoylverbindung ist vorläufig noch nicht weiter untersucht worden, wir enthalten uns deshalb jeder Auseinandersetzung über die mögliche Constitution derselben.

Berichtigungen:

Jahrg. XXIV, No. 4, S. 616, Z. 3 v. o. lies:



Jahrg. XXIV, No. 7, S. 1027, Z. 16 v. u. lies: »64.86« statt »65.86«.

Nächste Sitzung: Montag, 11. Mai 1891, Abends 7¹/₂ Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 11. Mai 1891.

Vorsitzender: Hr. A. W. von Hofmann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Meyer, Emil, Berlin;
Volpert, Dr., Direktor, Foerde-Grevenbrück i. W.;
Krüger, Dr. M., Berlin;
Tigerstedt, Arthur, Riga;
Kischner, Nicolaus, Moskau;
Kees, Dr. Alfred, Höchst a. M.;
Hedin, Dr. S. G., Stockholm;
Brigham, C. P., Baltimore, Md., U. S. A.;
Fromm, Dr. Otto, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Kwaysser, Arthur, } Universitäts-Laborat., Heidelberg
Kirpal, Alfred, } (durch P. Jacobson und
Müller, Franz, } E. Knoevenagel);
Brenzinger, Dr. Karl, Uferstr. 8, Barmen (durch E. Bau-
mann und W. Autenrieth);
Bergmann, Fr., }
Lohr, von, } chemisches Institut, Marburg
Neumann, O., } (durch
Pickhardt, J., } Th. Zincke und Ferd. Tiemann);
Linde, A. von der, }
Jovičić, Milorad, } Arcisstr. 1, München
Dennis, Prof. L. M., } (durch G. Krüss und W. Hempel);
Cathcart, W. R., Plöckstrasse 32 II, Heidelberg (durch
L. Gattermann und P. Jacobson);

Gaule, Prof. Dr. Justus, physiologisches Institut, Zürich
(durch R. Anschütz und J. Bredt);

Bukowiecki, Casimir, Chemie-Schule, Mülhausen i. E.
(durch St. v. Kostanecki und A. Bistrzycki).

Der Vorsitzende überreicht ein von dem Verfasser für die Gesellschaft übersendetes Exemplar der neuesten (sechsten) Auflage von Richter's Organischer Chemie und weist auf die zahlreichen Zusätze hin, durch welche der Verfasser bemüht gewesen ist, ein möglichst vollständiges Bild des gegenwärtigen Zustandes der Wissenschaft zu geben.

Noch gedenkt der Vorsitzende einer dem Vorstande zugegangenen Mittheilung, nach welcher der Präsident des Kaiserl. Patentamts Hr. v. Bojanowski die umfassende Bibliothek dieser Behörde dem Publikum in höchst dankenswerther Weise geöffnet hat. Die Versammlung werde mit lebhafter Genugthuung von einem Schreiben des Hrn. Bibliothekars des Patentamts Kenntniss nehmen, welches in den letzten Tagen eingetroffen ist.

Berlin, im April 1891.

Einem verehrlichen Vorstande der Deutschen
chemischen Gesellschaft.

beehre ich mich hierdurch unter Vorwissen des Hrn. Präsidenten des Kaiserl. Patentamtes die ergebene Anzeige zu machen, dass der Lesesaal der Bücherei der genannten Behörde (Luisenstrasse 33/34) seit dem 15. ds. Mts. täglich, mit Ausnahme der Sonn- und Feiertage, von 9 Uhr früh bis 9 Uhr Abends dem Publikum zur unentgeltlichen Benutzung geöffnet ist. Ich bitte einen verehrlichen Vorstand, Ihrem Vereine von dieser neuen Einrichtung Mittheilung zu machen und hebe noch hervor, dass die Bücherei neben den Veröffentlichungen des deutschen und vieler anderer Patentämter eine reichhaltige Sammlung von Lehr- und Handbüchern aus den Einzelgebieten der Industrie besitzt, welche von der Fülle der Fortschritte, die durch menschlichen Fleiss und Geist auf allen gewerblichen Arbeitsgebieten gemacht sind, Kunde geben. Das Bedürfniss des Amtes erfordert es, dass gerade die neuesten Erscheinungen der technischen Literatur vertreten sind. Neben dieser Auswahl der besten literarischen Erzeugnisse auf technischem Gebiete geben mehr als 400 Zeitschriften Anschluss über die neuesten Leistungen, Erfindungen und Erfahrungen auf den technischen Einzelgebieten.

Vorherbestellung der gewünschten Bücher ist nicht erforderlich, die Bestellungen werden sofort erledigt. Indem ich Ihnen im Interesse Ihres Vereines die Benutzung dieser Büchersammlung empfehle, zeichne ich

ergebenst

Dr. Hamdorf,
Bibliothekar im Kaiserl. Patentamte.

Der Vorsitzende:
A. W. von Hofmann.

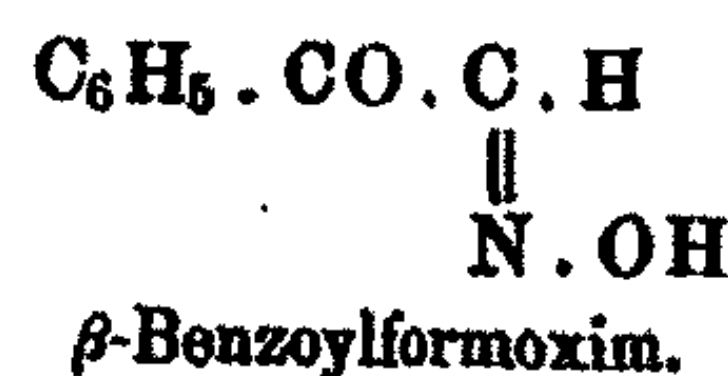
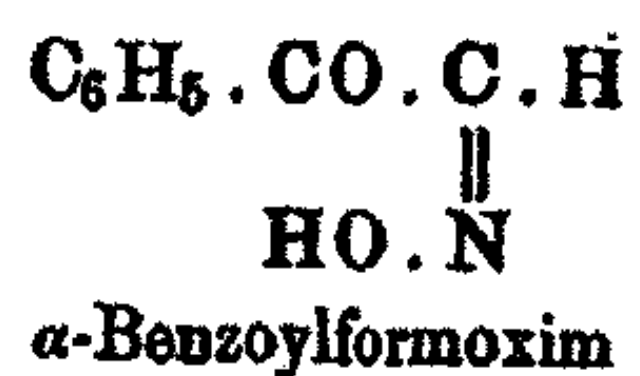
Der Schriftführer:
I. V.
H. Jahn.

Mittheilungen.

231. H. G. Söderbaum: Ueber die Configuration des ω -Isonitrosoacetophenons (Benzoylformoxims).

(Eingegangen am 30. April.)

Bei den nahen Beziehungen zwischen Benzaldehyd und Benzoylformaldehyd war es denkbar, dass auch das Monoxim des letzteren, das schon seit einigen Jahren bekannte sogen. ω -Isonitrosoacetophenon¹⁾, ähnliche Isomerieverhältnisse zeigen könnte, wie das Benzaloxim. Es wären also in Uebereinstimmung mit der Theorie von Hantzsch und Werner²⁾ auch hier zwei Raumisomere möglich:



Unter Verwerthung der von Hantzsch neuerdings ausgearbeiteten Methode zur Bestimmung der räumlichen Anordnung der Atome in den stereochemisch isomeren Oximen, sowie in den asymmetrischen Oximen ohne Isomerie³⁾ wurde der fragliche Körper in dieser Hinsicht einer näheren Prüfung unterworfen. Der Versuch blieb allerdings insofern ohne Erfolg, als trotz vielfach abgeänderter Versuche

¹⁾ Claisen, diese Berichte XX, 656.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 11.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 13, 31.

stets nur ein und dasselbe Oxim erhalten werden konnte, welches der β -Configuration entspricht. Allein bei demselben sind gerade einige bemerkenswerthe Abweichungen vom Verhalten der übrigen Oxime hervorgetreten, welche jedenfalls auf die ephemere Existenz des stereoisomeren α -Oxims hindeuten; ausserdem besteht die α -Configuration sicher in der Form der Acetylverbindung.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzoylformoxim.

Wie bereits von Claisen und Manasse¹⁾ angegeben, zerfällt das ω -Isonitrosoacetophenon, wenn man es mit Essigsäureanhydrid einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, glatt in Benzoylcyanid und Wasser. Diese wasserentziehende Wirkung des Essigsäureanhydrids macht sich indessen schon bei gewöhnlicher Temperatur geltend, und zwar so energisch, dass es trotz mehrerer Versuche unter den verschiedensten Bedingungen überhaupt nie gelungen ist, aus Essigsäureanhydrid und Isonitrosoacetophenon ein Acetylderivat des letzteren darzustellen.

Wird das Oxim in kaltem, überschüssigen Essigsäureanhydrid gelöst, und sodann im Vacuum über Kali verdampft, so erstarrt der farblose Rückstand nach einigem Stehen, oder noch schneller beim Reiben mit einem Glasstabe zu schönen, tafelförmigen Krystallen, welche durch ihren Schmelzpunkt von 34° und die übrigen Reactionen als Benzoylcyanid erkannt werden können.

Auch wenn die Lösung des Oxims in Essigsäureanhydrid ohne vorheriges Verdampfen direct mit kaltem Wasser geschüttelt wird, bleibt das eben erwähnte, bald erstarrende Cyanid vom Schmelzpunkt 34° zurück.

Die von dem öligen Rückstand abgegossene wässrige Lösung enthält neben Essigsäure nur Spuren einer aromatischen Substanz; die Reaction ist also sehr glatt verlaufen.

Wird schliesslich das sorgfältig gereinigte Oxim — unter genauer Einhaltung der von Hantzsch für die Darstellung der labilen β -Acetylaldoxime angegebenen Vorschriften²⁾ — in einer zur Lösung gerade genügenden Menge Essigsäureanhydrid unter gelindem Erwärmen gelöst, dann unmittelbar mit Schnee abgekühlt und die dickflüssige Lösung mit einem Glasstabe gerieben, so erstarrt diese zwar sofort zu einem dicken Krystallbrei; allein die am Thonteller von der Mutterlauge abgesogenen Krystalle erwiesen sich durch ihren Schmelz-

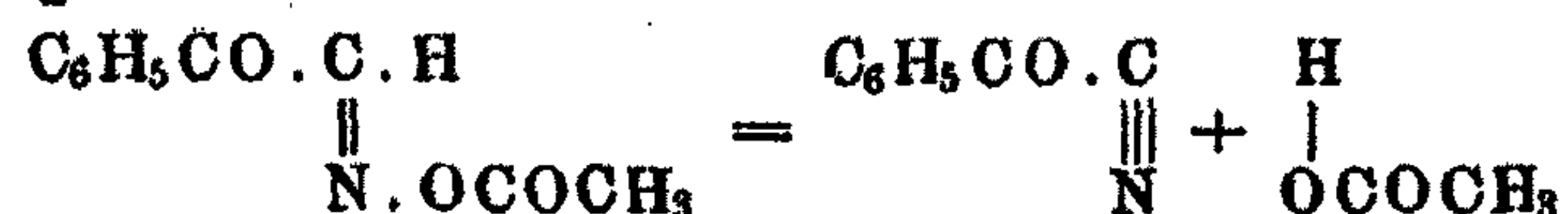
¹⁾ Diese Berichte XX, 2194.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 21.

punkt sowie durch ihre übrigen Eigenschaften als unverändertes Oxim, was zum Ueberfluss noch durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt wurde.

	Ber. für $C_6H_7NO_2$	Gefunden
N	9.89	9.46 pCt.

Wird die Lösung unter sonst gleichen Bedingungen kurze Zeit erhitzt, so entstehen zwar, je nach der Dauer der Erhitzung, kleinere oder grössere Mengen Benzoylcyanid, nie konnte aber ein Acetylderivat isolirt oder sogar beobachtet werden. Dieses Acetylderivat muss also spontan in Essigsäure und Benzoylcyanid zerfallen und danach die β -Configuration besitzen:



Einwirkung von Acetylchlorid.

Ganz anders verhält sich das Isonitrosoacetophenon gegen Acetylchlorid. Wird das fein gepulverte Oxim in der Kälte mit überschüssigem Acetylchlorid geschüttelt, so löst es sich zunächst mit röthlich gelber Farbe klar auf. Bald erfolgt aber eine reichliche Ausscheidung von Krystallen, wodurch die ganze Flüssigkeit unter gelinder Wärmeentwicklung zu einem gelblichweissen Brei erstarrt. Durch sofortiges Abpressen auf Thon wird ein völlig weisses Krystallmehl erhalten, welches nicht ganz scharf bei 57° unter schwacher Gasentwicklung schmilzt. Der Körper ist chlorhaltig, löst sich ohne Schwierigkeit in Aether und Chloroform sowie in heissem Benzol und Petroläther, lässt sich aber nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren. Im Exsiccator über Schwefelsäure, noch rascher an der Luft, nimmt er unter Abgabe von Chlorwasserstoff an Gewicht ab, färbt sich dabei gelblich und wird schmierig, um allmählich zu einer gelben Flüssigkeit zu zerfliessen. Diese bereits von Claisen und Manasse beobachtete und für die eigentliche Acetylverbindung angesprochene, chlorhaltige Substanz besitzt die empirische Formel $C_{10}H_{10}NO_3Cl$:

	Ber. für $C_{10}H_{17}N_3Cl$	Gefunden	
		I.	II.
C	52.77	52.47	— pCt.
H	4.40	4.62	— „
Cl	15.56	—	16.51 „

und kann entweder als das salzsaure Salz des Oximacetates,



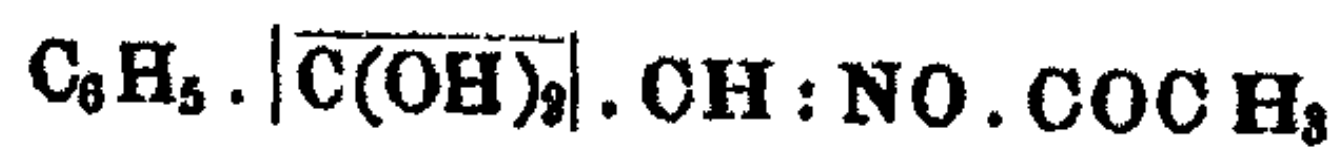
oder als ein dem später zu erwähnenden Hydrate desselben Oximacetates entsprechendes Chlorid $C_6H_5C \begin{array}{l} OH \\ \diagdown \\ Cl \end{array} .NOCOCH_3$ aufgefasst werden.

Durch Wasser wird diese Salzsäureverbindung schon in der Kälte zerlegt. Am zweckmässigsten wird das frisch bereitete, aber gut abgepresste Product mit wenig Wasser übergossen, worin es sich beim Umrühren grösstentheils löst, und alsbald feine, filzartig zusammenhängende Nadeln abscheidet, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Der so entstandene Körper ist frei von Salzsäure, und stellt aus heissem Chloroform umkrystallisirt, weisse glänzende Nadelchen dar, die bei 131° schmelzen. Er ist in Alkohol, Chloroform und kochendem Wasser ziemlich leicht, in Aether sowie in Benzol hingegen schwer löslich. Aus einer wässerigen oder verdünnt alkoholischen Lösung lässt er sich in schönen farblosen Tafeln langsam unverändert umkrystallisiren; diese Lösungen färben sich durch wenig Eisenchlorid intensiv kirschroth.

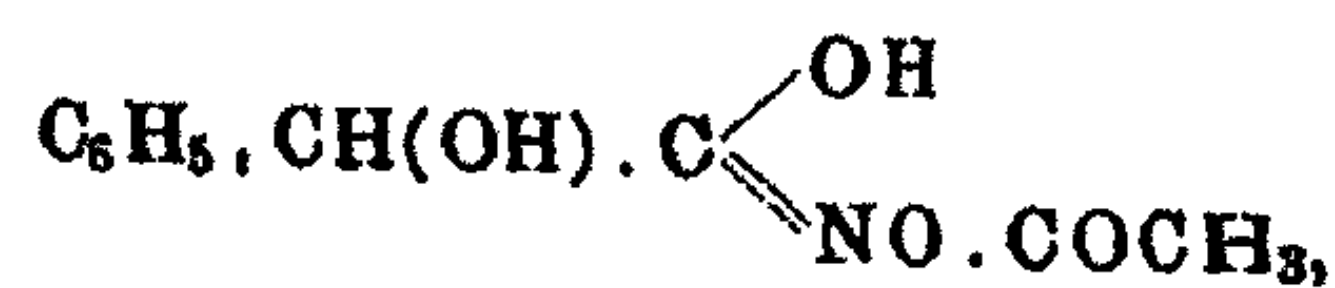
Die Analyse ergab auf die empirische Formel $C_{10}H_{11}NO_4$ stimmende Werthe, welche einem Hydrate des Benzoylformoxim-Acetates zukommen.

	Berechnet		Gefunden			pCt.
	für $C_{10}H_9NO_3$	für $C_{10}H_{11}NO_4$	I.	II.	III.	
C	62.83	57.43	57.15	—	—	
H	4.71	5.26	5.30	—	—	
N	7.33	6.70	—	7.14	6.75	

Mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wird er sehr leicht zu unverändertem Isonitrosoacetophenon vom Schmelzpunkt 127° verseift. Er muss somit in der That als ein echtes Acetylderivat des Isonitrosoacetophenons aufgefasst und seine Constitution durch die Hydratformel



ausgedrückt werden. Die ebenfalls denkbare Formel der Mandelhydroxamsäure,



ist gerade deshalb ausgeschlossen, weil diese Verbindung durch Erwärmen mit Säuren nicht in das ursprüngliche Oxim, sondern in Mandelsäure übergeführt werden müsste.

Auch durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und nachherige Verdünnung mit Eiswasser wird die Acetylverbindung in das ursprüngliche Isonitrosoacetophenon übergeführt. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure wird dagegen eine tiefere Zersetzung bewirkt. Unter den Spaltungsproducten wurde insbesondere Benzoësäure in erheblicher Menge aufgefunden. Wenn das ursprüngliche, breiartig ausgeschiedene Einwirkungsproduct von Acetylchlorid auf das Oxim, ohne vom Chlorid abgepresst worden zu sein, in Wasser vorsichtig eingetragen wird, so entsteht eine klare Lösung; aus derselben setzen sich

allmählich gelbrothe, längliche Tafeln oder Prismen ab, welche trotz ihres abweichenden Aussehens durch den Schmelzpunkt 127° und alle übrigen Eigenschaften als das mit dem bekannten Isonitrosoketon identische Oxim erkannt wurden.

Ueberhaupt ist es nie gelungen, durch Verseifung der Acetylverbindung ein anderes Oxim als das schon bekannte zu erhalten. Der ebenfalls dahin zielende Versuch der Verseifung des Acetylkörpers in alkalischer Lösung hat, wie aus dem Folgenden ersichtlich, zu ganz unerwarteten Ergebnissen geführt.

Der Acetylkörper wird von verdünnter Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temperatur mit hellgelber Farbe aufgenommen. Auch bei sofortigem Ansäuern der Lösung entsteht nur ein unerheblicher Niederschlag, welcher theils aus schmierigen Nebenproducten, theils, und zwar in vorwiegender Menge, aus einem unten näher zu erwähnenden Körper besteht, und zweckmässig durch Filtriren beseitigt wird. Das ätherische Extract dieser Lösung hinterlässt nach Verdampfen auf dem Wasserbade eine gelblich weisse Krystallmasse, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, stickstofffrei ist, in weissen Blättchen krystallisirt, bei 118° schmilzt, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist, saure Eigenschaften besitzt, bei der trockenen Destillation als Hauptproduct Benzaldehyd liefert, kurz, sich als Mandelsäure zu erkennen gab, was auch durch eine Verbrennung bestätigt wurde:

Ber. für $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH$	Gefunden
C 63.16	63.56 pCt.
H 5.26	5.36 »

Danach ist das Acetylderivat zwar wohl zuerst zu Benzoylformoxim verseift worden, letzteres aber spontan durch Aufnahme von Wasser in Hydroxylamin und Benzoylformaldehyd gespalten worden und dieses endlich im Entstehungszustande ebenfalls augenblicklich bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Mandelsäure übergegangen, was nach H. Müller und v. Pechmann¹⁾ mit dem freien Körper erst durch Kochen mit Alkalien geschieht. Auffallend ist nur die grosse Leichtigkeit, mit welcher das Acetat des Oxims des Phenylglyoxals seinen Stickstoff als Hydroxylamin unter denselben Bedingungen abspaltet, unter welchen die entsprechenden Acetylbenzaloxime einfach verseift werden. Hierauf wird unten nochmals Bezug genommen werden.

Auch die Einwirkung von Sodalösung auf die Acetylverbindung des Benzoylformoxims verläuft in ganz abnormer Weise. Den bis jetzt gemachten Beobachtungen gemäss war es zu erwarten,

¹⁾ Diese Berichte XX, 2904; XXII, 2556.

dass hierbei der Acetylkörper, falls er ein α -Derivat wäre, einfach zum entsprechenden α -Oxim verseift, falls er aber ein β -Derivat wäre, in Essigsäure und Cyanid gespalten werden sollte. Allein keines von beiden trifft zu. — Die Acetylverbindung des Isonitrosoacetophenons wird von verdünnter Sodalösung mit Leichtigkeit zu einer gelbrothen Flüssigkeit gelöst. Wird die nöthigenfalls filtrirte Lösung vorsichtig angesäuert, so entsteht ein reichlicher, intensiv gelb gefärbter Niederschlag. Dem von letzterem ablaufenden Filtrat, welches Fehling's Lösung reducirt, kann durch Ausäthern eine geringe Quantität Mandelsäure entzogen werden. Der ausgeschiedene gelbe Körper wird mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und aus siedendem Benzol in gelben, mikroskopischen Nadelchen erhalten, welche bei etwa 170° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, nach öfterem Umkrystallisiren aber leicht etwas unscharf schmelzen. Er ist in Wasser so gut wie unlöslich, in heissem Benzol ziemlich schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus einer alkoholischen Lösung langsam in kleinen sechseckigen, schief abgeschnittenen Prismen. Auch dieses Zersetzungsproduct ist auffallender Weise ebenfalls stickstofffrei und zufolge der Analyse ein Isomeres des Benzoylformaldehyds.

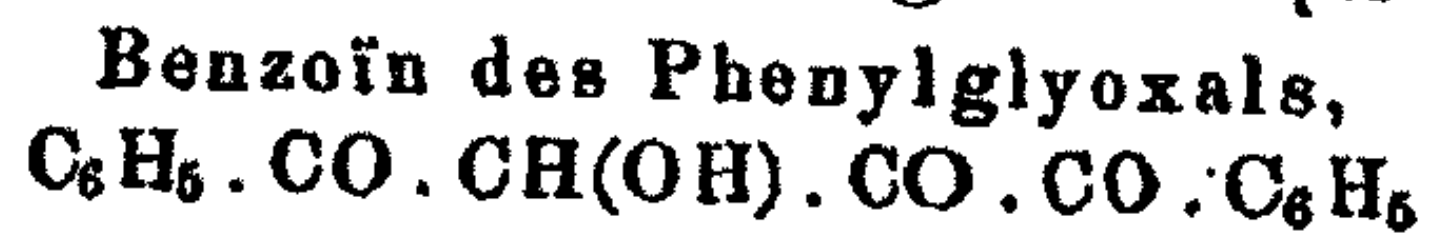
	Ber. für $C_8H_8O_2$	Gefunden
C	71.64	71.14 pCt.
H	4.48	4.47 »

Die nach der kryoskopischen Methode von Raoult mit Beckmann's Apparat ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung beweist indes, dass der Körper, wie seinen Eigenschaften nach zu erwarten, ein doppelt so grosses Moleculargewicht besitzt. Als Lösungsmittel wurde Eisessig verwendet:

Moleculargewicht.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_4$	Gefunden
	268	261

Diesen Thatsachen gemäss wird sich bei der Bildung der Substanz der zunächst unter Abspaltung von Hydroxylamin entstandene Benzoylformaldehyd unter Zusammentreten von je zwei Molekülen condensirt haben, und jedesfalls in derselben Weise, wie sich Bittermandelöl und andere aromatische Aldehyde in die polymeren Benzoinen umwandeln. Danach wäre also der fragliche Körper das



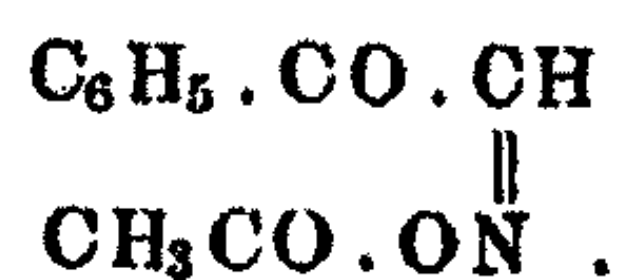
und als ein offenes Oxytriketon von besonderem Interesse. Seine genauere Untersuchung bleibt vorbehalten.

Die hier mitgetheilten Thatsachen gestatten folgende Schlüsse über die Configuration der vorliegenden Verbindungen:

Das einzig bekannte freie Benzoylformoxim besitzt jedenfalls, wie bereits oben angeführt, wegen seines leichten Ueberganges in Benzoylcyanid¹⁾ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid die Configuration mit correspondirender Lage des Aldehydwasserstoffs und des Oximhydroxyls; es ist, wie die eigentlichen fetten Aldoxime, ein β - oder Nitriloxim. Das Acetat dieses Oxims ist aber wegen spontanen Zerfalles in Essigsäure und Benzoylcyanid nicht isolirbar, oder wenigstens äusserst unbeständig.

Gerade umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der α -Reihe.

Der aus dem β -Oxim durch Acetylchlorid entstehende und an sich sehr beständige Acetylkörper kann daher wohl kaum die β -Configuration besitzen; er muss vielmehr als das durch die umlagernde Wirkung des Acetylchlorids entstandene Acetat des α -Oxims aufgefasst werden, im Sinne der Formel:



Diese Auffassung schliesst sich übrigens der bekannten Thatsache an, dass aus den β -Aldoximen durch überschüssiges Acetylchlorid die Acetate der α -Oxime entstehen, beziehentlich, dass die zuerst gebildeten β -Acetate durch die zugleich erzeugte Salzsäure in α -Acetate umgelagert werden²⁾.

Zu demselben Schlusse bezüglich der Configuration des Acetylisonitrosoacetophenons wird man noch auf einem zweiten Wege geführt. Bekanntlich zerfallen die Acetyl-derivate der β -Aldoxime durch Alkalicarbonat sehr leicht in Kohlensäure, Essigsäure und Nitril; ja, sie sind in dieser Hinsicht sogar noch empfindlicher als die freien Oxime.³⁾ Da nun schon das freie Isonitrosoacetophenon unter ähnlichen Verhältnissen zur Nitrilbildung sehr geneigt ist, so wäre es bei der Auffassung des Acetylkörpers als β -Derivat nicht erklärlich, warum derselbe nicht auch einer derartigen Zersetzung unterliegt, sondern, wie aus dem Obigen ersichtlich, in ganz verschiedener Art zerfällt. Wenn aber durch Natron oder Soda aus diesem Acetylkörper hierbei nicht, wie aus allen übrigen Acetaten von α -Oximen, das

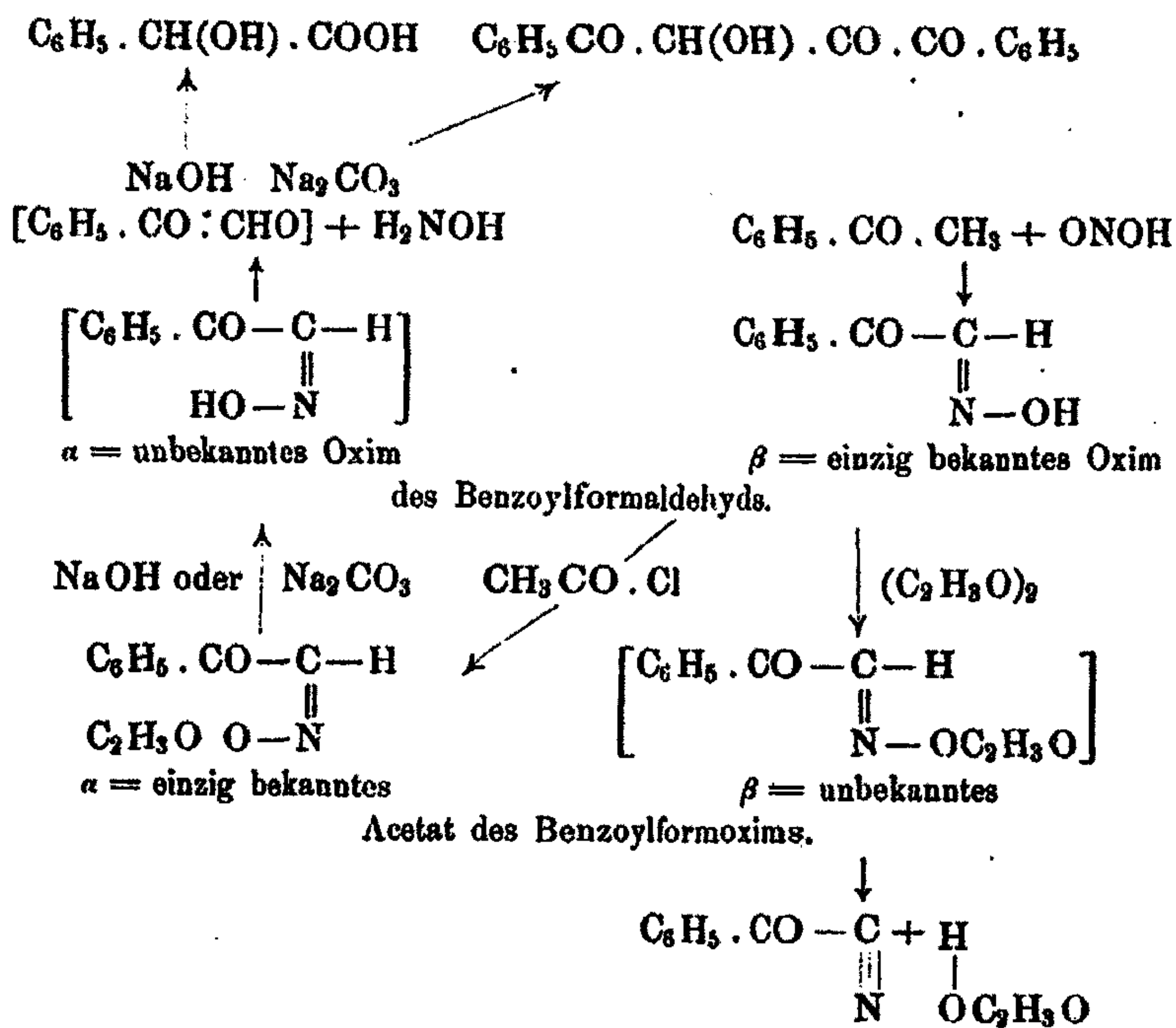
¹⁾ Dass es auch beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge zunächst in Benzoylcyanid und Wasser, und dann erst durch Umsetzung dieser Producte in Benzoesäure und Cyanwasserstoff gespalten wird, geht schon aus den Beobachtungen von Claisen und Manasse hervor. Vgl. diese Berichte XX, 2194.

²⁾ Vgl. Hantzsch diese Berichte XXIV, 16.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 45.

freie α -Oxim entsteht, sondern stickstofffreie Umwandlungsproducte desselben erhalten werden, und wenn andererseits das einmal isolirte α -Benzoylformoxim unter denselben Bedingungen ganz beständig ist, so kann diese auffallende Erscheinung nur so erklärt werden, dass aus dem α -Acetat zuerst wirklich das α -Oxim entsteht; dass dieses aber so unbeständig ist, dass es sich freiwillig in Hydroxylamin und den Aldehyd bezw. dessen Umwandlungsproducte spaltet.

Danach ist also von den beiden denkbaren Oximen des Benzoylformaldehyds nur die β -Form, von den beiden Acetaten nur die α -Form beständig. Das α -Oxim zerfällt spontan in Hydroxylamin und den Aldehyd; das β -Acetat ebenfalls augenblicklich in Essigsäure und das Nitril:



Zürich, im April 1891. Laboratorium des Prof. Hantzsch.

282. Carl Hell: Ueber die aus dem Amylen des Fuselöls entstehende isomere Pimelinsäure.

(Eingegangen am 28. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Schon im Jahre 1885/86 wurde von Hrn. Wilhelm Schad in meinem Laboratorium die bei der Einwirkung von Cyankalium auf das Bromid des käuflichen Amylens entstehende, schon früher von Bauer und Schuler nach dieser Methode dargestellte Isopimelinsäure näher untersucht, nachdem uns von Hrn. Prof. A. Bauer die nachgesuchte Erlaubniss dazu in bereitwilligster Weise ertheilt worden war. Zweck dieser Untersuchung war, diese Säure mit der von den einen von uns in Gemeinschaft mit Gantter¹⁾ unter den Oxydationsproducten des Ricinusöls aufgefundenen Pimelinsäure vergleichen zu können. Ein Auszug aus dieser der philosophischen Facultät in Bern vorgelegten Dissertation ist in dem Artikel »Pimelinsäuren«, des neuen Handwörterbuchs der Chemie enthalten, und es ist aus diesem Grunde eine Veröffentlichung in einer chemischen Zeitschrift unterblieben.

Nachdem aber die hier behandelte Säure durch die Untersuchungen von Bischoff²⁾, Auwers³⁾, Zelinsky⁴⁾ u. A. mehr in den Vordergrund des Interesses getreten, und von letzterem sogar zu einem Angriff gegen die Genauigkeit unserer Angaben benutzt worden ist, sehe ich mich veranlasst, die Hauptresultate dieser Untersuchung hier mitzutheilen.

Als Ausgangsmaterial diente käufliches, von Kahlbaum bezogenes Amylen. Dasselbe ging bei der Rectification zwischen 35 und 38° über, und wurde durch vorsichtiges Zutropfen der berechneten Menge Brom in das Bromid verwandelt, das letztere der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, und der mit den Wasserdämpfen leicht übergehende Theil durch Kochen mit Cyankalium in verdünnter alkoholischer Lösung in das Nitril zu verwandeln gesucht. Ich übergehe die vielen Versuche, die von uns angestellt wurden, um die Bedingungen für die günstigste Ausbeute an Nitril festzustellen, sie waren im Wesentlichen ohne Resultat, da die Abspaltung von Bromwasserstoff durch das Cyankalium, wie das die Untersuchungen von M. Wildermann aufs Neue dargethan haben, unter keinen Umständen vermieden werden kann.

Im Allgemeinen operirten wir in folgender Weise: 450 g Amylenbromid wurden mit 300 g 98 procentigem Cyankalium und etwa 1½ L.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2212.

²⁾ Diese Berichte XXII, 3179; XXIII, 649, 1464, 3395.

³⁾ Ebend. XXIII, 1599.

⁴⁾ Ebend. XXIV, 459.

Alkohol 70 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt; nach dem Erkalten wurde vom gebildeten Niederschlag abfiltrirt und aus dem Filtrat der Alkohol abdestillirt, wobei mit demselben der grösste Theil des durch Abspaltung von Bromwasserstoffsäure entstandenen Monobromamylens überging. Der beim Abdestilliren des Alkohols hinterbleibende Rückstand wurde zur Verseifung des Nitrils 30 Stunden lang mit alkoholischem Kali gekocht, und aus dieser Lösung der Alkohol aufs Neue abdestillirt, wobei ein dunkelgefärbter öliger Körper auf der rückständigen Flüssigkeit schwimmend sich zeigte, welcher bei näherer Untersuchung grösstentheils aus unverändertem Nitril bestehend sich erwies, und sowohl durch erneutes Kochen mit concentrirtem alkoholischen Kali als auch durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 170° in die Säure verwandelt werden konnte.

Die von diesem Nitril durch Filtriren und Ausschütteln mit Aether getrennte Flüssigkeit wurde zur vollständigen Entfernung des Alkohols und Aethers längere Zeit in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt, alsdann mit überschüssiger Salzsäure übersättigt, und nachdem die in grosser Menge hierbei ausfallenden, dunklen, humusartigen Substanzen durch Filtriren beseitigt waren, mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt. Um die von den Humussubstanzen etwa noch eingeschlossene Säure vollends zu gewinnen, wurden diese braunen Niederschläge in verdünnter Natronlauge gelöst, aufs Neue mit Salzsäure gefällt und das Filtrat mit der übrigen Lösung vereinigt. Die durch Ausschütteln dieser Lösungen mit Aether erhaltene Säure, welche nach der Entfernung des Aethers durch Destillation zunächst als Syrup hinterblieb, begann nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure zu krystallisiren.

Zur Reinigung dieser Säure wurde dieselbe in Wasser gelöst, von einer kleinen Menge dunkel gefärbten Oels durch Filtriren getrennt, das Filtrat mit Ammoniak übersättigt und nach Zusatz von Chlorcalcium abgedampft, und das sich hierbei abscheidende Calciumsalz mit Salzsäure zersetzt und daraus die Säure aufs Neue mit Aether ausgeschüttelt. Auch hierbei machte sich ein sehr leicht löslicher, syrupartiger Körper bemerklich, welcher die Krystallisation aus Wasser sehr erschwerte und verlangsamte. Wir machten daher mit andern Lösungsmitteln Krystallisationsversuche und fanden in dem schwerflüchtigen Petroleumäther ein solches, welches den syrupförmigen Körper ungelöst zurückliess. Schon nach wenigen Krystallisationen konnte eine ziemlich reine Säure erhalten werden, die noch einige Male aus Wasser umkrystallisirt wurde, bis der Schmelzpunkt constant blieb.

Die in Petroleumäther nicht gelösten Rückstände wurden mit Wasser gekocht, um etwa gebildetes Anhydrid in die Säure überzuführen, die Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit Chlorcalcium eingedampft. Die aus dem Calciumsalz gewonnene, krystallisirte Säure

wurde wieder aus Petroläther umkrystallisirt, die Rückstände und Laugen aufs Neue in das Calciumsalz verwandelt, bis schliesslich keine Krystalle aus dem Petroläther mehr erhalten werden konnten.

Die Gesamtausbeute an krystallisirter Säure betrug 5 g aus ca. 2000 g verarbeitetem Amylenbromid.

Eine verhältnissmässig kleine Quantität blieb als gelb gefärbter dickflüssiger Syrup von stark saurer Reaction zurück.

Diese syrupförmige Säure ist wohl die gleiche, welche von Bauer und Schuler aus den Mutterlaugen des Calciumsalzes der krystallisirten Säure erhalten und als eine amorphe Modification der Pimelinsäure beschrieben wurde.

Die von uns aus den letzten Laugen abgeschiedene syrupförmige Säure krystallisirte auch nach mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure nicht, und konnte leicht für ein einheitliches Product gehalten werden, namentlich da auch eine Reihe mittels derselben dargestellter Salze in ihrer Zusammensetzung sehr nahe mit der einer Pimelinsäure übereinstimmten.

Das Baryumsalz, durch Neutralisiren der wässrigen Lösung mit Bariumcarbonat und Eindampfen der Lösung erhalten, ist ein sandiges Pulver

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{10}O_4Ba$
Ba	43.96	46.44 pCt.

Das Silbersalz, ein weisser pulveriger Niederschlag, hinterliess beim Glühen 56.92 pCt. Silber statt der für $C_7H_{10}O_4Ag_2$ berechneten 57.74 pCt.

Das Bleisalz, gleichfalls ein weisser, sehr schwer löslicher Niederschlag, gab bei der Analyse 56.48 pCt. Pb statt der für $C_7H_{10}O_4Pb$ berechneten 56.64 pCt.

Von dem Kupfersalz, einem feinpulverigen, blaugrünen Niederschlage, wurde eine Löslichkeitsbestimmung bei 100° ausgeführt, welche nahe mit der des Kupfersalzes der krystallisirten Säure übereinstimmte.

100 Theile Wasser von 100° lösten 0.055 Theile Salz, während von dem Kupfersalz der krystallisirten Säure 100 Theile Wasser von 100° 0.07 Theile Salz lösten.

Dargestellt aber nicht analysirt wurden ausserdem noch folgende Salze.

Das Calciumsalz fällt beim Eindampfen krystallinisch aus.

Das Zinksalz trocknet zu einer gummiartigen, beim Erkalten spröde werdenden Masse ein. Aehnlich verhält sich auch das Cadmiumsalz.

Nach diesen analytischen Ergebnissen hätte man leicht zu dem Schlusse gelangen können, als ob hier wirklich eine amorphe isomere Säure vorläge.

Bei zufälliger Ausbreitung in sehr dünne Schichten trat jedoch wieder Krystallisation ein, und als die in concentrisch strahligen Krystallen sich ausscheidende Säure durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von dem amorphen Theil getrennt, und durch Umkrystallisiren aus Petroläther und Wasser gereinigt wurde, zeigte sich, dass diese Säure dasselbe Aussehen und den gleichen Schmelzpunkt 104° wie der Haupttheil der krystallisirten Säure besass. Eine neue Menge der gleichen krystallisirten Säure konnten wir aus der beim Abpressen von dem Filtrirpapier aufgenommenen syrupförmigen Säure dadurch erhalten, dass wir die aus dem Filtrirpapier wiedergewonnene Säure mit Natronlauge neutralisirten und dann mit wenig Chamäleonlösung kochten.

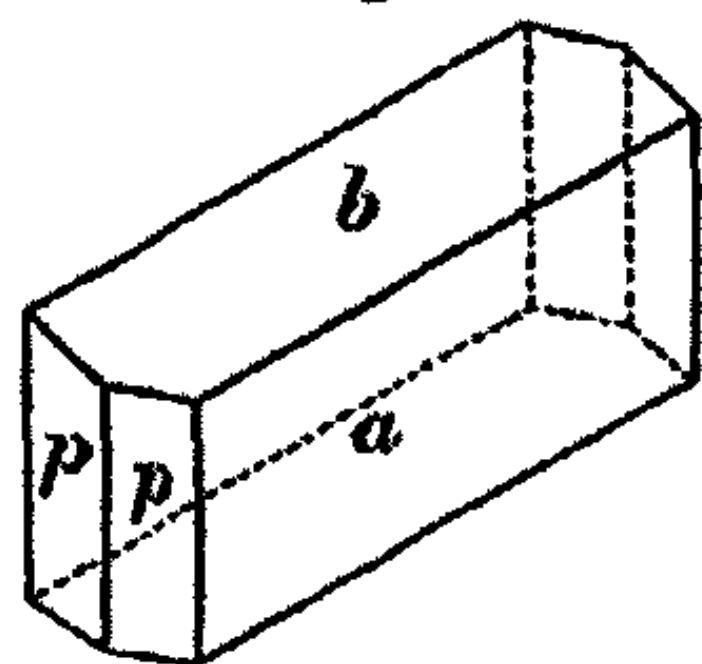
Nachdem von dem gebildeten Mangandioxydniederschlag abfiltrirt war, und das angesäuerte Filtrat zur Verjagung der entstandenen flüchtigen Producte einige Zeit gekocht worden war, konnte durch Ausschütteln mit Aether eine Säure erhalten werden, die nunmehr rasch krystallisirte und leicht an ihrem Schmelzpunkt 104° als identisch mit dem Hauptproduct erkannt werden konnte.

Aus der Mutterlauge konnte nur noch sehr wenig einer amorphen Säure erhalten werden, die durch eine Wiederholung des oben beschriebenen Verfahrens ohne Zweifel auch noch in den krystallisirten Zustand übergeführt werden konnte.

Die bei der Einwirkung des Cyankaliums auf Amylenbromid als Hauptproduct entstehende reine Säure krystallisirt aus Wasser in concentrisch strahligen, wasserklaren, glänzenden Krystallen, die kein Krystallwasser enthalten.

Prof. Dr. Kloos in Braunschweig, damals noch Privatdocent an der hiesigen technischen Hochschule, hatte die Güte, die Säure krystallographisch zu untersuchen und er theilte hierüber Folgendes mit:

»Die sehr kleinen, aber scharf und ringsum ausgebildeten Krystalle haben prismatische Form, nur vereinzelt erreichen sie eine Länge von 2,5 bis 3 mm. Die einfachen oblongen Säulen werden von zwei Flächenpaaren gebildet und tragen an beiden Enden eine zweiflächige Zuschärfung.



Durch Messung am Goniometer konnte nur der Winkel, unter dem die beiden Flächenpaare zusammenstossen annähernd zu 90° bestimmt werden; es gelang nicht, auf der breitesten Fläche a ein scharfes Bild zu erzielen. Die Endflächen, meistens schmal ausgebildet, ergaben gänzlich unbrauchbare Reflexe.

Der Säulenwinkel p/p liess sich unter dem Mikroskop messen. An einem Kryställchen, welches genau parallel b auflag, konnten die

Kombinationskanten dieser Fläche mit p scharf mit den Kreuzfäden des Instrumentes eingestellt werden und ergab die Messung den Winkel von $123^{\circ} 24'$. Die optische Orientirung geht auf beiden Flächenpaaren genau parallel und senkrecht zur Kombinationskante a/b .

Die Kryställchen sind senkrecht zu ihrer Längsrichtung leicht theilbar; man erhält jedoch keine glatten Spaltflächen, sondern Bruchflächen von faseriger Beschaffenheit. Mittelst so erhaltener kleiner Lamellen lässt sich bestimmen, dass a und b genau 90° mit einander bilden und die optische Orientirung auch nach dieser Richtung (entsprechend der Fläche, welche den stumpfen Säulenwinkel gerade abstumpft) parallel sowohl zu a wie zu b verläuft.

Die Krystalle sind daher rhombisch und können so aufgestellt werden, das a zu $\infty P \propto (010)$ b zu $0P (001)$ p zu $\infty P (110$ und $\bar{1}\bar{1}0)$ wird. Das Verhältniss der Axen $a:b$ ergibt sich dann aus dem Prismenwinkel vorn zu $0,5384:1$.

Im verbesserten Norremberg'schen Polarisationsinstrumente für convergentes Licht untersucht, erhält man weder durch die Fläche a noch durch b gesehen ein Axenbild, auch wenn man die Kryställchen in Oel taucht. Die senkrecht zu a und b geschnittenen Blättchen dagegen lassen in Oel ein Axenbild und die Lage der optischen Axenebene parallel zu b erkennen. Der Axenwinkel ist gross und die Hyperbeln erscheinen ganz am Rande des Gesichtsfeldes. Sie lassen jedoch erkennen, dass die Innenseite blau gesäumt ist, was für die Axendispersion $\nu < \nu'$ ergibt.

Die Kryställchen stimmen völlig überein mit den von Prof. Ditscheiner gemessenen und im Sitzungsbericht der Wiener Academie, math.-naturw. Abth. Bd. 77, (1878) 293 beschriebenen Formen einer Isopimelinsäure. Dieser Beobachter giebt den vorderen Prismenwinkel zu $123^{\circ} 55'$ und das Axenverhältniss $a:b = 1:0,5325$ an, woraus unter Berücksichtigung der verschiedenen Axenbezeichnung die fast völlige Uebereinstimmung mit den obigen Resultaten erhellt.

Die Säure verändert sich nicht an der Luft, sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, weniger leicht in hochsiedendem Petroleumäther, aus welchem sie in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt. Sie schmilzt genau bei 104° , und erstarrt beim Erkalten zu einer concentrisch strahligen Masse. Schon beim Erhitzen auf 135° beginnt sie Wasser abzuspalten und sich in ein öliges Anhydrid zu verwandeln, das sich beim Stehen an der Luft merkbar verflüchtigt und über 200° destillirt. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem unter Zurückbildung des Säureanhydrids. Die Rückbildung der Säure geht auch schon beim Stehen an feuchter Luft vor sich.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	Für die Säure		Für das Anhydrid		
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	
C ₇	52.5	52.34	C ₇	59.15	58.86
H ₁₂	7.5	7.81	H ₁₀	7.04	7.18
O ₄	40.0	—	O ₃	33.81	—

Unter den beim Kochen mit Chamäleonlösung erhaltenen Oxydationsproducten der freien Säure wie ihres Natriumsalzes konnte nur Essigsäure nachgewiesen werden.

Von den zahlreichen von Schad dargestellten und untersuchten Salzen theile ich hier nur die wichtigsten mit:

Ammoniumsalz. Beim Eindampfen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung und Stehen über Schwefelsäure scheidet sich das saure Ammoniumsalz in zu Krusten vereinigten feinen Nadelchen ab, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Die Ammoniakbestimmung ergab 11.7 pCt. Ammoniak, berechnet für C₇H₁₁O₄ (NH₄) 9,66 pCt.

Das Baryumsalz scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung als compacter, aus undeutlichen Krystallaggregaten bestehender Kuchen ab. Das Salz enthält 1½ Mol. Krystallwasser, Gewichtsverlust 8,25 statt 8.38 pCt.; Baryumgehalt des trockenen Salzes: gefunden 46.13; berechnet für C₇H₁₀O₄Ba, 46.44 pCt. Baryum.

100 Theile Wasser von 22° lösen 12.07 Theile,

» » » 100° » 4.28 » trockenes Salz.

Das Strontiumsalz, C₇H₁₀O₄.Sr + 4H₂O. Gewichtsverlust 22.98 statt 22.67 pCt.; Strontiumgehalt 35.18 pCt., berechnet für C₇H₁₀O₄Sr 35.22 pCt. Strontium bildet zu kugeligen Aggregaten vereinigte feine Nadelchen. 100 Theile Wasser von 24° lösen 2.676 Theile, von 100° 1.73 Theile trockenes Salz.

Das Calciumsalz C₇H₁₀H₄Ca + 2H₂O. Gewichtsverlust: 8.44 pCt. statt 8.33 pCt.; Calciumgehalt: 20.19 pCt., berechnet für C₇H₁₀O₄Ca 20.20 pCt. Calcium bildet, je nachdem es durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der freien Säure mit Chlorcalcium oder durch Verdunsten seiner wässrigen Lösung dargestellt wurde, entweder ein weisses feinkörniges Krystallpulver oder eine lockere leichte Krystallmasse von undeutlicher Struktur. 100 Theile Wasser lösen bei 22° 0.191 Theile, bei 100° 0.135 Theile trockenes Salz.

Das Nickelsalz kann von verschiedenem Krystallwassergehalt erhalten werden. Beim Verdunsten der Lösung fällt es als grüngelbes Pulver heraus, das über Schwefelsäure getrocknet 1 Mol. Krystallwasser enthält und in siedendem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem. Bei 130° verliert es alles Wasser und wird gelb. Das wasserfreie gelbe Salz nimmt beim Stehen über Wasser 2½ Mol.

Krystallwasser auf, wobei es wieder eine grüngelbe Farbe annimmt. Krystallwasserbestimmung: I. das über Schwefelsäure getrocknete Salz nahm beim Stehen über Wasser und nachherigem Trocknen an der Luft um 17.17 an Gewicht zu, berechnet auf $2\frac{1}{2}$ Molekül Wasser 17.12 pCt. Der Nickelgehalt wurde gefunden zu 27.36 pCt Ni, berechnet für $C_7H_{10}O_4Ni$ 27.07 pCt.

100 Theile Wasser von 20° lösen 0.211 Theile, von 100° 0.180 Theile Salz.

Das Zinksalz, $C_7H_{10}O_4Zn$, fällt wasserfrei aus den vermischten Lösungen des Ammoniumsulfates und Zinksulfats als weisser Niederschlag aus. Zinkgehalt: gefunden 28.91 pCt., berechnet für $C_7H_{10}O_4Zn$ 29.10 pCt. Zink.

100 Theile Wasser lösen bei 16° 0.66 Theile, bei 100° 0.242 Theile Salz.

Cadmiumsalz, $C_7H_{10}O_4Cd \cdot 2H_2O$, fällt als weisser, grobkörniger, aus zu kugeligen Aggregaten vereinigten, feinen Nadelchen bestehender Niederschlag aus. Gewichtsverlust 11.70 pCt., berechnet für $C_7H_{10}O_4Cd \cdot 2H_2O$ 11.75 pCt.; Cadmiumgehalt: gefunden 41.23 pCt., berechnet für $C_7H_{10}O_4Cd$ 41.41 pCt. Cadmium.

100 Theile Wasser von 15° lösen 0.118 Theile, von 100° 0.129 Theile Salz.

Kupfersalz, $C_7H_{10}O_4Cu \cdot H_2O$, blaugrüne, glänzende Blättchen, die beim Trocknen ihr Krystallwasser verlieren und sich hellgrün färben, beim Stehen an feuchter Luft wieder das Krystallwasser auf und ihre ursprüngliche Farbe annehmen. Gewichtsverlust bei 130° 7.23 pCt., berechnet für $C_7H_{10}O_4Cu \cdot H_2O$ 7.53 pCt. Kupfergehalt, 28.66 pCt.; berechnet für $C_7H_{10}O_4Cu$ 28.57 pCt. Kupfer.

100 Theile Wasser lösen bei 16° 0.04 Theile, bei 100° 0.07 Theile Salz.

Bleisalz, $C_7H_{10}O_4Pb$, weisser, feinpulvriger, krystallinischer Niederschlag. Bleigehalt 56.36 pCt.; berechnet für $C_7H_{10}O_4Pb$ 56.64 pCt. Blei.

100 Theile Wasser lösen bei 16° 0.005 Theile, bei 100° 0.01 Theile Salz.

Silbersalz, $C_7H_{10}O_4Ag_2$, weisser feinpulvriger Niederschlag. Silbergehalt 57.58 und 57.65 pCt.; berechnet für $C_7H_{10}O_4Ag_2$ 57.74 pCt.

Die wesentlichsten Ergebnisse dieser schon vor 6 Jahren in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchung sind, wie schon oben erwähnt, in den Artikel »Pimelinsäuren« des neuen Handwörterbuches der Chemie aufgenommen und wie aus der wiederholten Anführung dieser Quelle in der Zelinsky' und Besredka'schen Mittheilung hervorgeht, auch diesen Herren bekannt geworden. Trotzdem sehen sich die HH. Zelinsky und Besredka veranlasst, diese

Resultate in einer Weise zu ignoriren, die hier unmöglich mit Still-schweigen übergangen werden kann. Anstatt den von Schad und mir auf Grund sorgfältiger Beobachtungen angegebenen Schmelzpunkt von 104° auch nur mit einer Silbe zu erwähnen, begnügen sich die HH. Zelinsky und Besredka, eine Schmelzpunktsangabe von Bischoff anzuführen, welche derselbe gelegentlich eines Vergleiches mit einem von mir übersandten Präparat gemacht, und suchen auf Grund dieser von unseren Resultaten etwas abweichenden ($100-106^{\circ}$) Bestimmung einen Beweis für die unvollständige Reinheit der von Schad und mir untersuchten Säure zu construiren.

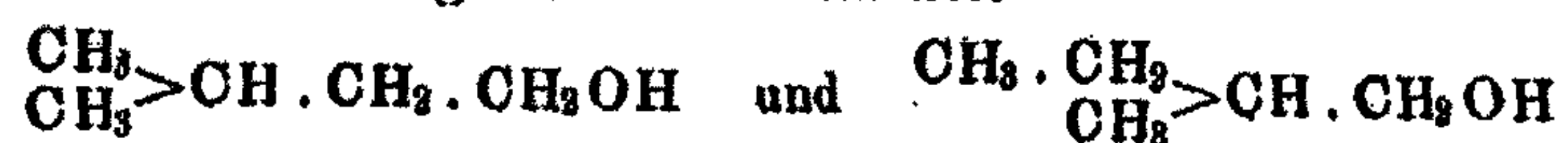
Auf die Bitte meines Collegen Bischoff habe ich demselben vor einigen Monaten zum Vergleich einer von ihm gleichfalls als Trimethylbernsteinsäure angesprochenen Dicarbonsäure die noch in meinem Besitze befindlichen, von der Schad'schen Untersuchung herrührenden Ueberreste der Amylenpimelinsäure zugesandt. Das Präparat war in der Zwischenzeit, also über 6 Jahre, zwischen zwei Uhrgläsern aufbewahrt und es ist nicht unmöglich, dass es in dieser langen Zeit durch Staub oder auf andere Weise verunreinigt worden ist. Auch wird man zugeben müssen, dass die bei einer Untersuchung übrig bleibenden Reste eines neuen Körpers in der Regel nicht denselben Grad der Reinheit besitzen, wie die zur Feststellung der physikalischen und chemischen Constanten verwandte Substanz, besonders wenn, wie es hier der Fall ist, die Gesamtausbeute auf wenige Gramme sich beschränkte.

Ich habe bis jetzt durchaus keine Veranlassung, die von Schad und mir gemachten und in voller Uebereinstimmung mit den Angaben von Bauer und Schuler stehenden Beobachtungen hinsichtlich des constanten Schmelzpunktes von 104° der untersuchten Säure als irrtümlich zu betrachten und glaube auch angesichts des krystallographischen Befunds betreffs der Einheitlichkeit und Reinheit dieser Säure keinen Zweifel hegen zu dürfen.

In keinem Falle waren die HH. Zelinsky und Besredka berechtigt, die auf Grund eines viel sorgfältiger gereinigten und ausgesuchten Materials gemachten Angaben der ursprünglichen Darsteller vollständig zu ignoriren, und dafür die gelegentlich gemachte Beobachtung eines Dritten zu substituiren.

Etwas Anderes ist es allerdings mit der Frage, ob diese Säure eine wahre Trimethylbernsteinsäure ist oder nicht? Bei der Bearbeitung des Artikels »Pimelinsäuren« für das Handwörterbuch habe ich zwar keinen Anstand genommen, dieselbe als Trimethylbernsteinsäure zu bezeichnen. Es geschah dies aus Gründen, die auch schon in der Schad'schen Dissertation ausführlich enthalten sind, und die ich hier kurz anzuführen mir erlaube.

Das Amylen aus dem gewöhnlichen Gährungsamylalkohol, den man als ein Gemenge der beiden Alkohole



betrachten kann, sollte entweder die Zusammensetzung des Isopropyläthylens



oder des asymmetrischen Aethylmethyläthylens



besitzen.

Nach den Untersuchungen von Wischnegradsky ¹⁾ findet jedoch bei der Amylendarstellung mittelst Zinkchlorid nicht die Bildung von Isopropyläthylen statt, sondern dasselbe lagert sich um in Trimethyläthylen, so dass der Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Amylens der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}(\text{CH}_3)$ entspricht. Nach Eltekoff ²⁾ soll auch Isopropyläthylen in dem käuflichen Amylen vorhanden sein. Ist in dem Fuselöl viel optisch activer Amylalkohol vorhanden, so kann auch das Vorhandensein des unsymmetrischen Aethylmethyläthylens angenommen werden. Der Siedepunkt des von Schad und mir verwandten Amylens (35–38°) sprach dafür, dass es hauptsächlich aus Trimethyläthylen bestand. Das aus dessen Bromid durch Umsetzung mit Cyankalium erhaltene Nitril musste bei der Verseifung Trimethylbernsteinsäure geben. Isopropyläthylen konnte bei der Bildung dieser Säure nicht betheilig sein, denn dasselbe hätte zu der längst bekannten, aus Camphersäure erhaltenen gewöhnlichen Pimelinsäure, deren Constitution von Waltz ³⁾ und Roser ⁴⁾ als Isopropylbernsteinsäure nachgewiesen wurde, führen müssen. Es bliebe somit, da unsere Säure, wie aus der Leichtigkeit, mit welcher sie beim Erhitzen in ein Anhydrid sich verwandelt, hervorgeht, eine alkylierte Bernsteinsäure sein musste, nur noch die Möglichkeit übrig, dass sie entweder Trimethylbernsteinsäure oder die unsymmetrische Aethylmethylbernsteinsäure war. Wir haben damals auch diese Frage in Erwägung gezogen, sind jedoch in Anbetracht, dass nach den bisherigen Beobachtungen das Trimethyläthylen als der Hauptbestandtheil des Amylens aus Fuselöl angenommen wurde, und in Anbetracht des weiteren Umstandes, dass wir bei der Oxydation mit Chamäleonlösung keine Spur von Propionsäure nachzuweisen vermochten, was

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 199, 366.

²⁾ Diese Berichte X, 1904.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 60.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 220, 271.

bei dem Vorhandensein einer Aethylgruppe unter Umständen möglich gewesen wäre, zu der Ansicht gelangt, dass wir es mit der Trimethylbernsteinsäure zu thun hatten, und wie sehr diese Ansicht bei dem damaligen Stande unserer Kenntnisse berechtigt war, geht daraus hervor, dass auch College Bischoff glaubte, in der von Schad und mir untersuchten Säure die wahre Trimethylbernsteinsäure zu erblicken.

Durch die von Zelinsky und Besredka¹⁾ und wie mir Bischoff freundlichst mittheilt, auch von ihm auf anderem Wege dargestellte wahre Trimethylbernsteinsäure und die Untersuchung ihrer beiden stereochemisch isomeren Modificationen ist die Beurtheilung der Constitution der aus dem Amylen des Fuselöls erhaltenen Pimelinsäure in ein neues Stadium eingetreten. Soweit die vorliegenden Angaben von Zelinsky und Besredka erkennen lassen, ist die von ihnen dargestellte niedrig schmelzende Trimethylbernsteinsäure nicht identisch mit der Amylenpimelinsäure — abgesehen von dem niedrigen Schmelzpunkt deutet namentlich der Krystallwassergehalt des Calciumsalzes, $3\frac{1}{2}$ Moleküle statt der von uns gefundenen 2 Moleküle, darauf hin — und es wird daher für mich immer wahrscheinlicher, dass die von uns untersuchte Säure die asymmetrische Aethylmethylbernsteinsäure



ist. Diese Annahme gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass nach den in meinem Laboratorium gemachten Erfahrungen der Austausch der Bromatome in den Bromverbindungen des Aethylens und seiner Homologen immer schwieriger wird, je mehr Wasserstoffatome des Aethylens durch Alkyle ersetzt worden sind. Es kann daher ganz gut möglich sein, auch wenn der Hauptbestandtheil des Amylens aus Trimethyläthylen bestand, dass das Trimethyläthylenbromid sich nicht mehr an dem Austausch der Bromatome gegen Cyan betheiligte, so dass nur das beigemengte in geringerer Menge vorhandene Aethylmethyläthylenbromid beim Kochen mit Cyankalium eine kleine Menge des Nitrils der zweibasischen Säure liefert. Im Hinblick auf die äusserst geringe Ausbeute der zweibasischen Säure scheint diese Erklärung an innerer Wahrscheinlichkeit zu gewinnen.

Ich benutze diese Gelegenheit, noch auf einen anderen Vorwurf zu erwidern, den die HH. Zelinsky und Besredka in ihrer wiederholt citirten Mittheilung bezüglich einer jüngsten Publication von Wildermann und mir²⁾ erheben. Es ist uns in dieser Abhandlung leider das Missgeschick passirt, dass wir in der theoretischen Berechnung der Wasserstoffprocente einen Rechenfehler begingen, 6,25 statt

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3414.

7,5 pCt. Wasserstoff für die Säure $C_7H_{12}O_4$ berechneten und in Folge dessen, da die ausgeführten Analysen gut mit diesen irrthümlichen Procentzahlen übereinstimmten, auch zu falschen Schlussfolgerungen bezüglich der Zusammensetzung der aus dem Tribrompentan erhaltenen Dicarbonsäure gelangt sind. Indem wir dieses Versehen, oder wie die HH. Zelinsky und Besredka sich auszudrücken belieben, »groben Fehler«, aufs Lebhafteste bedauern, können wir nicht umhin, dagegen zu protestiren, dass dieser übrigens leicht rectificirbare Rechenfehler auf eine Weise hervorgehoben wird, welche mit dem Wortlaut der Mittheilung von Wildermann und mir absolut nicht in Einklang steht. Der Hauptinhalt dieser Abhandlung bezieht sich auf den von Wildermann erbrachten Nachweis, dass der grösste Theil des Amylenbromids unter Abspaltung von Bromwasserstoff durch das Cyankalium zersetzt wird, und dass in Folge der Bromwasserabspaltung reichliche Mengen huminartiger Zersetzungsproducte auftreten, so dass man in der Einwirkung des Cyankaliums eine diagnostische Reaction für die mehr oder weniger leicht erfolgende Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Halogenverbindungen besitzt, ferner auf die Thatsache, dass durch Einführung eines weiteren Bromatoms in das Amylenbromid diese Abspaltung von Bromwasserstoff verringert wird. Für die aus den entstandenen Nitrilen gewonnenen Säuren haben wir uns die genauere Untersuchung ausdrücklich vorbehalten, und wir haben nur über die mögliche Zusammensetzung und Constitution dieser Säuren eine Reihe von Vermuthungen geäussert, welche, weil eben nur Vermuthungen, den HH. Zelinsky und Besredka noch keineswegs das Recht geben, zu behaupten, dass die syrupförmige Trimethylbernsteinsäure aus der Reihe der bekannten Verbindungen gestrichen werden muss.

Wir selbst haben mit keinem Wort die Existenz der syrupförmigen Trimethylbernsteinsäure als sicher begründet hingestellt, wir haben nur vermuthet, dass möglicherweise in dieser syrupförmigen Säure eine stereochemisch isomere Modification der Trimethylbernsteinsäure vorhanden sein könne.

Wir verzichten vor der Hand darauf, über die Constitution dieser syrupförmigen Säure weitere Vermuthungen auszusprechen, hoffen aber bald in der Lage zu sein, auf Grund eingehender Untersuchungen mit neuem Material, weitere positivere Angaben machen zu können.

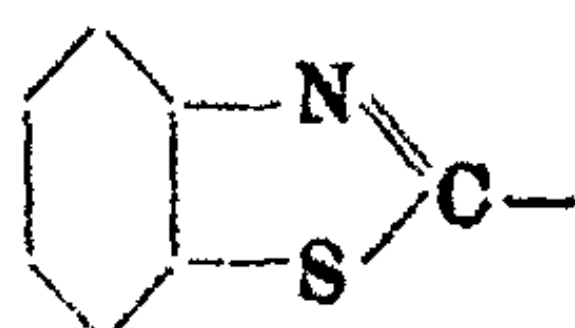
Stuttgart, im März 1891.

Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

233. P. Jacobson und A. Frankenbacher: Ueber Bildungsprozesse von aromatischen Thioanhydroverbindungen.

(Eingegangen am 6. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Entstehung von Anhydroverbindungen des Orthoamidothiophenols und seiner Analogen ist schon häufig in Processen beobachtet worden, bei welchen ihre Bildung von vornherein keineswegs erwartet werden konnte. Man darf daraus entnehmen, dass der diesen »Thioanhydroverbindungen« gemeinschaftliche Benzothiazol-Complex¹⁾:



— die Vereinigung eines Benzolringes mit einem Thiazolring — eine Atomgruppierung von hervorragender Beständigkeit darstellt, welche infolgedessen mit besonderer Leichtigkeit in Reactionen der verschiedensten Art zu Stande kommt.

Es sei daran erinnert, das Chlorbenzothiazol $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown S \end{array} C \cdot Cl$ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylsenföl²⁾, Methylbenzothiazol $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown S \end{array} C \cdot CH_3$ aus Mono- und Dimethylanilin

durch Erhitzen mit Schwefel³⁾, Phenylbenzothiazol $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown S \end{array} C \cdot C_6H_5$ sowohl aus Benzanilid⁴⁾, wie aus Benzylidenanilin⁵⁾ und Benzylanilin⁶⁾ durch Erhitzen mit Schwefel, ferner durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylsenföl⁷⁾ und durch Destillation von Thio-benzanilid⁸⁾ entsteht, dass das durch Erhitzen von *p*-Toluidin mit Schwefel sich reichlich bildende sogenannte Dehydrothiotoluidin⁹⁾ von

¹⁾ Vgl. Hantzsch und Weber, diese Berichte XX, 3118.

²⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte XII, 1126.

³⁾ Möhlau und Krohn, diese Berichte XXI, 59.

⁴⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte XII, 2359.

⁵⁾ D. R.-P. 51172, diese Berichte XXIII, Ref. 369.

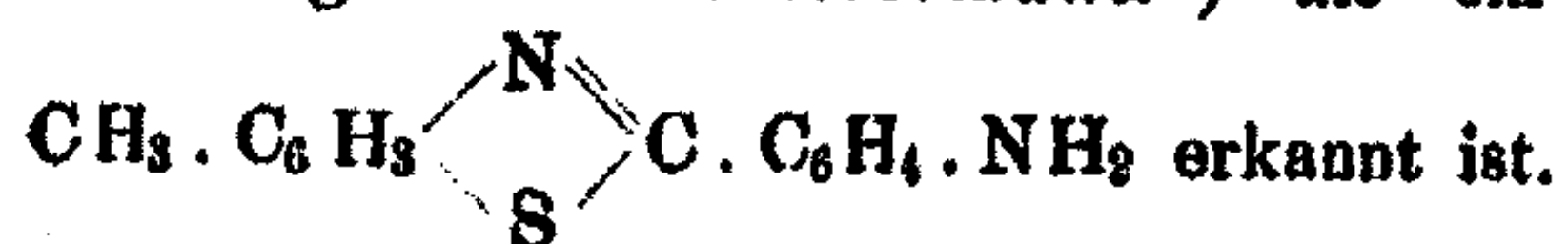
⁶⁾ Ziegler, diese Berichte XXIII, 2476; vergl. hierzu Wallach, Ann. Chem. Pharm. 259, 301.

⁷⁾ A. W. v. Hofmann, diese Berichte XIII, 17.

⁸⁾ Jacobson, diese Berichte XIX, 1069.

⁹⁾ Jacobson, diese Berichte XXII, 330.

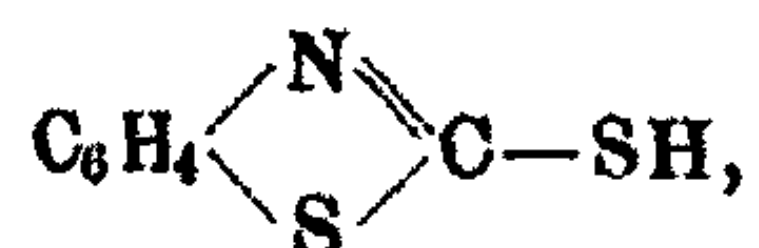
Pfizzinger und Gattermann¹⁾ als ein Amidophenylthiothiazol



Noch besser indes, als durch die erwähnten sämtlich erst in hohen Wärmegraden verlaufenden Prozesse, wird die Neigung zur Bildung dieser Verbindungen durch den schon bei gewöhnlicher Temperatur eintretenden und meist sehr glatten Uebergang der Thioanilide in Thioanhydroverbindungen bei der Oxydation in alkalischer Lösung²⁾ illustriert.

Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche bringen nun neue Belege für die ausserordentliche Tendenz zur Bildung von Benzothiozolderivaten.

Sie knüpfen an die Untersuchungen an, welche der Eine von uns zum Theil in Gemeinschaft mit Schenke über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Oxyazoverbindungen angestellt hat. Es ist am Schlusse der hierüber gemachten Mittheilungen³⁾ schon kurz erwähnt worden, dass auch Azobenzol mit Schwefelkohlenstoff bei hoher Temperatur reagirt; das Product dieser Reaction ist die von A. W. v. Hofmann⁴⁾ unter dem Namen »Amidophenylmercaptomethylmercaptan« beschriebene Verbindung:



für welche im Folgenden die einfachere Bezeichnung »Thiocarb-amidothiophenol« gebraucht wird.

Empirisch ist die Bildung dieser Verbindung ohne Weiteres verständlich; sie entsteht durch Addition von 1 Mol. Schwefelkohlenstoff an eine Azobenzolhälfte:



Auch kann man unter Berücksichtigung der in den erwähnten Mittheilungen gegebenen Interpretation für die Wirkungsweise von Schwefelkohlenstoff auf Oxyazoverbindungen leicht zu einer Vorstellung gelangen, wie die in ihr enthaltene Atomgruppierung zu Stande kommen mag. Auch hier wird zunächst an der Stelle der Azobindung eine Spaltung des Moleküls eintreten, welche zur Folge hat, dass sich jede zweiwerthige Hälfte des Azobenzol-Moleküls mit dem zweiwerthigen

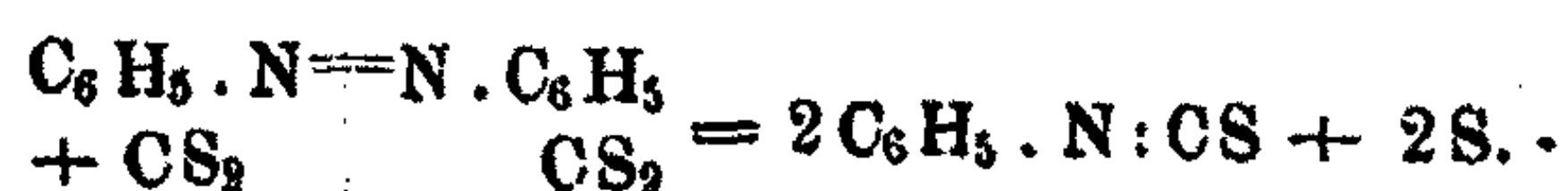
¹⁾ Diese Berichte XXII, 1063.

²⁾ Vergl. Jacobson, diese Berichte XIX, 1067; XX, 1895; XXI, 2624. Jacobson und Ney, diese Berichte XXII, 904.

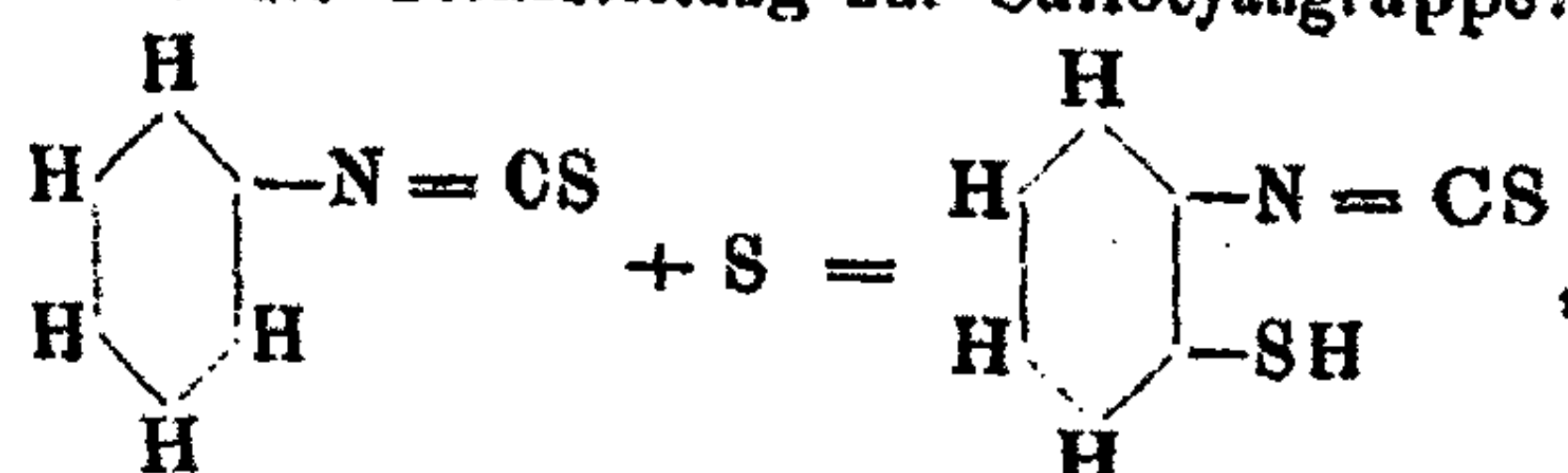
³⁾ Jacobson, diese Berichte XXI, 414. Jacobson und Scheerke, diese Berichte XXII, 3232.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 1789.

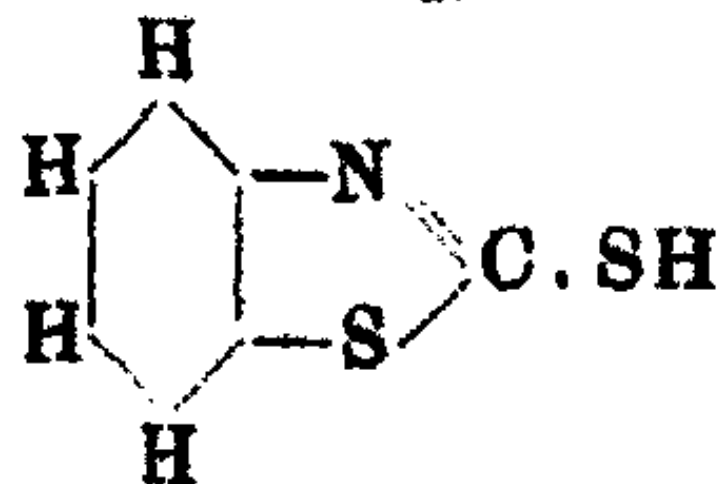
Reste $>CS$ zu je einem Molekül Phenylsenföl vereinigt, während je ein Atom Schwefel abgeschieden wird:



Nimmt man nun an, dass Senföl und Schwefel gleich weiter aufeinander reagiren, indem etwa das Schwefelatom in den Benzolkern tritt und zwar in die Orthostellung zur Sulfocyangruppe:

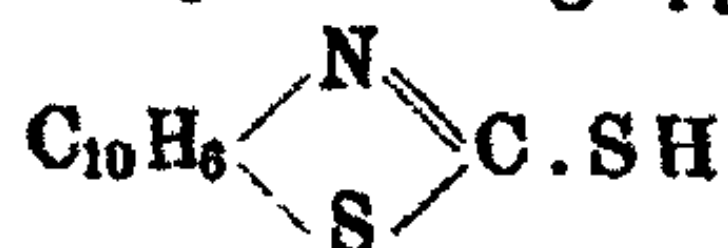


so gelangt man zu einer Verbindung, deren Uebergang in



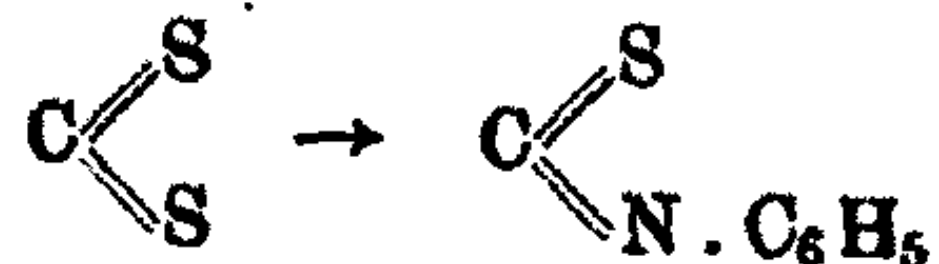
durch einen Bindungswechsel sofort verständlich ist.

Zur Prüfung dieser Erklärung bedurfte es des Nachweises, dass die Einwirkung von Schwefel auf Phenylsenföl wirklich in der eben dargelegten Weise verläuft. Der Versuch zeigte nun, dass in der That bei 260—270° das Thiocarbamidothiophenol aus diesen Reagentien hervorgeht, und zwar in so reichlicher Menge, dass dieser Process den vortheilhaftesten Weg zur Darstellung der Verbindung bieten dürfte. Aus α - und β -Naphtylsenföl wurden ferner durch Erhitzen mit Schwefel analoge Verbindungen der Naphtothiazolgruppe:



erhalten; wir haben es demnach hier mit einer allgemeinen Reaction der aromatischen Senföle zu thun.

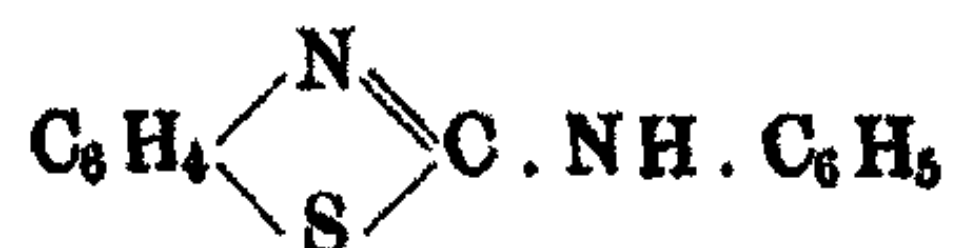
Zur Auffindung einer weiteren Bildungsreaction der Thioanhydroverbindungen führte die folgende Erwägung. Das Phenylsenföl leitet sich vom Schwefelkohlenstoff durch Ersatz eines Schwefelatoms mittelst der Gruppe $\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ab:



Wie durch Addition eines Schwefelkohlenstoffmoleküls an eine Azobenzolhälfte die Verbindung



sich bildet, so konnte der Zusammentritt von einem Senfölmolekül mit einer Azobenzolhälfte die Verbindung



entstehen lassen. In der That wurde diese von A. W. v. Hofmann¹⁾ unter der Bezeichnung Anilidosenföl beschriebene, rationeller als Carbanilamidothiophenol zu bezeichnende Substanz durch Erhitzen von Phenylsenföl und Azobenzol auf 260—270° erhalten.

I. Azobenzol und Schwefelkohlenstoff.

Azobenzol (1 Th.) und Schwefelkohlenstoff (2 $\frac{1}{2}$ Th.) wurden etwa 5 Stunden auf 260—270° erhitzt. Die Röhren öffnen sich unter geringem Druck und unter Entweichen von Schwefelwasserstoff; sie enthalten eine zähe, braune, theilweise krystallinische Masse. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs feuchtet man die zurückbleibende Masse mit etwas Alkohol an, um sie für die nun folgende Behandlung mit Natronlauge leichter benetzbar zu machen. Digerirt man nun einige Zeit mit mässig starker Natronlauge, verdünnt darauf mit viel Wasser und säuert die filtrirte alkalische Flüssigkeit wieder an, so erhält man einen reichlichen, flockigen, nur wenig gefärbten Niederschlag. Man reinigt ihn, indem man zunächst mehrmals in gelinde erwärmter Sodalösung auflöst, die Lösung mit Thierkohle digerirt und nach dem Filtriren durch Säure wieder fällt, endlich durch mehrmalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol.

Der in Natronlauge nicht lösliche Theil des Reactionsproducts — eine harzige Masse — wurde nicht weiter untersucht.

Jene durch Natronlauge extrahirbare Substanz zeigt, in oben beschriebener Weise gereinigt, den Schmelzpunkt 174°, ist farblos oder schwach gelblich gefärbt und schiesst aus verdünntem Alkohol in langen Spiessen, aus concentrirtem in Blättchen an.

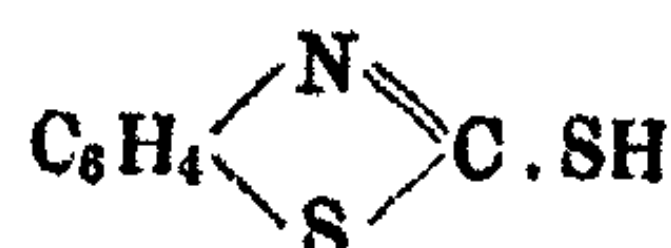
Ihre Analysen führten zur Formel $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}_2$:

	Berechnet	Gefunden
C	50.25	50.47 pCt.
H	3.00	3.40 »
N	8.40	8.21 »
S	38.35	38.28 »
	100.00	100.36 pCt.

Die äusseren Eigenschaften der Substanz, ihre Löslichkeit in ätzenden und kohlensauren Alkalien und ihre Zusammensetzung liessen

¹⁾ Diese Berichte XII, 1130; XIII, 12.

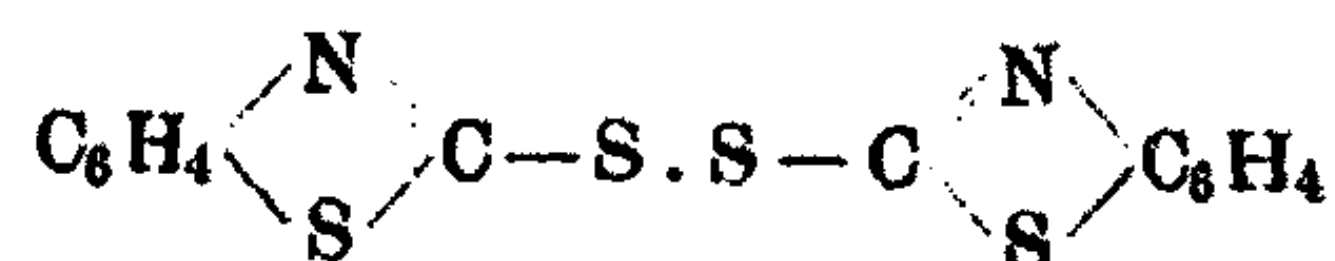
es vermuthen, dass hier das zuerst von A. W. v. Hofmann beschriebene Thiocarbamidothiophenol¹⁾



vorliegt.

Zur Bestätigung dieser Vermuthung bedurfte es nur des Nachweises, dass durch Spaltung der Verbindung mit Kali das Amidothiophenol entsteht; dieser Nachweis liess sich unschwer erbringen; erhitzt man die Substanz 2 Stunden mit starkem, alkoholischem Kali auf 190—200°, so ist die Spaltung vollendet; aus der wässrigen Lösung des Röhreninhalts lässt sich durch Oxydationsmittel leicht das in charakteristischen Formen krystallisirende, bei 93° schmelzende Disulfid des Amidothiophenols isoliren.

Wir haben ferner aus unserer Substanz nach v. Hofmann's Angaben durch Oxydation mit Kaliumbichromat in Eisessiglösung das Disulfür



erhalten, welches aus Benzol in schönen farblosen Blättchen krystallisirte und uns den Schmelzpunkt 186° (v. Hofmann 180°) zeigte. Zur Charakteristik dieses Disulfids sei noch hinzugefügt, dass es durch Aufkochen mit alkoholischem Alkali momentan zum Thiocarbamidothiophenol reducirt wird²⁾.

Das Thiocarbamidothiophenol liefert, in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat versetzt, einen amorphen, farblosen, sich leicht schwärzenden Niederschlag, mit Bleiacetat einen gallertartigen, mit Quecksilberchlorid einen krystallinischen weissen Niederschlag. Die Quecksilberverbindung wurde der Analyse unterworfen und erwies sich als nach der Formel $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}_2 \cdot \text{HgCl}_2$ zusammengesetzt:

	Berechnet	Gefunden
Hg	45.68	46.12 pCt.
Cl	16.17	16.70 „
S	14.63	14.16 „

Erwähnt sei noch, dass es uns nicht gelang, durch Digeriren mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid eine Acetylverbindung des Thiocarbamidothiophenols zu erhalten. Wenigstens wurde nach der Behandlung des Reactionsgemischs mit Wasser das Thiocarbamidothiophenol unverändert zurückgewonnen; es muss daher, wenn eine

¹⁾ Diese Berichte XX, 1789. Vgl. ferner Jacobson, diese Berichte XXI, 2626; Seidel, Journ. für prakt. Chemie [2] 42, 447.

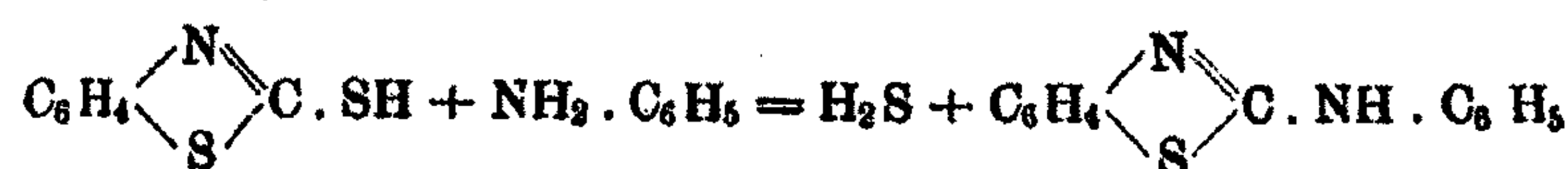
²⁾ Vgl. Jacobson und Schenke, diese Berichte XXII, 3239,

Acetylverbindung überhaupt entsteht, dieselbe sehr leicht wieder verseift werden. Es erscheint dies auffallend, da die Acetylierung des

analog constituirten Thiocarbamidophenols $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C} \cdot \text{SH}$ ohne

Schwierigkeit gelingt¹⁾.

Auch zu der bei ähnlichen Verbindungen beobachteten Umsetzung mit Anilin²⁾:



scheint keine Neigung zu bestehen. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 180—200° öffnet sich die Bombe ohne Druck, es wurde nur schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkt, und das Thiocarbamidothiophenol wurde unverändert zurückerhalten.

Die Ausbeute an Thiocarbamidothiophenol aus Azobenzol und Schwefelkohlenstoff betrug 60 pCt. vom Gewicht des angewendeten Azobenzols. Trotz dieser reichlichen Bildung ist die Reaction wenig geeignet zur Darstellung der Verbindung, da bei der hohen Reactionstemperatur die mit Schwefelkohlenstoff beschickten Röhren zu häufig springen.

II. Einwirkung des Schwefels auf Senföle.

A. Phenylsenföl und Schwefel: Phenylsenföl (4 Theile) und Schwefel (1 Theil) wurden etwa 3 Stunden auf 250—260° erhitzt; jede Röhre wurde mit 20 g der Mischung beschickt. Die Röhren öffnen sich unter schwachem Druck; ihr Inhalt war meist krystallinisch und wurde in ganz ähnlicher Weise, wie oben für die Reaction zwischen Azobenzol beschrieben ist, behandelt. Durch Ausziehen mit Natronlauge erhielten wir das Thiocarbamidothiophenol, zu dessen Reinigung sich die Krystallisation aus 50procentiger Essigsäure als besonders geeignet erwies. Die Substanz zeigte die gleichen Eigenschaften, wie die im vorigen Abschnitt beschriebene; bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden
S	38.35	38.11 pCt.
N	8.40	8.93 »

Zur Bestätigung des Vorliegens dieser Verbindung wurde ferner wieder die Spaltung mit Kali ausgeführt; das Amidothiophenol wurde diesmal in Form des Phenylendiazosulfids³⁾ identificirt.

¹⁾ Vgl. Kalkhoff, diese Berichte XVI, 1827.

²⁾ Kalkhoff, diese Berichte XVI, 1826. — Jacobson, diese Berichte XXII, 418; Jacobson und Schenke, diese Berichte XXIII, 3236, 3240, 3243.

³⁾ Jacobson, diese Berichte XXI, 3104.

Die Ausbeute an Thiocarbamidothiophenol betrug etwa 45 pCt. vom angewendeten Phenylsenföl.

B. α -Naphtylsenföl und Schwefel: 5.5 Theile α -Naphtylsenföl und 1 Theil Schwefel wurden 4—5 Stunden auf 220—230° erhitzt. Die Röhren, welche sich unter mässigem Druck öffnen, enthalten eine dunkelbraune, theilweise krystallinische Masse, aus welcher das Reactionsproduct wieder mit Natronlauge ausgezogen wurde. Durch mehrmaliges Umlösen in Soda und Wiederfällen, darauf durch Krystallisation aus 50 procentiger Essigsäure, wurde die Substanz gereinigt, deren Analysen die erwartete Zusammensetzung eines Thiocarbamidothionaphtols:

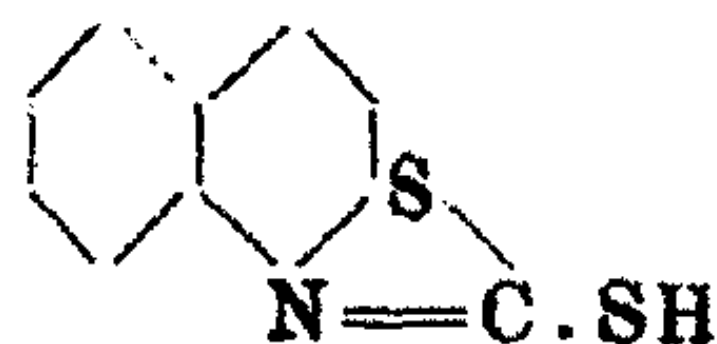


ergaben.

	Berechnet	Gefunden
N	6.43	6.22 pCt.
S	29.52	29.55 »

Die Substanz schmilzt unscharf oberhalb 240°, krystallisirt in mikroskopischen Rosetten, ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, unlöslich in Wasser. Sie löst sich in Alkalien, zersetzt auch kohlensaures Alkali und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder abgeschieden.

Ein Thiocarbamidothionaphtol erhielt früher der Eine von uns aus einem Diamidodinaphtyldisulfid durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und machte für dasselbe die Constitution

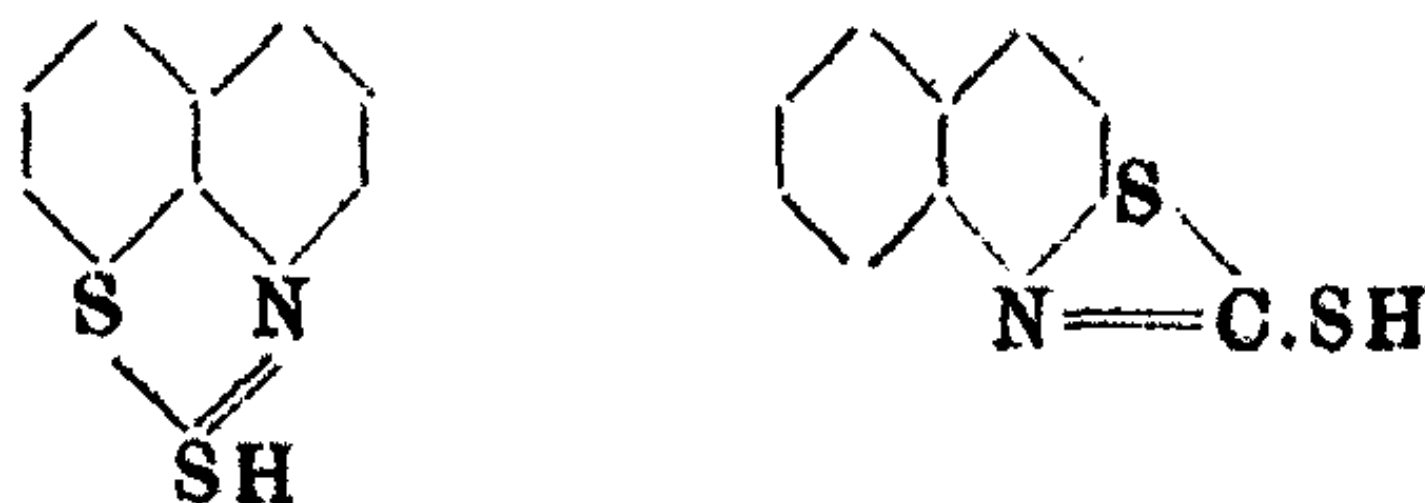


wahrscheinlich¹⁾. Es war zu vermuthen, dass die aus α -Naphtylsenföl entstehende Verbindung die gleiche Constitution besitzt, und daher wurde die Substanz nach dem früher eingeschlagenen Verfahren nochmals dargestellt und beide Producte mit einander verglichen.

Beim Erhitzen verhielten sich beide Präparate gleich; sie schmelzen unscharf oberhalb 240°. Dagegen unterschieden sie sich in ihrem Krystallisationsvermögen. Während die auf dem früher beschriebenen Wege erhaltene Substanz aus Alkohol leicht in prächtigen langen Nadeln anschoss, konnte die Substanz aus Naphtylsenföl stets nur in kleinen, nicht charakteristisch ausgebildeten Kryställchen erhalten werden. Die weiter unten beschriebenen Umwandlungsproducte —

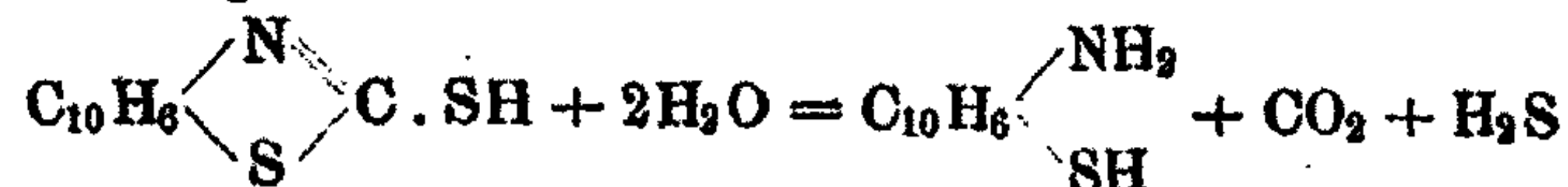
¹⁾ Jacobson, diese Berichte XXI, 2625.

das Disulfid und die Quecksilberverbindung — erwiesen sich ebenfalls, wenn sie aus der mit α -Naphtylsenföl erhaltenen Substanz dargestellt wurden, als weniger zur Krystallisation geneigt und zeigten etwas niedrigere Schmelzpunkte. Aus diesen Beobachtungen wurde der Eindruck gewonnen, als ob das aus Naphtylsenföl und Schwefel entstehende Product nicht ganz einheitlich sei, als ob es zum grössten Theil zwar aus jener schon früher auf anderem Wege erhaltenen Verbindung bestände, welcher aber eine geringe Menge einer Beimengung — vielleicht einer isomeren Verbindung — hartnäckig anhaftet. In der That ist ja die Entstehung zweier isomerer Thiocarbamidonthionaphtole aus α -Naphtylsenföl:

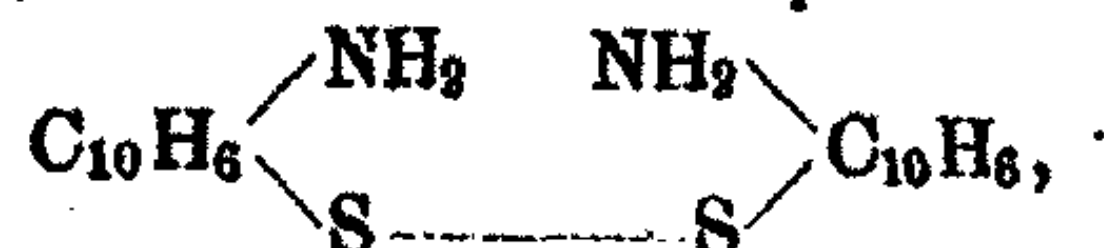


recht wohl denkbar.

Eine Bestätigung dieser Auffassung ergab sich durch Untersuchung der Spaltung, welche die aus α -Naphtylsenföl gewonnene Substanz beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180—200° im geschlossenen Rohr erlitt. Die wässrige Lösung des Rohrinhalts, welche zufolge der Gleichung:



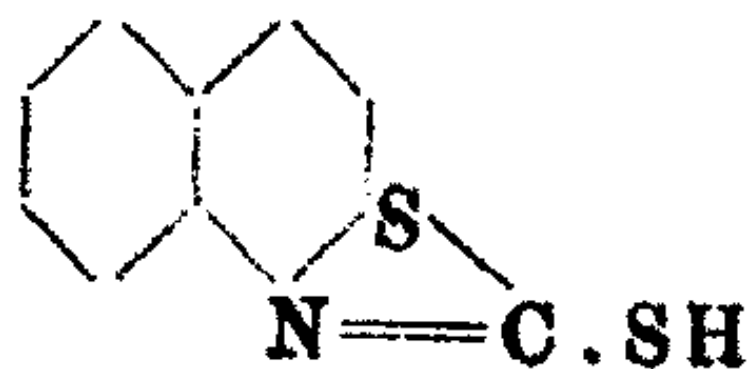
ein Amidonthionaphtol bzw. ein Gemisch zweier Isomeren enthalten musste, liess beim Durchsaugen eines Luftstromes allmählich einen Niederschlag fallen, in welchem das entsprechende Disulfid,



vorliegen sollte. Dieser Niederschlag erwies sich nun wirklich als grösstentheils aus dem früher eingehend beschriebenen, bei 131 bis 132° schmelzenden Diamidodinaptyldisulfid¹⁾ bestehend; letzteres ging beim Auskochen mit Alkohol in Lösung und wurde durch Ueberführung in das schön krystallisirende Diacetylamidonthionaphtol (Schmelzpunkt 174—176°) identificirt. Allein beim Auskochen jenes durch Luftoxydation entstandenen Niederschlags mit Alkohol blieb ein geringer Theil ungelöst, welcher aus Benzol in hübschen Blättchen vom Schmelzpunkt 180° krystallisirte; vielleicht liegt hierin ein isomeres Diamidodinaptyldisulfid vor; die erhaltene Menge war zu gering, um diese Vermuthung durch die Analyse zu bestätigen.

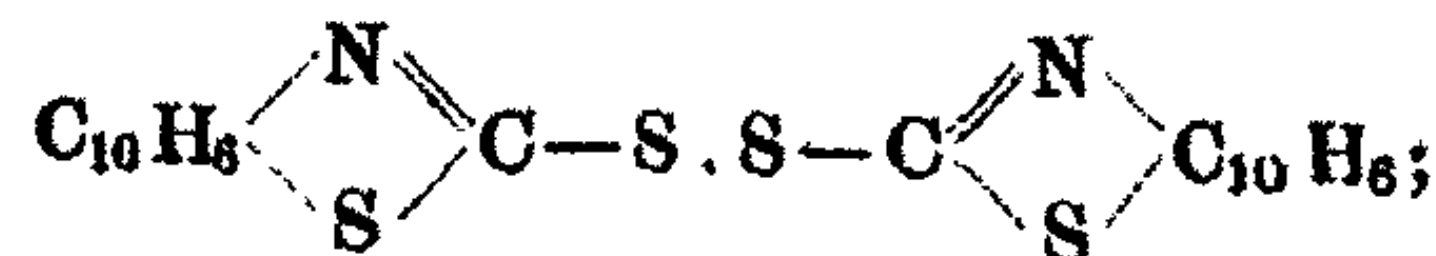
¹⁾ Jacobson, diese Berichte XX, 1899; XXI, 2625.

Der Hauptmenge nach besteht demnach jedenfalls das aus α -Naphthylsenföf und Schwefel erhaltene Product aus dem schon früher beschriebenen Thiocarbamidthionaphthol, welchem wahrscheinlich die Constitution:



zuzuschreiben ist.

Durch Oxydation dieses Thiocarbamidthionaphthols mit Kaliumferricyanid entsteht, wie schon früher erwähnt ¹⁾, das Disulfid,

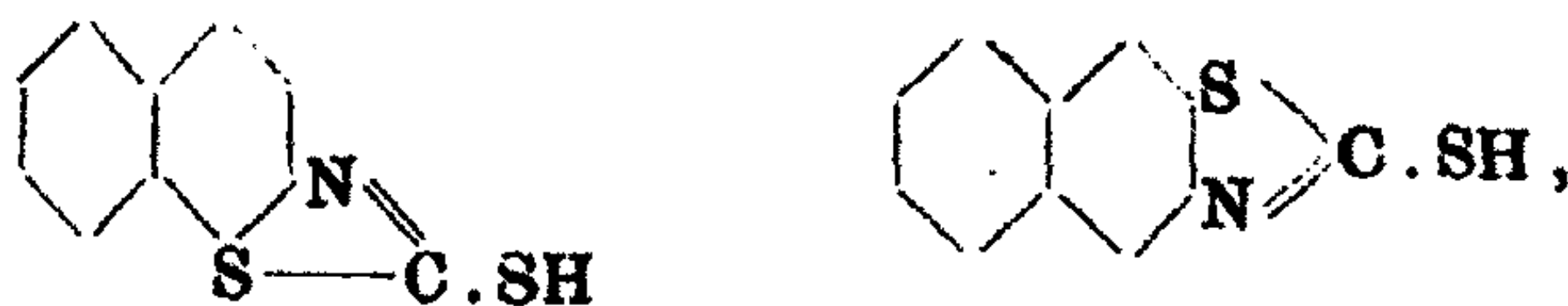


dasselbe ist in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich und schmilzt bei 194°.

Ber. für $C_{22}H_{12}N_2S_4$		Gefunden
N	6.50	6.51 pCt.
S	29.66	29.60 »

Ein sehr charakteristisches Verhalten zeigt das Thiocarbamidthionaphthol gegen alkoholische Quecksilberchloridlösung. Fügt man letztere zu seiner alkoholischen Lösung, so entsteht zunächst eine amorphe, weisse Fällung, die sich aber nach Zusatz eines grossen Ueberschusses von Quecksilberchlorid fast völlig wieder auflöst. Filtrirt man nun rasch von der geringen Menge ungelöst gebliebenen Niederschlags ab, so beginnt im Filtrat nach kurzer Zeit die Ausscheidung einer prächtig krystallisirten Quecksilberverbindung, welche sich bei mehrtägigem Stehen im verschlossenen Gefässe vollendet. Man erhält glänzende, vollkommen durchsichtige und farblose, tafelförmige, regelmässige Krystalle, welche bei 209.–210° schmelzen.

C. β -Naphthylsenföf und Schwefel. Die Reaction selbst und die Verarbeitung der Reactionsmasse wurde genau in der gleichen Weise durchgeführt, wie für das α -Naphthylsenföf angegeben wurde. So resultirte ein isomeres Thiocarbamidthionaphthol, welchem eine der folgenden Formeln:



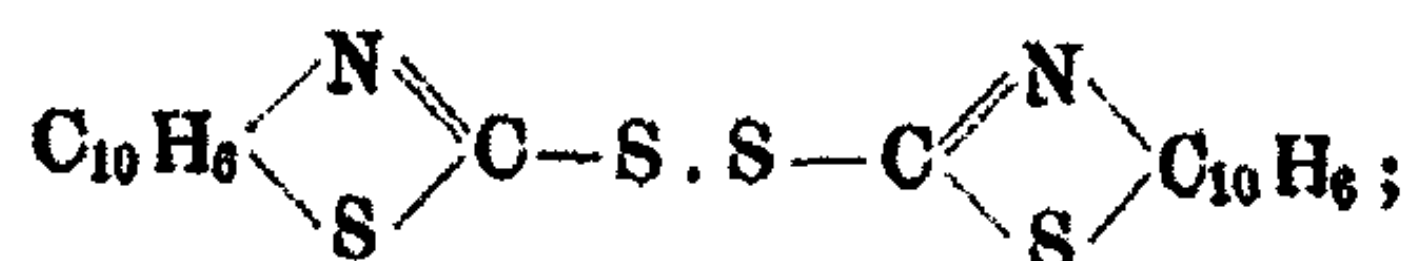
wahrscheinlich die erste zuzuschreiben ist.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2626.

	Berechnet	Gefunden
N	6.43	6.49 pCt.
S	29.52	29.36 »

Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 232°, krystallisirt in mikroskopischen, farblosen Nadelchen, löst sich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, kaustischen und kohlen-sauren Alkalien.

Durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung erhält man das Disulfid,

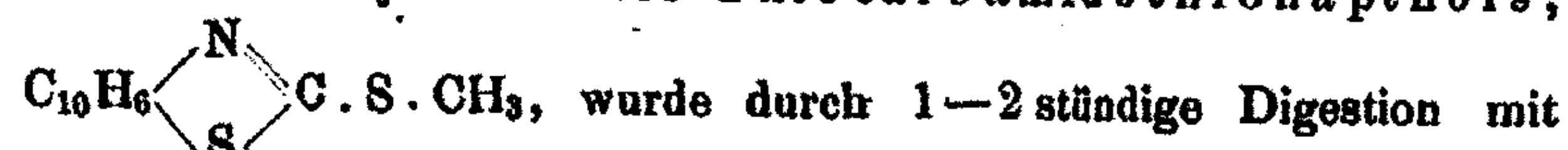


bei seiner Darstellung ist durchaus ein irgend erheblicher Ueberschuss von Alkali, der seine Bildung zu verhindern scheint, zu vermeiden. Das Disulfid krystallisirt aus Benzol in prismatischen derben Kryställchen, aus Chloroform in weissen Nadelchen, schmilzt bei 180° und wird durch Aufkochen mit alkoholischem Alkali augenblicklich reducirt.

	Berechnet	Gefunden
N	6.50	6.63 pCt.
S	29.66	29.17 »

Die alkoholische Lösung dieses Thiocarbamidionaphthols giebt mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung einen amorphen, weissen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels grösstentheils wieder löst; beim Stehen dieser Lösung erfolgte indes nicht, wie bei der isomeren Verbindung beobachtet war (vgl. oben), die Abscheidung einer krystallisirten Quecksilberverbindung.

Der Methyläther des Thiocarbamidionaphthols,



überschüssigem Jodmethyl auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhalten. Der nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jodmethyls verbleibende Rückstand schmilzt, mit schwacher Natronlauge in der Wärme digerirt, zu einem schweren Oel, das in der Kälte krystallinisch erstarrt. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man nun den Methyläther in prächtigen, farblosen Nadeln, welche bei 73.5—74° schmelzen.

	Ber. für C ₁₂ H ₉ NS ₂	Gefunden
N	6.06	6.59 pCt.
S	27.74	27.87 »

Der Methyläther löst sich sehr leicht in Alkohol und zeigt in gelinder Wärme einen eigenthümlich unangenehmen Geruch. Bemerkenswert zu werden verdient, dass er sehr schwer von Salpetersäure im Rohr zerstört wird; für die oben angeführte Schwefelbestimmung erwies es sich als erforderlich, drei Tage lang auf 280° zu erhitzen.

III. Phenylsenföl und Azobenzol.

Phenylsenföl (2 Mol.) und Azobenzol (1 Mol.) wurden 3 Stunden auf 260—270° erhitzt. Die Röhren öffnen sich unter schwachem Druck und enthalten eine feste zähe Masse, welche mit Alkohol extrahirt wurde. In der alkoholischen Lösung gab sich die Gegenwart einer basischen Verbindung dadurch zu erkennen, dass auf Zusatz einer kaltgesättigten, alkoholischen Pikrinsäure-Lösung ein kräftiger Niederschlag entstand. Das so erhaltene, rein gelbe, amorphe Pikrat wurde zur Reinigung des Reactionsproductes benutzt. Es wurde gut abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und dann mit verdünntem Ammoniak zersetzt; man erhält dadurch eine fast weisse, pulvrige Masse, welche neben dem schon in der Einleitung als Product der Reaction hervorgehobenen, in Alkohol leicht löslichen Carbanilamidothiophenol



noch schwer lösliche, offenbar complicirt zusammengesetzte Verbindungen enthält, die nicht näher untersucht wurden.

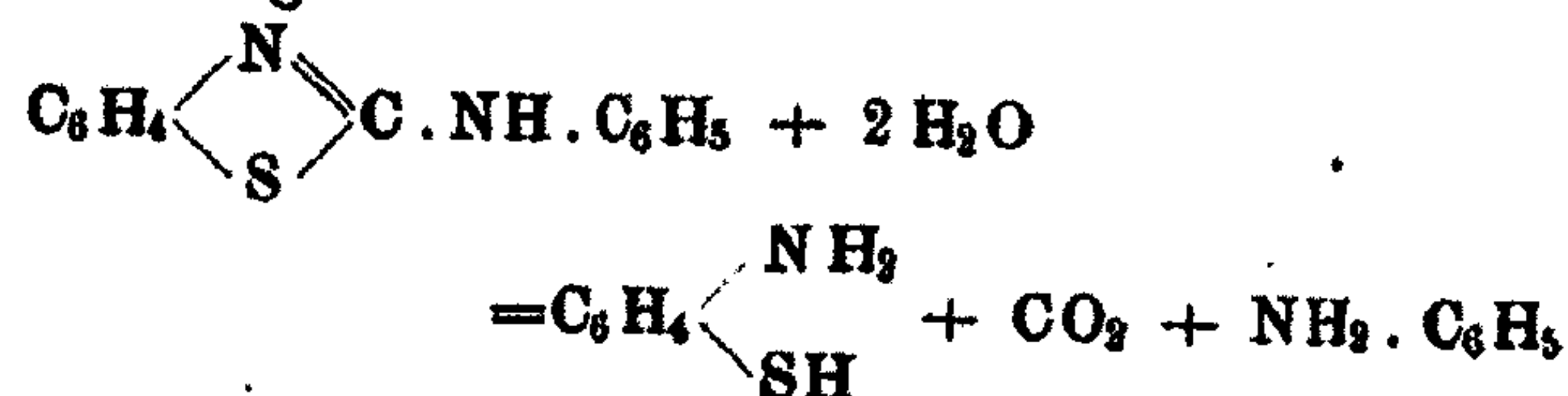
Man kann das reine Carbanilamidothiophenol auf zwei Wegen aus diesem Rohproduct abscheiden. Sehr rein erhält man es direct durch Anskochen mit Ligroïn; beim Erkalten bezw. Abdestilliren der Ligroïnlösung krystallisirt es in hübschen, büschelförmig angeordneten, nur wenig gefärbten Nadelchen. Diese bequeme Methode erfordert indes ziemlich lange Zeit, da man infolge der Schwerlöslichkeit der Verbindung in Ligroïn das Anskochen sehr häufig wiederholen muss. — Andererseits kann man die Löslichkeit der Substanz in conc. Salzsäure zur Reinigung benutzen. Behandelt man das Rohproduct mit warmer starker Salzsäure, so löst es sich bis auf ein schweres zähflüssiges Harz; die davon getrennte Lösung setzt beim Erkalten und längeren Stehen das Chlorhydrat in prächtigen, farblosen, tafelförmigen, dicken Krystallen ab. Letztere verlieren über Kalk ihre Salzsäure, und die zurückbleibende Base kann nun aus Alkohol in farblosen, biegsamen Nadeln erhalten werden.

Die Analysen ergaben die der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ entsprechenden Werthe.

	Berechnet	Gefunden
C	68.96	69.36 pCt.
H	4.44	4.86 »
N	12.42	12.80 »
S	14.18	14.08 »
	100.00	101.10 pCt.

Die Verbindung zeigt den von A. W. v. Hofmann angegebenen Schmelzpunkt 159°, ist löslich in Ligroïn, Alkohol, verdünnter Salzsäure, unlöslich in Wasser und Alkalien.

Ihre Constitution wurde durch die Spaltung mit alkoholischem Kali erwiesen. Nach zweistündigem Erhitzen auf 200° konnten die von der Gleichung:



geforderten Spaltungsprodukte nachgewiesen werden — das Anilin durch die Chlorkalkreaction, das Amidothiophenol durch Ueberführung in sein Disulfid und in Phenylendiazosulfid.

Pikrinsaures Carbanilamidothiophenol,
 $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}, \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OH}),$

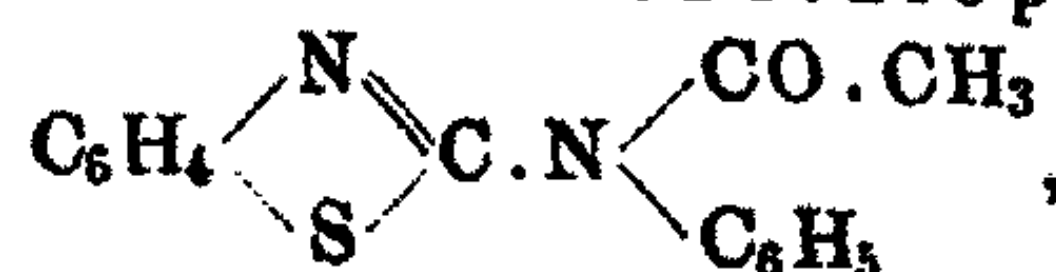
fällt sofort beim Vermischen der kalten alkoholischen Lösung der Base mit kaltgesättigter alkoholischer Pikrinsäure-Lösung als gelber krystallinischer Niederschlag aus; aus absolutem Alkohol krystallisirt, bildet es mikroskopische Rosetten vom Schmelzpunkt 222°.

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	50.32	50.71 pCt.
Basis	49.68	49.03 »
	100.00	99.74 pCt.

Das Golddoppelchlorid $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}, \text{AuCl}_3, \text{HCl}$ wurde durch Zusammengiessen der heissen salzsauren Lösungen von 1 g Goldchlorid und 0.5 g Base gewonnen. Man erhält zunächst eine gelbe milchig getrübe Flüssigkeit, in welcher nach kurzer Zeit die Abscheidung von prächtigen braunrothen Krystallnadeln beginnt. Die im Vacuum über Kalk getrocknete Verbindung wurde analysirt:

	Berechnet	Gefunden
Au	34.82	34.57 pCt.

Acetylcarbanilamidothiophenol,



entsteht durch Kochen der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in derben farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 167°.

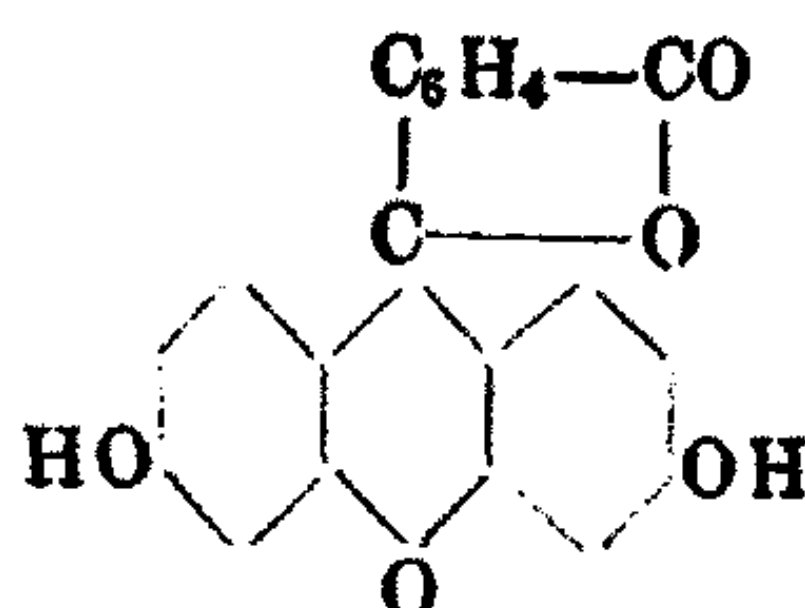
	Berechnet	Gefunden
N	10.50	10.22 pCt.
S	11.96	12.03 »

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

284. Richard Meyer: Zur Kenntniss der Phtaleine.

(Eingegangen am 11. Mai.)

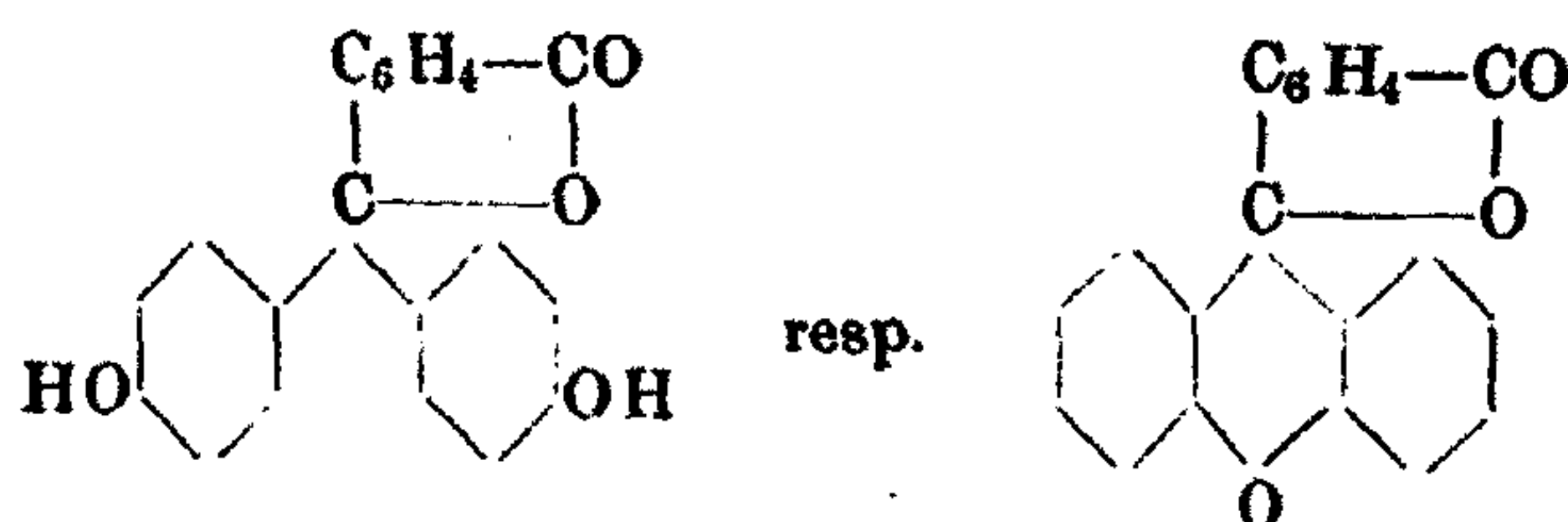
Ueber die Constitution des Fluoresceïns habe ich vor einiger Zeit ¹⁾ eine Ansicht ausgesprochen, welche in der Formel



ihren Ausdruck findet. Dieselbe hat zur Voraussetzung, dass der Phtalsäurerest zu einem der beiden Sauerstoffatome eines jeden Resorcinmoleküls in die *p*-Stellung tritt, zum andern in die *o*-Stellung. Diese Annahme macht es erklärlich, dass nur *m*-Dioxybenzole Fluoresceïne bilden, ebenso wie die Metaderivate allein zur Bildung von Chrysoïdinen und Dioxyazokörpern befähigt sind (Griess' Chrysoïdengesetz).

Diese Erwägungen lassen sich aber noch weiter ausdehnen. Baeyer hat den Nachweis geführt, dass im Phenolphtaleïn der Phtalsäurerest zu beiden Phenolhydroxylen die *p*-Stellung einnimmt ²⁾.

Er fand ferner, dass bei der Darstellung des Phenolphtaleïns das Anhydrid dieser Verbindung als Nebenproduct entsteht ³⁾. Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dass dieser Körper seine Entstehung einer *o*-Condensation verdankt, welche in geringem Umfange neben der *p*-Condensation in der Phtaleïnschmelze stattfindet. Dem Phenolphtaleïn und seinem Anhydrid kämen dann die folgenden Formeln zu ⁴⁾:



Die Bildung beider Körper in einer Operation findet hiernach ihr Analogon in der Fuchseinschmelze. Auch hier ist die *p*-Condensation, welche zum Rosanilin führt, die Hauptreaction; während

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3376.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 43, 126.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 349.

⁴⁾ Eine Hindeutung auf diese Auffassung machte Claisen, Ann. Chem. Pharm. 237, 267 Anmerkung.

der gleichzeitig, aber untergeordnet verlaufende *o*-Condensationsprocess zur Bildung des Chrysanilins Veranlassung giebt.

Eine Stütze findet diese Auffassung in der schon von Baeyer hervorgehobenen Thatsache, dass Phenole mit besetzter *p*-Stellung nur Anhydride bilden. So giebt das *o*-Kresol ein wahres Phtalein¹⁾, *p*-Kresol aber nur das Anhydrid²⁾.

Die Anwesenheit des Ringes



in den Verbindungen der Phtaleingruppe scheint für die Eigenschaften dieser Körper von wesentlicher Bedeutung zu sein. Der Farbstoffcharakter, sowie die Fluorescenz stehen offenbar in directem Zusammenhange damit. Die Anhydride des Phenols und des *p*-Kresols lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit starker, grüngelber Fluorescenz; Phenolphtalein zeigt die Erscheinung nicht, und auch vom *o*-Kresolphtalein wird nur angegeben, dass die Schwefelsäurelösung ein breites Absorptionsband von Grün bis Violett zeigt. Auch dies erinnert an die oben berührten Verhältnisse, da ja das Chrysanilin eine Fluorescenz besitzt, welche dem Rosanilin abgeht.

Ich habe nun Versuche in verschiedenen Richtungen angestellt, um das Vorhandensein des aus 5 Kohlenstoff- und 1 Sauerstoffatom bestehenden Ringes in den Phtaleinen vom Typus des Fluoresceins sicher nachzuweisen. Dieselben haben zwar zu einem bestimmten Abschlusse noch nicht geführt, sind aber doch soweit gefördert, dass einige Mittheilungen darüber erlaubt sein mögen.

In der oben citirten Abhandlung beschrieb ich eine schön krystallisirende Base $C_{20}H_{15}N_3O_2$, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Fluorescein bei hoher Temperatur erhalten worden war. Die Analysen der durch Fällen der heissen, verdünnten salzsauren Lösung mit Ammoniak gereinigten Base ergaben:

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3O_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	72.9	72.6	73.2	—	— pCt.
H	4.6	4.7	5.1	—	— >
N	12.8	—	—	12.7	12.9 >

Die Krystalle, welche als unmittelbares Reactionsproduct erhalten wurden, bildeten rothgelbe Prismen und Tafeln. Auf freundliche Vermittelung des Hrn. Prof. Groth in München hatte Hr. Dr. W. Muthmann die Güte, sie zu messen, und theilte darüber folgendes mit:

¹⁾ Baeyer und Fraude, Ann. Chem. Pharm. 202, 153.

²⁾ Baeyer und Drewsen, ibid. 212, 340.

• Krystallsystem: monosymmetrisch. Rechtwinklig-tafelförmige Combinationen von $(100) \infty P \infty$, $(001) OP$, $(110) \infty P$, von denen die letzteren Flächen stets matt waren und nur Schimmermessungen gestatteten:

$$(100):(001) = 78^{\circ} 10'$$

$$(100):(110) = 58\frac{1}{2}^{\circ} \text{ approx.}$$

deutlich spaltbar nach (100) .

Optische Axenebenen senkrecht zur Symmetrieebene. Platten nach (100) zeigen die Axen, deren Winkel (im Glas des Schneider'schen Polarisationsapparates gemessen) 28 bis 31° , am Rande des Gesichtsfeldes. Doppelbrechung ziemlich stark. Farbe rothbraun, ohne bemerkbaren Pleochroismus.«

Die Versuche, etwa vorhandene Amidogruppen mittelst salpetriger Säure zu eliminiren, um wo möglich einen schliesslichen Abbau der Base bis zum Phenylacridin zu bewirken, haben zu keinen entscheidenden Ergebnissen geführt.

Es wurde deshalb zunächst eine andere Richtung eingeschlagen, um weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung der vorliegenden Frage zu gewinnen.

In der Naphtalinreihe ist, nach den bisherigen Erfahrungen, offenbar eine grössere Neigung zur *o*-Condensation vorhanden als beim Phenol. Grabowski erhielt durch blosses Zusammenschmelzen von α -Naphtol und Phtalsäureanhydrid nicht das Phtalein dieses Phenols, sondern dessen Anhydrid¹⁾. Durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf α -Naphtol gewann er aber das wahre Phtalein²⁾ als einen, in Alkalilauge mit tiefblauer Farbe löslichen Körper.

Im β -Naphtol ist die Parastellung besetzt, Paracondensation also ausgeschlossen. Es schien mir deshalb von Interesse, zu untersuchen, ob das β -Naphtol unter denselben Umständen, unter denen α -Naphtol das Phtalein giebt, ebenfalls der Phtaleinbildung fähig ist, oder ob es unter diesen Bedingungen ein Anhydrid liefert.

Bringt man eine Mischung von β -Naphtol und Phtalylchlorid (am besten in einer Porcellanschale) auf das Wasserbad, so tritt sofort heftige Reaction ein: unter starker Salzsäureentwicklung färbt sich die Masse intensiv roth. Das Erhitzen auf dem Wasserbade wurde fortgesetzt, bis die Gasentwicklung beendet war und die Masse ruhig floss, was etwa eine halbe Stunde erforderte. Das Reactionsproduct wurde mit verdünnter Natronlauge gekocht, zur Entfernung etwa vorhandener, unverändert gebliebener Mengen der reagirenden Körper. Dieselbe nahm nur eine schwach gelbliche Farbe an und lässt das

¹⁾ Diese Berichte IV, 661.

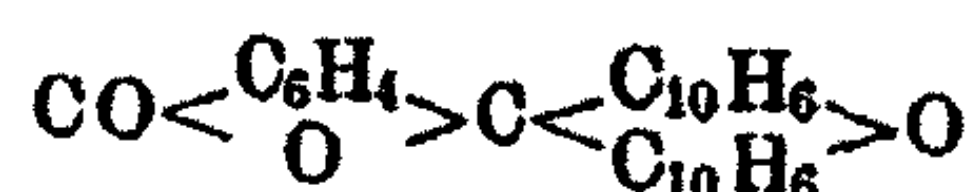
²⁾ Diese Berichte IV, 725.

Hauptproduct der Reaction als ein schwach röthliches, beim Erkalten erstarrendes Harz zurück. — Ein Parallelversuch, mit α -Naphtol in ganz derselben Weise durchgeführt, ergab in Uebereinstimmung mit Grabowski ein Product, welches in Natronlauge theilweise mit intensiv blaugrüner Farbe löslich und daraus mit Salzsäure fällbar war.

Der Körper aus β -Naphtol liess sich durch Auflösen in kochendem Eisessig reinigen. Zwar scheidet er sich beim Erkalten der Lösung zunächst harzig aus; nach 1—2 tägigem Stehen wird er jedoch krystallinisch und kann nun direct wiederholt aus heissem Eisessig umkrystallisirt werden, wobei er sich dann gleich krystallinisch abscheidet. — Schliesslich wurde er noch aus heissem, 90—95 procentigem Alkohol umkrystallisirt. So gereinigt, bildet er feine, weisse Blättchen, welche unter dem Polarisationsmikroskop als rhombische Tafeln oder flache Nadeln von ausserordentlich starkem Farbenspiel erscheinen. Er erwies sich als chlorfrei. Der Schmelzpunkt ist 115—117°. Die Analyse des bei etwa 95° getrockneten Körpers führte zu der Formel $C_{28}H_{16}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
C	82.1	81.8 pCt.
H	4.1	4.4

In Uebereinstimmung mit dem indifferenten Verhalten des Körpers gegen wässrige Alkalilauge, zeigte also die Analyse, dass in der That das Anhydrid



entstanden war. Einigermassen auffallend ist der niedere Schmelzpunkt. Er erklärt sich vielleicht durch die Anwesenheit des halben Moleküls Krystallwasser¹⁾. Wird der Körper geschmolzen, um dieses zu entfernen, so erstarrt er nach dem Erkalten zu einer firnissartigen Masse.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Anhydrid mit intensiv rothgelber Fluorescenz. Beim Kochen mit alkoholischem Kali bilden sich feine, farblose Nadelchen, die auch in kochendem Alkohol fast unlöslich, in Wasser aber sehr leicht löslich sind. Höchst wahrscheinlich sind sie das Kalisalz der Phtaleincarbonensäure, $COOH \cdot C_6H_4(OH) \cdot C(C_{10}H_6)_2O$.

In meinem Laboratorium werden gegenwärtig Versuche angestellt, um die beiden ψ -Cumenole $C_6H_2 \cdot \overset{5}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{1}{OH}$ und $C_6H_2 \cdot \overset{6}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{1}{OH}$, sowie das Mesityl $C_6H_2 \cdot \overset{6}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{1}{OH}$ auf ihre Fähigkeit zur Phtaleinbildung zu prüfen. Wenn die

¹⁾ Auch in dem bei 100—110° getrockneten α -Naphtolphtalein fand Grabowski $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

hier entwickelten Ansichten sich bestätigen, so wird vermuthlich das erste der drei Phenole ein Anhydrid geben, das zweite ein Phtalein, das dritte keins von beiden.

Von grossem Interesse erschien es mir, das Anhydrid des Phenolphtaleins selbst näher zu untersuchen, insofern dieses als die eigentliche Muttersubstanz der Fluoresceine zu betrachten ist. Da dieser Körper als alkaliunlösliches Nebenproduct bei der Darstellung des Phenolphtaleins entsteht, so vermuthete ich, dass die Fabriken, welche Phenolphtalein regelmässig bereiten, über Rückstände verfügen dürften, die ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung des Anhydrides abgeben würden. Einige Anfragen hatten denn auch den Erfolg, dass mir von der Firma E. Merck in Darmstadt ein solcher Rückstand in bereitwilligster Weise zur Verfügung gestellt wurde. Ich bin dieser Firma, insbesondere Hrn. Dr. Willy Merck dafür zu bestem Danke verpflichtet.

Der Merck'sche Phtaleinrückstand bildet eine chokoladenbraune, amorphe Masse, welche noch reichliche Mengen von Phenolphtalein enthält. Mit verdünnter Natronlauge gekocht, schmolz er zu einem guttaperchaähnlichen Harze, welches erst nach vielfacher Wiederholung dieser Operation das Phenolphtalein vollständig abgab. Sobald die Lösungen nicht mehr roth gefärbt waren, verlor die Masse ihre Schmelzbarkeit und wurde zu einem hellbraunen Pulver. Aus den tiefrothen alkalischen Lösungen konnte das Phtalein, freilich in sehr unreinem Zustande durch Salzsäure niedergeschlagen werden. So wurden beispielsweise aus 50 g Rückstand 29 g oder 58 pCt. rohes Phenolphtalein und 15.4 g oder 30.8 pCt. alkaliunlösliches, rohes Anhydrid erhalten. Der Rückstand einer späteren Sendung, welcher, wie mir mitgetheilt wurde, von einer Phtaleindarstellung nach etwas veränderter Methode herrührte, lieferte bei gleicher Behandlung aus 200 g Rohproduct 87.5 g = 43.75 pCt. alkaliunlösliches rohes Anhydrid. Es wurde nun versucht, das von Phenolphtalein befreite Product nach den Angaben von Baeyer durch wiederholte Krystallisationen aus heissem Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle zu reinigen. Auf diesem Wege wurden auch sehr bald weisse Krystalle erhalten, während rothgelbe, fluorescirende alkoholische Mutterlaugen zurückblieben. Die Krystalle lösten sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiver grüner Fluorescenz. Sie zeigten nach den ersten Krystallisationen einen anscheinend constanten Schmelzpunkt von 130—132°; bald aber erwies es sich, dass sie ein Gemisch mehrerer Körper waren, welches ich auch durch oft wiederholte Krystallisationen nicht in seine Componenten zu zerlegen vermochte.

Baeyer fand als Nebenproduct der Phtaleindarstellung das Anhydrid, dessen Schmelzpunkt er zu 173—175° angiebt. Daneben

erhielt er noch sehr geringe Mengen einer bei 130° und einer bei $182-185^{\circ}$ schmelzenden Substanz. Bei allen drei Körpern beobachtete er dieselbe grüngelbe Fluorescenz ihrer Schwefelsäurelösung. Ich habe bei meinen zahlreichen Krystallisationsversuchen Fractionen von ähnlichen Schmelzpunkten erhalten; es ist mir aber bisher, auch unter Anwendung anderer Lösungsmittel nicht gelungen, auf diesem Wege reine Verbindungen zu isoliren.

Dagegen führte eine Beobachtung auf andere Fährte. Baeyer giebt an, dass das Phenolphthaleinanhydrid von alkoholischem Kali nicht angegriffen wird. Die Krystalle aus dem Merck'schen Rückstande zeigen das entgegengesetzte Verhalten. Wird ihre Lösung in Alkohol, welche an sich durch Wasser gefällt wird, mit festem Aetzkali oder Natron versetzt und nur wenige Augenblicke aufgekocht, so lässt sie sich mit Wasser verdünnen, ohne dass eine Trübung eintritt. Wird nun der Alkohol abdestillirt, so scheidet sich ein Theil der Substanz wieder aus; ein Theil aber bleibt in der wässrig alkalischen Flüssigkeit gelöst und wird aus dieser durch Salzsäure als weisser, flockiger Niederschlag gefällt. Dieser Niederschlag giebt dann bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem, 90—95procentigem Alkohol, unter Mitwirkung von Thierkohle, lange und breite, glänzende Nadeln, welche schliesslich bei 180° schmelzen. Sie enthalten Krystallwasser, welches schon auf dem Wasserbade theilweise, vollständig aber erst bei 130° entweicht, wobei die glänzenden Krystalle vollkommen verwittern. — Die Analyse der bei 130° getrockneten Substanz führte zur Formel des Phenolphthaleinanhydrids, $C_{20}H_{12}O_3$:

	Berechnet	Gefunden
C	80.0	80.5 pCt.
H	4.0	4.3 „

Eine Wasserbestimmung ergab $1\frac{1}{2}$ Molekül Wasser:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	8.3	8.3 pCt.

Doch ist darauf vielleicht kein allzugrosses Gewicht zu legen, da die Verbindung schon bei $140-150^{\circ}$ sehr merklich sublimirt und möglicherweise schon bei 130° eine geringe Sublimation eingetreten sein kann.

Trotz des etwas abweichenden Schmelzpunktes und der Differenz hinsichtlich des Verhaltens gegen alkoholisches Kali, zweifle ich nicht, dass die Verbindung mit Baeyer's Phenolphthaleinanhydrid identisch ist.

Wird die nach dem Abdestilliren des Alkohols ausgeschiedene Substanz von Neuem mit alkoholischer Kalilauge behandelt, so geht wieder alles in Lösung; bei nachheriger Verdünnung und Abdestilliren des Alkohols bleibt ein neuer Theil der Substanz gelöst und

kann aus der wässerig-alkalischen Flüssigkeit durch Salzsäure ausgefällt werden. Die Operation wurde so oftmals wiederholt und lieferte immer neue, freilich auch immer geringer und unreiner werdende Mengen des Anhydrids. Zur Reinigung desselben hat es sich, besonders bei den ersten Operationen, als zweckmässig erwiesen, die wässerig-alkalische Lösung nicht direct mit Salzsäure zu fällen, sondern erst eine Zeit lang Kohlensäure einzuleiten. Dabei fiel eine harzig schmierige Masse aus, nach deren Abscheidung dann mit Salzsäure ein leichter zu reinigender Niederschlag erhalten wurde. Durch anhaltendes Einleiten von Kohlensäure wird die wässerig-alkalische Lösung schliesslich vollkommen gefällt. — Die alkoholischen Mutterlaugen enthielten übrigens stets bedeutende Mengen harziger Producte.

Es ist wohl keine Frage, dass die Einwirkung des alkoholischen Kalis das Anhydrid, unter Sprengung des Lactonringes, in die Carbonsäure $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{O}$ überführt, welche beim Ab-

OH

destilliren des Alkohols unter Abspaltung von Wasser theilweise wieder in das Anhydrid zurückverwandelt wird. Dieselbe Umwandlung erfolgt bei der Fällung der wässerig-alkalischen Lösung mit Salzsäure: der so erhaltene Niederschlag wird durch Zusatz von Alkalilauge nicht wieder in Lösung gebracht.

Ich bin mit der weiteren Untersuchung des Merck'schen Rückstandes beschäftigt. Das Phenolphthaleinanhydrid hoffe ich einerseits durch Einführung von Hydroxylgruppen in Fluorescein, andererseits durch Abbau und Austausch von Sauerstoff gegen Stickstoff schliesslich in Phenylacridin überzuführen, und so die Frage nach der Constitution beider Körper zum Abschluss zu bringen. — Eine Anzahl weiterer Fragen knüpft sich an. Besonders interessant erscheint diejenige nach der Natur des Orcinphthaleins, welches nach seiner Zusammensetzung ein Homologes der Fluoresceins ist, in seinen Eigenschaften aber soweit von diesem abweicht, dass hieraus wohl auf einen Unterschied in der Atomlagerung zu schliessen ist. Auch das Phtalein des Hydrochinons und verschiedene andere Glieder der Gruppe fordern zu erneuter Untersuchung auf, und hoffe ich bald weitere Mittheilungen machen zu können.

Braunschweig. Technische Hochschule.

Laboratorium für analytische und technische Chemie.

235. E. Baumann und E. Fromm: Die Isomerie der Thioaldehyde.

[Ueber Thioaldehyde. V. Mittheilung.]

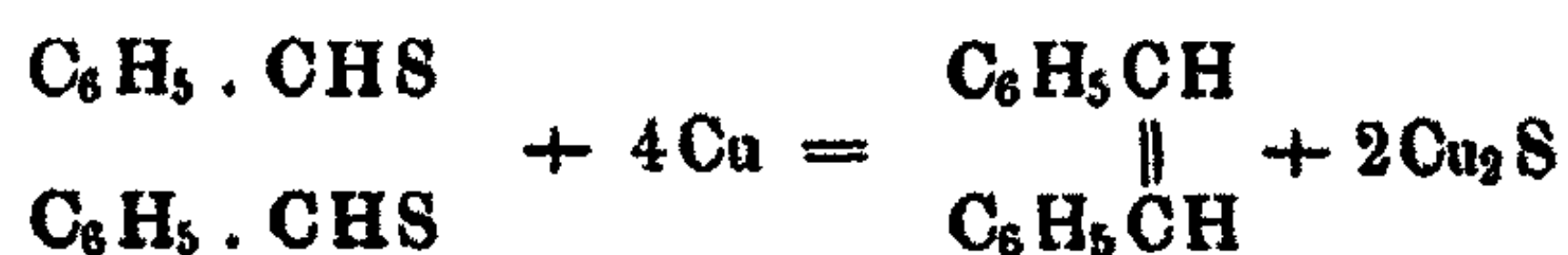
Auf wenigen Gebieten der organischen Chemie herrscht zur Zeit eine so grosse Unklarheit, und eine gleiche Unsicherheit hinsichtlich der Deutung der vorliegenden Beobachtungen, als es bei den geschwefelten Aldehyden der Fall ist.

Man kennt zur Zeit einen Trithioformaldehyd, das von A.W. v. Hofmann¹⁾ entdeckte Trithiomethylen, und einen gleichzusammengesetzten Körper, dessen Moleculargewicht bisher nicht ermittelt ist, den von Wohl²⁾ dargestellten polymeren Thioformaldehyd.

Vom Acetaldehyd leiten sich ab: 1. der monomoleculare Thioacetaldehyd Marckwald's³⁾, 2. drei Trithioacetaldehyde, von welchen zwei, die α - und β -Modification von Klinger⁴⁾, eine γ -Verbindung von Marckwald⁵⁾ beschrieben worden sind.

Von Thiobenzaldehyden sind bekannt: 1. der von Laurent⁵⁾ durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Bittermandelöl dargestellte als α -Modification bezeichnete Körper, welcher nach Klinger⁶⁾ mit der beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl entstehenden Verbindung identisch ist, 2. der von Klinger⁷⁾ entdeckte β -Thiobenzaldehyd vom Schmelzpunkt 225—226°, 3. der von uns zuerst dargestellte γ -Thiobenzaldehyd vom Schmelzpunkt 167°⁸⁾.

Ueber die Moleculargrösse der Thiobenzaldehyde ist zur Zeit Nichts bekannt. Nachdem Laurent gezeigt hatte, dass der α -Thiobenzaldehyd bei der trockenen Destillation in grosser Menge Stilben neben anderen Producten liefert, und Klinger gefunden hatte, dass die Bildung des Stilben aus dem α - und dem β -Thiobenzaldehyd, wenn man den einen oder den anderen mit viel Kupfer erhitzt, fast quantitativ im Sinne der Gleichung:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 337.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2345.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1826.

⁴⁾ Diese Berichte IX, 1023.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 37, 348.

⁶⁾ Diese Berichte IX, 1895.

⁷⁾ Diese Berichte X, 1877.

⁸⁾ Diese Berichte XXII, 2605.

verläuft, konnte man daran denken, dass diese Thioaldehyde die Formel



besäßen. Allein jene Reaction konnte doch nicht als ein Beweis für die Richtigkeit dieses Schlusses gelten, namentlich nicht seitdem wir gezeigt haben, dass ähnlich constituirte Thioderivate beim Erhitzen allein in isomere Körper von niedrigerem Moleculargewicht zerfallen. Ueber eine solche Umwandlung des Trithioacetons in Dithioacetone haben wir früher berichtet¹⁾.

Bis vor Kurzem wurden als polymere Thioaldehyde auch diejenigen Producte angesehen, welche bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Acetaldehyd bei Gegenwart von Wasser gebildet werden, in welchen man Gemenge von polymeren Thioaldehyden mit wechselnden Mengen anderer Substanzen (Aldehyd²⁾ oder Oxyäthylidencaptaan³⁾ erblickte. Dass indessen diese Producte mit den polymeren Thioaldehyden nichts zu thun haben, vielmehr Gemenge von verschieden zusammengesetzten Captaanen darstellen, hat der Eine von uns kürzlich gezeigt⁴⁾.

Wir haben vor längerer Zeit eine Reihe von Untersuchungen begonnen in der Absicht, die eigenartigen Isomerieverhältnisse der Thioaldehyde aufzuklären. Dabei erschien es in erster Linie von Wichtigkeit, festzustellen, in welcher Weise der Schwefelwasserstoff auf Aldehyde und Ketone einwirkt, bei Gegenwart und bei Abwesenheit von Condensationsmitteln⁵⁾.

Ein erstes allgemeines Ergebniss dieser Versuche war die Feststellung der Thatsache, dass Acetaldehyd und Benzaldehyd mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Condensationsmitteln immer je 2 isomere Thioaldehyde liefern⁶⁾. Die aus dem Acetaldehyd hierbei gewonnenen Körper erwiesen sich als identisch mit den von Klinger entdeckten α - und β -Trithioaldehyden. Von den beiden, unter gleichen Bedingungen erhaltenen, Thiobenzaldehyden war der eine identisch mit dem von Klinger als β -Thiobenzaldehyd beschriebenen Körper, während der zweite eine neue Modification, welche wir vorläufig als γ -Thiobenzaldehyd bezeichnet haben, darstellt.

Obschon die Moleculargrösse der eben genannten Thiobenzaldehyde damals noch nicht ermittelt war, konnte man nicht im Zweifel darüber sein, dass sie zu einander in den gleichen Beziehungen stehen, wie

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1040.

²⁾ Pinner, diese Berichte 4, 257.

³⁾ Klinger, diese Berichte 9, 1894.

⁴⁾ Baumann, diese Berichte XXIII, 60 u. 1869.

⁵⁾ Diese Berichte XXII, 1035.

⁶⁾ Diese Berichte XXII, 2600.

die beiden Trithioaldehyde Klinger's, wobei nur unentschieden blieb, welches Mehrfache des Moleküls vom einfachen Thiobenzaldehyd (C_7H_6S) beiden Körpern zukomme.

In scharfem Gegensatz zum Acetaldehyd und Benzaldehyd stand das Verhalten des Formaldehyds und des Acetons, bei gleicher Art der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs¹⁾. Hier wurde immer nur ein und derselbe Körper erhalten: aus dem Formaldehyd das von A. W. v. Hofmann entdeckte Trithiomethylen, aus dem Aceton das von uns zuerst dargestellte Trithioaceton.

Aus diesem von den anderen Aldehyden abweichenden Verhalten des Formaldehyds und des Acetons konnte man den Schluss ziehen, dass die Existenz der isomeren Trithioaldehyde und der Thiobenzaldehyde lediglich dadurch bedingt sei, dass die an die Carbonylgruppe gebundenen Atome bez. Atomgruppen im Acetaldehyd und im Benzaldehyd ungleichartig sind, während sie beim Formaldehyd und im Aceton gleichartig sind. Dieser Gedanke ist bei unseren späteren Untersuchungen ein leitender geblieben. Seine Richtigkeit wird durch die folgenden Mittheilungen erwiesen.

Ein zweites, gleichfalls allgemeines Ergebniss unserer früheren Versuche²⁾ war, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyde in wässerigen Lösungen, nicht wie früher geglaubt wurde, direct polymere Thioaldehyde entstehen, sondern zunächst immer Oxymercaptane, welche durch Wasserabspaltung in complicirter zusammengesetzte Körper verwandelt werden, die beim Formaldehyd und beim Acetaldehyd wieder Mercaptane oder Oxymercaptane sind. Aus allen diesen Producten werden durch starke Salzsäure, Chlorzink oder andere Condensationsmittel Trithioaldehyde gebildet. Sind durch fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoff aus den Aldehyden sauerstofffreie Mercaptane entstanden, so tritt bei der genannten Condensation reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein, was ohne Weiteres verständlich ist, da es sich hierbei um den Uebergang von Mercaptanen in Sulfide handelt.

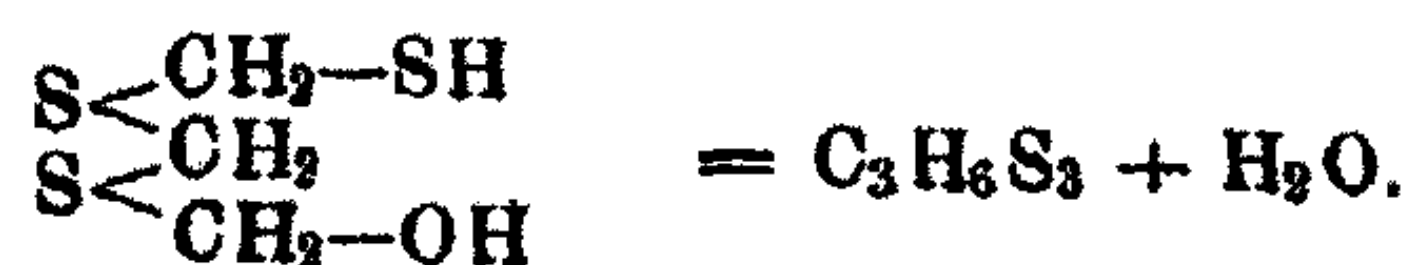
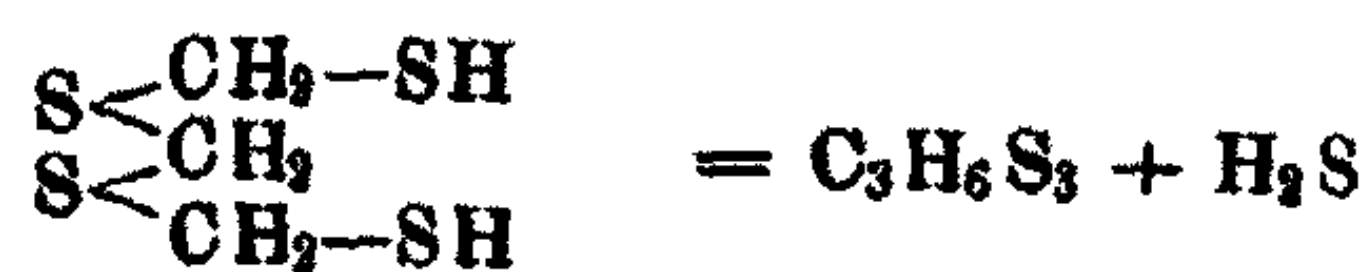
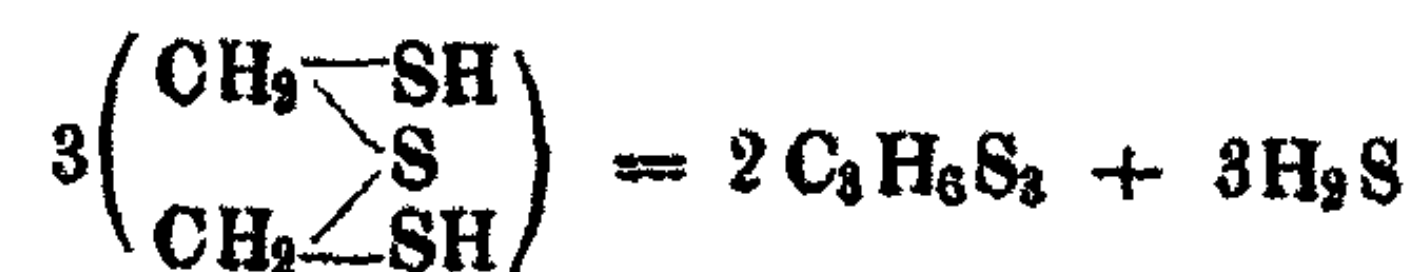
Ist die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs nur bis zur Bildung von Oxymercaptanen gegangen, oder ist den Mercaptanen noch unveränderter Aldehyd beigemischt, so erfolgt die Condensation zum Trithioaldehyd nur unter Wasserspaltung.

Die folgenden Reaktionsgleichungen mögen als Beispiele für die Art und Weise der Bildung der Trithioaldehyde aus den genannten Körpern dienen³⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1035 und XXIII, 61.

²⁾ E. Baumann, diese Berichte XXIII, 61.

³⁾ Vgl. diese Berichte XXIII, 63.



Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Aldehyde der Benzolreihe erfolgt zunächst ebenso wie bei den Aldehyden der aliphatischen Reihe, indem ein Molekül Schwefelwasserstoff mit einem Molekül Aldehyd zu einem Oxymercaptan sich vereinigt. Aus diesem ersten Producte entstehen aber bald in Alkalien unlösliche Substanzen, welche in der Zusammensetzung mit den polymeren Thioaldehyden mehr oder weniger nahe übereinstimmen.

Bei den bisherigen Versuchen, deren wesentliche Ergebnisse, so weit sie auf die Bildung der Thioaldehyde Bezug haben, im Vorstehenden skizzirt wurden, haben wir es vermieden, auf die Frage nach der Constitution der polymeren Thioaldehyde und der Ursache ihrer Isomerieen näher einzugehen, weil für eine erfolgreiche Behandlung derselben nicht wenige neue Beobachtungen, welche zum Theil in anderer Richtung als die bisherigen Versuche lagen, gewonnen werden mussten.

Bevor wir zur Schilderung dieser Beobachtungen übergehen, haben wir einige Ergebnisse unserer Versuche voranzuschicken, durch welche die Bezeichnungsweise der neu dargestellten und einiger schon bekannter Substanzen, deren Namen von uns abgeändert werden, gerechtfertigt wird.

Moleculargewichtsbestimmungen ergaben zunächst, dass alle diejenigen Thioaldehyde, welche aus Aldehyden und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Salzsäure gebildet werden, trimolecular d. h. Substitutionsproducte des Trithiomethylens sind.

Bei dieser Art der Bildung entstehen immer — mit Ausnahme des Formaldehyds — je 2 isomere Trithioaldehyde, deren relative Menge abhängig ist von der Temperatur, bei welcher die Reaction ausgeführt wird, und von der Concentration der Salzsäure. Die höher schmelzenden Trithioaldehyde entstehen am reichlichsten bei Gegenwart von viel Salzsäure, sie stellen die stabilsten Verbindungen unter den

Thioaldehyden dar. Die höher schmelzenden Trithioaldehyde der aromatischen Reihe¹⁾ krystallisiren mit 1 Mol. Benzol.

Die niedriger schmelzenden Trithioaldehyde bilden sich reichlicher, wenn der Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von wenig Salzsäure und bei niedriger Temperatur zur Einwirkung gelangt. Sie werden durch Jod (und andere Umlagerung bewirkende Stoffe) in die höher schmelzenden Trithioaldehyde umgewandelt.

Da von den Trithioacetaldehyden nicht weniger als 3 Modificationen beschrieben worden sind (die beiden Klinger'schen α und β , und der γ -Trithioaldehyd Marckwald's), war es von besonderem Interesse zu ermitteln, ob andere Trithioaldehyde gleichfalls in 3 isomeren Modificationen auftreten können. Da auch 3 Thiobenzaldehyde existiren, kam es vor allem darauf an, zu ermitteln, ob auch hier alle 3 Körper die gleiche Moleculargröße besitzen. Der Versuch lehrte, dass nur 2 derselben Trithioaldehyde sind (die bisher als β und γ bezeichneten Modificationen), während der α -Thiobenzaldehyd (Laurent und Klinger) ein Gemenge von Isomeren darstellt, welchen die Formeln $(C_7H_5S)_3$ oder $(C_7H_5S)_2$ zukommen.

Um über die Frage, wie viele Trithioaldehyde von bestimmter Zusammensetzung existiren, weitere Aufklärung zu gewinnen, haben wir die auf verschiedenen Wegen gebildeten Thioderivate einer ganzen Reihe von Aldehyden durchuntersucht. Ausnahmslos ergab sich, dass immer je zwei Trithioaldehyde gebildet wurden, welche zu einander in dem schon genannten Verhältnisse stehen.

Dieses Resultat veranlasste uns, die von Marckwald über den γ -Trithioacetaldehyd gemachten Beobachtungen zu wiederholen. Wir fanden dabei, dass die Angaben Marckwald's über den 3. isomeren Trithioacetaldehyd auf Täuschungen beruhen, wie weiter unten im Einzelnen gezeigt werden wird. Der Marckwald'sche γ -Trithioacetaldehyd ist thatsächlich nur ein unreines Präparat des α -Trithioaldehyds von Klinger.

Soweit man an einem beschränktem Untersuchungsmateriale und mit Hülfe der bis jetzt bekannten Wege, Thioaldehyde zu gewinnen, es überhaupt feststellen kann, glauben wir uns überzeugt zu haben, dass alle Aldehyde, mit Ausnahme des Formaldehyds — welcher nur ein Trithioderivat giebt — je 2 Trithioderivate liefern, und dass diese Art der Isomerie auf die Zahl von zwei beschränkt bleibt.

Nach Allem was bisher über die stereochemische Isomerie bekannt geworden ist, unterliegt es keinem Zweifel, dass die Trithioaldehyde 2 Reihen stereoisomerer Körper darstellen. Dafür sprechen die Bedingungen unter welchen beide Körper jeweils neben einander gebildet werden (Abhängigkeit der Bildung des einen oder des anderen

¹⁾ Wofern die Aldehydgruppe im Benzolreste sich befindet.

von der Temperatur und Concentration der Säure), ferner die Reactionen, durch welche die niedriger schmelzenden in die höher schmelzenden Isomeren umgewandelt werden (Gegenwart von Jod und Jodäthyl, Säurechloride) und das durchaus übereinstimmende Verhalten der beiden Isomeren bei der Oxydation, gegen Alkalien, nascenten Wasserstoff etc.

Der letztere Umstand ebenso sehr als die Thatsache, dass es immer nur 2 isomere Trithioaldehyde giebt, sprechen nicht zu Gunsten der Annahme, welcher hin und wieder gemacht worden ist, dass diese Isomerie auf eigenartige Bindungsverhältnisse des Schwefels zurückzuführen sei. Wir sind auf Grund unserer Versuche vielmehr zu dem Schlusse gelangt, dass die Schwefelatome bei dieser Isomerie ganz und gar unbetheiligt sind, und dass dieselbe nicht anders zu verstehen ist, als wenn die in Betracht kommenden Körper vom Trimethylen sich ableiteten.

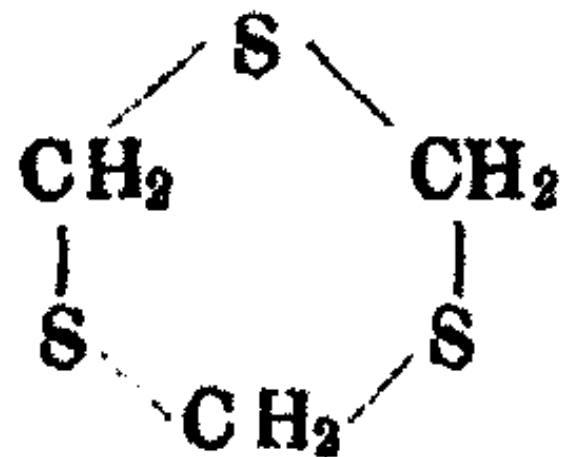
Der Beweis der Richtigkeit dieser Auffassung stützt sich auf folgende Ermittlungen:

1. Die kohlenstoffreicheren Trithioaldehyde sind Substitutionsproducte des Trithioformaldehyds (Trithiomethylen).

2. Der Formaldehyd und das Dimethylketon liefern nur je ein Trithioderivat.

3. Alle Aldehyde, in welchen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzbar ist, geben mit Ausnahme des Formaldehydes je zwei Trithioderivate, welche unter einander stereoisomer sind.

Die im ersten Satze bezeichnete Constitution der Trithioaldehyde ist unseres Wissens zuerst von Klinger¹⁾ für den α - und β -Trithioaldehyd aufgestellt worden. Dem Trithioformaldehyd aber kommt nach seinem Verhalten insbesondere bei der Oxydation²⁾ die Formel



zu. Der Umstand, dass auch der α - und β -Trithio-

aldehyd zu einem Trisulfon, welches 3 saure Wasserstoffatome enthält, oxydirt werden können, beweist, dass diese Körper keine andere als die ihnen von Klinger zugeschriebene Constitution besitzen. (l. c.)

Der 2. Satz, welcher ausspricht, dass es nur einen Trithioformaldehyd und nur ein Trithioaceton giebt, ist ein Resultat unserer früheren Beobachtungen (l. c.), welches nur in einem Punkte — der

¹⁾ Diese Berichte XI, 1024.

²⁾ Baumann und Camps, diese Berichte XXIII, 69.

Deutung des polymeren Thioformaldehyds von Wohl — einer Ergänzung bedarf.

Den in den folgenden Abhandlungen zu beschreibenden Experimenten fällt somit vornehmlich die Führung des Beweises für den dritten Satz zu, in welchem die Behauptung aufgestellt wird, dass mit Ausnahme des Trithioformaldehyds alle Aldehyde je zwei und nicht mehr Trithioderivate liefern, welche unter einander stereoisomer sind. Wir haben diesen Beweis bis jetzt für 6 Aldehyde verschiedener Constitution durchgeführt, bei welchen Complicationen durch Veränderungen in den mit der Aldehydgruppe verbundenen Radicalen¹⁾ ausgeschlossen waren.

Das in dieser Richtung bis jetzt vorliegende Material wird später durch weitere Belege (namentlich mit Beziehung auf die gemischten Ketone) vermehrt werden. Für die Begründung des obigen Satzes dürfte es schon jetzt mehr als hinreichend sein.

Wenn die Richtigkeit der obigen Sätze thatsächlich erwiesen ist, so ist die im Folgenden gegebene Erklärung der Isomerie der Trithioaldehyde nicht nur die einfachste, sondern auch die zur Zeit einzig allein mögliche Deutung dieser Erscheinung. Nach derselben stellen die Trithioaldehyde die einfachsten Beispiele derjenigen Art von Isomerie dar, welche A. von Baeyer bei den Hydroptalsäuren ermittelt und aufgeklärt hat²⁾.

Das Wesentliche bei dieser Isomerie ist die ringförmige Bindung der im übrigen einfach gebundenen Kohlenstoffatome. A. v. Baeyer's Hydroptalsäuren sind Hexamethylenderivate. Die hier in Betracht zu ziehenden Stoffe sind Derivate der Trimethylens, in welchem durch den Eintritt von je 1 Schwefelatom zwischen je 2 Kohlenstoffatome die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen nicht wesentlich geändert wird. Damit soll gesagt sein, dass durch diese Art der Bindung der Schwefelatome der Charakter des Trimethylens, soweit die Substitution der Wasserstoffatome in Betracht kommt, nicht alterirt sei.

Die im Folgenden zu erörternde Constitution der Trithioaldehyde steht durchaus auf dem Boden der von A. von Bayer entwickelten Erweiterung der durch van t' Hoff begründeten Lehre von der »geometrischen« Isomerie. A. v. Baeyer hat zuerst gezeigt, dass die Stereoisomerie bei den Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung nur als ein Specialfall der Isomerie bei gesättigten ringförmigen Gebilden erscheint. Das heisst mit anderen Worten, die gesättigte ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome hat in stereochemischer Hinsicht dieselbe Bedeutung, wie in offenen Ketten die doppelte Bindung.

¹⁾ Dies würde der Fall sein können z. B. bei den Zuckerarten, welche Aldehyde sind und bei anderen Oxyaldehyden.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 103.

Wegen dieser völligen Uebereinstimmung der von uns zu entwickelnden Anschauungen mit der von A. von Baeyer aufgestellten Theorie, werden wir uns im Folgenden auch der von A. v. Baeyer eingeführten Benennungen »fumaroid« und »maleinoid«, der »trans«- und »cis«-Bezeichnungen bedienen.

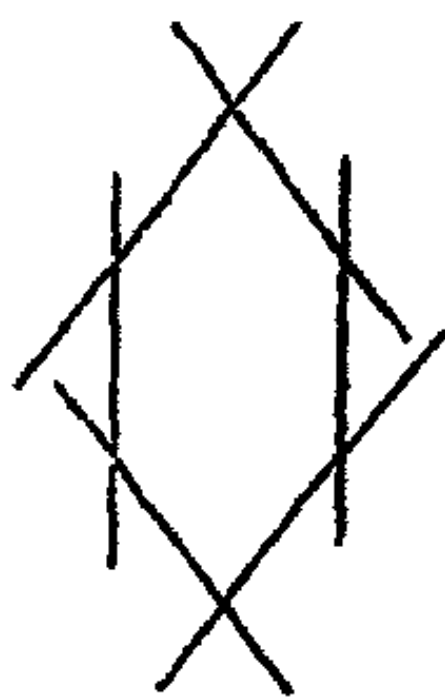
Vom Trimethylen und vom Trithiomethylen, für welche die Schemata



gebraucht werden, können je zwei stereoisomere Substitutionsproducte abgeleitet werden, wenn die Bindungen CHR zwei- oder dreimal vorkommen. Tritt neben 2 CH₂-Gruppen die Combination CHR nur einmal auf, so ist keine Isomerie möglich.

Mit Hilfe von Tetraëdermodellen lassen sich diese Isomerieverhältnisse sehr einfach ableiten und darstellen. Abbildungen der so gewonnenen Configurationen geben aber wie fast immer in solchen Fällen kein vollständiges oder kein übersichtliches Bild derjenigen räumlichen Stellung der Atome, auf deren Veranschaulichung es in erster Linie ankommt.

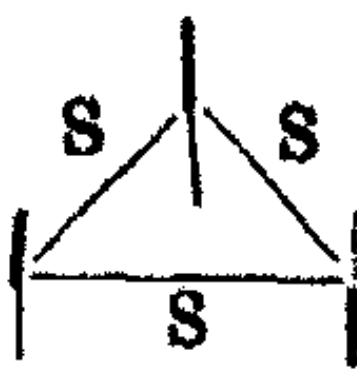
Von der gleichen Erwägung ausgehend, hat A. v. Baeyer (l. c.) zur Demonstration der Isomerie der Substitutionsproducte vom Hexamethylen sich des folgenden Schemas bedient:



Die Verlängerungen der Sechsecklinien bezeichnen hier die Methylenwasserstoffatome, bez. deren Substituenten. Dabei war erforderlich, sämtliche Verlängerungen der Sechsecklinien mit einer räumlich unterscheidenden Bezeichnung »oben« und »unten« zu versehen, welche aus der Zeichnung nicht unmittelbar als solche, d. h. als oben oder untenstehend zu erkennen waren. Viel einfacher und übersichtlicher sind die auch in geringerer Zahl auftretenden Stereoisomerien der Trimethylderivate zu veranschaulichen. Hier lässt sich im Schema selbst die Stellung »oben« und »unten« ohne Weiteres bemerkbar machen.


Auf ein hierfür zweckdienliches Bild sind wir zuerst durch Hrn. R. Camps, welcher im hiesigen Laboratorium seit längerer Zeit mit der Untersuchung des Trimethyltrisulfons beschäftigt ist, und die hierbei vorkommenden Isomerien mit Hilfe eines Glasdreifusses, dessen

Füße nach oben verlängert sind, sich räumlich vorzuführen versucht hat, aufmerksam gemacht worden. Mit Hilfe desselben lassen sich die bei den Derivaten des Trimethylens oder Trithiomethylens vorkommenden Stereoisomeren, die als Cis- und Trans-Formen zu unterscheiden sind, in einfachster Weise zum Ausdruck bringen.

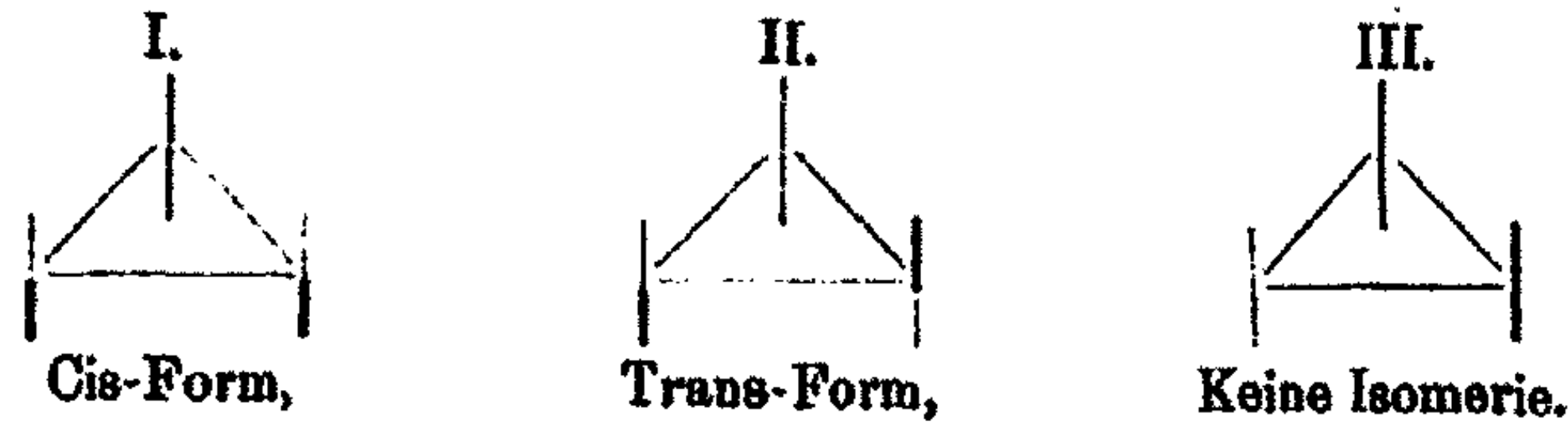
Die Spitzen des Dreiecks  bedeuten die Kohlenstoff-

atome des Trimethylens, während die schwachen nach oben und unten gerichteten Striche die Wasserstoffatome der Methylengruppen, die starken Striche die einwertigen gleichartigen Substituenten dieser Wasserstoffatome bezeichnen. Auf die Seiten des Dreiecks sind die Schwefelatome eingetragen, wodurch zum Ausdruck gelangt, dass durch den Eintritt des Schwefels die stereochemische Bedeutung der 6 Wasserstoffatome des Trimethylens nicht verändert wird.

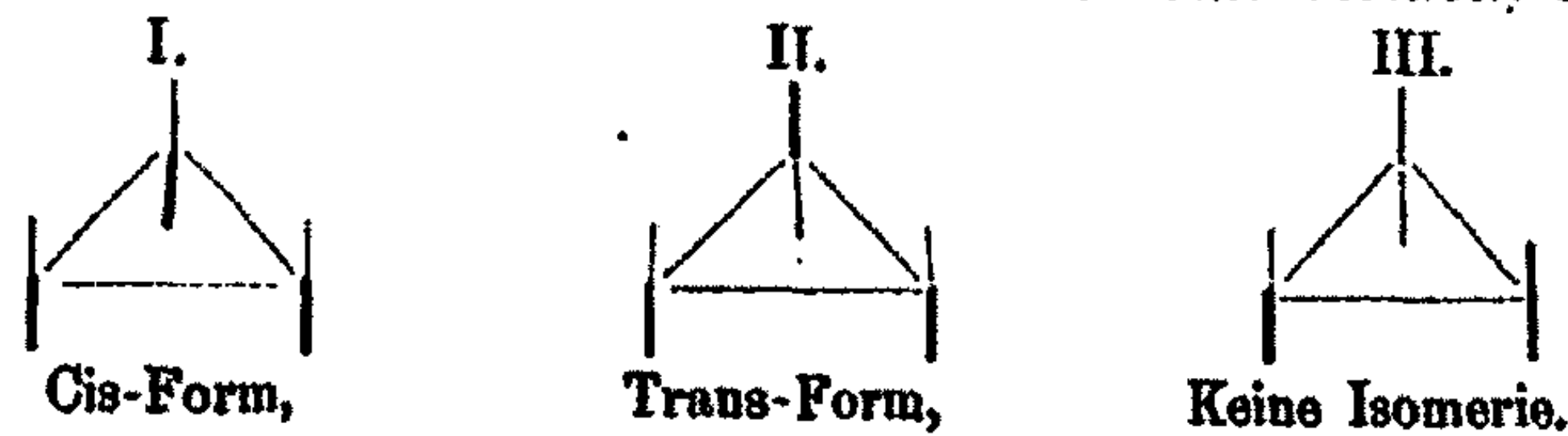
Es ist zunächst ersichtlich, dass das Monosubstitutionsproduct des Trimethylens bez. des Trithiomethylens nur in einer Form

 existiren kann.

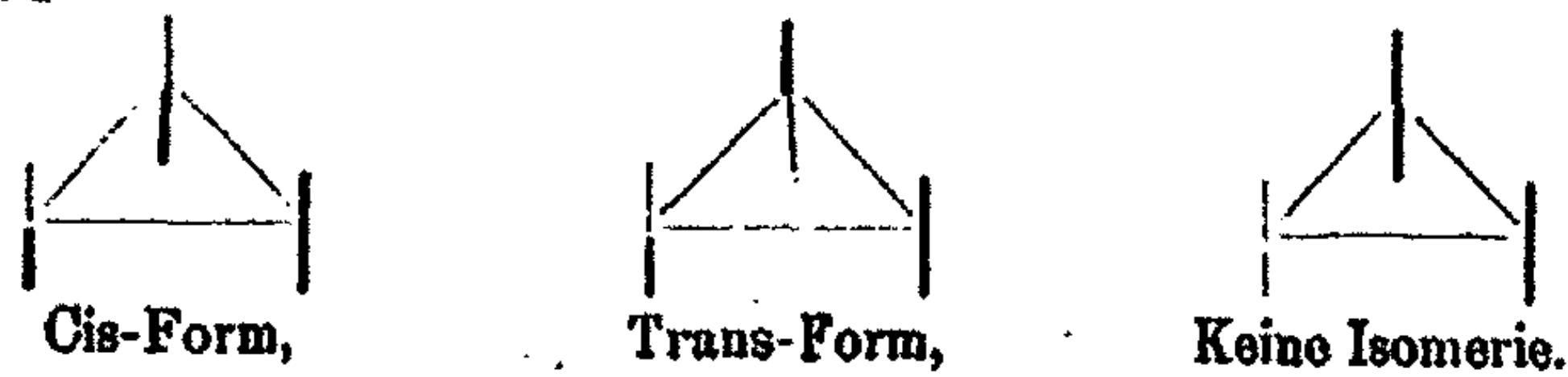
Bei den Disubstitutionsproducten ist Stereoisomerie nur möglich, wenn die Substituenten an zwei Kohlenstoffatome vertheilt sind:



Bei den Trisubstitutionsproducten sind gleichfalls zwei und nicht mehr stereoisomere Verbindungen möglich, wenn die drei (gleichartigen) Substituenten an alle drei Kohlenstoffatome vertheilt sind:



Bei Gegenwart von vier gleichartigen Substituenten treten wieder zwei Isomeriefälle auf, wenn die Substituenten so vertheilt sind, dass die Gruppe CHR zweimal vorkommt:



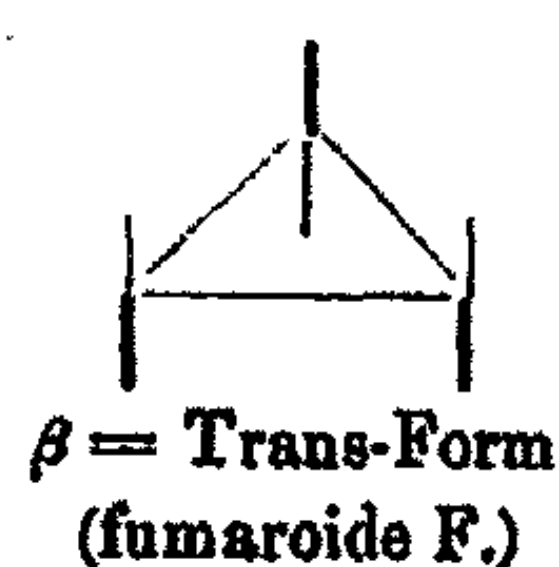
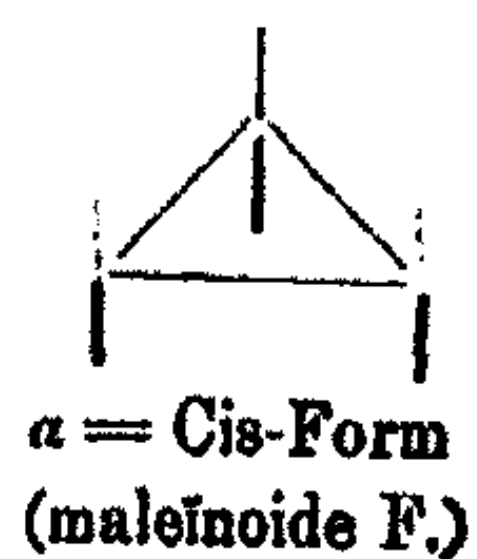
Bei den Penta- und Hexasubstitutionsproducten können Stereoisomeren nicht zu Stande kommen, wofür die Substituenten auch hier gleichartig sind. Sind letztere ungleichartig, so ist von den dreifach und höher substituirten Derivaten eine grössere Zahl von Stereoisomeriefällen möglich, welche im gegebenen Falle mit dem von uns benutzten Schema ebenso leicht wie mit Hilfe von Modellen sich feststellen lässt.

Bei den Trithioaldehyden existiren, wie früher gesagt wurde, zwei Reihen stereoisomerer Verbindungen, von welchen die Körper der einen Reihe einen höheren Schmelzpunkt besitzen, als die Isomeren der zweiten Reihe. Im Folgenden werden die niedrig schmelzenden als α -, die höher schmelzenden Isomeren als β -Modification bezeichnet werden, eine Unterscheidung, welche bei den am längsten bekannten hierher gehörenden Körpern, den beiden Trithioacetaldehyden Klinger's, seit geraumer Zeit gebräuchlich ist. Bei den Thiobenzaldehyden hat eine Aenderung der Nomenclatur insofern einzutreten, als die bisher als β -Thiobenzaldehyd bezeichnete Substanz die Benennung β -Trithiobenzaldehyd erhält. Der früher von uns als γ -Thiobenzaldehyd beschriebene Körper ist nunmehr α -Trithiobenzaldehyd zu benennen und der frühere α -Thiobenzaldehyd verliert die Bezeichnung α und ist schlechtweg als polymerer Thiobenzaldehyd von den beiden Trithiobenzaldehyden zu unterscheiden.

Alle anderen im Folgenden zu beschreibenden Substanzen sind neu und dem Vorstehenden entsprechend benannt.

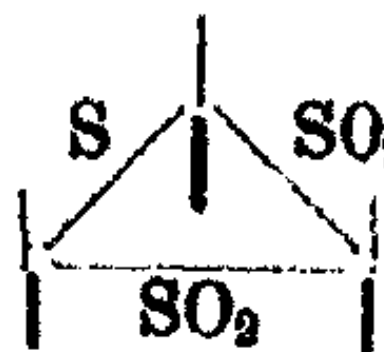
Wenn feststeht, dass die Isomerie der Trithioaldehyde auf den im Obigen dargelegten Unterschieden ihrer Constitution beruht, so erhebt sich die weitere Frage, ob die α - oder die β -Reihe der »Cis«- oder »Trans«-Form angehört.

Lässt man die aus der Beobachtung anderer Körper gezogenen Schlüsse auch für die Trithioaldehyde gelten, so würden die Körper der α -Reihe der »Cis«-Form von A. von Baeyer entsprechen, während der β -Reihe die »Trans«-Form zuzuschreiben wäre. Denn die β -Trithioaldehyde sind die beständigeren Verbindungen. Die Annahme der grösseren Stabilität für die Transform würde aber eine gewisse Begründung in dem Umstande finden, dass die Transformen dasjenige Bild der Constitution darstellen, in welchem die sich abstossenden gleichartigen Elemente und Atomgruppen in der »Fern«-stellung, die ungleichartigen, welche sich anziehen, in der »begünstigten« oder genäherten Stellung zu einander sich befinden.

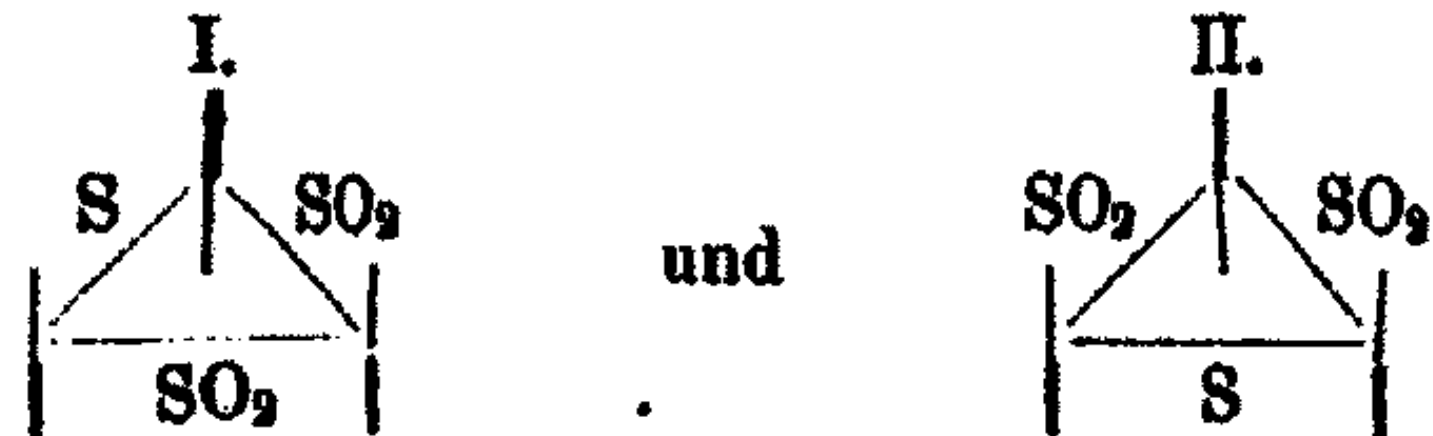


Es ist indessen auch möglich, einen directen Beweis dafür, ob die Cis-Form der α - oder der β -Reihe zukommt, zu finden:

Bei der Oxydation der Trithioaldehyde (bez. des Trithioketons) der aliphatischen Reihe erhält man Trisulfone und Disulfonsulfide¹⁾. Es ist nun ersichtlich, dass die Cisform nur ein Disulfonsulfid, dem

die Formel  zukommt, liefern kann, während der Trans-

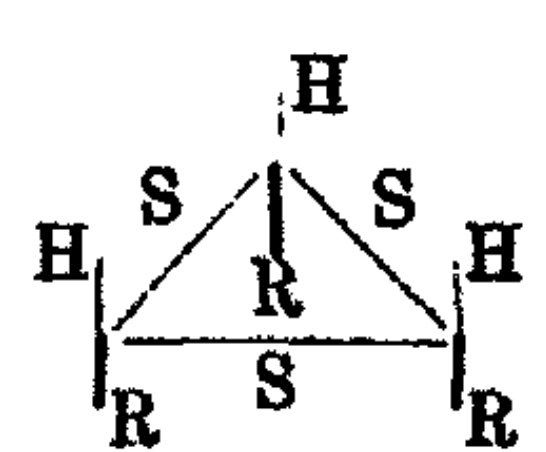
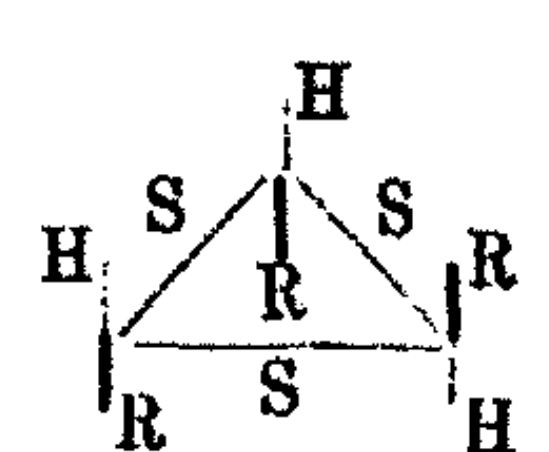
form zwei stereoisomere Disulfonsulfide entsprechen, welche durch die folgenden Schemata näher bezeichnet werden:



Ueber die in dieser Richtung angestellten Versuche wird in einer gesonderten Mittheilung berichtet werden.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten und der von uns neu dargestellten Trithioderivate der Aldehyde, welche mit * bezeichnet sind. Der Vollständigkeit halber ist auch das Trithioacetone in die Tabelle aufgenommen:

Trithioderivate.

Stammsubstanz	α = Cis oder Maleinoide F.	β = Trans oder Fumaroide F.
—		
Acetaldehyd	α -Trithioacetaldehyd Schmp. 101°	β -Trithioacetaldehyd Schmp. 125°
Benzaldehyd	α -Trithiobenzaldehyd * Schmp. 167°	β -Trithiobenzaldehyd Schmp. 225°
Anisaldehyd	α -Trithioanisaldehyd * Schmp. 127°	β -Trithioanisaldehyd * Schmp. 183°
Methylsalicylaldehyd . .	α -Trithiomethylsalicyl- aldehyd * Schmp. 157°	β -Trithiomethylsalicyl- aldehyd * Schmp. 224°

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2599 und XXIII, 73.

Stammsubstanz	α = Cis oder Maleinoide F.	β = Trans oder Fumaroide F.
Isobutylsalicylaldehyd .	α -Trithioisobutylsalicyl- aldehyd * Schmp. 142°	β -Trithioisobutylsalicyl- aldehyd * Schmp. 163°
Zimmtaldehyd	α -Trithiozimmtaldehyd * Schmp. 167°	β -Trithiozimmtaldehyd * Schmp. 215°
Formaldehyd	Trithiomethylen Schmp. 216°	
Aceton	Trithioaceton Schmp. 24°	

Die β -Trithioderivate derjenigen aromatischen Aldehyde, welche die Aldehydgruppe im Benzolkern enthalten, sind sämmtlich dadurch ausgezeichnet, dass sie aus Benzol mit je 1 Molekül Krystallbenzol krystallisiren. Durch dieses Verhalten sind diese β -Trithioderivate scharf unterschieden von den ihnen stereoisomeren α -Trithiokörpern. Man könnte versucht sein, diese Eigenschaft auf Grund einer mechanischen Vorstellung von dem Gleichgewichtszustande in den Molekülen zu erklären. Es ist ersichtlich, dass bei den β -Derivaten, nach den früher gegebenen Darlegungen, eine unsymmetrische Vertheilung der Benzolreste und der Wasserstoffatome stattfindet, und dass eine Art von Gleichgewichtszustand hergestellt wird, wenn zu dem, 2 Benzolresten gegenüberstehenden, einzelnen Benzolreste noch 1 Molekül Benzol hinzutritt. Indem wir aber die Möglichkeit einer solchen Erklärung in Betracht ziehen, halten wir dieselbe noch keineswegs für erwiesen, wohl aber für werth, an der Hand eines grösseren Beobachtungsmaterials, als uns bis jetzt zu Gebote steht, weiter geprüft zu werden.

In den folgenden Abhandlungen werden ausser den Trithioaldehyden der Tabelle auch diejenigen Substanzen beschrieben, welche bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ohne Condensationsmittel oder von farblosem Schwefelammonium auf die in Alkohol gelösten Aldehyde der aromatischen Reihe gebildet werden.

Universitäts-Laboratorium, Freiburg i. Br.

236. E. Baumann und E. Fromm: Die Thioderivate des Benzaldehyds.

(Ueber Thioaldehyde. VI. Mittheilung.)

[Eingegangen am 2. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Frd. Tiemann.]

1. Moleculargewichtsbestimmung polymerer Thioaldehyde.

Bevor wir in die Erörterung der Frage nach der Constitution der polymeren Thioaldehyde überhaupt eintreten konnten, war es erforderlich Aufschluss über die Grösse der Moleküle der schon bekannten Thioaldehyde zu gewinnen. Da die wenigsten dieser Körper ohne Zersetzung verflüchtigt werden können, war der geeignetste Weg zu diesem Ziele die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult's Methode. Als Lösungsmittel waren aber Eisessig und Benzol auszuschliessen, weil die Mehrzahl der in Betracht kommenden Körper in denselben zu schwer löslich ist. Dagegen leistete uns hierbei die besten Dienste das Naphtalin, welches ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für fast alle Sulfide ist. Erfahrungen über die Brauchbarkeit des Naphtalins als Lösungsmittel bei Raoult'schen Moleculargewichtsbestimmungen liegen von Raoult¹⁾, Fabinyi²⁾, Eykmann³⁾ und Beckmann vor, deren Beobachtungen über eine grosse Reihe von verschieden zusammengesetzten Stoffen sich erstrecken. Allein obschon die genannten Autoren auf Grund ihrer Versuche die ausgezeichnete Brauchbarkeit des Naphtalins als Lösungsmittel bei Raoult's Methode constatiren, sind sie doch von erheblich differenten Werthen für die moleculare Depression ausgegangen. Während Raoult die Zahl 82 hierfür aufstellte, berechnete sie Fabinyi im Mittel aus seinen Versuchen zu 85.6, und noch viel grösser und in entgegengesetzter Richtung liegend ist die Abweichung der von Eykmann für denselben Werth ermittelten Zahl. Eykmann fand bei einer Reihe verschiedenartig constituirter Körper für jene Constante Werthe, welche zwischen 68.3 und 76.6 sich bewegten, wobei zu bemerken ist, dass dieselbe in der Mehrzahl der Beobachtungen Eykmann's nur wenig von der Zahl 70 abwich. Eykmann erinnert den von Raoult und Fabinyi aufgestellten Werthen gegenüber daran, dass der nach der van t'Hoff'schen Formel aus der latenten Schmelzwärme berechnete Werth für Naphtalin die Zahl 69.4 ergebe, welche, auch in ausgezeichneter Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Eykmann's steht. Zu den gleichen Resultaten ist

¹⁾ Compt. rend. 108, 1308.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 38.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 203.

E. Beckmann¹⁾ kürzlich gelangt. Schon bei dieser Sachlage erschien es uns werthvoll, zunächst eigene Versuche über die Mol. Depression des Naphtalins anzustellen. Da Moleculargewichtsbestimmungen mit Anwendung des Naphtalins bei schwefelhaltigen Körpern (Sulfiden) überhaupt nicht vorliegen, war es ausserdem geboten, zunächst festzustellen, ob und mit welchem Resultate dabei die genannte Methode zu verwerthen ist.

Für die von uns zu untersuchenden Substanzen, welche sämmtlich ein hohes Moleculargewicht besitzen, war es günstig, dass das Naphtalin eine hohe Moleculardepression besitzt, ein Umstand, den auch Eykman zu Gunsten der Anwendung des Phenols als Lösungsmittel geltend gemacht hat.

Wir bedienten uns eines Apparates, welcher einfacher als der Beckmann'sche, auch von dem von Eykman empfohlenen, bei welchem letzterem eine Rührvorrichtung fehlt, in einigen Punkten verschieden ist. Wir fanden bei einigen vorläufigen Versuchen, dass bei den Concentrationen unserer Naphtalinlösungen, welche zum Theil erheblich geringer sind, als bei Eykman's Versuchen, der Rührer nicht gut zu entbehren war.

Die Anordnung unseres Apparates erhellt aus der beigefügten Zeichnung: a ist ein starkwandiges cylindrisches Gefäss von 3 cm Durchmesser und 10 cm Länge, welches sich bei b zu einem offenen Fortsatze von 5 cm Länge erweitert. Als Verschluss dient ein becherförmiger Einsatz c, welcher in die Erweiterung so hineinpasst, dass er darin festsetzt; in demselben befinden sich 2 runde Oeffnungen für Thermometer und Rührer; letztere sind durch Korkscheiben d und e in den Oeffnungen frei aufgehängt.

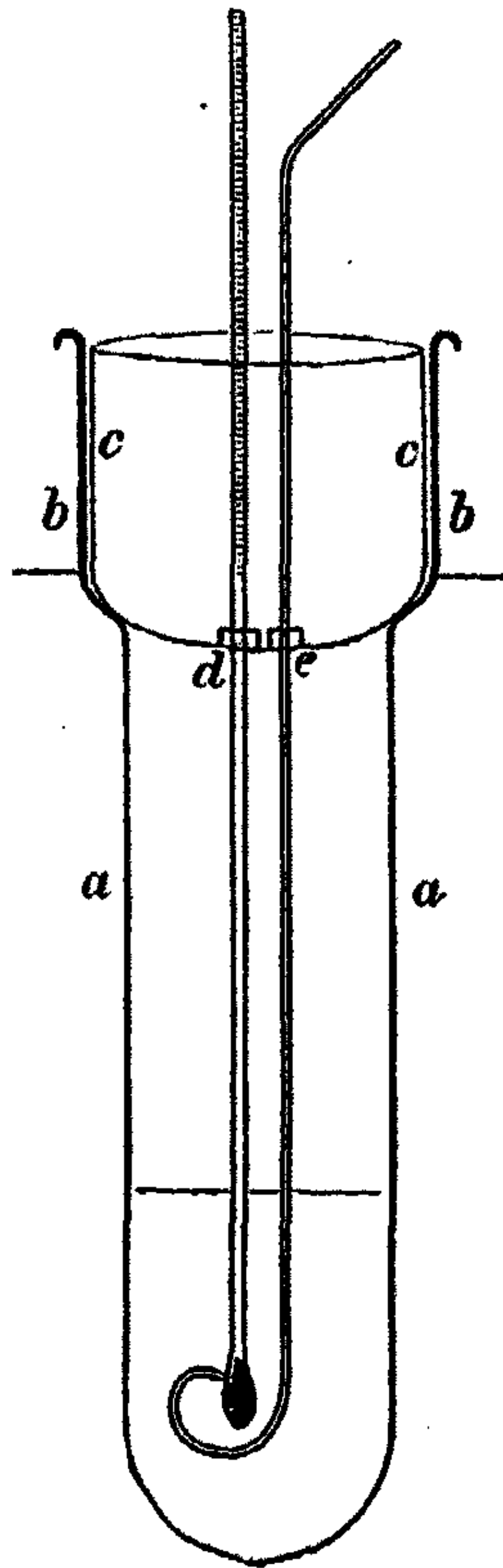
Bei den Bestimmungen wird dieser Apparat bis an die bei b bezeichneten Linien in ein mit Wasser nahezu gefülltes Becherglas eingetaucht, welches durch eine Gasflamme geheizt wird. Um nach erfolgtem Schmelzen nicht längere Zeit warten zu müssen, wird das Wasserbad durch Zugeben von kaltem Wasser auf die gewünschte Temperatur abgekühlt.

Bei früheren Versuchen bedienten wir uns statt des Glaseinsatzes c eines gewöhnlichen, doppelt durchbohrten Korkes, dabei stellte sich bald die Schwierigkeit ein, dass erhebliche Mengen von Naphtalin in die Bohrungen des Korkes sublimirten, wodurch der Rührer unbeweglich wurde. Eine solche Störung wird bei der geschilderten Versuchsanordnung dadurch, dass man den Boden des Glaseinsatzes, welcher zweckmässig noch mit Watte bedeckt wird, mit erwärmt, gänzlich ausgeschlossen.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. VII, 328.

Unser Thermometer ist von 69 bis 72° in $\frac{1}{20}$ Grade getheilt, so zwar, dass mit ziemlicher Sicherheit noch $\frac{1}{100}$ Grade abgelesen werden können.

Das verwendete Naphtalin war das käufliche Präparat, welches aus Alkohol umkrystallisirt und, um die letzten Spuren von Alkohol zu vertreiben, auf dem Wasserbade eine Zeit lang geschmolzen erhalten wurde. Es schmolz bei wenig unter 79.5°. Zu jedem Versuche dienten 30 g Naphtalin. Die für die Erstarrungstemperaturen



notirten Werthe sind immer die Mittel von 3 Ablesungen, welche unter sich niemals um mehr als $\frac{1}{100}$ bis $\frac{2}{100}$ Grade differirten.

Bei den Bestimmungen des Werthes T konnten auch wir die von Raoult und Fabinyi aufgestellten Werthe von 82 bzw. 85 niemals erreichen.

Die von uns gefundenen Zahlen stimmen vielmehr mit den Eyckmann'schen Werthen (im Mittel 71.4) fast völlig genau überein, und fallen fast mit der aus der van t'Hoff'schen Formel berechneten Zahl (69.4) zusammen.

Es gibt zur Zeit nur wenige Trithioaldehyde und verwandte Körper, deren Moleculargewichte einwandfrei bestimmt sind. Wir haben uns deshalb auf 4 Substanzen für die Bestimmung des Werthes T beschränken müssen. Für diesen ergaben 7 Versuche im Mittel die Zahl 69.6, wobei Schwankungen von 67 bis 72 vorkamen.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse dieser Versuche:¹⁾

Substanz	Formel	P	C	L	M	$\frac{C \cdot L \cdot M}{P \cdot 100} = T$
1. Trithioformaldehyd .	$C_3H_6S_3$	0.529	0.88	30	138	69
Derselbe	»	0.4265	0.74	30	138	72
2. α -Trithioacetaldehyd	$C_6H_{12}S_3$	0.4965	0.62	30	180	67
3. β -Trithioacetaldehyd	$C_6H_{12}S_3$	0.4125	0.54	30	180	71
Derselbe	»	0.8615	1.08	30	180	67.7
Derselbe	»	1.7185	2.20	30	180	69.2
4. Trimethylen- tetrasulfid	$C_3H_6S_4$	0.516	0.72	30	170	71

Im Mittel $T = 69.6$

Vom Trithioformaldehyd hat A. W. von Hofmann²⁾ das Moleculargewicht durch die Dampfdichte ermittelt. Klinger³⁾ bestimmte auf gleiche Weise das Moleculargewicht vom α - und vom β -Trithioacetaldehyd, und erhielt dabei dieselben Werthe (für $C_6H_{12}S_3$), welche A. W. von Hofmann²⁾ bei dem früher sogenannten festen »Sulfaldehyd« (welcher, wie Klinger zeigte, ein nicht ganz reines Gemenge von α - und β -Trithioaldehyd darstellte) beobachtet hatte. Vom Trimethylentetrasulfid hat E. Baumann⁴⁾ nach Raoult's Methode mit Eisessig das Moleculargewicht bestimmt.

Da es von Interesse ist zu erfahren, wie die mittelst Eisessig und mit Naphtalin gefundenen Werthe bei denselben Substanzen unter einander stimmen, haben wir vom α - und vom β -Trithioacetaldehyd mit der Eisessigmethode Bestimmungen ausgeführt, und stellen die hierbei erzielten Werthe mit den aus den T-Bestimmungen des Naphtalins berechneten Zahlen neben einander. Das Trimethylensulfid ist in Eisessig nicht hinreichend löslich. Vom Trimethylentetrasulfid liegen beide Bestimmungen schon vor:

¹⁾ Die Buchstaben bedeuten wie üblich: P = Gewicht der Substanz in Grammen, C = beobachtete Depression in Graden, L = Gewicht des Lösungsmittels in Grammen, M = Moleculargewicht, T = moleculare Depression.

²⁾ Diese Berichte III, 588.

³⁾ Diese Berichte XI, 1024.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 1871.

Substanz	Moleculargewicht:		
	In Naphtalin (T=70)	In Eisessig (T=89)	Theorie
α -Trithioacetaldehyd .	188	184	180
β -Trithioacetaldehyd .	178.5	185	180
Trimethyltetrasulfid	167	177 u. 165	170

2. Die Thiobenzaldehyde.

Mit diesem Namen werden zur Zeit 3 verschiedene Substanzen bezeichnet, deren Moleculargewichte nicht bekannt sind:

1. Der α -Thiobenzaldehyd, welchen Laurent durch Einwirkung von Schwefelammonium auf eine weingeistige Lösung von Bittermandelöl dargestellt hat. Nach Klinger ist dieses Product identisch mit dem von ihm durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl gewonnenen Körper. Er ist amorph, erweicht zwischen $83-85^{\circ}$ und schmilzt bei etwas höherer Temperatur, er löst sich leicht in Benzol und Chloroform, in Alkohol ist er unlöslich. Aus der Benzollösung wird er durch Alkohol gefällt.

2. Der β -Thiobenzaldehyd, welchen Klinger durch Einwirkung einer geringen Menge von Jod auf die Benzollösung des α -Thiobenzaldehyds erhalten hat. Schmelzpunkt $225-226^{\circ}$. Er entsteht als Hauptproduct bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Benzaldehyd in weingeistiger Salzsäure, ferner durch die Einwirkung von Jod auf die Benzollösung des γ -Thiobenzaldehyds in wenigen Minuten, langsamer beim Stehen einer Lösung von γ -Thiobenzaldehyd in Jodäthyl. Er krystallisirt mit Benzol zu der Verbindung $3(C_7H_6S) + C_6H_6$. Dieser Umstand wies schon darauf hin, dass der β -Thiobenzaldehyd trimolecular sei, war aber dafür noch kein endgiltiger Beweis. Er ist in Benzol, Alkohol, Aether, Eisessig sehr schwer löslich, und kann am besten aus heissem Benzol oder siedendem Eisessig umkrystallisirt werden.

3. Der von uns vorläufig als γ -Thiobenzaldehyd bezeichnete Körper, welcher als Nebenproduct bei der Darstellung der β -Modification entsteht und reichlich gebildet wird, wenn man Schwefelwasser bei Gegenwart von wenig Salzsäure und bei niederer Temperatur auf Bittermandelöl einwirken lässt. Schmelzpunkt 167° . Er ist in Benzol und in Chloroform viel leichter löslich als die β -Modification und geht mit Jod oder mit Jodäthyl in die β -Modification über¹⁾.

Von einer früher als γ -Modification des Thiobenzaldehyds angesehenen Substanz, welche bei $60-70^{\circ}$ schmilzt, hat Klinger²⁾ gezeigt, dass sie identisch mit dem Benzyldisulfid ist.

¹⁾ Baumann und Fromm loc. cit.

²⁾ Diese Berichte XV, 862.

Von diesen Thiobenzaldehyden entspricht die β -Modification hinsichtlich der Art ihrer Bildung ebenso sehr als durch ihre Eigenschaften dem β -Trithioacetaldehyd, während in dieser Beziehung die γ -Modification des Thiobenzaldehyds dem α -Trithioacetaldehyd gleich kommt und von nun ab als α -Trithiobenzaldehyd bezeichnet wird.

Die Moleculargewichtsbestimmungen zeigten in der That, dass beide Körper trimolecular sind:

	g Sub- stanz	g Naph- talin	beob. De- pression	Moleculargewicht Gefunden	Moleculargewicht Berechnet für $(C_7H_6S)_3$
β -Trithiobenzaldehyd Schmp. 225°.	0.515	30	0.36°	342	366
α -Trithiobenzaldehyd Schmp. 167°.	0.6235	30	0.40°	364	366

Ganz andere Werthe ergaben sich bei der Moleculargewichtsbestimmung der nach Laurent und nach Klinger dargestellten amorphen Thiobenzaldehyde. Bei der Bereitung des Thiobenzaldehyds nach Klinger's Vorschrift beobachteten wir, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von reinem Benzaldehyd in den von Klinger angegebenen Verhältnissen keineswegs alsbald der in Alkohol unlösliche Körper sich abscheidet, sondern dass die mit Schwefelwasserstoff gesättigte alkoholische Lösung viele Stunden lang fast völlig klar bleibt; sehr allmählich tritt eine Trübung ein und erst nach Tagen entsteht eine merkliche Abscheidung jenes Körpers, der sich an den folgenden Tagen weiter vermehrt, bis nach 8—10 Tagen der Geruch nach Schwefelwasserstoff völlig verschwunden ist. Wendet man benzoësäurehaltiges Bittermandelöl an, so tritt die genannte Reaction früher ein und ist viel schneller beendigt als bei Anwendung von reinem Bittermandelöl. Das Product ist in beiden Fällen das gleiche. Die Reinigung dieser Substanzen geschah, wie Klinger es vorschreibt, durch Lösen derselben in Benzol und Fällen der Benzollösung mit Alkohol. Dabei erhält man in jedem Falle zunächst eine zähe mehr oder weniger röthlich gefärbte Masse, welche unter der Luftpumpe allmählich völlig erhärtet, nachdem Reste von zurückgehaltenem Benzol abgedunstet sind. Zu den Bestimmungen dienten die sorgfältig getrockneten Präparate, welche zwischen 80 und 90° erst sinterten, dann schmolzen.

Moleculargewichtsbestimmungen:

	g Sub- stanz	g Naph- talin	beob. De- pression	Moleculargewicht Gefunden	Moleculargewicht Berechnet für $(C_7H_6S)_3$
1. Thiobenzaldehyd	1.556	30	0.30°	1210	1220
nach Laurent	1.575	30	0.30°	1225	1220

	g Sub- stanz	g Naph- talin	beob. De- pression	Moleculargewicht	
				Gefunden	Berechnet für $(C_7H_6S)_9$
2. Thiobenzaldehyd nach Klinger (aus reinem Benz- aldehyd)	2.2745	30	0.50°	1062	1098

Das Verhalten dieser Körper spricht dafür, dass sie nicht eine einheitliche Verbindung sondern eine Gemenge ähnlicher Stoffe darstellen, welche sämmtlich ein hohes Molekül besitzen müssen. Durch den Versuch wird nicht ohne Weiteres zu entscheiden sein, ob ein Körper des 9 oder 10fachen Moleküls vom Thiobenzaldehyd (C_7H_6S) vorliegt. Man muss sich aber hierbei erinnern, dass die höchste nach der Raoult'schen Methode gefundene Zahl immer die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hat. Manche Umstände sprechen sogar dafür, dass die obigen Werthe noch etwas zu niedrig sind, und dass dem Hauptbestandtheil vielleicht die Formel $(C_7H_6S)_{12}$ zukommt (s. u.). Wie dem aber auch sein mag, unsere Versuche zeigen jedenfalls zur Evidenz, dass die nach Laurent und Klinger gebildeten Thiobenzaldehyde mit den Trithioaldehyden ganz und gar nichts zu thun haben.

Wir haben indessen nicht unterlassen, zu prüfen, ob nicht etwa durch wiederholtes Lösen und Fällen des Klinger'schen Körpers nicht noch ein anderer Thiobenzaldehyd wenn auch in kleinen Mengen abgeschieden werden könne. Dabei wurde lediglich festgestellt, dass durch das wiederholte Lösen und Erwärmen des Präparates eine partielle Verwandlung desselben in den in Benzol sehr schwer löslichen β -Thiobenzaldehyd (Schmelzpunkt 225°) sehr allmählich bewirkt wird, während der grössere in Benzol leicht lösliche Theil von dem ursprünglichen Product in Nichts verschieden war.

Da die Präparate des polymeren Thiobenzaldehyds weder durch die Art ihrer Darstellung noch durch ihre Eigenschaften ihre Reinheit verbürgten, und nur wenige zum Theil vor sehr langer Zeit (1838) angestellte Analysen derselben vorliegen, haben wir die von uns gewonnenen Substanzen analysirt:

Analysen des polymeren Thiobenzaldehyds:

- I. Präparat nach Laurent, welches bei 70° erweichte, bei 90° geschmolzen war, farbloses Pulver.
 - 0.1619 g Substanz gaben 0.4025 g Kohlensäure = 67.82 pCt. Kohlenstoff und 0.0745 g Wasser = 5.13 pCt. Wasserstoff.
 - 0.1015 g Substanz gaben 0.2015 g Baryumsulfat = 27.26 pCt. Schwefel.
- II. Präparat aus benzoësäurefreiem Bittermandelöl nach Klinger, schwach roth gefärbt, erweicht bei 70° , sintert bei $80-83^\circ$ und ist bei 90° geschmolzen.

0.1833 g Substanz gaben 0.4587 g Kohlensäure = 67.95 pCt. Kohlenstoff und 0.0925 g Wasser = 5 pCt. Wasserstoff.

0.109 g Substanz gaben 0.2135 g Baryumsulfat = 26.9 pCt. Schwefel.

III. Präparat aus Bittermandelöl, welches viel Benzoësäure enthielt, verhielt sich beim Erhitzen wie II.

0.2145 g Substanz gaben 0.5863 g Kohlensäure = 68.21 pCt. Kohlenstoff und 0.0945 g Wasser = 4.89 pCt. Wasserstoff.

0.111 g Substanz gaben 0.2145 g Baryumsulfat = 26.54 pCt. Schwefel.

Die aus allen 3 Producten erhaltenen Werthe stimmen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, mit der Formel eines polymeren Thiobenzaldehyds annähernd überein. Indessen sind die für den Schwefel gefundenen Werthe von 0,3 bis zu 1 pCt. zu hoch, während der Kohlenstoffgehalt um einen ungefähr gleichen Betrag zu niedrig sich ergibt:

	I.	II.	III.	Berechnet für $(C_7H_6S)_x$
C	67.82	67.95	68.21	68.85 pCt.
H	5.13	5.00	4.89	4.92 >
S	27.26	26.90	26.54	26.23 >
	100.21	99.85	99.64	100.00 pCt.

Ob die Ursache der Abweichung der Analysen von den berechneten Werthen in einer geringen Beimengung von freiem Schwefel zu suchen ist, oder ob eine schwefelreichere Substanz dem polymeren Thiobenzaldehyd beigemischt ist, wird schwer zu entscheiden sein. Es ist aber daran zu erinnern, dass gerade das Präparat I, bei welchem die grössten Differenzen der gefundenen und der berechneten Werthe sich finden, unter Bedingungen gewonnen wurde, durch welche eine Beimengung von Schwefel sehr leicht bewirkt werden kann.

Bei verschiedenen Darstellungen des Laurent'schen Thiobenzaldehyds haben wir beobachtet, dass aus der von dem Hauptproduct der Reaction abfiltrirten Flüssigkeit beim Stehen tafelförmige Krystalle sich absonderten, deren Menge immer gering blieb. Dieselben waren in Wasser unlöslich, in Chloroform leicht, in Aether etwas schwer, und in Alkohol sehr schwer löslich. Ihr Schmelzpunkt lag bei 126°. Beim Erhitzen für sich oder mit Alkali entwickelte diese Substanz Ammoniak.

0.200 g derselben gaben 6 ccm Stickstoff bei 16° und 735 mm Druck = 3.38 pCt. Stickstoff.

Diese Substanz ist nichts anderes, als das von Laurent ¹⁾ dargestellte Thiobenzaldin $C_{21}H_{19}NS_2$, für welches ein Stickstoffgehalt

¹⁾ Durch längere Einwirkung von wässrigem Schwefelammonium auf Benzaldehyd, Ann. chem. pharm. 38, 323.

von 4.01 pCt. sich berechnet. Das Thiobenzaldin schmilzt nach Laurent bei 125—126°. Einen weiteren Beleg der Identität beider Körper ergab die Moleculargewichtsbestimmung:

g Subst.	g Naphtalin	beob. Depression	Moleculargewicht	
			Gef.	Ber. f. $C_{21}H_{19}NS_2$
0.4035	30.0	0.29°	324	349

Aus dem bisher Mitgetheilten geht hervor, dass man auf allen bis jetzt bekannten Wegen, welche zur Bildung von Thioderivaten des Benzaldehyds führen, immer nur 2 Trithioaldehyde erhält, von welchen der niedriger schmelzende (frühere γ -Modification) als α -Trithiobenzaldehyd zu bezeichnen ist, während der frühere β -Thiobenzaldehyd die genauere Benennung β -Trithiobenzaldehyd erhält.

Der frühere α -Thiobenzaldehyd (Laurent und Klinger) verliert dagegen die Bezeichnung α und wird am einfachsten polymerer Thiobenzaldehyd schlechtweg genannt. Seine Analogon in der aliphatischen Reihe ist der polymere Thioformaldehyd von Wohl.

Es erübrigt an dieser Stelle noch einige Bemerkungen über die Art der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Bittermandelöl hinzuzufügen.

Leitet man Schwefelwasserstoff in trockenes Bittermandelöl, so wird derselbe langsam aber merklich absorbirt, indem das Oel allmählich syrupdicke Consistenz annimmt. Nach einigen Tagen bemerkt man die Abscheidung kleiner Wassertröpfchen in demselben und bei längerem Stehen im verschlossenen Gefässe verschwindet der Geruch des Schwefelwasserstoffs vollständig. Das Reactionsproduct enthält immer unverändertes Bittermandelöl, welches durch Behandlung mit Alkohol von dem schwefelhaltigen Producte getrennt werden kann. Letzteres ist frisch bereitet zum Theil in Alkali löslich, verliert diese Eigenschaft aber bald, namentlich wenn es unter Alkohol aufbewahrt wird. Der in Alkalien lösliche Körper spaltet beim Erwärmen mit Bleilösung leicht Schwefelwasserstoff ab, eine Eigenschaft, welche die polymeren Thiobenzaldehyde nicht mehr zeigen.

Dieselben Producte erhält man, wenn man Schwefelwasserstoff in Bittermandelöl leitet, welches unter Wasser sich befindet, auch hier entsteht bald der polymere Thiobenzaldehyd.

In keinem Falle wird aber bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff allein auf das Bittermandelöl ein Trithioaldehyd gebildet. Wird der polymere Thiobenzaldehyd mit Benzol wiederholt erwärmt (s. oben) oder mit wenig Salzsäure erhitzt¹⁾ oder mit Jod, Jodäthyl oder Säurechloriden (Klinger l. c.) behandelt, so entsteht immer der β -Trithiobenzaldehyd.

¹⁾ Böttinger, Diese Berichte XII, 1057.

Dass indessen der polymere Thiobenzaldehyd nicht das erste Product der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf den Benzaldehyd ist, beobachtet man am deutlichsten, wenn die weingeistige Lösung von reinem Bittermandelöl mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird. Diese Lösung bleibt (bei Ausschluss von Säure) viele Stunden lang klar, und die Abscheidung der in Alkohol unlöslichen schwefelhaltigen Producte schreitet sehr langsam fort, auch nachdem sie einmal begonnen hat. Entfernt man durch Kohlensäure den freien Schwefelwasserstoff aus der alkoholischen Lösung, so giebt Bleiacetat eine anfanglich gelbe Fällung, welche allerdings bald durch Bildung von Schwefelblei schwarz wird.

Die zuletzt genannten Erscheinungen zeigen an, dass der Benzaldehyd, wie die Aldehyde der aliphatischen Reihe, zunächst mit Schwefelwasserstoff zu einem Oxymercaptan ($C_6H_5CH \begin{smallmatrix} OH \\ \swarrow \\ SH \end{smallmatrix}$) sich vereinigt. Dieses ist aber viel unbeständiger als die aus Formaldehyd und Acetaldehyd gebildeten Oxymercaptane und geht bald, ohne dass wasserentziehende Mittel einwirken (in der alkoholischen Lösung kann hierbei allerdings die wasserentziehende Wirkung des Alkohols in Betracht kommen) in den polymeren Thiobenzaldehyd über. Ob dieser einen einheitlichen Körper darstellt, ist mehr als fraglich. Wahrscheinlich besteht er aus einem Gemenge von polymeren Thioaldehyden, welche aber immer durch die Vereinigung einer wesentlich grösseren Zahl von Molekülen, als drei, gebildet sind. Bei diesen Körpern ist ausserdem auch noch Stereoisomerie möglich.

Die Trithiobenzaldehyde sind völlig geruchlos. Die nach Laurent oder Klinger gewonnenen Präparate des polymeren Thiobenzaldehyds riechen, frisch bereitet, stark lauchartig. In dem Masse aber als diese Körper durch Lösen und Wiederfällen gereinigt werden, nimmt der Geruch ab und verschwindet schliesslich. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass in dem ersten Producte der monomoleculare Thiobenzaldehyd in geringer Menge enthalten ist, oder dass er aus einem Bestandtheile dieses Productes ($C_6H_5CH \begin{smallmatrix} SH \\ \swarrow \\ OH \end{smallmatrix}$) leicht abgespalten wird.

Freiburg i. Br., Universitätslaboratorium.

237. E. Baumann und E. Fromm: Ueber aromatische Thioaldehyde.

(Ueber Thioaldehyde VII. Mittheilung).

[Eingegangen am 2. Mai; mitgetheilt von Hrn. F. Tiemann].

Da eine Verallgemeinerung der aus dem Verhalten des Benzaldehydes gezogenen Schlüsse nicht möglich war, bevor nicht auch das Verhalten anderer Aldehyde der aromatischen Reihe gegen Schwefelwasserstoff bekannt war, haben wir eine Reihe solcher Körper in gleicher Weise geprüft, wie es zuvor mit dem Benzaldehyd geschah.

1. Thioderivate des Anisaldehydes.

Der Anisaldehyd verhält sich gegen Schwefelwasserstoff unter gleichen Bedingungen fast genau so wie der Benzaldehyd.

Eine völlige Uebereinstimmung dieses wie aller anderen von uns untersuchten Aldehyde mit dem Benzaldehyd zeigt sich hinsichtlich der Bildung der beiden Trithioaldehyde. Die allgemeinen Bedingungen, von welchen die Bildung der α - und der β -Trithioaldehyde abhängig ist, sind immer dieselben. Nur beobachtet man im einzelnen Falle, dass bald die eine, bald die andere ihren Einfluss stärker geltend macht. Zuweilen gelingt es nicht ohne Weiteres, beide Trithioaldehyde, welche, wie früher gezeigt wurde, beim Benzaldehyd immer neben einander entstehen, beim ersten Versuche zu erhalten. Die Gewinnung der β -Trithioaldehyde macht in keinem Falle irgend eine Schwierigkeit. Zu ihrer Darstellung löst man 10 g des Aldehyds in 100 ccm alkoholischer Salzsäure und sättigt die Mischung mit Schwefelwasserstoff. Letzterer erstarrt bald zu einem Krystallbrei, welcher abgesaugt, und aus Benzol oder Eisessig umkrystallisirt wird. Dabei entstehen gefärbte und harzige Nebenproducte, wenn stärkere Erwärmung während der Reaction vermieden wird, nur in Spuren. Beim Benzaldehyd werden unter diesen Bedingungen neben dem β -Trithioaldehyd immer auch geringe Mengen der α -Verbindung (ca. $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ von der Menge des β -Trithioaldehydes) gebildet. Aus Anisaldehyd erhält man unter den gleichen Umständen ausschliesslich die β -Verbindung. Von der α -Verbindung konnte keine Spur aufgefunden werden, auch nicht, als die Menge der Salzsäure erheblich reducirt wurde. Im Allgemeinen ist es für die Gewinnung der α -Trithioaldehyde der aromatischen Reihe zweckmässig folgende Mengenverhältnisse anzuwenden: 10 Theile Aldehyd, 100 Theile Alkohol und 10 Theile concentrirte wässrige Salzsäure¹⁾. Indessen auch bei

¹⁾ Man kann mit dem Salzsäurezusatz noch bis auf 5 Theile zurückgehen; bei stärkerer Verdünnung erhält man indessen neben den Trithio-

Anwendung dieser Verhältnisse erhielten wir aus dem Anisaldehyd neben unkrystallisierbaren Producten Anfangs nur die β -Verbindung. Erst als wir den Temperaturverhältnissen bei der Reaction die genügende Aufmerksamkeit schenkten, gelang die Darstellung der α -Verbindung. Man erhält den α -Trithioanisaldehyd in guter Ausbeute, wenn man die alkoholische Lösung des Anisaldehyds, welcher 10 pCt. concentrirte Salzsäure zugesetzt werden, in einer Kältemischung auf minus 5—10° abkühlt und bei dieser Temperatur mit Schwefelwasserstoff sättigt. Auch hier erstarrt die Flüssigkeit nach einiger Zeit — langsamer als bei der Bereitung des β -Trithioaldehydes — zu einem Krystallbrei. Dieser wird abgesaugt mit Alkohol gewaschen und mit Benzol geschüttelt. Das Benzol löst den α -Trithioanisaldehyd leicht, während die β -Verbindung ungelöst zurückbleibt. Durch Zusatz von viel Weingeist zu der Benzollösung wird der α -Trithioanisaldehyd krystallinisch gefällt und durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist gereinigt.

a) α -Trithioanisaldehyd, $C_{24}H_{24}S_3O_3$.

Der α -Trithioanisaldehyd bildet kleine nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 127°. Er ist in Benzol leicht, schwerer in Eisessig, sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich. Setzt man zu der Lösung in Benzol ein Körnchen Jod, so erstarrt die Flüssigkeit in weniger als einer Minute zu einem Krystallbrei des β -Trithioanisaldehyds. Die gleiche Umwandlung bewirkt Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb von 1—2 Tagen.

Bei den Analysen ergaben 0.2444 g Substanz:

0.5646 g Kohlensäure = 63.0 pCt. Kohlenstoff und 0.1193 g Wasser = 5.42 pCt. Wasserstoff.

0.1145 Substanz lieferten 0.1725 g Baryumsulfat = 20.7 pCt. Schwefel.

	Ber. für $C_{24}H_{24}S_3O_3$	Gefunden
C	63.16 pCt.	63.00 pCt.
H	5.26 „	5.42 „
S	21.05 „	20.70 „
O	10.53 „	—
	100.00 pCt.	

Bei der Molekulargewichtsbestimmung wurden folgende Werthe beobachtet:

g Substanz	g Naphtalin	Beobachtete Erniedrigung	Molekulargew. Gefunden	Molekulargew. Ber. für $C_{24}H_{24}S_3O_3$
0.6595	30.0	0.34	453	456.

aldehyden schon erhebliche Mengen nicht krystallisirender Producte, welche Gemenge der hochpolymerisirten Thioaldehyde mit sauerstoffhaltigen Substanzen darstellen.

b) β -Trithioanisaldehyd, $C_{24}H_{24}S_3O_3$.

Die β -Verbindung ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als der α -Trithioaldehyd. In kaltem Benzol ist er fast unlöslich; von siedendem Benzol wird er reichlich aufgenommen und krystallisiert beim Erkalten der Lösung in durchsichtigen Tafeln und Blättchen, welche 1 Molekül Krystallbenzol enthalten. Aus heissem Eisessig krystallisiert er gleichfalls in Tafeln und Blättchen, welche, um ganz frei von Eisessig zu sein, bei 120° getrocknet werden müssen. Die reine Substanz schmilzt bei 183° , die benzolhaltige schon bei $175-177^\circ$.

Das Krystallbenzol ist ausserordentlich fest gebunden. Es entweicht erst völlig bei stundenlangem Erhitzen auf 150° .

Analysen:

1.2600 g Substanz verloren bei $145-150^\circ$ 0.1886 g = 14.97 pCt.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{24}S_3O_3 \cdot C_6H_6$
Benzol	14.97	14.61 pCt.

0.193 benzolfreie Substanz gaben 0.4472 g Kohlensäure = 63.19 pCt. Kohlenstoff und 0.918 g Wasser = 5.28 pCt. Wasserstoff.

0.0865 benzolfreie Substanz gaben 0.1325 g Baryumsulfat = 21.04 pCt. Schwefel.

	Ber. für $C_{24}H_{24}S_3O_3$	Gefunden
C	63.16	63.19 pCt.
H	5.26	5.28 "
S	21.05	21.04 "
O	10.53	—
	100.00	

Molekulargewichtsbestimmung:

g Substanz	g Naphtalin	Beobachtete Erniedrigung	Gefunden	Molekulargewicht. Ber. für $C_{24}H_{24}S_3O_3$
0.614	30.0	0.32	448	456.

c) Thioanisaldehyd, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung von Anisaldehyd.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf eine alkoholische Lösung von Anisaldehyd erfolgt genau in derselben Weise, wie beim Bittermandelöl unter gleichen Bedingungen. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung begann erst nach 18 Stunden sich zu trüben. Aus derselben wurde allmählich eine rötlich gefärbte, weiche Masse abgeschieden, welche zur weiteren Reinigung in Benzol gelöst und aus dieser Lösung durch viel Alkohol als eine plastische Masse gefällt wurde. Diese wurde beim längeren Trocknen im Vacuum hart und pulverisierbar.

Die zum constanten Gewicht getrocknete Substanz sinterte bei 75—77°. Ihre Analyse ergab folgende Werthe:

- I. 0.2047 g Substanz gaben 0.4471 g Kohlensäure = 59.57 pCt. Kohlenstoff und 0.0978 g Wasser = 5.3 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.1605 g Substanz gaben 0.3547 g Kohlensäure = 60.27 pCt. Kohlenstoff und 0.0825 g Wasser = 5.71 pCt. Wasserstoff.
 III. 0.1025 g Substanz gaben 0.1755 g Baryumsulfat = 23.52 pCt. Schwefel.

Aus den analytischen Werthen erhellt, dass hier eine schwefelreichere Substanz als der Thioanisaldehyd vorliegt; die Differenz im Schwefelgehalt beträgt 2.5 pCt. und beim Kohlenstoff nahe 3 pCt. Aus diesem Grunde haben wir eine Moleculargewichtsbestimmung nicht ausgeführt.

d) Polymerer Thioanisaldehyd und Anisyldisulfid.

Wird farbloses Schwefelammonium ungefähr in der berechneten Menge zu einer alkoholischen Lösung von Anisaldehyd hinzugefügt, so entsteht bald ein körniger Niederschlag, welcher durch Waschen mit Weingeist, Lösen in wenig Benzol und Fällen mit Alkohol gereinigt wurde. Die so gewonnene, bis zu constantem Gewicht im Vacuum getrocknete Substanz schmolz zwischen 90 und 92° und war undeutlich krystallinisch. Die Analyse ergab, dass dieser Körper in seiner Zusammensetzung dem Thioanisaldehyd (C_8H_8SO) sehr nahe kommt, nur im Schwefelgehalt zeigt er ein geringes Plus, das wie bei dem polymeren Thiobenzaldehyd gedeutet werden kann.

0.1849 g Substanz gaben 0.4277 g Kohlensäure = 63.08 pCt. Kohlenstoff und 0.0924 g Wasser = 5.55 pCt. Wasserstoff.

0.1128 g Substanz gaben 0.177 g Baryumsulfat = 21.54 pCt. Schwefel.

Berechnet für $(C_8H_8SO)_x$		Gefunden
C	63.16	63.08 pCt.
H	5.26	5.55 >
S	21.05	21.54 >
O	10.53	—
100.00 pCt.		

Hier zeigt sich also, dass die Klinger'sche Methode der Gewinnung polymerer Thioaldehyde der aromatischen Reihe nicht oder nicht immer dieselben Producte liefert, wie das Verfahren von Laurent.

Die Moleculargewichtsbestimmung lieferte folgende Werthe:

g Substanz	g Naphtalin	beobachtete Erniedrigung	Moleculargewicht	
			Gefunden	Ber. für $(C_8H_8SO)_6$
1.5295	30.0	0.48	743	760.

Nach dieser Bestimmung könnte es scheinen, dass der polymere Thioanisaldehyd ein vom polymeren Thiobenzaldehyd, dessen Molekül zu $(C_7H_6S)_9$ oder $(C_7H_6S)_{10}$ bestimmt wurde, wesentlich verschiedener Körper (bezw. Gemenge von Körpern) sei. Das ist indessen nicht der Fall. Es zeigte sich vielmehr, dass dem polymeren Thio-

anisaldehyd ein Körper von niedrigerem Moleculargewicht, als das der Trithioaldehyde ist, beigemischt ist. Der polymere Thioanisaldehyd gab an siedenden Alkohol eine Substanz in geringer Menge ab, welche bei der vorsichtigen Concentration der weingeistigen Lösung oder auf Zusatz von wenig Wasser in grossen dünnen Blättchen krystallisirte, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht gereinigt werden. Nach der Art der Gewinnung dieses Körpers lag die Vermuthung nahe, dass er eine der von uns gesuchten, noch unbekannt Modificationen eines polymeren Thioanisaldehydes darstelle.

Die genauere Untersuchung dieser Substanz belehrte uns indessen, dass sie ein Reductionsproduct des Thioanisaldehydes — das Anisyldisulfid ($C_6H_4 \cdot CH_2S \cdot OCH_3$)₂ — ist. Die Bildung dieser Substanz zeigt, dass durch Schwefelammonium sehr leicht eine Reduction der aromatischen Aldehyde zu Thioalkoholen erfolgen kann, welche bei Luftzutritt bald in Disulfide übergehen. Der Anisaldehyd und manche andere aromatischen Aldehyde erleiden diese Reduction viel leichter als das Bittermandelöl. Aus letzterem wird das polymere Thioderivat verhältnissmässig rein auch deshalb gewonnen, weil die gleichzeitig gebildeten Nebenproducte in Alkohol wesentlich leichter löslich sind, als es beispielsweise bei den aus dem Anisaldehyd gebildeten schwefelhaltigen Reductionsproducten der Fall ist.

Bringt man einen grösseren Ueberschuss von Schwefelammonium zur Einwirkung auf Anisaldehyd, so erhält man fast gar keinen polymeren Thioanisaldehyd, sondern nur Anisyldisulfid.

Das Anisyldisulfid ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, in siedendem Alkohol löst es sich reichlich. In Benzol und Chloroform ist es leicht löslich.

- I. 0.1804 g gaben 0.4175 g Kohlensäure = 63.12 pCt. Kohlenstoff und 0.0980 g Wasser = 6.03 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.1953 g Substanz gaben 0.4521 g Wasser = 63.13 pCt. Kohlenstoff und 0.1060 g Wasser = 6.03 pCt. Wasserstoff.
 III. 0.1035 g Substanz gaben 0.161 g Baryumsulfat = 21.36 pCt. Schwefel.

Ber. für $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} OCH_3 \\ \\ CH_2S \end{smallmatrix})_2$	Gefunden:			
	I.	II.	III.	
C 62.74	63.12	63.13	—	pCt.
H 5.89	6.03	6.03	—	»
S 20.91	—	—	21.36	»
O 10.46	—	—	—	»
100.00				

Die Moleculargewichtsbestimmung ergab gleichfalls einen für Anisyldisulfid gut stimmenden Werth.

g Substanz	g Naphtalin	beob. Ernied.	Moleculargewicht	
			Gefunden	Ber. f. Anisyldisulfid
1.031	30.0	0.83	290	306

Das Anisyldisulfid wird durch Reductionsmittel in Anisylmercaptan übergeführt. Letzteres ist ein gelbliches Oel, welches mit Wasserdampf flüchtig ist. Das Mercaptan giebt mit alkalischer Kupferlösung und mit ammoniakalischer Silberlösung amorphe, gelb gefärbte Niederschläge der Mercaptide.

0.147 g des Silbermercaptides lieferten 0.061 g Ag = 41.49 pCt.

ber. für $C_6H_5 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{Ag} \end{matrix}$	Gefunden.
Ag 41.38	41.49 pCt.

Die geschilderten Versuche zeigen, dass bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Anisaldehyd neben dem amorphen, polymeren Thioanisaldehyd das Disulfid des Anisylmercaptans gebildet wird.

Das Disulfid wird durch Jod nicht verändert, der erstere giebt, in völliger Analogie zum polymeren Thiobenzaldehyd, mit Jod in Benzollösung alsbald den β -Trithioanisaldehyd.

2. Thioderivate des Methylsalicylaldehydes.

a) α -Trithiomethylsalicylaldehyd $C_{24}H_{24}S_3O_3$.

Die Darstellung der Trithiomethylsalicylaldehyde geschah in derselben Weise, wie die der entsprechenden Derivate des Anisaldehyds. Für die Gewinnung der α -Verbindung war es nicht erforderlich, deren Bildung durch starke Abkühlung zu befördern. Er schmilzt bei 157° , ist leicht in Benzol und in Chloroform, schwer in Eisessig und noch schwerer in Weingeist löslich.

Analyse:

0.1333 g Substanz gaben 0.425 g Kohlensäure = 63.24 pCt. Kohlenstoff und 0.0847 g Wasser = 5.13 pCt. Wasserstoff.

0.130 g Substanz gaben 0.197 g Baryumsulfat = 20.82 pCt. Schwefel.

Ber. f. $C_{24}H_{24}S_3O_3$	Gefunden
C 63.16	63.24 pCt.
H 5.26	5.13 »
S 21.05	20.82 »
O 10.53	— »
100.00	

Moleculargewichtsbestimmung:

			Moleculargewicht	
g Substanz	g Naphthalin	beob. Ernied.	Gef.	Ber. f. $C_{24}H_{24}S_3O_3$
0.5405	30.0	0.275	459	456

Jod und Jodmethyl bewirken in der beim α -Trithioanisaldehyd geschilderten Weise die Umwandlung der α - in die β -Verbindung.

b) β -Trithiomethylsalicylaldehyd, $C_{24}H_{24}S_3O_3$.

Dieser bei 224° schmelzende Körper wird wie der β -Trithiobenzaldehyd gewonnen. Er ist in Weingeist, Aether, kaltem Eisessig fast

unlöslich, in Benzol und Chloroform schwer löslich. Aus der heiss gesättigten Benzollösung krystallisiert er in feinen Nadeln mit 1 Mol. Krystallbenzol, welches bei 130° entweicht.

0.540 g der benzolhaltigen lufttrockenen Krystalle verloren bei 150° 0.081 g = 15.0 pCt.

Ber. f. $C_{24}H_{24}S_3O_3 + C_6H_6$	Gefunden
Benzol 14.61	15.0 pCt.

Analyse:

0.187 g benzolfreie Substanz gaben 0.4345 g Kohlensäure = 63.37 pCt. Kohlenstoff und 0.0877 g Wasser = 5.31 pCt. Wasserstoff.

0.106 g benzolfreie Substanz gaben 0.1645 g Bariumsulfat = 21.21 pCt. Schwefel.

Ber. f. $C_{24}H_{24}S_3O_3$.	Gefunden
C 63.16	63.37 pCt.
H 5.26	5.21 „
S 21.05	21.21 „
O 10.53	— „
100.00	

Moleculargewichtsbestimmung:

benzolfreie g Substanz	beobachtete g Naphtalin	Depression	Moleculargewicht Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{24}S_3O_3$
0.502	30.0	0.26	451	456

Bei der Darstellung des β -Trithio-methylsalicylaldehyds wurde beim Verdunsten der Benzolmutterlaugen ein röthlich gefärbter glasiger Körper erhalten, welcher in Benzol sehr leicht, in Weingeist nicht löslich war. Diese Substanz erweichte bei 60° und schmolz gegen 70°. Beim Erwärmen riecht sie nach Methylsalicylaldehyd. Die Menge dieses Productes ist geringer, wenn man beim Einleiten von Schwefelwasserstoff gut abkühlt, als wenn dieser bei gewöhnlicher Temperatur zur Einwirkung gelangt. Diese amorphe Substanz enthält keinen Trithioaldehyd mehr, sondern stellt ein Gemenge sauerstoffhaltiger Sulfide dar, wofür der geringe Schwefelgehalt dieser Substanz spricht: 0.129 g derselben gaben 0.114 g in $BaSO_4$ = 12.14 pCt. Schwefel, während der Thiomethylsalicylaldehyd einen beinahe doppelt so grossen Schwefelgehalt (21.05 pCt.) besitzt.

c) Polymerer Thiomethylsalicylaldehyd $(C_8H_8SO)_x$.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung von Methylsalicylaldehyd bleibt die Flüssigkeit zunächst klar. Bei mehrtägigem Stehen scheidet sich eine zähe, röthlich gefärbte Masse ab, welche noch weniger als die auf gleichem Wege aus dem Anisaldehyd gewonnene Substanz die Eigenschaften einer reinen Verbindung zeigte, und deshalb nicht weiter untersucht wurde.

Bei der Einwirkung von farblosem Schwefelammonium auf die alkoholische Lösung von Methylsalicylaldehyd entsteht ein farbloser pulveriger Niederschlag, welcher in Benzol leicht löslich ist, und aus dieser Lösung durch Weingeist wieder gefällt wird.

Auch diese Substanz ist kein reiner Körper. Sie schmilzt zwischen 85 und 88°. Sie enthält eine geringe Menge Stickstoff, und ihre Zusammensetzung weicht von der des polymeren Thiomethylsalicylaldehydes schon merklich ab:

Analysen:

- I. 0.1941 g Substanz gaben 0.4988 g Kohlensäure = 61.65 pCt. Kohlenstoff, 0.0930 g Wasser = 5.32 pCt. Wasserstoff.
 II. 0.1898 g Substanz gaben 0.431 g Kohlensäure = 61.93 pCt. Kohlenstoff, 0.0898 g Wasser = 5.25 pCt. Wasserstoff.
 III. 0.0905 g Substanz gaben 0.129 g Baryumsulfat = 19.58 pCt. Schwefel.

	Berechnet	Gefunden			
	für $(C_8H_8SO)_x$	I.	II.	III.	
C	63.16	61.65	61.93	—	pCt.
H	5.26	5.32	5.25	—	„
S	21.05	—	—	19.58	„
O	10.53	—	—	—	„
	100.00				

Trotz dieser Differenzen, aus welchen auf eine nicht unerhebliche Beimengung zu schliessen war, wurde auch hier eine Moleculargewichtsbestimmung ausgeführt:

g Substanz	g Naphtalin	beob. Depression	Moleculargewicht
1.590	30.0	0.39	951

Das gefundene Moleculargewicht (951) ist wenig höher als der von der Formel $(C_8H_8SO)_6$ geforderte Werth (912). Da jede Verunreinigung dieser hochmolecularen Körper bei der Raoult'schen Bestimmung einen zu niedrigen Werth finden lässt, darf man aus den mitgetheilten Belegen schliessen, dass der in unserem Producte enthaltene polymere Thio-methylsalicylaldehyd in Wirklichkeit ein noch höheres Moleculargewicht als das gefundene besitze, was im Einklange mit den beim Benzaldehyd gemachten Erfahrungen steht.

3. Thioderivate des Isobutylsalicylaldehyds.

Es war von Interesse zu erfahren, ob die beim Benzaldehyd und anderen einfacher zusammengesetzten Abkömmlingen der Oxybenzaldehyde beobachteten Verhältnisse in gleicher Weise bei analogen Substanzen von höherem Moleculargewicht auftreten. Wir haben zu diesem Zwecke den Isobutylsalicylaldehyd und seine geschwefelten Abkömmlinge dargestellt. Der bis jetzt nicht beschriebene Isobutylsalicylaldehyd ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 265°.

Analyse:

0.190 g Substanz gaben 0.5199 g Kohlensäure = 74.63 pCt. Kohlenstoff
und 0.1375 g Wasser = 8.05 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_{11}H_{14}O_2$		Gefunden
C	74.15	74.63 pCt.
H	7.85	8.05 „
O	18.00	— „
100.00		

Bei der Darstellung der Trithioaldehyde zeigte sich, dass die α - und die β -Modification durch Benzol nicht mehr von einander getrennt werden konnten, weil beide Körper in demselben sich sehr leicht lösen. Deshalb wurde bei der Bereitung der α -Verbindung von vornherein darauf Bedacht genommen, dass derselben so wenig als möglich der β -Modification beigemischt war, was dadurch erreicht wurde, dass in die stark abgekühlte Lösung von 10 g Isobutylsalicylaldehyd in 100 ccm Alkohol, welchem nur 5 ccm Salzsäure zugesetzt waren, Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. Das Reactionsproduct wurde erst aus Eisessig, zuletzt wiederholt aus heissem absolutem Alkohol krystallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 142° constant blieb.

Die β -Modification wurde auf gewöhnliche Weise dargestellt, und gleichfalls aus Eisessig, dann aus Alkohol und schliesslich aus Benzol umkrystallisiert.

a) α -Trithioisobutylsalicylaldehyd, $C_{33}H_{42}S_3O_3$.

Dieser Körper krystallisiert in feinen Nadeln aus der heiss gesättigten Lösung in absolutem Alkohol. Er ist in Benzol und in Chloroform sehr leicht, etwas schwerer in Aether und noch weniger in Eisessig und in Alkohol löslich. Er schmilzt bei 142° .

Analyse:

0.1993 g Substanz gaben 0.4993 g Kohlensäure = 68.34 pCt. Kohlenstoff
und 0.1312 g Wasser = 7.33 pCt. Wasserstoff.

0.109 g Substanz gaben 0.129 g Baryumsulfat = 16.25 pCt. Schwefel.

Ber. für $C_{33}H_{42}S_3O_3$		Gefunden
C	68.04	68.34 pCt.
H	7.22	7.33 „
S	16.49	16.25 „
O	8.25	— „
100.00		

Molekulargewichtsbestimmung:

g Substanz	g Naphtalin	beob. Depression	Molekulargewicht	
			Gefunden	Ber. für $C_{33}H_{42}S_3O_3$
0.6575	30.0	0.235 ⁰	613	582

b) β -Trithioisobutylsalicylaldehyd, $C_{33}H_{49}S_3O_3$.

Die β -Verbindung krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol in wasserklaren grossen Tafeln und Prismen. Aus der heissen Lösung in Eisessig scheidet sie sich in feinen Tafeln und Blättchen ab. Sie schmilzt bei 162—163°, wenn sie benzolfrei ist, der Schmelzpunkt der benzolhaltigen Verbindung liegt dagegen schon bei 148—150°. Das Benzol scheint hier noch fester als in den anderen β -Trithioaldehyden gebunden zu sein; denn es gelingt nicht, dasselbe durch Erhitzen auf 145—150° völlig zu verjagen. Dabei beginnt die durch den Geruch bemerkbare Zersetzung der Substanz, schon bevor alles Benzol entwichen ist. Wir haben deshalb den Benzolgehalt in diesem Falle auf indirectem Wege, durch die Analyse der benzolhaltigen und der benzolfreien, aus Eisessig krystallisirten Verbindung ermittelt:

Analyse der benzolhaltigen Substanz:

0.1533 g Substanz gaben 0.3959 g Kohlensäure = 70.43 pCt. Kohlenstoff und 0.1060 g Wasser = 7.68 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_{33}H_{49}S_3O_3 + C_6H_6$		Gefunden
C	70.91	70.43 pCt.
H	7.27	7.68 »

Die aus Eisessig krystallisirte benzolfreie Verbindung ergab dagegen folgende Werthe:

0.2128 g Substanz gaben 0.5313 g Kohlensäure = 68.25 pCt. Kohlenstoff und 0.1410 g Wasser = 7.37 pCt. Wasserstoff.

0.1365 g Substanz gaben 0.1637 g Kohlensäure = 16.47 pCt. Schwefel.

Ber. für $C_{33}H_{49}S_3O_3$		Gefunden
C	68.04	68.25 pCt.
H	7.22	7.37 »
S	16.49	16.47 »
O	8.25	— »
100.00		

Moleculargewichtsbestimmung:

g Substanz (benzolfrei)	g Naphtalin	beob. Depression	Moleculargewicht Gefunden	Moleculargewicht Ber. für $C_{33}H_{49}S_3O_3$
0.790	30.0	0.32	576	582

c) Polymerer Thioisobutylsalicylaldehyd.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und von Schwefelammonium auf den Isobutylsalicylaldehyd erfolgt in gleicher Weise und unter denselben Bedingungen wie beim Methylsalicylaldehyd. Die Producte stellen in beiden Fällen pflasterartige Massen dar, die erst nach wochenlangem Liegen im Vacuum zu einer glasigen pulverisirbaren Masse erstarren. Dass auch hier keine reinen Producte vorlagen, war ohne Weiteres ersichtlich, auch schien keine Möglichkeit

zu existiren, aus denselben krystallisirbare Körper abzuscheiden. Wir haben uns deshalb darauf beschränkt, die mit Schwefelammonium gewonnene Substanz zu analysiren. Diese schmolz völlig getrocknet bei 52—56°. Sie erwies sich als ein Gemenge des polymeren Thioisobutylsalicylaldehyds mit Schwefel oder einer schwefelreichen Substanz, welche von ersterem nicht getrennt werden können.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

0.1788 g Substanz gaben 0.4333 g Kohlensäure = 66.09 pCt. Kohlenstoff und 0.1150 g Wasser = 7.14 pCt. Wasserstoff.

0.155 g Substanz gaben 0.3772 g Kohlensäure = 66.36 pCt. Kohlenstoff und 0.1048 g Wasser = 7.51 pCt. Wasserstoff.

0.086 g Substanz gaben 0.1195 g Baryumsulfat = 19.08 pCt. Schwefel.

Diese Werthe weichen erheblich ab von der Zusammensetzung des Thioisobutylsalicylaldehyds und nähern sich ziemlich den von der Formel $C_{14}H_{16}O_4S_5 = (C_{11}H_{14}OS)_4 + S$ geforderten Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
	für $(C_{11}H_{14}OS)_x$	für $C_{14}H_{16}O_4S_5$	I.	II.
C	68.04	65.35	66.09	66.36 pCt.
H	7.22	6.93	7.14	7.51 »
S	16.49	19.80	—	19.08 »
O	8.25	7.92	—	— »
	100.00	100.00		

Die Moleculargewichtsbestimmung führte zu einem Werthe, welcher der von 4 Molekülen Isobutylsalicylaldehyd abgeleiteten, schwefelreicheren Substanz annähernd entspräche.

g Substanz	g Naphtalin	beob. Depression	Moleculargewicht	
			Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{16}O_4S_5$
1.8045	30.0	0.57	739	808

Indessen kann man aus den vorstehenden Daten keineswegs den Schluss ziehen, dass eine einheitliche Substanz vorliege. Unsere Versuche beweisen vielmehr nur das Eine, dass die analysirten Producte keinen Trithioaldehyd darstellen und einen solchen nicht wohl enthalten können.

Die Erfahrung lehrt somit auch beim Isobutylsalicylaldehyd, dass immer nur zwei Trithioaldehyde aus demselben erhalten werden können.

6. Thioderivate des Zimmtaldehyds.

Es war von Wichtigkeit, die Thioderivate auch eines solches Aldehydes der aromatischen Reihe kennen zu lernen, bei welchem die Aldehydgruppe in der Seitenkette sich befindet. Wir wählten für die hierzu erforderlichen Versuche den Zimmtaldehyd.

Hinsichtlich der Bildung der Trithioderivate zeigte der Zimmtaldehyd völlige Uebereinstimmung mit den anderen bisher untersuchten

Aldehyden. Es gelang ohne Weiteres, die α - und die β -Verbindungen zu erhalten. Es ist hierbei wesentlich von Interesse, dass der β -Trithiozimmtaldehyd nicht mit Benzol krystallisirt, eine Eigenschaft, welche allen denjenigen β -Trithioaldehyden zukommt, bei welchem die Aldehydgruppe im Benzolkern sich befindet.

Ein Unterschied von den früher behandelten Aldehyden wurde beim Zimmtaldehyd auch bei der Einwirkung von Schwefelammonium beobachtet. Während der Benzaldehyd dabei, wie gezeigt wurde, ein stickstoffreies Product lieferte (weil das etwa gebildete Thio-benzaldin im Alkohol gelöst bleibt), entsteht aus dem Zimmtaldehyd ein Thioderivat, welchem stickstoffhaltige Substanzen beigemischt sind. Letztere von dem ersteren zu trennen, erwies sich als unmöglich.

Ein von den früheren Aldehyden abweichendes Verhalten zeigt der Zimmtaldehyd ferner dadurch, dass beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Zimmtaldehyds sauerstoffhaltige Producte entstehen, welche in Form eines dickflüssigen Oeles sich abscheiden. Diese Producte entwickeln beim Erwärmen auf $70-80^{\circ}$, auch nachdem sie Monate lang im Vacuum getrocknet worden sind, noch immer den Geruch von Zimmtöl.

a) α -Trithiozimmtaldehyd, $C_{27}H_{24}S_3$.

10 Th. Zimmtöl werden in 200 Th. Alkohol, welchem 15 ccm concentrirte Salzsäure zugesetzt werden, gelöst. In die durch Kältemischung gekühlte Lösung wird bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der krystallinische Niederschlag, welcher sich bald abzuscheiden beginnt, wird nach 24 Stunden abgesaugt und mit wenig Benzol in der Kälte angerührt. Aus der abfiltrirten Benzollösung wird die α -Verbindung durch Alkohol gefällt und aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Sie ist in Benzol und Chloroform sehr leicht, schwer in Alkohol und in Eisessig löslich. Sie schmilzt bei 167° .

Analysen:

0.171 g Substanz gaben 0.459 g Kohlensäure = 73.21 pCt. Kohlenstoff und 0.088 g Wasser = 5.71 pCt. Wasserstoff.

0.108 g Substanz gaben 0.172 g Baryumsulfat = 21.87 pCt. Schwefel.

	Ber. für $C_{27}H_{24}S_3$	Gefunden
C	72.97	73.21 pCt.
H	5.40	5.71 >
S	21.62	21.87 >
	99.99	

Moleculargewichtsbestimmung:

g Substanz	g Naphtalin	beob. Depression	Gefunden	Moleculargewicht Ber. für $C_{27}H_{24}S_3$
0.469	30.0	0.25	438	444

Bei dem α -Trithiozimmtaldehyd gelang zum ersten Male die Umwandlung in die β -Verbindung durch Zusatz von Jod zur Benzollösung des ersteren nicht¹⁾. Sie erfolgte aber leicht, als die α -Verbindung in Jodäthyl gelöst wurde und einige Tage lang in dieser Lösung bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt wurde.

b) β -Trithiozimmtaldehyd, $C_{27}H_{24}S_3$.

Die β -Verbindung wird als Nebenproduct bei der Darstellung des α -Trithioaldehydes gewonnen, reichlicher erhält man sie, wenn man die weingeistige Lösung des Zimmtaldehyds vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffes mit dem gleichen Volumen alkoholischer Salzsäure vermischt.

Der β -Trithiozimmtaldehyd ist in kaltem Benzol fast unlöslich und krystallisirt aus der Lösung in siedendem Benzol, welcher erhebliche Mengen davon aufnimmt, in kleinen prismatischen Kryställchen ohne Benzol. Er ist in Eisessig schwer, in kaltem und warmem Alkohol, ebenso in Aether fast unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 213° .

Analysen:

0.1733 g Substanz gaben 0.4647 g Kohlensäure = 73.13 pCt. Kohlenstoff und 0.0836 g Wasser = 5.36 pCt. Wasserstoff.

0.070 g Substanz gaben 0.1105 g Baryumsulfat = 21.68 pCt. Schwefel.

Ber. für $C_{27}H_{24}S_3$		Gefunden
C	72.97	73.13 pCt.
H	5.40	5.36 »
S	21.62	21.68 »
99.99		

Moleculargewichtsbestimmung:

g Substanz	g Naphtalin	beob.		Moleculargewicht	
		Depression	Gefunden	Ber. für $C_{27}H_{24}S_3$	
0.4515	30.0	0.24	439	444	

Einwirkung von Schwefelwasserstoff allein und von Schwefelammonium auf Zimmtaldehyd.

Leitet man Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung von Zimmtaldehyd ein, so scheidet sich nach einiger Zeit ein gelbes dickflüssiges Oel ab, welches im Vacuum allmählich zu einer zähen Masse erstarrt. Beim Erwärmen entwickelt es den Geruch von Zimmtöl. Das Product löst sich in Benzol und wird aus dieser Lösung durch Weingeist wieder gefällt.

Die Analyse zeigte, dass eine sauerstoffhaltige Verbindung vorlag, deren Schwefelgehalt gleichwohl nicht niedriger als der des Thio-

¹⁾ Durch die Addition von Jod wurden andere Producte gebildet.

zimmtaldehydes gefunden wurde. Daraus geht hervor, dass in derselben ein Bestandtheil enthalten sein muss, welcher mehr Schwefel enthält als dem Thiozimmtaldehyd oder seinen Polymeren zukommt.

Analysen:

0.1806 g Substanz gaben 0.4450 g Kohlensäure = 67.19 pCt. Kohlenstoff und 0.0938 g Wasser = 5.77 pCt. Wasserstoff.

0.313 g Substanz gaben 0.489 g Baryumsulfat = 21.45 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für Thiozimmtaldehyd (C ₉ H ₈ S)
C	67.19	72.97 pCt.
H	5.77	5.40 „
S	21.45	21.62 „
O	5.59	
	<hr/> 100.00	

Die gefundenen Werthe lassen erkennen, dass jedenfalls ein Gemenge vorlag. Eine sauerstofffreie Substanz oder ein polymerer Thiozimmtaldehyd konnte aus demselben nicht abgeschieden werden.

Bringt man farbloses Schwefelammonium zu einer Lösung von Zimmtaldehyd in absolutem Alkohol (in ungefähr äquivalenten Mengen), so entsteht bald ein flockiger weisser Niederschlag, dessen Ausscheidung nach einigen Stunden beendigt ist. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit Weingeist und Trocknen stellt dieses Product ein weisses, amorphes Pulver dar, welches bei 127° erweicht und bei 142° geschmolzen ist. Bei weiterem Erhitzen entweicht etwas Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Dieselbe Abspaltung erfolgt beim Erhitzen der Substanz mit Alkali. Es wurde daher versucht, das Product durch Lösen in Benzol und Fällen dieser Lösung mit Weingeist zu reinigen. Indessen gelang auf diesem Wege die Abscheidung der stickstoffhaltigen Substanz nicht. Da die Substanz nicht krystallisirt, und andere Lösungsmittel als das Benzol nicht verwendet werden konnten, haben wir die stickstoffhaltige Substanz analysirt.

Analysen:

0.2988 g Substanz gaben 0.7580 g Kohlensäure = 69.18 pCt. Kohlenstoff und 0.1665 g Wasser = 6.19 pCt. Wasserstoff.

0.3849 g Substanz gaben 9 ccm Stickstoff bei 14° und 732 B = 2.64 pCt. Stickstoff.

0.1125 g Substanz gaben 0.1725 g Baryumsulfat = 21.06 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Ber. für (C ₉ H ₈ S) _x
C	69.18	72.97 pCt.
H	6.19	5.40 „
S	21.06	21.62 „
N	2.64	

Aus der Analyse ist auch hier lediglich zu ersehen, dass ein Gemenge vorliegt, in welchem der schwefelhaltige Bestandtheil mehr Schwefel enthält als einem polymeren Thiozimmtaldehyd zukommt.

Dass auch in diesem Producte nicht wohl ein Trithiozimmtaldehyd enthalten sein kann, zeigte die Moleculargewichtsbestimmung, bei welcher folgende Werthe beobachtet wurden.

g Substanz	g Naphtalin	beob. Depression	Gef.	Moleculargewicht Berechnet für Trithiozimmtaldehyd
1.6405	30.0	0.53	722	444

Dieser Befund steht ganz im Einklang mit den Resultaten, welche früher bei den Moleculargewichtsbestimmungen der in ähnlicher Weise gebildeten Producte aus aromatischen Aldehyden erhalten worden sind, d. h. wenn überhaupt in dem Producte ein polymerer Thioaldehyd enthalten war, so ist sein Moleculargewicht ein wesentlich höheres als das eines Trithioaldehydes.

Die bisher beschriebenen Versuche lehren, dass aus den Aldehyden der Benzolreihe in allen bis jetzt untersuchten Fällen je 2 Trithioaldehyde gebildet werden können, dass die durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff allein und von Schwefelammonium aus diesen Aldehyden gebildeten Körper in keinem Falle Trithio-Derivate sind, sondern entweder hochmoleculare Polymere der Thioaldehyde darstellen, oder Gemenge verschieden zusammengesetzter Producte (wie beim Zimmtaldehyd) sind.

Die Analogie der Bildung der Trithioaldehyde der aromatischen Reihe mit den Trithioderivaten der aliphatischen Aldehyde, die Festigkeit der Bindung des Schwefels in demselben, ihre Stabilität gegen Reductionsmittel, stellen es ausser Zweifel, dass auch die aromatischen Trithioaldehyde Sulfide sind, in welchen die Schwefelatome an je 2 Kohlenstoffatome gebunden sind, d. h. mit anderen Worten, dass sie Substitutionsproducte des Trithiomethylens sind.

In einzelnen Punkten zeigen die Thioaldehyde der aromatischen Reihe ein besonderes Verhalten: sie können nicht so leicht zu Sulfonen oxydirt werden, als dies beim Trithiomethylen und bei den Trithioacetaldehyden der Fall ist; sie sind nicht ohne Zersetzung flüchtig, und beim Erhitzen für sich allein spalten sie leicht Schwefel ab.

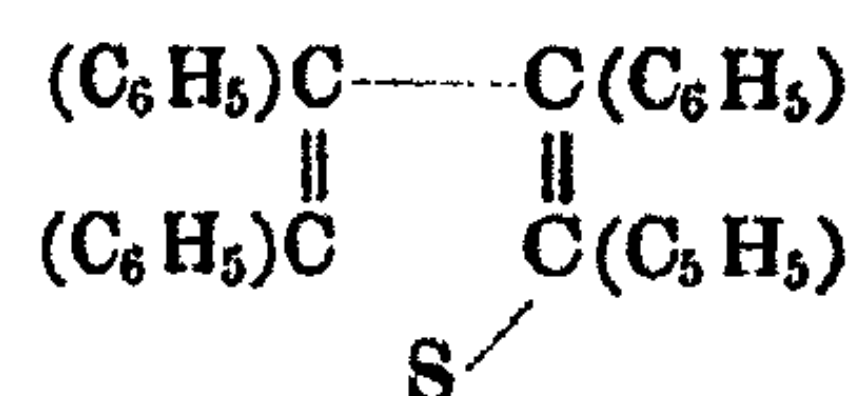
Der polymere Thiobenzaldehyd gibt, wie Laurent¹⁾ vor langer Zeit gefunden hat, bei der Destillation Stilben und Thionessal neben Schwefelwasserstoff, und Klinger²⁾ hat gezeigt, dass der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 38, 320.

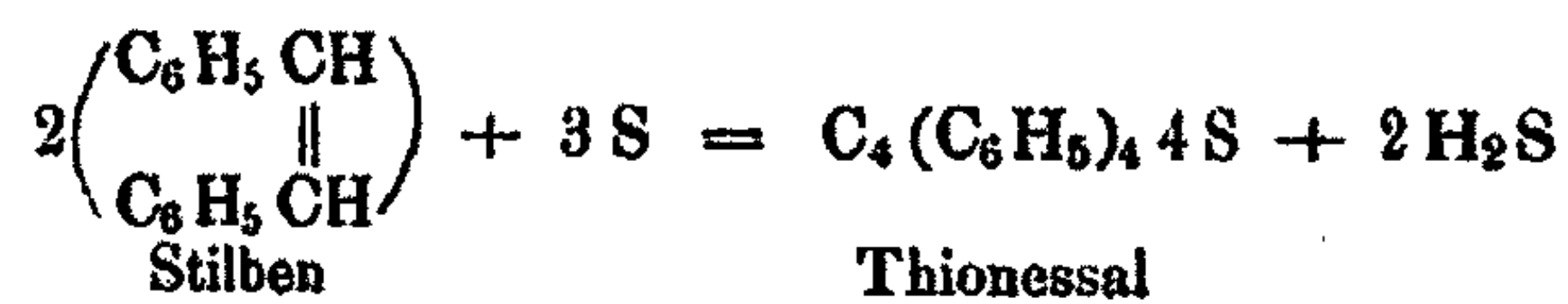
²⁾ Diese Berichte X, 1878.

β -Trithiobenzaldehyd beim Erhitzen mit metallischem Kupfer eine reichliche Ausbeute an Stilben liefert.

Wir haben gefunden, dass die Zersetzungstemperaturen der Trithioaldehyde und der hochpolymerisirten Thioaldehyde grosse Verschiedenheiten zeigen. Die zuletzt genannten Körper erweisen sich dabei als die unbeständigsten Verbindungen. Der polymere Thiobenzaldehyd zerfällt z. B. schon wenig über der Schmelztemperatur des β -Trithiobenzaldehyds in Schwefel und Stilben. Bei höherer Temperatur wirkt dann der Schwefel unter Schwefelwasserstoffentbindung auf das Stilben ein, wodurch Thionessal und das sog. Tolallylsulfür entstehen. Da nach den Versuchen von Japp und Klingemann¹⁾ die dem Thionessal entsprechende Sauerstoffverbindung, das Lepiden, nichts anderes als Tetraphenylfuran ist, so kann es nicht zweifelhaft sein, dass das Thionessal als das Tetraphenylthiophen anzusehen



ist. Eine nicht unwesentliche Bestätigung dieser Auffassung ergibt sich aus der Bildung dieses Körpers beim Schmelzen von Schwefel und Stilben, welche durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Diese Bildung des Thionessals steht offenbar in naher Beziehung zu der von Ziegler²⁾ kürzlich aufgefundenen Synthese desselben Körpers durch Erhitzen von Schwefel und Phenyllessigsäure.

Die genannten Reactionen bieten einen einfachen Weg dar, um zu verschieden substituirten Stilbenen und zu complicirt zusammengesetzten Derivaten des Thiophens zu gelangen. Ueber diese Versuche, welche mit der Isomerie der Thioaldehyde nicht in directem Zusammenhange stehen, behalten wir uns vor, später zu berichten.

Universitätslaboratorium, Freiburg i. B.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2932 und XXIII, 2880; vergl. Magnanini und Angeli, diese Berichte XXIII, 854.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2473.

239. E. Baumann und E. Fromm: Die Trithioderivate des Acetaldehyds und der polymere Thioformaldehyd.

[Ueber Thioaldehyde. VIII. Mittheilung.]

Die α - und β -Trithioaldehyde der aromatischen Reihe entsprechen hinsichtlich der Bedingungen ihrer Entstehung durchaus dem α - und β -Trithioacetaldehyd. Auch ihre Beziehung zu einander und ihre Eigenschaften stehen in völliger Analogie zu den beiden genannten Trithioacetaldehyden.

Die in der ersten Mittheilung entwickelte Theorie der Isomerie der α - und β -Trithioaldehyde würde als unrichtig oder als unzulänglich erwiesen sein, wenn aus einem und demselben Aldehyd mehr als zwei Trithioderivate sich ableiten liessen, welche zu einander in ähnlichen Beziehungen, wie die bisher geschilderten Trithioaldehyde ständen.

Es liegen nun in der That Beobachtungen vor, mit welchen die früher entwickelten Vorstellungen über die Isomerie der Trithioaldehyde schlechterdings unvereinbar sind, die von Marckwald gemachten Angaben über die Existenz eines dritten Trithioacetaldehyds¹⁾. Wir haben schon vor längerer Zeit, bevor wir noch an eine Erklärung der vorliegenden Isomerieverhältnisse denken konnten, die Versuche Marckwald's wiederholt und haben sie als irrig erkannt. Da die Frage, ob ein dritter Trithioaldehyd existirt, wesentlich nur im Zusammenhange mit den früher mitgetheilten Untersuchungen von Bedeutung ist, haben wir die Veröffentlichung dieser Beobachtungen über Marckwald's γ -Trithioaldehyd so lange verschoben, bis sie im Sinne jener Erklärung Verwendung finden konnten.

Marckwald hat beobachtet, dass beim Erhitzen von rhodanwasserstoffsäurem Thialdin 3 Producte gebildet werden: der monomoleculare Thioacetaldehyd, ein Trithioacetaldehyd, welcher als γ -Modification bezeichnet wurde, und eine stickstoffhaltige Substanz, welche



benannt wurde. Diese Substanzen werden in folgender Weise gewonnen: Das rhodanwasserstoffsäure Thialdin wird in wässriger Lösung am Rückflusskühler gekocht, aus der Lösung scheidet sich innerhalb einer halben Stunde in reichlicher Menge ein schwach gelblich gefärbtes Oel ab, während eine niedrigsiedende Flüssigkeit gelöst bleibt, welche durch gelindes Erwärmen ausgetrieben und in einer gut gekühlten Vorlage aufgesammelt wird. Die leicht

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1826 u. 2373.

flüssige Substanz ist der monomolekulare Thioaldehyd, welchen Marckwald zuerst dargestellt hat. Aus dem Oele erhält man durch Destillation mit Wasserdampf Marckwald's γ -Trithioaldehyd, während die Dithioaldehydisulfocyanwasserstoffsäure im Rückstande bleibt.

Der γ -Trithioaldehyd wird bei dieser Reaction offenbar durch eine Polymerisation des monomolekularen Thioaldehyds gebildet. Von letzterem erhielt Marckwald wenige Tropfen in Form einer bei ca. 40° siedenden Flüssigkeit, von welcher eine Schwefel- und eine Dampfdichte-Bestimmung ausgeführt wurden. Der aus Alkohol umkrystallisirte γ -Trithioaldehyd Marckwald's bildet Nadeln, welche bei 76° schmelzen und bei 242° ohne Zersetzung sieden. Er besitzt einen heftigen Geruch, ist in Aether und Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in Wasser nicht löslich. Er unterscheidet sich von dem α - und β -Trithioacetaldehyd dadurch, dass er beim Kochen mit Kalilauge langsam unter Bildung von Aldehydharz und Schwefelkalium zerlegt wird.

Vom α -Trithioaldehyd ist Marckwald's γ -Trithioaldehyd dadurch verschieden, dass er in concentrirter Schwefelsäure sich klar auflöst und durch Wasser aus dieser Lösung unverändert gefällt wird, während der α -Trithioaldehyd, wie Klinger gezeigt hat, durch concentrirte Schwefelsäure alabald in die β -Modification verwandelt wird. Dagegen bewirkt Jodäthyl bei längerer Einwirkung in der Kälte die Umwandlung des γ -Trithioaldehydes in die β -Verbindung, ganz so wie dies beim α -Trithioaldehyd der Fall ist¹⁾.

Marckwald erwähnt noch zwei andere Bildungsweisen seines γ -Trithioaldehydes aus dem monomolekularen Thioaldehyd. Dieser soll bei Behandlung mit concentrirter Salzsäure den γ -Trithioaldehyd liefern, während durch concentrirte Schwefelsäure aus der monomolekularen Substanz der β -Trithioaldehyd entstehe.

Marckwald giebt ferner an, dass die wässrige Lösung des monomolekularen Thioaldehydes schon nach kurzer Zeit ein Oel abscheide, welches sich als ein polymerer Thioaldehyd charakterisire. Aus diesem werde durch concentrirte Salzsäure wieder der γ -Trithioaldehyd gebildet, während concentrirte Schwefelsäure das »polymere Oel« in die β -Verbindung verwandle.

Marckwald hat also den von ihm beschriebenen γ -Trithioaldehyd auf drei verschiedenen Wegen, welche von derselben Substanz ausgingen, gewonnen. Er hat diesen Körper analysirt, die Dampfdichte bestimmt, welche für die Formel $C_6H_{12}S_3$ stimmt, und eine Verbindung desselben mit Silbernitrat dargestellt, aus deren Silbergehalt auf die Zusammensetzung $C_6H_{12}S_3 + 3 AgNO_3$ geschlossen wurde.

¹⁾ Diese Berichte XX, 12817.

Wir sind bei der Wiederholung der von Marckwald beschriebenen Versuche über den γ -Trithioaldehyd zu wesentlich anderen Ergebnissen gelangt, als dieser Autor, dessen Beobachtungen im Vorstehenden, soweit sie sich auf den γ -Trithioaldehyd beziehen, in der Hauptsache wiedergegeben worden sind.

Als Ausgangsmaterial diente das rhodanwasserstoffsäure Thialdin, welches man nach der Vorschrift Marckwald's in der Art bereitet, dass zu der warmen Lösung von Thialdin in der äquivalenten Menge ca. 3 procentiger Salzsäure ein Ueberschuss von concentrirter Rhodankaliumlösung hinzugesetzt wird. Alsbald scheiden sich reichlich Krystalle des rhodanwasserstoffsäuren Thialdins ab, welche beim Erkalten der Flüssigkeit sich noch vermehren.

Wir haben die abgesaugten Krystalle mit wenig kaltem Wasser gewaschen, und aus Wasser von ca. 60° umkrystallisirt, um völlig reines Ausgangsmaterial zu verwenden. Diese Reinigung bedingt indessen einen erheblichen Verlust an rhodanwasserstoffsäurem Thialdin; denn letzteres ist zwar in Rhodankaliumlösung fast unlöslich, keineswegs aber in Wasser, wie Marckwald angiebt. Setzt man zu der wässerigen Mutterlauge, aus welcher rhodanwasserstoffsäures Thialdin auskrystallisirt ist, Rhodankaliumlösung, so werden reichliche Mengen des in Lösung gebliebenen Salzes wieder gefällt. Marckwald scheint sein Präparat nicht aus Wasser umkrystallisirt zu haben, sonst würde er die Löslichkeit desselben in kaltem Wasser bemerkt haben. Auf die Art der Zersetzung und die dabei gebildeten Producte ist indessen, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugen haben, die erwähnte Reinigung des rhodanwasserstoffsäuren Thialdins ohne Einfluss.

Erhitzt man die wässerige Lösung des Salzes zum Sieden, so trübt sie sich, und bald scheidet sich ein dickes Oel ab, welches zu Boden sinkt, während in der Flüssigkeit der monomoleculare Thioaldehyd gelöst bleibt. Letzteren gewinnt man — nach Marckwald's Vorschrift — indem man das Erhitzen am kurzen Rückflusskühler vornimmt, und durch einen zweiten abwärts geneigten langen Kühler die leicht flüchtige Substanz verdichtet, welche in einer gut gekühlten Vorlage gesammelt wird. Wir haben den zweiten Kühler durch drei U-förmige Röhren ersetzt, welche mit einander verbunden in einer Kältemischung standen.

Bei dieser Versuchsanordnung gelangt von dem übelriechenden Thioaldehyd Nichts in die umgebende Luft. Die Lösung des rhodanwasserstoffsäuren Salzes trübt sich, wenn sie bis nahe zum Sieden erhitzt wird; sobald letzteres eingetreten ist, beginnt in der ersten U-Röhre eine farblose, anfangs leicht bewegliche Flüssigkeit sich zu sammeln, deren Menge allmählich zunimmt, in der zweiten U-Röhre

verdichtet sich auch, nachdem das Kochen eine Stunde und länger gedauert hat, kaum noch ein Tropfen Flüssigkeit und die dritte Röhre bleibt ganz leer. Vom Beginne des Kochens an ist aber eine schwache Entwicklung von Schwefelwasserstoff bemerkbar, welche während der ganzen Dauer des Versuches besteht. Diese Thatsache ist von Bedeutung für das Verständniss der hier in Betracht kommenden Reactionen. Marckwald erwähnt dieselbe nicht.

50 g rhodanwasserstoffsäures Thialdin lieferten ausser dem im Destillationsgefäss zurückbleibenden gelben Oele ca. 10 ccm einer farblosen Flüssigkeit, welche fast ganz in der ersten Vorlage sich angesammelt hatte. Dieselbe erstarrte in der Kältemischung zum grösseren Theile zu einer strahligen Krystallmasse, welche bei gewöhnlicher Temperatur in eine ölige Flüssigkeit sich verwandelte. Beim vorsichtigem Erhitzen im Wasserbade entweicht aus derselben eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, welche zwischen 20 und 40° siedete, während der grössere Theil der Substanz als ein dickflüssiges Oel zurückbleibt.

Nach den Angaben Marckwald's glaubten wir in dem leicht flüchtigen Producte den reinen Thioacetaldehyd gewonnen zu haben. Dieses lieferte in der That mit Ammoniak alsbald Thialdin; mit concentrirter Salzsäure wurde es unter Erwärmung in eine Masse farbloser Krystalle verwandelt. Mit Silbernitrat, Platinchlorid und Bleinitrat gab die leicht bewegliche Flüssigkeit oder ihre wässrige Lösung alsbald Niederschläge der Schwefelmetalle.

Folgende Beobachtung belehrte uns indessen, dass nicht reiner Thioacetaldehyd, sondern ein Gemenge dieser Körper mit gewöhnlichem Aldehyd vorlag. Setzt man zu dem Destillate wenige Tropfen Wasser, so wird es wieder dickflüssig. Diese Veränderung erfuhr es auch schon beim Stehen an der Luft. Dieses Oel zeigte ganz dieselben Eigenschaften wie das zuerst erhaltene Oel, bei erneutem Erhitzen auf 40° entwich wieder eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung condensirt wurde. Dieses zweite Destillat gab mit concentrirter Salzsäure dieses Mal unter Braunfärbung nur eine sehr geringe Menge von Krystallen des Trithioaldehydes; auch die Thialdinbildung mit Ammoniak blieb fast ganz aus. Wurde das zweite Destillat von Neuem mit einigen Tropfen Wasser geschüttelt und wieder destillirt, so erhielt man reinen Aldehyd, der zwischen 21 und 25° destillirte und eine nur geringe Menge des Oeles im Rückstande.

Dass in dem zuerst erhaltenen Destillate der monomoleculare Thioacetaldehyd in Wirklichkeit enthalten ist, daran ist nach Marckwald's und nach unseren Beobachtungen gar nicht zu zweifeln. Allein diesem Thioaldehyd sind nach der Art seiner Gewinnung und auf Grund seines Verhaltens zu Wasser stets gewisse Mengen von

gewöhnlichem Aldehyd beigemengt. Marckwald hat nicht nur die von uns beobachtete Bildung von Schwefelwasserstoff bei der Zersetzung des rhodanwasserstoffsäuren Thialdins übersehen, sondern das Verhalten des Thioacetaldehyds gegen Wasser ganz unrichtig beurtheilt. Marckwald spricht sich hierüber in folgender Weise aus: »Seine (des Thioaldehyds) wässrige Lösung scheidet schon nach kurzer Zeit ein Oel ab, das sich als ein polymerer Thioaldehyd charakterisirt.«

Dieses Oel hat nun in Wirklichkeit mit einem polymeren Thioaldehyd ganz und gar nichts zu thun, es stellt vielmehr ein Oxymercaptopan dar, wie schon vor einiger Zeit gezeigt wurde¹⁾. Seine alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen rein gelben Niederschlag wie alle Mercaptane. Das in Wasser unlösliche Oel ist in Natronlauge leicht löslich, und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder abgeschieden. Wird es mit Wasserdampf destillirt, so geben Aldehyd und Schwefelwasserstoff neben dem monomolekularen Thioacetaldehyd über. Schwefelwasserstoff und Aldehyd vereinigen sich zum grössten Theile im Destillate wieder zu dem öligen Oxymercaptopan, in welches der einfache Thioaldehyd beim Zusammenkommen mit Wasser auch verwandelt wird. Als Destillationsrückstand erhält man hierbei eine geringe Menge einer zähflüssigen Masse, welche beim Erhitzen mit Wasser nicht weiter verändert wird, aber noch in Alkalien löslich ist und wie ein Mercaptopan sich verhält.

Lässt man das bei der Zersetzung des rhodanwasserstoffsäuren Thialdins erhaltene Destillat einige Zeit stehen, oder setzt man ihm von vornherein einige Tropfen Wasser hinzu, so liefert es beim Erhitzen auf 40° und etwas darüber keinen Thioaldehyd mehr. Dieses Verhalten hat auch Marckwald beobachtet, denn er giebt an, dass dasselbe zwischen 80 und 200°, zuletzt unter Zersetzung, siede.

Die Analysen des Oeles, welches mit geschmolzenem Chlorcalcium völlig getrocknet worden war, ergaben folgende Werthe:

- I. 0.1868 g Substanz gaben 0.2714 g Kohlensäure = 39.62 pCt. Kohlenstoff und 0.1239 g Wasser = 7.38 pCt. Wasserstoff.
- II. 0.1918 g Substanz gaben 0.2823 g Kohlensäure = 40.29 pCt. Kohlenstoff und 0.1325 g Wasser = 7.69 pCt. Wasserstoff.
- III. 0.1393 g Substanz gaben 0.435 g Baryumsulfat = 42.88 pCt. Schwefel.
- IV. 0.0955 g Substanz gaben 0.297 g Baryumsulfat = 42.71 pCt. Schwefel.

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
C	39.62	40.29	—	—	39.95
H	7.38	7.69	—	—	7.53
S	—	—	42.88	42.71	42.79
O	—	—	—	—	9.73

¹⁾ E. Baumann, diese Berichte XXIII, 69.

Die Analysen zeigen, dass eine sauerstoffhaltige Substanz vorliegt. Die für Wasserstoff und Schwefel gefundenen Zahlen weichen sehr erheblich von den Werthen ab, welche einem polymeren Thioaldehyd zukommen, wie aus folgender Vergleichung ersichtlich ist:

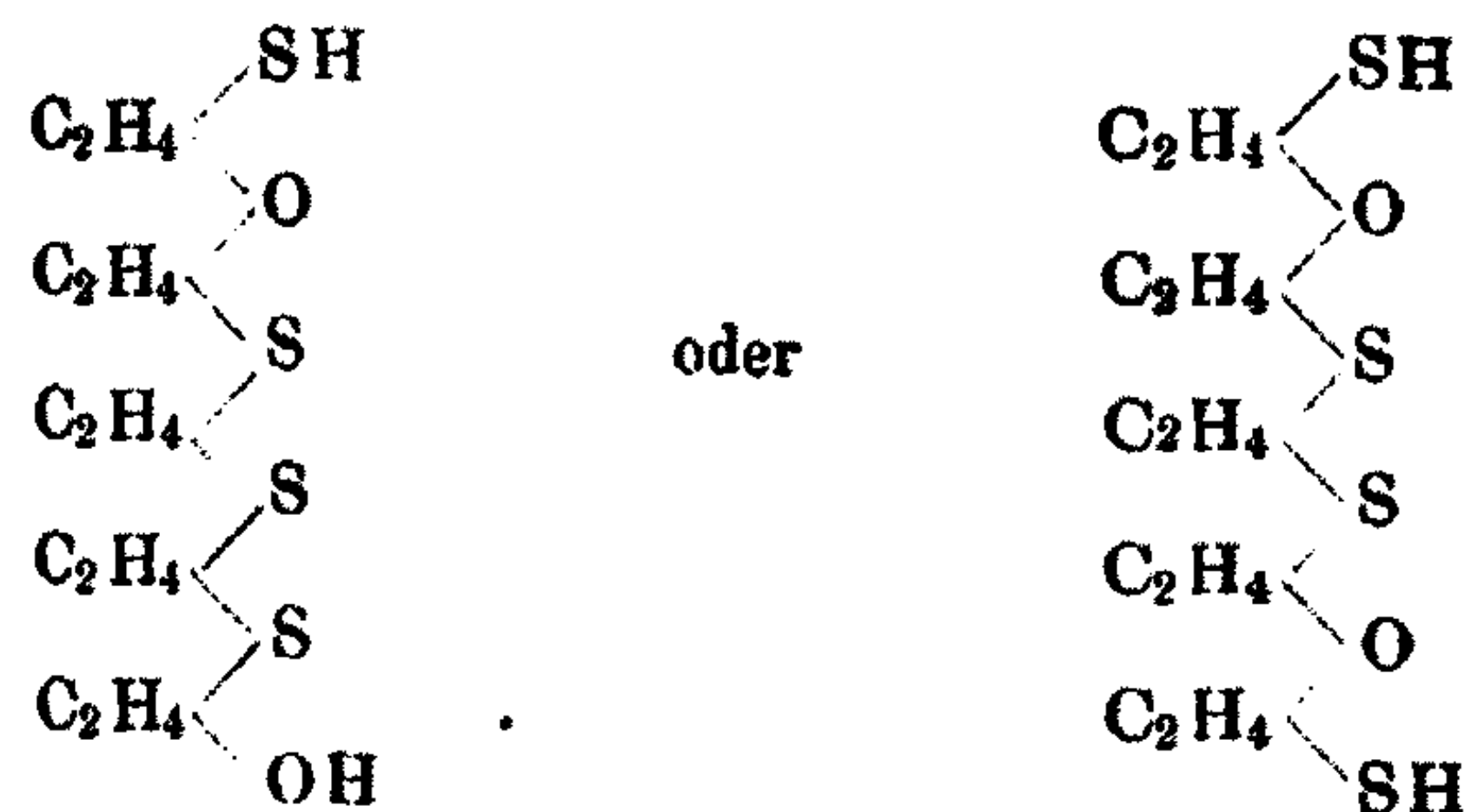
	Gefunden	Ber. für C_2H_4S
C	39.95	40.00 pCt.
H	7.53	6.66 »
S	42.79	53.33 »
		<hr/> 99.99 pCt.

Der grössere Wasserstoff- und der geringere Schwefelgehalt des Oeles ist nicht etwa dadurch zu erklären, dass das analysirte Oel wasserhaltig gewesen sei. Abgesehen davon, dass letzteres vor der Analyse auf das sorgfältigste getrocknet worden war, wird diese Annahme auch dadurch ausgeschlossen, dass der Kohlenstoffgehalt nicht niedriger, als dem Thioaldehyd entspricht, gefunden wurde.

Die analytischen Werthe stimmen dagegen ziemlich genau für einen Körper $C_{10}H_{22}S_4O_2$, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{22}S_4O_2$
C	39.95	39.73 pCt.
H	7.53	7.28 »
S	42.79	42.38 »
O	9.73	10.61 »
		<hr/> 100.00 pCt.

Ein solcher Körper, welcher ein ein- oder zweiwerthiges Mercaptan sein muss, kann nach dem, was früher über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Aldehyde gesagt wurde, eine der folgenden Formeln besitzen:



Dabei bleibt aber die Stellung der doppelt an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffatome ganz unentschieden. Versuche, die Constitution des Oeles weiter aufzuklären, schlugen fehl, weil es nicht gelingt, dieses Mercaptan in Aether oder Ester überzuführen, ohne dass Spaltungen oder Umwandlungen dabei zugleich eintreten. Da das Oel auch schon bei schwachem Erwärmen Veränderungen er-

leidet, ist es auch nicht möglich festzustellen, ob es eine Verbindung oder ein Gemenge sehr ähnlicher Substanzen ist. Wir möchten die letztere Annahme für die richtigere halten.

Allein, welches auch die Constitution des aus dem Thioaldehyd erhaltenen Oeles sein mag, es kann immer nur aus dem durch Vereinigung des Thioaldehydes mit Wasser zuerst gebildeten Oxyäthylidenmercaptan, $C_2H_4 \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ S \\ \diagup \\ H \end{matrix}$, hervorgehen, welches in Wasser löslich ist und durch die bald eintretende Wasserabspaltung und Vereinigung mehrere Moleküle mit einander und mit Aldehyd in das in Wasser unlösliche Oel verwandelt wird.

Nach Marckwald soll nun dieses Oel in Berührung mit concentrirter Salzsäure in den γ -Trithioaldehyd übergehen, während es durch concentrirte Schwefelsäure in den β -Trithioaldehyd umgewandelt werde. Wir brachten etwa 8 ccm des Oeles mit 20 ccm concentrirter Salzsäure unter heftigem Schütteln zusammen. Dabei trat unter merklicher Erwärmung eine Reaction ein und in Kurzem erstarrte das Oel zu einer farblosen Krystallmasse, welche abgepresst und zweimal aus Aceton umkrystallisirt wurde. Die so gewonnenen Krystalle bestanden — in scharfem Gegensatze zu der Angabe von Marckwald — aus reinem α -Trithioaldehyd. Löslichkeit und Krystallform und Schmelzpunkt ($101-102^\circ$) stimmten völlig mit dem auf anderem Wege gewonnenen α -Trithioaldehyd überein. In den Acetonmutterlaugen blieb nur wenig von einer niedriger schmelzenden Substanz zurück.

Die Bildung des α -Trithioaldehydes erfolgt bei der eben geschilderten Reaction ganz genau unter denselben Bedingungen, wie bei seiner Darstellung aus dem Oele, welches man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung von Aldehyd erhält. Dieses Oel wird, so lange es noch sauerstoffhaltig ist, d. h. Oxymercaptane enthält, beim Schütteln mit concentrirter Salzsäure zum weitaus grössten Theile in den α -Trithioaldehyd verwandelt¹⁾. Ist es durch fortgesetzte Einwirkung des Schwefelwasserstoffs (und durch Erhitzen) sauerstofffrei geworden, d. h. mit anderen Worten, wenn es völlig in Mercaptane verwandelt ist, so widersteht es der Einwirkung von Condensationsmitteln, so dass, wie Klinger²⁾ schon gezeigt hat, Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr einwirkt.

Wir haben bei weiterer Vergleichung des aus dem Thioaldehyd und Wasser gebildeten Oeles und des durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässrigen Aldehyd gebildeten ölförmigen Productes

¹⁾ Daneben entstehen wechselnde Mengen niedriger schmelzender Producte, wie beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung des Aldehydes. Vgl. Klinger, diese Berichte XI, 1024.

²⁾ Diese Berichte XI, 1026.

eine völlige Uebereinstimmung in dem Verhalten beider Körper gefunden. Mit concentrirter Salzsäure entsteht in beiden Fällen der α -Trithioaldehyd, mit concentrirter Schwefelsäure der β -Trithioaldehyd. Die letztere Umwandlung hat auch Marckwald bei dem aus dem Thioaldehyd gebildeten Oele beobachtet.

Bemerkenswerth ist das Verhalten dieser Oele bei der Destillation mit Wasserdampf. Dabei tritt eine Zersetzung ein, durch welche Aldehyd und Schwefelwasserstoff abgespalten werden, welche zum grössten Theile im Kühler oder in der Vorlage zu dem Oele sich wieder vereinigen. Geringe Mengen von Schwefelwasserstoff, welche entweichen, entziehen sich dieser Reaction. In der wässrigen Lösung des Destillates ist in Folge dessen immer Aldehyd enthalten, der schon durch seinen Geruch sich bemerkbar macht. Wahrscheinlich geht hierbei immer auch der monomoleculare Thioaldehyd in das Destillat über, welcher mit Wasser gleichfalls das Oel bildet.

Während die Reinigung des β -Trithioaldehydes durch Umkrystallisiren aus Weingeist immer ohne Schwierigkeit gelingt, erfordert dieser Punkt beim α -Trithioaldehyd einer besonderen Aufmerksamkeit. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine starke saure Lösung (vergl. Klinger l. c.) ganz ebenso wie bei der Umwandlung der Oele durch concentrirte Salzsäure erhält man zunächst farblose Krystalle von starkem Geruch, welche nach einmaliger Krystallisation aus Weingeist meist zwischen 70 und 80° schmelzen. Erst durch wiederholte Krystallisation erhält man aus diesem Producte schliesslich den bei 101° schmelzenden α -Trithioaldehyd. Wir haben für diese weitere Reinigung das Aceton als ein besonders geeignetes Lösungsmittel gefunden. Schon die erste Krystallisation aus Aceton liefert meist ein nahezu reines Product. In den Mutterlaugen bleiben niedriger schmelzende Substanzen zurück, welche die Zusammensetzung des Thioaldehyds besitzen und von den Trithioaldehyden nur durch die Eigenschaft, beim Erhitzen mit Alkalien unter Bildung von Schwefelmetall sich zu zersetzen, verschieden sind. Dass in diesen niedriger schmelzenden Producten jedenfalls kein neuer Trithioaldehyd enthalten ist, geht daraus mit Sicherheit hervor, dass aus ihnen durch fortgesetztes Umkrystallisiren immer weitere Mengen von α -Trithioaldehyd abgetrennt werden können, und dass die Schmelzpunkte der einzelnen Krystallisationen — je nach dem Grade der Reinheit — bei allen Temperaturen zwischen 60 und 100° liegen.

Der zweite Weg, auf welchem nach Marckwald die Bildung des γ -Trithioaldehydes erfolgen soll, ist die Umwandlung des monomolecularen Thioaldehyds durch concentrirte Salzsäure. Bei der Wiederholung dieses Versuches wurden 5 ccm des nach Marckwald's Vorschrift dargestellten Thioaldehyds, welchem wie früher gezeigt wurde, immer etwas Aldehyd beigemischt ist, stark abgekühlt und mit

dem doppelten Volumen concentrirter Salzsäure vermischt. Die Mischung erstarrte in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei, welcher abgesaugt und aus Aceton umkrystallisirt wurde. Hierbei lieferte schon die erste Krystallisation sehr gut ausgebildete Krystalle, welche bei 99—100° schmolzen und durch einmaliges Umkrystallisiren reinen α -Trithioaldehyd ergaben. Die aus der Mutterlauge gewonnenen niedriger schmelzenden Krystalle verhielten sich genau so wie die früher beschriebenen, aus dem »Oele« erzielten Producte.

Es ist im Uebrigen einleuchtend, dass das aus dem Thioacetaldehyd und Wasser gebildete Oxyäthylidenmercaptan nicht verschieden sein kann von dem durch Addition von Schwefelwasserstoff zu Aldehyd zunächst gebildeten Producte, und weiter, dass die Producte (das »Oele«) welche aus dem Oxyäthylidenmercaptan — durch die bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende Condensation — gebildet werden, nicht danach verschieden von einander sein können, ob das Oxymercaptan auf dem einen oder dem anderen Wege gewonnen worden ist. Wer die Richtigkeit dieses Schlusses anerkennt, wird aber auch zugeben, dass bei der weiteren Behandlung der ölförmigen Producte mit den gleichen Agentien und unter den gleichen Bedingungen nicht wohl ungleiche, auch nicht stereochemisch verschiedene, Körper entstehen können.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine stark salzsaure Lösung von Aldehyd, so wirkt die Salzsäure wasserentziehend, d. h. sie verhindert die Bildung eines Oxymercaptans, an dessen Stelle vorübergehend der monomoleculare Thioaldehyd entsteht, der alsbald in den Trithioaldehyd verwandelt wird. Es wäre nun nicht wohl zu verstehen, wenn durch die Einwirkung der concentrirten Salzsäure auf den fertigen Thioaldehyd ein anderer Trithioaldehyd gebildet würde als in dem ersten Falle, wo der Thioaldehyd bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure erst bereitet wird¹⁾.

Wir haben endlich auch auf dem dritten Wege versucht, zu dem γ -Trithioaldehyd Marckwald's zu gelangen: durch Wasserdampf-Destillation des gelben, schweren Oeles, welches beim Erhitzen der Lösung von rhodanwasserstoffsäurem Thialdin abgeschieden wird. Hierbei erhält man farblose Krystalle, welche leicht den Kühler verstopfen.

Dieselben werden zwischen Papier abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so lange Nadeln, welche nach Marckwald bei 76° schmelzen und den γ -Trithioaldehyd bilden. Wir

¹⁾ Als Zwischenproduct könnte in beiden Fällen auch das Chlorhydrin des Oxyäthylidenmercaptans, $C_2H_4 \begin{matrix} Cl \\ \diagdown \\ SH \end{matrix}$, vorübergehend auftreten, dessen Umwandlung in den Trithioaldehyd aber auch wieder unter denselben Bedingungen in beiden Fällen denselben Körper liefern muss.

fanden bei verschiedenen Darstellungen, dass die so gewonnenen Krystalle bei 71—72°, bei 73—74° und bei 76—77° schmolzen. Durch Umkrystallisiren aus Aceton wurde bei jeder der drei Darstellungen reiner α -Trithioaldehyd vom Schmelzpunkt 101° erhalten, der, was Löslichkeit, Krystallform, Verhalten gegen Alkalien anlangt, mit dem auf gewöhnlichem Wege dargestellten α -Trithioaldehyd Klinger's völlig übereinstimmte.

Die niedriger schmelzenden Producte, welche in den Mutterlaugen blieben, besaßen den von Marckwald dem γ -Trithioaldehyd zugeschriebenen heftigen Geruch, und wurden durch Erhitzen mit Alkali unter Bildung von Schwefelmetall zersetzt.

Marckwald hat auf dem zuletzt genannten Wege, wie es scheint, die Hauptmenge seines γ -Trithioaldehydes gewonnen, und hat ein bei 76° schmelzendes Präparat analysirt. In dem Berichte über diese Analyse findet sich eine Reihe von Irrthümern oder Druckfehlern, welche wir nicht mit Stillschweigen übergehen dürfen. Der betreffende Passus in Marckwald's Arbeit hat folgenden Wortlaut:

»Von dem erwähnten Oele ist der grössere Theil, etwa zwei Drittel, mit Wasserdämpfen flüchtig und erstarrt beim Uebertreiben schon im Kühler zu einer weissen Masse, die aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln krystallisirt und bei der Analyse die Zusammensetzung C_2H_4S ergab:«

	Gefunden	Berechnet
C	41.41	41.38 pCt.
H	6.86	6.89 »
S	55.65	55.19 »

Addirt man die Procentwerthe, so ergeben die gefundenen Zahlen 103.92 und die »berechneten« die Summe von 103.46. Dabei ist es höchst merkwürdig und unverständlich, dass die »gefundenen« und die »berechneten« Werthe ausgezeichnet unter einander übereinstimmen.

Die wirklich berechneten Werthe für die Formel des Thiacetaldehyds, C_2H_4S , sind folgende:

C_2	24	40.00 pCt.
H_4	4	6.66 »
S	32	53.33 »
	60	

Es sind also sämtliche von Marckwald »berechnete« Procentzahlen unrichtig und damit natürlich auch die »gefundenen«. Indessen welches Missgeschick auch die Verwirrung in jenen Zahlenreihen herbeigeführt haben mag, an der Thatsache, dass Marckwald wirklich einen Trithioaldehyd in Händen gehabt hat, wird dadurch nichts geändert.

Um den noch fehlenden Beleg über die Zusammensetzung der von Marckwald erhaltenen Substanz zu gewinnen, haben wir ein bei 74—76° schmelzendes Product sowohl als den durch Umkrystallisiren daraus dargestellten α -Trithioaldehyd analysirt. Die Analysen zeigen, dass die Verunreinigung, welche den Schmelzpunkt des α -Trithioaldehyds von 101° auf 76° erniedrigte, in der Zusammensetzung gar nicht zum Ausdrucke gelangt.

Analysen: I. Präparat vom Schmelzpunkt 74—76°.

0.2113 g Substanz gaben 0.3147 g Kohlensäure = 40.61 pCt. Kohlenstoff und 0.1288 g Wasser = 6.77 pCt. Wasserstoff.

0.1152 g Substanz gaben 0.4445 g Baryumsulfat = 52.99 pCt. Schwefel.

0.120 g Substanz gaben 0.4645 g Baryumsulfat = 53.16 pCt. Schwefel.

II. Präparat vom Schmelzpunkt 101—102°.

0.2066 g Substanz gaben 0.3048 g Kohlensäure = 40.23 pCt. Kohlenstoff und 0.1258 g Wasser = 6.76 pCt. Wasserstoff.

0.134 g Substanz gaben 0.523 g Baryumsulfat = 53.60 pCt. Schwefel.

	Gefunden		Ber. für $(C_2H_4S)_3$
	I.	II.	
C	40.61	—	40.23
H	6.77	-	6.76
S	52.99	53.16	53.60
			99.99 pCt.

Unter diesen Umständen ist es nicht zu verwundern, dass auch die Dampfdichtebestimmung der bei 76° schmelzenden Substanz Marckwald einen für den Trithioaldehyd stimmenden Werth ergeben hat. Es ist bei dieser Gelegenheit daran zu erinnern, dass die schon vor langer Zeit ausgeführten Analysen des »festen Sulfaldehyds« von Weidenbusch ebenso richtige Werthe geliefert haben, als die von A. W. von Hofmann¹⁾ mit derselben Substanz ausgeführten Dampfdichtebestimmungen. Der Schmelzpunkt dieses Productes, von welchem Klinger gezeigt hat, dass es ein Gemenge ist, ist aber von dem einen Beobachter bei 91°²⁾, von dem andern bei 45°³⁾ in wieder anderen Fällen zwischen 30 und 80°⁴⁾ liegend gefunden worden.

Aus dem Vorstehenden erhellt, dass der Marckwald'sche γ -Trithioaldehyd nichts anderes als ein unreiner α -Trithioaldehyd ist. Poleck und Thümmel⁵⁾ haben vor nicht langer Zeit bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Vinylquecksilberoxychlorid einen bei 75—76° schmelzenden Körper dargestellt, welcher in allen seinen Eigenschaften mit dem γ -Trithioaldehyd Marckwald's übereinstimmte.

¹⁾ Diese Berichte III, 589.

²⁾ Crafts, Jahresber. Chem., 1862, 431.

³⁾ Guareschi, Ann. Chem. Pharm. 222, 301.

⁴⁾ Klinger, diese Berichte XI, 1024.

⁵⁾ Diese Berichte XXII, 2872.

Da der Vinylalkohol leicht in Aldehyd übergeht, und die Bildung des geschwefelten Aldehyds bei den Versuchen von Poleck und Thümmel in stark salzsaurer Lösung erfolgte, unterliegt es keinem Zweifel, dass auch der von diesen Autoren beschriebene Körper unreiner α -Trithioaldehyd gewesen ist.

Mit dem Nachweis, dass nur 2 Trithioacetaldehyde existieren, wird die Analogie dieser Körper und der α - und β -Trithioaldehyde der aromatischen Reihe eine vollständige. Nach den bis jetzt vorhandenen Beobachtungen ist nicht zu verkennen, dass hier ein gesetzmässiges Verhalten der Aldehyde vorliegt, dessen Bedeutung dadurch verständlich wird, dass der Trithioformaldehyd und das Trithioaceton immer nur in einer Modification existieren.

Der Nachweis, dass aus dem Formaldehyd unter den Bedingungen, bei welchen aus den übrigen Aldehyden immer 2 stereoisomere Trithioderivate gebildet werden, immer nur der einzige von A. W. von Hofmann entdeckte Trithioformaldehyd entsteht, und dass das Aceton sich wie der Formaldehyd hierbei verhält, ist früher von uns geführt worden.

Seit längerer Zeit ist aber ein polymerer Thioformaldehyd bekannt, welchen Wohl aus dem Formaldehyd auf dem gleichen Wege erhalten hat, der bei den aromatischen Aldehyden zu den hochpolymerisirten Thioverbindungen führt. Dieser Körper stellt ein weisses amorphes Pulver dar, welches nach Wohl bei 175—176° schmilzt und wenig oberhalb des Schmelzpunktes zersetzt wird. Er ist in allen Lösungsmitteln, auch in geschmolzenem Naphtalin unlöslich, und nicht unzersetzt flüchtig, weshalb sich die Moleculargrösse desselben nicht feststellen lässt.

Dass dieser polymere Thioformaldehyd nicht stereoisomer ist mit dem Trithioformaldehyd, geht indessen aus seiner Vergleichung mit dem letzteren und mit den beiden Trithioacetaldehyden unzweifelhaft hervor.

Trithioformaldehyd und die beiden Trithioacetaldehyde sind ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher sie aus den Lösungen in Benzol, Alkohol bzw. Aceton krystallisieren. Der polymere Thioformaldehyd ist amorph und völlig unlöslich. Die Trithioverbindungen sind sowohl mit Wasserdampf als auch beim Erhitzen für sich flüchtig; beide Eigenschaften besitzt der polymere Thioformaldehyd nicht. Eine sehr charakteristische Eigenschaft der Trithioaldehyde der Fettreihe ist ihre Oxydation durch Permanganat zu Disulfonsulfiden und Trisulfonen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur ganz glatt erfolgt. Der polymere Thioformaldehyd wird bei gewöhnlicher Temperatur von angesäuerter Kaliumpermanganatlösung überhaupt nicht

angegriffen; in der Wärme wird er oxydirt: dabei entsteht aber kein Trisulfon und kein Disulfonsulfid, sondern viel Schwefelsäure und Methylendisulfonsäure. Die zuletzt genannte Säure erhält man auch bei der Einwirkung starker Salpetersäure auf den polymeren Thioformaldehyd.

Dazu kommt ferner, dass der Schmelzpunkt des polymeren Thioformaldehyds nicht constant ist, wie wir gefunden haben. Bei verschiedenen Darstellungen erhält man Substanzen, welche bei 175 bis 180° und bei 180—186° schmelzen.

Die Schmelzung tritt dabei in der Art ein, dass zuerst eine milchweisse Flüssigkeit entsteht, welche erst bei höherer Temperatur durchsichtig wird. Alle diese Umstände sprechen dafür, dass Wohl's polymerer Thioformaldehyd zu dem Trithioformaldehyd nicht in der Beziehung steht, welche zwischen dem α - und dem β -Trithioacetaldehyd existirt. Er wird vielmehr durch alle Eigenschaften als das völlige Analogon des hochpolymerisirten Thiobenzaldehydes gekennzeichnet.

Universitätslaboratorium Freiburg i. B. (Prof. Baumann).

239. Spencer U. Pickering: Ueber das kryoskopische Verhalten verdünnter Lösungen.

(Eingegangen am 6. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In einer soeben erschienenen Mittheilung¹⁾ hat Hr. J. Traube festgestellt, dass die Gefrierpunkte sehr verdünnter Lösungen von Nichtelectrolyten gleich denen der Electrolyten abnorm niedrige Werthe haben, wenn auch die Erniedrigung bei den Nichtelectrolyten im Allgemeinen geringer ist, als bei den eigentlichen Electrolyten.

Die Feststellung einer solchen Thatsache würde beweisen, dass die Zunahme der Moleculardepression bei den Electrolyten nicht von einer Dissociation herrühren kann.

Vor Kurzem führte ich einige ähnliche Bestimmungen aus, und zwar in Wasser und Benzol, und da die erlangten Resultate Hrn. Traube's Schlüsse bestätigen und erweitern, so dürfte eine kurze Mittheilung aus einer längeren Abhandlung interessiren, deren vollständige Veröffentlichung erst später an anderen Orten erfolgen kann.

Die Bestimmungen geschahen in derselben Weise, wie ich dies

¹⁾ Vgl. letztes Heft dieser Berichte.

für die Schwefelsäure¹⁾ beschrieben habe. Das Thermometer gestattete noch 0.0005° C. abzuschätzen, und der Beobachtungsfehler ist bei den verdünntesten Lösungen sicherlich kleiner als 0.001° und 0.005° bei den Lösungen von grösserer Concentration. Der constante Fehler, welcher darauf zurückzuführen ist, dass beim Ablesen der Endtemperatur etwas Lösungsmittel sich von der Lösung getrennt hat, wurde nach einer befriedigenderen Methode als früher abgeschätzt; er wurde bestimmt zu 3.4 pCt. der beobachteten Depression, ein Werth, der etwas kleiner ist, als der früher angegebene (5.4 pCt. loc. cit. S. 333). Nur die so corrigirten Werthe finden sich in dieser Abhandlung veröffentlicht.

Die Werthe für die Schmelzwärme des Lösungsmittels W' bei t° unter seinem normalen Gefrierpunkt (T in absolutem Maasse) können berechnet werden nach der Gleichung: $W' = W - (C - c)t + \frac{1}{2}(a - a')t^2$, wo W die Schmelzwärme bei T bezeichnet, und dem so berechneten Werth habe ich für W substituirt in van't Hoff's Gleichung $t = \frac{0.02 T^2}{W_m}$, in welcher m das Moleculargewicht des Lösungsmittels bezeichnet, und t die Depression misst, welche ein in 100 Molekülen des Lösungsmittels gelöstes Molekül hervorbringt.

Für Wasser setzte ich $W = 79.625$ (Mittelwerth aus Regnault's und Person's Bestimmungen), $C = 1$, $a = 0.000334$ (Mittelwerth aus Regnault's Bestimmungen neu berechnet von Bosscha, sowie aus von Münchhausen's, Henrichsen's und Baumgartner's Werthen); $c - a't = 0.5237 - 0.001563 t$ (abgeleitet aus Regnault's und Person's Bestimmungen). Für Benzol habe ich die kürzlich von mir veröffentlichten Werthe²⁾ gewählt: $W = 29.433$, $C = 0.3957$; $c = 0.4600$; $a = 0.00109$; $a' = 0.0049$ und $T = 278.43^{\circ}$. Das Moleculargewicht für Wasser setzte ich gleich 17.96, für Benzol = 77.76. Der Werth für die so berechnete Moleculardepression beträgt 1.0423° für wässrige Lösung von unbegrenzter Verdünnung, und 1.0505° für eine bei -1.3° gefrierende Lösung (die stärkste hier untersuchte Lösung). Bei Benzol beträgt der entsprechende Werth 0.6772° für Lösungen von unbegrenzter Verdünnung, und 0.6760° bei einer Lösung, wo die Depression 1° beträgt³⁾.

¹⁾ Pickering, Chem. Soc. Trans. 1890, 331.

²⁾ Proc. Roy. Soc. 49, 18.

³⁾ Van't Hoff's Gleichung fordert wahrscheinlich eine weitere Abänderung, da die Depression nicht unendlich klein ist, aber diese Frage ist bisher, soweit mir bekannt, noch nicht näher untersucht worden, welche Aenderung sich aber auch als nöthig erweisen sollte, die berechneten Werthe würden doch nur eine sehr geringe Modification erfahren; jedenfalls würden die aus diesen Versuchsergebnissen gezogenen allgemeinen Schlüsse hiervon nicht berührt werden.

Tabelle I.
Gefrierpunktniedrigung des Wassers durch verschiedene Substanzen.

Gelöste Stoffe	0.02 Moleküle auf 100 H ₂ O		0.08 Moleküle auf 100 H ₂ O		0.32 Moleküle auf 100 H ₂ O		0.64 Moleküle auf 100 H ₂ O		1.28 Moleküle auf 100 H ₂ O	
	Molecular- depression	Relativer Werth	Molecular- depression	Relativer Werth	Molecular- depression	Relativer Werth	Molecular- depression	Relativer Werth	Molecular- depression	Relativer Werth
1. Aethylalkohol	1.015	97.4	1.0388	99.6	1.0385	99.4	1.0389	98.9	1.0264	97.7
2. Aceton	1.065	102.2	1.0813	108.7	1.0566	101.1	1.0331	98.7	1.0098	96.1
3. Harnstoff	1.015	97.4	1.0513	100.8	1.0715	102.6	1.0459	99.9	1.0121	96.3
4. Aether	0.990	95.0	0.9838	94.3	1.0385	99.4	1.0181	97.3	0.9902	94.3
5. Aethylacetat	1.135	108.9	1.1175	107.2	1.0838	103.7	1.0755	102.8	1.0362	98.6
6. Pyrogallol	1.135	108.9	1.0863	104.2	1.0309	98.7	0.9916	94.7	0.9430	89.8
7. Phenol	1.135	108.9	1.0925	104.8	1.0188	97.5	0.9923	94.8	—	—
8. Oxalsäure	2.030	194.8	1.8175	174.3	1.5275	146.2	1.3961	133.4	—	—
Mittelwerth unter Auslas- sung von No. 8	1.0731	103.0	1.0676	102.4	1.0553	101.0	1.0391	99.3	1.0261	97.7
Theoretischer Werth	1.0423	100	1.0429	100	1.0419	100	1.0448	100	1.0505	100

Tabelle II.
Gefrierpunktniedrigung des Benzols durch verschiedene Substanzen.

Substanz	0.05 Moleküle auf 100 C ₆ H ₆		0.2 Moleküle auf 100 C ₆ H ₆		0.4 Moleküle auf 100 C ₆ H ₆		1.6 Moleküle auf 100 C ₆ H ₆	
	Molecular- depression	Relativer Werth	Molecular- depression	Relativer Werth	Molecular- depression	Relativer Werth	Molecular- depression	Relativer Werth
1. Phosphortrichlorid	0.656	93.9	0.6305	93.1	0.6330	93.5	0.6382	94.4
2. Aether	0.696	102.8	0.6740	99.5	0.6713	99.1	0.6496	96.1
3. Azobenzol	0.686	101.3	0.6715	99.2	0.6713	99.1	0.6620	97.9
4. Nitrobenzol	0.686	101.3	0.6835	100.9	0.6593	97.4	0.6348	93.9
5. Phenol	0.416	61.4	0.4080	60.2	0.4023	59.4	0.3665	54.2
6. Chloroform	0.686	101.3	0.6740	99.5	0.6700	98.9	0.6563	97.1
7. Schwefelkohlenstoff	0.764	112.8	0.6640	98.1	0.6498	96.0	0.6234	92.2
8. Aethylacetat	0.822	121.4	0.7150	105.9	0.6943	102.5	0.6678	98.8
9. Aceton	0.782	115.5	0.6885	101.7	0.6788	99.5	0.6436	95.2
10. Naphthalin	0.744	109.9	0.6760	99.8	0.6630	97.9	0.6521	96.5
11. Aethylalkohol	0.744	109.9	0.6905	102.0	0.6425	94.9	0.5154	76.2
12. Phosphorpentachlorid	1.092	161.3	0.8840	130.5	0.7705	113.8	(0.6955) (für 1 Mol. auf 100 C ₆ H ₆)	(102.9)
Mittelwerth	0.725 (ausgelassen No. 5 u. 12)	107.1	0.6768 (ausgelassen No. 5 u. 12)	99.9	0.6651 (ausgelassen No. 5, 11 u. 12)	98.2	0.6475 (ausgelassen No. 5, 11 u. 12)	95.8
Theoretischer Werth	0.6772	100	0.6772	100	0.6771	100	0.6760	100

.....

Tabelle I enthält eine Zusammenfassung meiner Ergebnisse bei wässrigen Lösungen. 5 verschiedene Concentrationen wurden untersucht: von 0.02 bis 1.28 Molekülen in 100 Molekülen Wasser; die wirkliche Gefrierpunktserniedrigung lag bei diesen Lösungen innerhalb der Grenzen $0.02-1.3^{\circ}$ C. Eine Lösung von 0.08 Molekülen auf 100 Wasser enthält eine ebenso grosse Menge gelöster Substanz, wie in dem von der Lösung eingenommenen Raume enthalten sein würde, wenn die betreffende Substanz sich in Gasform befände; diese Stärke der Lösung würde wohl zweckmässig als die »Gasconcentration« bezeichnet werden. Die Tabelle enthält sowohl die wirkliche Moleculardepression wie auch den relativen Werth in Bezug auf den nach der Gleichung van 't Hoff's berechneten und gleich 100 gesetzten Werth. Der experimentelle Fehler kann abgeschätzt werden als innerhalb der Grenzen 5, 1.5, 0.5, 0.4 und 0.3 pCt. der betreffenden Werthe befindlich und zwar für die 5 Concentrationen in derselben Reihenfolge, in welcher sie in den Tabellen enthalten sind.

Die Oxalsäure, welche in sehr verdünnten Lösungen nahezu die doppelte Grösse des normalen Werthes ergibt, verhält sich wie ein Elektrolyt; die betreffenden Werthe sind daher bei der Berechnung der Mittelwerthe weggelassen worden. Die Untersuchung der Ergebnisse bei anderen Substanzen zeigte mit Sicherheit, dass die Moleculardepression für die verschiedenen Concentrationen nicht constant ist.

Beim Aethylalkohol erhalten wir eine allmähliche Vermehrung mit wachsender Verdünnung, bis zur äussersten Verdünnung, bei welcher eine Abnahme beobachtet wurde. Aceton verhält sich wie der Alkohol, auch bei Harnstoff und Aether ist das Anwachsen und die darauf folgende Abnahme unverkennbar. Andererseits zeigen Aethylacetat Pyrogallussäure und Phenol eine Zunahme bis zur grössten Verdünnung; insbesondere sind die Ergebnisse bei den letzten beiden Stoffen denen der Elektrolyte sehr ähnlich, nur dass die Grösse der wirklichen Zunahme relativ geringer ist. Die in Bezug auf die Stoffe berechneten Mittelzahlen ergeben, dass die Zunahme der Moleculardepression mit wachsender Verdünnung durchweg vorherrscht, es zeigt sich überall ein ständiges Anwachsen. Ueberdies sind alle Werthe für verdünnte Lösungen merklich grösser als die theoretischen, ganz entsprechend dem Umstande, wonach für stärkere Lösungen (auf Grund der ergänzend herangezogenen Resultate anderer Autoren) die Werthe unverkennbar abnehmen¹⁾. Nur bei einer einzigen Concentration, ungefähr 0.62 Molekülen auf 100 Wasser oder der 7fachen Gasconcentration stimmen die durchschnittlich gefundenen Werthe mit den berechneten überein; bei allen anderen Concentrationen divergiren die

¹⁾ Bei sehr concentrirten Lösungen, besonders der Elektrolyte, wachsen die Werthe von Neuem, und werden oft sehr gross. (Phil. Mag. 30 S. 499).

Werthe gerade wie bei den Elektrolyten, und hier, jedenfalls, kann die Divergenz nicht durch eine Dissociation in Ionen erklärt werden.

Tabelle II enthält einige ähnliche Resultate bei Lösungen in Benzol. Diese Lösungen verhalten sich im Ganzen regelmässiger als die Lösungen in Wasser; die Schlüsse sind jedoch dieselben. Phosphor-trichlorid ist die einzige Substanz, bei welcher die Moleculardepression augenscheinlich durchweg constant ist; bei Aether, Azobenzol, Nitrobenzol und Phenol liegt das Anwachsen der Werthe bei Lösungen, welche weniger als 0.3 Moleküle auf 100 Benzol enthalten, innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen; immerhin wird aber eine Zunahme angedeutet; bei den übrigen Substanzen ist dieselbe unverkennbar. Die unter Weglassung der sich exceptionell verhaltenden Stoffe berechneten Mittelwerthe zeigen allgemein die Tendenz, mit der Verdünnung sehr merklich zu wachsen; überdies lässt sich erkennen, dass die Grösse der Zunahme schneller als die Verdünnung wächst (gerade wie bei den wässrigen Lösungen der Elektrolyten); beispielsweise erzeugt die Verdünnung eine Lösung von 0.2 Molekülen auf das 4fache, nahezu die doppelte Zunahme der Moleculardepression, wie durch eine 8fache Verdünnung eine Lösung von 1.6 Molekülen hervorgebracht wird. Die Concentration derjenigen Lösung, bei welcher die Durchschnittswerthe mit den theoretischen zusammenfallen, ist viel schwächer, als bei den wässrigen Lösungen; sie liegt bei 0.2 Molekülen auf 100 C_6H_6 oder der halben Gasconcentration.

Die jetzigen Versuchsergebnisse liefern 1 bis 2 schlagende Belege für den Einfluss, welchen die Natur des Lösungsmittels auf die Resultate hat. Phenol verhält sich in Wasser normal, zeigt aber im Benzol wenig mehr als die halben Werthe; desgleichen fängt Alkohol an, sich in Benzol abnorm zu verhalten, sobald die Concentration auf 0.4 Moleküle angewachsen ist, wohingegen in Wasser bis zu einer Concentration von 30 Molekülen auf 100 Wasser hinauf (Chem. News 72, S. 187) normale Werthe erhalten werden.

Es sind dies nur einige der vielen Beispiele, welche zeigen, dass das Lösungsmittel kein so indifferentes Medium sein kann, wie dies aus der Gastheorie der Lösungen hervorgehen würde, und dass es auch noch eine andere Rolle spielt als die eines ebenso grossen Raumes.

Es ist interessant, zu bemerken, dass die Werthe für Lösungen von Phenol in Benzol beträchtlich grösser sind, wie dies der Fall sein sollte, wenn der Grund in einer Verdoppelung des Moleküls liegen würde, nach van't Hoff's Gleichung würden die Werthe = 50 sein müssen, sie sind aber = 60; die Thatsache, dass von der Concentration 0.4 Moleküle auf 100 C_6H_6 abwärts sie innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen constant bleiben, berechtigt nicht zu der Annahme, dass jener Ueberschuss zurückzuführen ist auf die allmähliche

Spaltung von $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})$ -Komplexen in Einzelmoleküle, oder ferner dass die Werthe bei noch grösseren Verdünnungen normale Grösse (100) annehmen.

Es sei erwähnt, dass ein noch erheblicherer Einwand gegen die Gastheorie der Lösungen, als durch die auszugsweise hier mitgetheilten Resultate in den plötzlichen Aenderungen zu finden ist, welche diese Beobachtungen bei gründlicherer Untersuchung ergeben. Viele der hier erwähnten Substanzen wurden sehr sorgfältig und genau untersucht und das Bestehen solcher plötzlichen Aenderungen erwies sich als ganz zweifellos. Aehnliche Aenderungen sind schon von mir festgestellt worden bei der Schwefelsäure. Hr. Arrhenius zeigte in Bezug hierauf, dass diese Aenderungen mit den aus den Werthen der elektrischen Leitfähigkeit der Säure berechneten Aenderungen übereinstimmen, wenigstens bis zu einer Concentration von ungefähr 1 pCt.; hernach wird indessen die Abweichung sehr bemerkbar; sie steigt bis + 8 pCt. und nimmt ab bis - 38 pCt., wo sie 60° beträgt (Chem. News 63, S. 143 und 181).

Jedem, welcher die Leitfähigkeit der Schwefelsäurelösungen untersucht, fallen die Unregelmässigkeiten auf; die Unregelmässigkeiten der Gefrierpunkte jedoch durch die Unregelmässigkeiten in den Werthen der Leitfähigkeiten zu corrigiren, kann weder als eine berechtigte Erklärung der einen noch der andern Unregelmässigkeiten angesehen werden, selbst wenn die Correction für mehr als 0.5 pCt. der gesammten beobachteten Depressionen¹⁾ richtig wäre. Ja, bei andern von mir untersuchten Elektrolyten erweist sich die Correction selbst nicht einmal für dieses kleine Intervall als richtig. Wenn man nun aber findet, dass die Gefrierpunkte der Lösungen von Nichtelektrolyten ganz ähnliche Unregelmässigkeiten zeigen, so dürfte es doch scheinen, dass man in Bezug auf die Leitfähigkeiten auf jede derartige Erklärung Verzicht leisten müsste.

¹⁾ Der Gefrierpunkt einer 1procentigen Lösung der Säuren liegt bei $-0,4^\circ$, während derjenige einer 33procentigen Lösung — es ist dies die stärkste Lösung, in welcher man das Wasser zum Gefrieren bringen konnte, — bei -80° liegt.

240. **Bernhard Heymann: Ueber eine Synthese von Indigodisulfosäure (Indigocarmin).**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.]

(Eingegangen am 2. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor einiger Zeit hat W. Flimm¹⁾ über die Bildung von Indigo beim Verschmelzen von Monobromacetanilid mit Aetzkali berichtet, die besonders dadurch bemerkenswerth erscheint, dass hier zum ersten Male die directe Synthese des Farbstoffes aus einem Monosubstitutionsproducte des Benzols beobachtet wurde.

In naher Beziehung zu diesem Prozesse²⁾ scheint die später von Karl Heumann³⁾ und fast gleichzeitig von A. Biedermann und R. Lepetit⁴⁾, sowie von L. Lederer⁵⁾ aufgefundene Synthese des Indigos zu stehen, die darin besteht, dass Phenylglycocoll,



bei etwa 260° mit Aetzkali verschmolzen und der zunächst gebildete Leukokörper (Indoxyl oder Indigoweiss) zum Farbstoff oxydirt wird.

Andere, gebräuchliche Condensationsmittel, wie Chlorzink, concentrirte Schwefelsäure u. s. w., wirken nach Heumann⁶⁾ nicht in ähnlicher Weise auf Phenylglycocoll ein, eine Angabe, die ich nur bestätigen kann. Concentrirte Schwefelsäure z. B. und selbst Schwefelsäuremonohydrat liefern keine Spur Indoxyl oder sonstiger leicht in Indigo überführbarer Körper.

Ganz anders aber verhält sich die Sache bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure. Letztere führt das Phenylglycocoll mit der grössten Leichtigkeit in die Sulfosäure des Indoxyls resp. in deren Oxydationsproduct, die Indigodisulfosäure, über. Wenn man z. B. im Reagensrohr Phenylglycocoll mit der 10—20-fachen Menge rauchender Schwefelsäure von 20—25 pCt. Anhydridgehalt übergiesst, so geht es unter gelinder Erwärmung des Gemisches mit gelber Farbe in Lösung, indem zugleich schweflige Säure zu entweichen beginnt. Giesst man die Lösung alsdann auf Eis, so nimmt sie sofort die grünblaue Färbung der Indigocarminlösung an.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 57.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3045.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 3043.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 3289.

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. 42, 383.

⁶⁾ Diese Berichte XXIII, 3044.

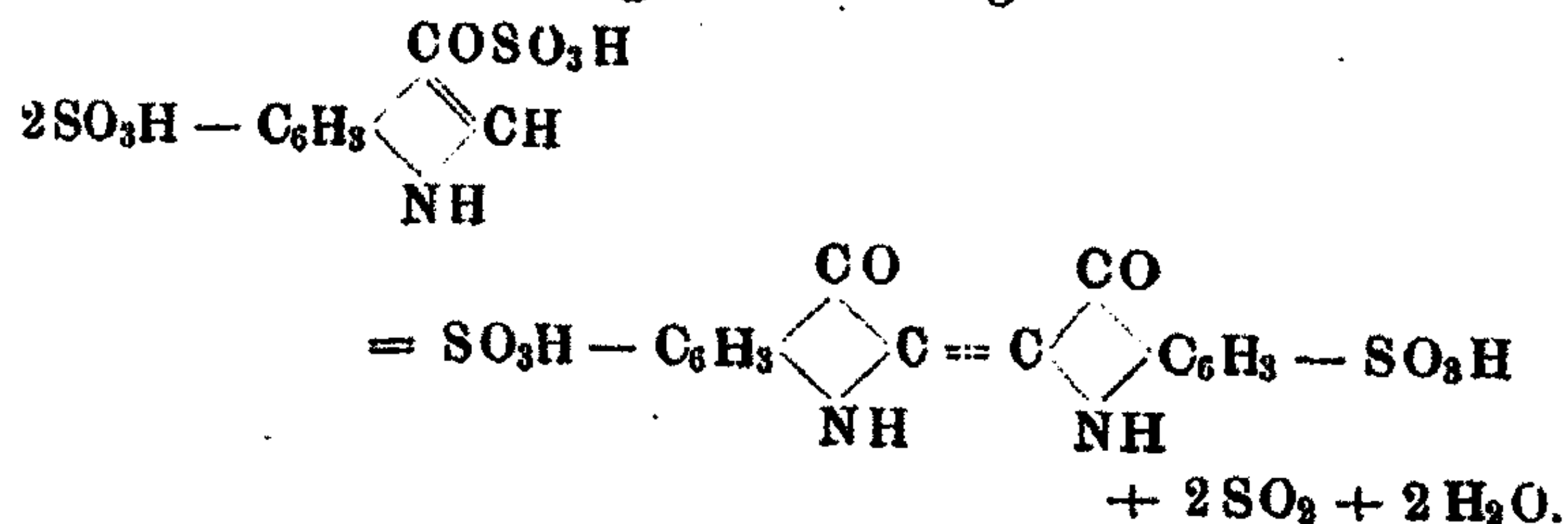
Am zweckmässigsten verwendet man eine rauchende Schwefelsäure von hohem Anhydridgehalt, weil sich in diesem Falle der immerhin ziemlich complicirte Vorgang, der sich aus den Processen der Sulfurirung des Phenylglycocolls, der Wasserabspaltung unter Bildung des Indolringes und der Oxydation des gebildeten Indolderivates unter Verknüpfung zweier Moleküle zusammensetzt, mit ausnehmender Leichtigkeit vollzieht. Bei Benutzung einer rauchenden Schwefelsäure von 70 pCt. Anhydridgehalt, welche die angenehme Eigenschaft besitzt, weit unter 0° abgekühlt, noch einige Zeit flüssig zu bleiben, kann man die Beobachtung machen, dass selbst bei einer Temperatur von -5 bis -10° die Indigobildung noch stattfindet.

Die besten Resultate wurden bis jetzt nach folgendem Verfahren erzielt: 1 Theil Phenylglycocoll wird mit der 10—20fachen Menge Sand fein verrieben (letzterer hat den Zweck, die locale Ueberhitzung des Reactionsgemisches beim Eintragen des Glycocolls in die Schwefelsäure zu verhindern) und hierauf in die 20fache Menge 20—25° warmer rauchender Schwefelsäure von 80 pCt. Anhydridgehalt eingetragen, derart, dass die Temperatur des Gemisches während der Dauer des Processes 30° nicht wesentlich überschreitet. Das Glycocoll geht leicht mit gelber Farbe in Lösung, die momentan unter Entweichen von schwefliger Säure in die tiefblaue Farbe der Indigolösung umschlägt, wenn man zur Entfernung des überschüssigen Schwefelsäureanhydrids die Reaktionsmasse mit concentrirter Schwefelsäure von 66° B. verdünnt. Durch weiteres Verdünnen mit Eis und Zusatz von Kochsalz lässt sich der gebildete Farbstoff leicht isoliren. Das so gewonnene Product stellt vollständig reinen Indigocarmin dar. Die mit ihm erzielten Färbungen übertreffen daher an Schönheit und Klarheit des Tones die selbst mit den besseren Sorten des Handels erzeugten, die ja mehr oder minder durch die Verunreinigungen des natürlichen Indigos beeinflusst sind.

Die Identität des nach obigem Verfahren erhaltenen Farbstoffes mit der Indigodisulfosäure liess sich durch die charakteristischen chemischen Reactionen (Verhalten gegen Reductions- und Oxydationsmittel), durch Vergleichsausfärbungen, sowie durch die spectroskopische Untersuchung mit Leichtigkeit constatiren.

Ueber die eigenthümlichen Vorgänge innerhalb des Reactionsgemisches kann ich bis jetzt nur Vermuthungen aussprechen. Da Indigo selbst sich in rauchender Schwefelsäure mit hohem Anhydridgehalt mit violetter Farbe auflöst, während die Lösung des Phenylglycocolls in diesem Mittel nur gelblich gefärbt ist und erst nach Entfernung des Anhydrids blau wird, so ist anzunehmen, dass die rauchende Schwefelsäure noch keinen fertig gebildeten Farbstoff enthält, sondern vielleicht erst die Sulfosäure des Indoxylschwefelsäureäthers, die nach Entfernung des überschüssigen Schwefelsäureanhydrids durch concen-

trirte Schwefelsäure in Indigodisulfosäure, schweflige Säure und Wasser zerfallen würde im Sinne folgender Gleichung:



Die quantitativen Ergebnisse des Verfahrens sind ziemlich gute. Es ist bereits gelungen, die Ausbeute an Indigocarmin auf 60 pCt. vom angewandten Phenylglycocol zu erhöhen. Da der Process der Farbstoffbildung bei so niedriger Temperatur und mit solcher Leichtigkeit sich abspielt, so darf ich hoffen, dass es beim weiteren Verfolgen des Gegenstandes gelingen wird, den Process zu einem noch glatteren auszugestalten.

Das vorliegende Verfahren zur Darstellung von Indigocarmin ist von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld im December vorigen Jahres in allen Ländern zu Patent angemeldet worden.

241. Felix B. Ahrens: Ueber γ -Dipyridyl und das zugehörige Dipiperidyl.

[Aus dem chemischen Institut der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 9. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor längerer Zeit (diese Berichte XXI, 2930) berichtete ich über das vollständig hydrirte γ -Dipyridyl $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Eine gelegentliche Wiederholung dieser Arbeit hat nun gezeigt, dass die damals erhaltene Base nicht rein war, sondern ein Gemenge darstellte, dessen Trennung zu jener Zeit nicht glückte. Im Verlaufe der neuen Untersuchung wurde gefunden, dass das Dipiperidyl eine krystallisirte Nitrosoverbindung bildet, durch welche eine Trennung von einer anderen Base, deren Nitrosoverbindung ein helles Oel darstellte, zu bewerkstelligen war.

Die Darstellung des γ -Dipyridyls wurde dahin abgeändert, dass die Einwirkung des Natriums auf das Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur vor sich ging. Man lässt das Reaktionsgemisch, das ab und zu umgeschüttelt wird, in verschlossenen Gefässen so lange stehen,

bis eine gleichmässige, pulverige, schwarze Masse entstanden ist. Dann öffnet man die Gefässe und überlässt sie noch einige Tage unverschlossen sich selbst. Nach dieser Zeit ist die ganze Masse gelblichweiss geworden; man schüttet sie in Wasser und krystallisirt das nicht Gelöste zwei- bis dreimal aus heissem Wasser um. Die Ausbeute ist befriedigend.

Die Reduction wurde mit Natrium und Amylalkohol ausgeführt und das Natrium in grossem Ueberschusse angewendet. Nach Beendigung der Reaction wurde mit concentrirter Salzsäure angesäuert; die dadurch entstehende wässerige Schicht enthält fast sämtliche Base. Sie wurde abgelassen und mit Natriumnitrit behandelt. Dabei trat nur eine geringe Oelabscheidung ein; beim Erkalten der Lösung schieden sich feine, gelbliche Nadelchen ab. Dieselben wurden abfiltrirt und die Flüssigkeit dann mit Chloroform mehrmals ausgeschüttelt; es restirte nach dem Abdunsten des Lösungsmittels ein hellgelbes Oel, das, in warmem Alkohol gelöst, nach einigem Stehen kleine, gelbe Kryställchen abschied. Die vereinigten Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolzen bei 141—143°.

0.1298 derselben lieferten 28.4 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 749 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}N_4O_2$
N	25.34	24.8 pCt.

Diese Nitrosoverbindung wurde, in concentrirter Salzsäure gelöst, mit Chlorwasserstoff zerlegt. Durch Uebersättigen der Lösung des Chlorhydrats mit frisch vorbereitetem Natronhydroxyd, sofortiges Ausschütteln mit Aether, Trocknen der ätherischen Lösung mit reinem Kalihydrat und Abdunsten des Lösungsmittels wurde die Base in durchsichtigen, breiten Nadeln erhalten, die leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform sind. Die Base ist hygroskopisch und zieht an der Luft leicht Kohlensäure an. Der Schmelzpunkt lässt sich daher nur annähernd bestimmen; er wurde bei 160° gefunden.

Das Chlorhydrat krystallisirt in Nadeln.

Das Chloroplatinat bildet hübsche, sehr beständige Blättchen.

0.1017 g desselben lieferten bei der Verbrennung 0.0362 g Wasser und 0.0791 g Kohlensäure.

0.153 g Salz hinterliessen nach dem Glühen 0.0516 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HClPtCl_4$
C	21.2	20.83 pCt.
H	4.04	3.82 »
Pt	33.72	33.68 »

Das Goldchloriddoppelsalz bildet — bei langsamer Krystallisation aus Wasser — hübsche lange Nadeln, die sich beim Erhitzen über 220° allmählich zersetzen.

0.1042 g Aurat lieferten bei der Verbrennung 0.080 g Wasser und 0.055 g Kohlensäure.

0.1 g Salz hinterliess nach dem Glühen 0.0464 g Gold.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}N_2HC \cdot 2AuCl_3$
C	14.39	14.2 pCt.
H	3.19	2.6 „
Au	46.40	46.38 „

Das Quecksilberdoppelsalz fällt in feinen, leichten, sternförmig vereinigten Nadelchen, die namentlich in warmem Wasser leicht löslich sind. Es schmilzt bei 226—227° unter Schwärzung.

Das Pikrat bildet schwer lösliche, hübsche, gezackte Blätter, die sich bei höherer Temperatur (über 200°) allmählich zersetzen.

Breslau, im Mai 1891.

242. Robert Otto und J. H. Kloos: Künstlicher Perikles, ein Product der Chlormagnesiumindustrie.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Bekanntlich kommt das Magnesiumoxyd in Kalkblöcken des Monte Somma am Vesuv in regulären Octaedern krystallisirt vor, jedoch nicht rein, sondern mehrere Procente des mit ihm isomorphen Eisenoxyduls enthaltend. Es ist dies der von Scacchi im Jahre 1841 entdeckte Periklas¹⁾. Das Mineral, welches eine höchst vollkommene Spaltbarkeit nach den Flächen des Würfels zeigt — daher sein Name — ist dunkelgrün, hat einen fettartigen Glasglanz und ungefähr die Härte des Feldspaths; das specifische Gewicht ist verschiedentlich von 3.674—3.75 bestimmt worden. Vor dem Löthrohre ist das Mineral unschmelzbar, wird als Pulver von Säuren völlig aufgelöst, widersteht aber der Auflösung in ganzen Stücken.

Die Analyse von Scacchi ergab:

MgO	89.04
FeO	8.56
	<hr/>
	97.60.

Damon²⁾ fand 93.38—93.86 pCt. MgO und 6.01—5.97 FeO.

¹⁾ A. Scacchi, Memorie mineralogiche e geologiche, Neapel 1841, und Journ. f. prakt. Chem. 28, 486.

²⁾ Ann. Mines IV. Serie, 3, 360, und Bull. de la Soc. géol. de France 1849, 313.

Nachdem H. Rose beobachtet hatte, dass die pulverige Magnesia nach dem Glühen im Porcellanofen sich unter dem Mikroskope als aus kleinen Krystallen bestehend zeigte, deren specifisches Gewicht 3.644 beträgt, erhielt H. Sainte-Claire-Deville ¹⁾ dem Periklas ganz gleiche Krystalle durch Glühen von pulveriger Magnesia in einem langsamen Strome trocknen Salzsäuregases. Die Krystalle waren kleine, farblose oder grünliche, bei einem Gehalt von etwas Eisenoxyd gelbliche Reguläroctaëder. Derartige Krystalle ergaben 98.4 pCt. MgO und 1.8 Fe₂O₃.

Künstlicher Periklas entsteht nun auch unter Umständen und dann offenbar in ganz ähnlicher Weise in den Rostöfen, in welchen behufs der Gewinnung von Salzsäure und Chlor, Magnesiumoxychlorid erhitzt wird. Ein solcher als Muffelofen in Chamotte gemauerter Ofen war in seiner unteren Muffel reparaturbedürftig geworden und wurde daher zum Theil aufgebrochen. Da fanden sich an den Stellen, wo das eingefüllte Magnesiumoxychlorid sich angesammelt hatte, weil es von den Arbeitsöffnungen aus nicht entfernt werden konnte, grosse Mengen von Magnesia in festen Blöcken vor, die schon durch ihre Schwere eine grössere Dichtigkeit anzeigten, als die täglich aus den Oefen gezogene Magnesia. Weitere Nachforschungen führten in diesen Anhäufungen auf grössere Drüsenhöhlen, die mit Krystallen von Periklas ausgefüllt waren. Diese, welche von ganz minimaler Grösse bis zu 4 mm Kantenlänge der Octaëder uns vorliegen, zeigen lebhaften diamantartigen Glasglanz und häufig Andeutung von treppenförmigem Aufbau. Namentlich bei den grösseren Octaëdern giebt sich eine Abrundung der Kanten zu erkennen, welche von einer Kombination mit einem Achtundvierzigflächner herrührt, dessen Flächen an den Ecken des Octaëders deutlich wahrnehmbar sind. Die kleineren Krystalle sind meist scharfkantig und häufig farblos, die grösseren durchweg, aber in verschiedenem Grade, gelblich gefärbt (gelbgrau nach Radde's internationaler Farbenscala). Durch Aneinanderreihung kleinster Octaëder in der Richtung einer rhombischen Zwischenaxe sind eigenthümliche faden-, nadel- und stabförmige Gebilde, zum Theil mit seitlichen Ansätzen, entstanden.

Das specifische Gewicht, mit der Jolly'schen Federwaage an einer Anzahl von Krystallen mittlerer Grösse von schwach hellgelblicher Farbe in zwei Bestimmungen zu 3.555 und 3.571 gefunden, steht bedeutend hinter dem des natürlichen Periklas (3.75) und auch hinter dem des Rose'schen Präparates (3.644) zurück, wobei allerdings in Betracht kommt, dass das Mineral vom Vesuv eine isomorphe Mischung von Magnesia und Eisenoxydul ist. Fast farblose

¹⁾ Ueber die künstliche Nachbildung krystallisirter Mineralien. Ann. Chem. Pharm. 120, 183.

grössere Krystalle unseres künstlichen Periklas ergaben, im Wasser bei 21° bestimmt, ein spezifisches Gewicht von 3.53. Die in der zweiten Decimale schwankenden Ergebnisse der spezifischen Gewichtsbestimmungen finden ihre Erklärung wohl theilweise durch die in den Krystallen enthaltenen Einschlüsse.

Die Krystalle zeigen eine vorzügliche Spaltbarkeit nach den Hexaëderflächen; ihre Härte liegt zwischen Feldspath und Quarz, jedoch näher dem letzteren Mineral. Wie die Prüfung an Dünnschliffen in polarisirtem Lichte ergibt, sind die Krystalle durchaus isotrop. Es kamen Schliffe nach den Octaëder- wie nach den Hexaëderflächen zur Untersuchung. Dieselben zeigten unter dem Mikroskope zahlreiche Glaseinschlüsse von runder, elliptischer und schlauchförmiger Gestalt mit grossen feststehenden Bläschen, sowie grössere, scharf begrenzte Theile und Aggregate doppeltbrechender fremder Einschlüsse.

Die von Herrn Apotheker Heydecke ausgeführte Analyse des künstlichen Periklas, gelbgraue Krystalle, welche sich in Bezug auf ihre Löslichkeit in Säuren wie die natürlichen verhielten, führte zu folgenden Resultaten:

I. 0.202 g Substanz gaben nach Abzug der in Salzsäure unlöslichen Einschlüsse:

MgO 98.21 pCt.
Fe₂O₃ 1.57 >

In Salzsäure unlösliche mechanische Einschlüsse = 0.011 g.

II. 0.422 g der einer anderen Stelle des Ofens entnommenen Krystalle gaben nach Abzug der in Salzsäure unlöslichen Einschlüsse (0.012 g):

MgO 97.94 pCt.
Fe₂O₃ 1.70 >

Braunschweig, im Mai 1891. Technische Hochschule.

248. F. Mylius und F. Foerster: Ueber die Bestimmung kleiner Mengen von Alkali und die Erkennung der Neutralität des Wassers.

[Mittheilung aus der Physikal. techn. Reichsanstalt.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. April von F. Mylius.)

Die sichere Beurtheilung von Glasgefässen in Bezug auf ihre Haltbarkeit wässrigen Flüssigkeiten gegenüber war bis jetzt mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft, da man hier allein auf die Bestimmung der Gewichtsabnahme angewiesen war, welche die Gefässe beim Erwärmen mit jenen Flüssigkeiten erleiden. Wir haben versucht,

die Haltbarkeit der Gläser durch directe Bestimmung derjenigen Menge von Alkali zu messen, welche bei der Berührung mit Wasser aus ihnen in Lösung übergeführt wird. Unsere früher¹⁾ in dieser Richtung unternommenen Versuche waren noch mit mancherlei Mängeln behaftet; es war klar, dass zur Gewinnung schärferer Resultate die bisherige gewichtsanalytische Methode durch ein maassanalytisches Verfahren ersetzt werden musste. Die für diesen Zweck erforderliche Steigerung der Empfindlichkeit der alkalimetrischen Methoden haben wir durch die Anwendung eines besonderen Indicators erreicht, des Jodeosins, welches der Eine von uns²⁾ schon früher zu einer qualitativen und vergleichenden Prüfung von Glasoberflächen vorgeschlagen hat. Da eine alkalimetrische Methode von hoher Empfindlichkeit auch zu einer Reihe anderer Zwecke von Werth sein kann, z. B. zur Beurtheilung des Grades der Reinheit von Wasser, das in Glasgefässen aufbewahrt war, so wollen wir im Folgenden über unsere in der angedeuteten Richtung unternommenen Versuche berichten, indem wir uns vorbehalten, auf die besonderen, zur Prüfung von Gläsern ausgeführten Versuche in einer Mittheilung in der Zeitschrift für Instrumentenkunde demnächst zurückzukommen.

Die Indicatoren.

Jeder der in der Massanalyse als Indicatoren benutzten Farbstoffe hat einen besonderen Werth und entspricht einem bestimmten Zwecke. Die Empfindlichkeit der Indicatoren ist aber in jedem Falle eine begrenzte, da bei der Titration mit sehr verdünnten Lösungen der Farbumschlag sich nur allmählich vollzieht. Der Grund dafür liegt namentlich in der hydrolytischen Spaltung, welcher die Salze der Farbstoffsäuren in verdünnter Lösung ausgesetzt sind. Dieselbe bewirkt, dass an dem »neutralen« Punkte neben der Farbe des Salzes die Farbe der freien Farbstoffsäure erscheint, wenn diese gefärbt ist, oder wenn letztere farblos ist, die Farbe des Salzes zurücktritt; in keinem Falle kann ein scharfer Farbumschlag erfolgen. Zur Titration in verdünnter Lösung werden sich solche Indicatoren also am besten eignen, welche, ähnlich den starken Säuren, möglichst beständige Alkalisalze liefern. Die Titration mit ihnen wird zudem durch anwesende Kohlensäure nur wenig beeinflusst werden, da sie als starke Säuren Kohlensäure aus Carbonaten leicht in Freiheit setzen.

Von den in neuerer Zeit angewandten künstlichen Farbstoffen scheinen diese Eigenschaften den Eosinen in hohem Grade eigen zu sein, deren salzbildende Kraft zum Theil wohl auf ihrem hohen Gehalt an Halogen beruht. Ihre Muttersubstanz, das Fluorescein,³⁾ wurde

¹⁾ F. Mylius und F. Foerster, diese Berichte XXII, 1092.

²⁾ F. Mylius, diese Berichte XXII, 310.

bald nach seiner Entdeckung von F. Krüger¹⁾, das gewöhnliche Eosin von O. Meister²⁾ in die maassanalytische Praxis eingeführt. Unsere Versuche haben ergeben, dass ganz besonders sich das Jodeosin oder Erythrosin zur Bestimmung kleiner Mengen von Alkalien eignet, jedoch unter besonderen Bedingungen, welche ein genaueres Eingehen auf die Eigenschaften dieses Farbstoffes nöthig machen. Wenn im Folgenden ausschliesslich vom Jodeosin die Rede ist, so wird stillschweigend vorausgesetzt, dass man an seiner Stelle auch andere Farbstoffe von ähnlichem Charakter verwenden kann.

Das Jodeosin oder Erythrosin von der Zusammensetzung $C_{20}H_8J_4O_5$ ist Handelsproduct und wird namentlich in der Baumwollen- und Papierindustrie verwendet.

Das aus der Badischen Anilin- und Sodafabrik bezogene Präparat stellt ein ziegelrothes Pulver dar, welches sich in verdünnter Alkalilösung ohne merkliche Fluorescenz mit rosenrother Farbe löst und aus der Lösung durch Uebersättigen mit Säure wieder vollständig gefällt wird. Das käufliche Präparat enthält als Verunreinigung kleine Mengen in Aether und in verdünnter Pyridinlösung fast unlöslicher Stoffe, deren Alkalilösung einen blauvioletten Farbenton zeigt. Zur Reinigung wurde das Präparat in wässrigem Aether gelöst und aus der filtrirten Lösung mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt; aus der alkalischen Lösung fällt man mit Hilfe stärkerer Natronlauge das ziegelrothe Natronsalz. Dasselbe wurde nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Spiritus aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten der Lösung erhält man es in wohl ausgebildeten, fast rechtwinkligen Tafeln mit grüner Oberflächenfarbe, während die Verunreinigungen in der Mutterlauge bleiben. Die wässrige Lösung des Salzes ergab bei dem Fällern mit Salzsäure und nach gründlichem Auswaschen des erhaltenen Niederschlages ein Präparat von genügender Reinheit. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet		Gefunden	
C_{20}	240	28.71	28.81	— pCt.
H_8	8	0.97	1.20	— „
J_4	508	60.76	—	59.85 „
O_5	80	9.46	—	—
	836	100.00		

Das reine Jodeosin ist wesentlich heller gefärbt als das käufliche Product; es ist fast unlöslich in absolutem Aether, Benzol, Petroleumäther, Chloroform, leichter löslich in Aceton, in Alkohol und in wässrigem Aether. In wässrigem Alkali löst sich der gereinigte Farbstoff, wie zu erwarten war, mit einem gelblicheren Farbenton, als der rohe.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1572.

²⁾ Diese Berichte VII, 1743.

Uebersättigte Lösungen kann man durch Ausschütteln von frisch gefälltem amorphem Farbstoff mit Aether erhalten. Bei dem Stehen der Lösung lagert sich der überschüssige Farbstoff in kleinen orangegelben Krystallen von rhombischen Umrissen ab.

Das Jodeosin hat bis jetzt, wie es scheint, keine Anwendung in der Alkalimetrie gefunden; wenn seine Benutzung in der gebräuchlichen Weise erfolgt, verhält es sich freilich auch wie ein schlechter Indicator. Fügt man zu einer Alkalilösung eine Spur Jodeosin und neutralisirt mit Normalsalzsäure, so erfolgt der Farbenübergang von Rosa in Orangegelb mit unerwünschter Langsamkeit, und es ist ein entschiedener Ueberschuss von Säure nothwendig, um die Reaction zu vollenden. Die Anwendung des Farbstoffes als Indicator wird erst möglich, wenn man die Titration in einem Schüttelgefässe bei Gegenwart von Aether vornimmt. Man kann dann den neutralen Punkt sehr scharf erkennen, da der geringste Ueberschuss von Säure beim Schütteln die anwesende kleine Menge Eosin aus der wässrigen in die ätherische Schicht übergehen lässt. Die erstere erscheint dann (fast) farblos.

Titration mit Tausendstel-Normallösungen.

Bei der Bestimmung grösserer Mengen von Alkali, welche man mit Normal- oder Zehntel-Normallösungen ausführt, liegt kein Grund vor, sich des genannten Verfahrens zu bedienen; die Anwendung der gebräuchlichen Indicatoren in wässriger Lösung ist wesentlich bequemer. Man kann auf dem gewöhnlichen Wege, wie bekannt, Titrations mit Hundertstel-Normallösungen noch mit einiger Sicherheit ausführen. Hier ist aber auch die Grenze erreicht. Mit Hilfe von Jodeosin und Aether gelingt aber auch die Titration mit Tausendstel-Normallösungen noch mit grosser Schärfe. Zur Herstellung von Tausendstelnormallösungen muss man reines, oder wenigstens neutralisirtes Wasser verwenden, weil anderenfalls die aus den gläsernen Aufbewahrungsgefässen des Wassers stammenden alkalischen Verunreinigungen schon wesentlich stören. In Gefässen aus gutem Glase sind Tausendstelnormallösungen einige Zeit haltbar. Die Titration führt man zweckmässig in einem Stöpselfläschchen aus, indem man 50—100 ccm der zu untersuchenden wässrigen Flüssigkeit entsprechend mit 10—20 ccm einer ätherischen Jodeosinlösung schüttelt, welche nicht mehr als 2 mg des Farbstoffs im Liter enthält. Eine solche Lösung, welche fast farblos erscheint, kann leicht durch Verdünnen der weiter unten zu erwähnenden ätherischen Eosinlösung erhalten werden. Ist freies Alkali vorhanden, so erscheint nach dem Schütteln die untere Schicht rosa gefärbt, während sie nach der Neutralisation durch Säure wieder farblos wird. Man vollendet die Titration am besten durch abermaliges Hinzufügen von so viel Alkalilösung, dass eben eine deutliche Rosafärbung eintritt; der kleine Ueberschuss von etwa 0.2 ccm, welcher

dies bewirkt hat, ist dann von der im Ganzen gebrauchten Menge Alkalilösung in Abzug zu bringen.

Der Einfluss der Kohlensäure auf die Titration mit Tausendstelnormallösungen nach dem eben beschriebenen Verfahren ist unwesentlich; denn schon beim Titriren mit Zehntelnormallösungen unter Anwendung einer ätherischen Jodeosinlösung als Indicator ist derselbe nur wenig störend, wie folgender Versuch zeigt: zur Neutralisation von 40.7 ccm Zehntel-Normalschwefelsäure, welche bei der Prüfung mit Lakmus (die Kohlensäure wurde durch Erhitzen ausgetrieben) 40.7 ccm Zehntel-Normalsodalösung gebrauchten, gehörten bei Anwendung von ätherischer Eosinlösung 41.2 ccm der Sodalösung, um eine deutliche Rothfärbung zu bewirken. Der neutrale Punkt erscheint also in diesem Falle etwas verschoben, entsprechend etwa 1 pCt. des anwesenden Alkalis. Zehntel-Normalnatronlauge brauchte die gleiche Menge Zehntel-Normalsalzsäure, gleichgültig ob Lakmus oder ätherische Jodeosinlösung als Indicator angewendet wurde. Es besteht also im Verhalten gegen Kohlensäure ein offener Gegensatz zwischen Jodeosin und dem mit ihm seiner chemischen Natur nach verwandten Phenolphthaleïn.

Für die mannigfache Verwendbarkeit der Methode mögen einige Beispiele als Belege dienen:

Die im Brunnen- oder Quellwasser gelösten Carbonate lassen sich rasch und bequem ermitteln; die verbrauchte Säuremenge ist äquivalent der im Wasser enthaltenen »gebundenen« Kohlensäure. 5 ccm vom Wasser aus der Charlottenburger Leitung brauchten zur Neutralisation 15.2 ccm $\frac{n}{1000}$ Schwefelsäure; dies würde einem Gehalt von 6.7 g »gebundener« Kohlensäure in 100 000 Theilen Wasser entsprechen. Es sei bemerkt, dass Titrationsen von Trinkwasser schon ausgeführt worden sind unter Anwendung von Hundertstelnormallösungen und von Carmin als Indicator ¹⁾.

Auch die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in reinem Wasser, welche durch frühere Forscher ²⁾ mehrfach bestimmt worden ist, kann nach unserer Methode leicht ersichtlich gemacht werden. Fein gepulverter Marmor wurde zunächst gut gewaschen und alsdann mit »neutralem« (s. u.) Wasser, welches durch Auskochen in Platingefässen von Kohlensäure befreit war, längere Zeit in Berührung gelassen. 25 ccm der nach Verlauf von 7 Tagen erhaltenen Lösung gebrauchten bis zum Eintritt der Neutralität 15.5 ccm $\frac{n}{1000}$ Schwefelsäure; ein Liter enthielt somit 31 mg Calciumcarbonat gelöst.

¹⁾ Mohr-Classen, Titrimethode, S. 131.

²⁾ v. Hofmann: Jahresbericht 1865, 171; Weltzien: Ann. Chem. Pharm. 136, 165.

Mit Hilfe der Titration mit Tausendstelnormallösungen lässt sich auch die Zersetzung von neutralen Ammoniaksalzen beim Erhitzen ihrer Lösungen verfolgen. Eine zehntelnormale Lösung von krystallisiertem, käuflichem Ammoniumsulfat in »neutralem« Wasser, welche selbst sich neutral verhielt, wurde in dem weiterhin zu beschreibenden Destillationsapparate destillirt. Im Destillate waren erhebliche Mengen von Ammoniak vorhanden; es wurden dreimal nach einander je 200 ccm abdestillirt; 25 ccm des ersten Destillats brauchten zur Neutralisation 32.5 ccm $\frac{n}{1000}$ Schwefelsäure, vom zweiten Destillat 34.5 ccm, vom dritten 37 ccm der Säure. Daraus ergibt sich, dass die übergehende Ammoniakmenge wenig steigt, indem wohl die Steigerung der Concentration der Lösung im Destillationsgefäß und die Zunahme der freien Säure einander in Bezug auf die Zersetzung des Ammoniumsulfates entgegenwirken. Die in den abdestillirten 600 ccm enthaltene Menge von Ammoniak betrug 0.01416 g NH₃, d. h. 0.83 pCt. des überhaupt vorhandenen Ammoniaks.

Einen besonderen Nutzen verspricht die Eosinreaction zur Prüfung der Neutralität von Salzen.

Wenn man ein Salz für neutral erklärt, dessen Lösung beim Schütteln mit ätherischer Eosinlösung durch ein Minimum von Tausendstelnormalnatronlauge roth gefärbt wird, sind viele der im Handel als rein bezogenen Salze nicht neutral. So bedarfen z. B. 5 g Chlor-natrium von Kahlbaum bis zum Eintritt der Rothfärbung 1.1 ccm $\frac{n}{1000}$ Natronlösung, entsprechend einem Gehalt von 0.0008 pCt. Salzsäure. Dasselbe Präparat erwies sich nach dem Glühen schwach alkalisch, denn 5 g desselben erforderten bis zum Eintritt des neutralen Punktes 1.4 ccm $\frac{n}{1000}$ Schwefelsäure. In Bezug auf die Sulfate der Alkalien möchten wir unsere Beobachtungen gelegentlich noch weiter fortsetzen und bemerken hier nur, dass ein käufliches, anscheinend reines Präparat von Kaliumsulfat eine deutlich alkalische Reaction zeigte.

Die Erkennung der Neutralität von Salzen der Zinkgruppe machte bisher besondere Schwierigkeiten. Das Jodeosin erwies sich auch hier als der empfindlichste Indicator. Die Hydrate der Metalle der Zinkgruppe liefern, ähnlich den Alkalien und alkalischen Erden, mit Jodeosin rothviolette lösliche Salze. In den Lösungen der basischen Salze tritt Rothfärbung beim Schütteln mit ätherischer Eosinlösung ein; der geringste Ueberschuss freier Säure verhindert aber das Auftreten der Farbstoffsalze.

Zur Herstellung neutralen Zinksulfats wurde das käufliche, alkalisch reagirende Salz zweimal aus sorgfältig neutralisirter Lösung um-

krystallisirt. 5 g der Krystalle, in Wasser gelöst und mit ätherischer Eosinlösung geschüttelt, lieferten eine farblose Lösung; 2 ccm $\frac{n}{1000}$ Alkali genügten aber, um eine deutliche Rosafärbung hervorzubringen. Wenngleich hier (vielleicht wegen eines geringen Eisengehaltes des Zinksulfates) die Neutralität der Lösung keine vollkommene schien, so geht doch aus dem Versuche hervor, dass man nach unserem Verfahren im krystallisirten Zinksulfat noch einen Gehalt von 0.002 pCt. an freiem Zinkoxyd oder freier Schwefelsäure erkennen kann. Man benutzt bei Zinksalzen zur Erkennung freier Säure gewöhnlich Methylorange als Indicator. Bei Anwendung dieses Farbstoffs konnte man einer Lösung von 5 g des Zinksulfats 100 ccm $\frac{n}{1000}$ Schwefelsäure hinzufügen, ohne dass der Uebergang der gelben in die rothe Färbung vollendet war.

Auch Lösungen von Chlorzink können an der Hand der Eosinreaction in befriedigender Weise neutralisirt bez. auf ihren Gehalt an neutralem Salz geprüft werden. In einer neutral erscheinenden Lösung dieses Salzes wurde durch nicht allzu genaue Analyse das Verhältniss von $Zn : Cl = 1 : 2.01$ gefunden.

Während die Verhältnisse bei den Salzen des Magnesiums, Cadmiums, Mangans, Nickels und Kobalts wie bei dem Zink liegen, verhalten sich die Oxydsalze von Eisen, Aluminium und Chrom dem Eosin gegenüber wie freie Säuren. Blei und Silber liefern zwar schön violett gefärbte Salze mit Jodeosin, dieselben sind aber in Wasser unlöslich, wodurch die Anwendung des Eosins bei der Prüfung der Salze dieser Metalle erschwert wird.

Damit das Jodeosin nicht als »Universalindicator« erscheine, bleibt noch übrig hervorzuheben, dass es zur Bestimmung organischer Säuren nicht geeignet ist. Schon die Bestimmung der Oxalsäure mit Tausendstel-Normalalkali liefert keine ganz richtigen Werthe; bei den schwächeren Säuren, wie z. B. Essigsäure oder Ameisensäure, ist die Titration mit Eosin nicht mehr ausführbar, da hierbei ein scharfer Farbumschlag nicht erreicht werden kann.

Colorimetrische Alkalibestimmung.

Die Titration mit Tausendstel-Normalösungen gestattet noch mit grosser Sicherheit in 100 ccm Wasser die Bestimmung von Alkalimengen, welche 0.1 mg Na_2O äquivalent sind. Für kleinere Mengen gestaltet man zweckmässig die obige Methode zu einer colorimetrischen um. Derartige Bestimmungen, welche in anderen Zweigen der analytischen Chemie vielfach benutzt werden, wenn es sich um die Bestimmung von »Spuren« handelt, waren in der Alkalimetrie bisher noch nicht im Gebrauche. Mit Hülfe von Jodeosin kann man auf

Grund folgender Thatsachen eine colorimetrische Methode zur Alkali-bestimmung gewinnen: schüttelt man eine wässrige, sehr verdünnte Alkalilösung mit einer ätherischen Eosinlösung, deren Eosingehalt dem Alkali gegenüber im Ueberschuss ist, so färbt sich die Alkalilösung unter Bildung von Eosinalkali je nach der Menge an vorhandenem Alkali mehr oder weniger stark rosa. Aus der Intensität der erhaltenen Färbung kann man also einen Rückschluss auf die Menge des in der Lösung enthaltenen Alkalis ziehen. Dazu ist aber nothwendig, dass man in ganz bestimmter Weise arbeitet. Man hat namentlich auf die Reinheit des anzuwendenden Wassers und Eosins, auf den Gehalt der ätherischen Lösung an Farbstoff und auf die mit einander in Berührung kommenden Volumina der beiderseitigen Lösungen zu achten. Auch braucht kaum bemerkt zu werden, dass alle benutzten Gefässe aus sehr gutem Glase sein müssen, damit nicht während der Operation durch Abgabe von Alkali ein Fehler in die Bestimmung eingeführt wird.

Die bei dem colorimetrischen Verfahren innezuhaltenden Bedingungen ergeben sich aus dem Verhalten des Jodeosins und seiner Alkalisalze zu Wasser und Aether.

Auf Grund der vollkommenen Fällbarkeit des Farbstoffes aus alkalischer Lösung durch Säure ist man versucht den Schluss zu ziehen, das freie Jodeosin sei in Wasser unlöslich; alsdann würde der langsame Farbenübergang bei der Neutralisation aus der hydrolytischen Spaltung des Alkalisalzes zu erklären sein. Dieser Schluss ist jedoch nicht zulässig; das freie Jodeosin ist in reinem Wasser, wenn auch nur in geringem Masse, löslich, und zwar mit derselben Rosafärbung, welche die verdünnte alkalische Lösung zeigt. Ebenso wenig wie bei der Betrachtung mit blossem Auge ist auch bei der Beobachtung des Absorptionsspectrums der alkalischen und der wässrigen Jodeosinlösung ein Unterschied zu bemerken. Diese Rothfärbung bleibt auch noch bestehen, wenn der wässrigen Eosinlösung eine kleine Menge Säure hinzugefügt wird. Erst durch einen grösseren Ueberschuss der Säure verschwindet die Färbung, und der Farbstoff wird in orangegelben Flocken gefällt.

Offenbar hat man es hier mit zwei verschiedenen Modificationen des Jodeosins zu thun. Da das gefällte gelbe Jodeosin wasserfrei ist, liegt die Annahme sehr nahe, dass die lösliche rothe Modification ein Hydrat darstellt, welches durch wasserentziehende Mittel, wie es Säuren sind, in das gelbe Anhydrid übergeführt wird. Hiermit im Einklange steht der Umstand, dass die gelben Lösungen des Farbstoffes in Alkohol oder in Aceton sich umso röther färben, je mehr Wasser man der Lösung hinzufügt; (bekanntlich zeigen auch die alkalischen Lösungen in höherer Concentration einen gelberem Farbenton als in verdünntem Zustande). Zur Stütze unserer Ansicht soll

darauf hingewiesen werden, dass bei den Fluoresceinen die beiden Modificationen, das Hydrat neben dem Anhydrid, beliebig isolirt werden können ¹⁾.

Die rothe Lösung des Jodeosinhydrats in Wasser wird durch Schütteln mit einer verhältnissmässig grossen Menge Aether entfärbt. Obwohl wässriger Aether ein viel grösseres Lösungsvermögen für den Farbstoff besitzt als Wasser, nimmt auch das letztere bei dem Schütteln mit ätherischer Eosinlösung etwas Farbstoff (mit rother Farbe) auf. Die Menge desselben hängt von den Mengen der drei wirkenden Stoffe ab und ist unter den gleichen Bedingungen constant.

Die Rosafärbung der gelösten eosinsauren Alkalisalze nimmt in Bezug auf ihre Intensität proportional mit der Verdünnung ab; durch die Anwesenheit von überschüssigem Alkali oder von neutralen Salzen wird sie, wenigstens bei hohen Verdünnungen, nicht beeinflusst.

Da bei der colorimetrischen Bestimmung die ätherische Eosinlösung dem Alkali gegenüber im Ueberschuss ist, so entsteht die Frage, ob man unter solchen Umständen mit der Entstehung der neutralen oder der sauren Salze zu rechnen hat. Der Versuch hat gezeigt, dass nur die ersteren in Betracht kommen. 0.4014 g Jodeosin wurden in einem geringen Ueberschuss von Zehntel-Normalnatronlauge gelöst; die Lösung versetzte man unter zeitweisem Umschütteln mit Aether und soviel Zehntel-Normalschwefelsäure, dass die erste Spur Eosin in den Aether überging; eine grössere Menge Säurelösung liess alsdann sogleich eine entsprechende Menge von Eosin in die ätherische Lösung gehen. Es ergab sich, dass das an das Eosin gebundene Alkali von 9.7 ccm Zehntel-Normallösung geliefert wurde, also das Salz $C_{20}H_6Na_7I_4O_5$ entstanden war, dessen Bildung 9.6 ccm der Lösung erfordert, während das saure Salz $C_{20}H_7NaI_4O_5$ nur halb soviel beanspruchen würde. Es geht daraus hervor, dass das saure Salz in wässriger Lösung bei Anwesenheit von Aether nicht beständig ist, sondern alsbald in das neutrale Salz und freies Eosin zerlegt wird. Dasselbe Verhalten wie Natron zeigen auch die übrigen Alkalien. Es müsste somit aus der Menge gelösten Eosins in einfacher Weise sich die Menge des in der Lösung vorhandenen, daran gebundenen Alkalis ergeben. Dies ist jedoch nicht genau der Fall.

Wir haben nämlich gefunden, dass verdünnte Alkalilösungen der ätherischen Eosinlösung etwas weniger Farbstoff entziehen, als für sie zur Bildung des neutralen Salzes erforderlich wäre. Wir erklären uns diesen Umstand damit, dass auch die neutralen Alkalisalze des Jodeosins in Wasser nicht völlig beständig sind und gemäss der ge-

¹⁾ Wir wollen nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass auch ohne die obige Annahme die von uns beobachteten Thatsachen auf Grund der elektrolytischen Dissociationstheorie und den aus ihr gezogenen Folgerungen eine genügende Erklärung finden können.

ringen, vom Wasser ausgeübten Zerlegung eine kleine Menge von freiem Eosin an Aether abgeben ¹⁾).

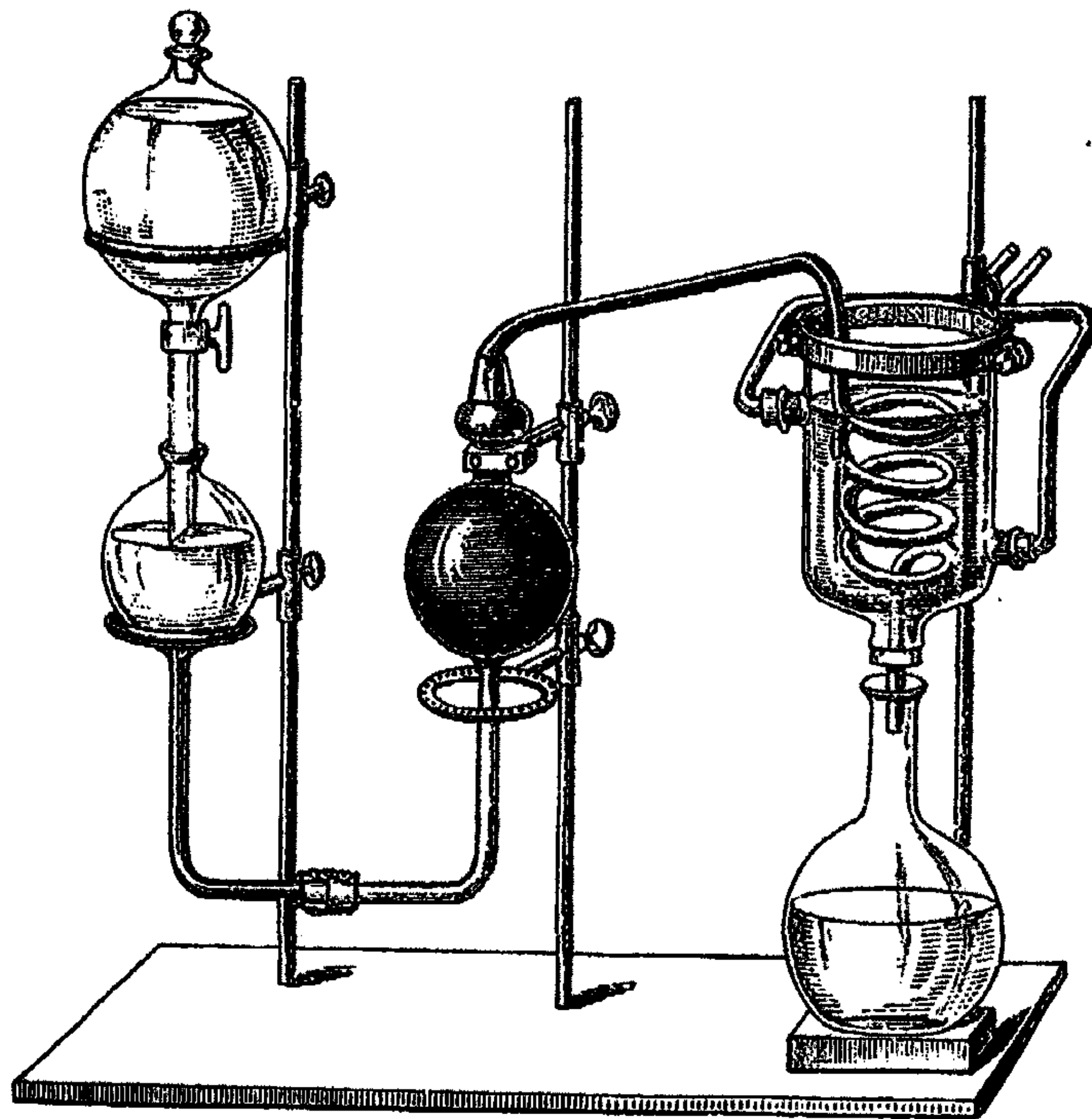
Die Herstellung der zur colorimetrischen Alkalibestimmung erforderlichen Lösungen setzt zunächst die Beschaffung reinen Aethers voraus. Der käufliche Aether ist gewöhnlich sauer. Die Reinigung geschieht einfach durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge. Ausser den Säuren werden hierbei auch andere Verunreinigungen, z. B. die von Legler ²⁾ mit so grosser Sorgfalt untersuchten Träger des Wasserstoffsperoxyds, entfernt. Der abgetrennte Aether wird dann noch einmal mit Wasser geschüttelt und über Wasser aufbewahrt, da er nur in wasserhaltigem Zustande zur Anwendung gelangt. Man ist dann leicht im Stande, eine Spur Säure, welche nach längerer Zeit wieder entstanden ist, durch Umschütteln der Mischung zu beseitigen. Die Säurebildung erfolgt übrigens nur sehr langsam, sodass sie während der Dauer einer Operation keinen Fehler veranlassen kann. Zur Herstellung der ätherischen Eosinlösung löst man 0.1 g des zerriebenen und bei 100° getrockneten Farbstoffes in 1 Liter wässrigem Aether. Das Lösen erfordert mehrere Stunden. Fügt man zu der Lösung einige Kubikcentimeter Wasser, so müssen diese nach dem Schütteln einen rothen Farbenton annehmen, zum Beweise der Abwesenheit von Säure. Man braucht ausserdem zur Ausführung der colorimetrischen Bestimmungen noch eine alkalische Eosinlösung. Dieselbe wird hergestellt, indem man 0.01 g Jodeosin in einem kleinen Ueberschuss von Natronlauge (man braucht 0.24 ccm und verwendet zweckmässig 0.4 ccm $\frac{n}{10}$ -Natronlauge) löst und die Lösung auf 1 Liter mit Wasser verdünnt. Dieselbe bleicht mit der Zeit am Licht; sie ist daher in braunen Flaschen an dunklem Orte aufzubewahren und ist dann wochenlang haltbar.

Für unsere Versuche war es, wie schon bemerkt, unerlässlich, dass wir uns neutrales Wasser verschafften. Zur Erreichung dieses Ziels wurde ein Destillationsapparat folgender Construction benutzt: Ein runder Kolben aus Platin von 200 ccm Inhalt ist nach oben zu durch einen helmartigen Aufsatz mit der Kühlechlange verbunden; dieselbe besteht ebenfalls aus Platin, sodass das Wasser während der Destillation mit keinem anderen Stoffe in Berührung kommt. Der Kolben wird durch einen Ringbrenner erhitzt. Nach unten zu läuft das Gefäss in ein rechtwinkelig gebogenes Platinrohr aus, welches an passender Stelle mit dem ebenfalls rechtwinkelig gebogenen Ausfluss-

¹⁾ Dass eosinsaures Natron vom Aether aufgenommen werde, scheint nach unseren Versuchen nicht der Fall zu sein.

²⁾ Legler, diese Berichte XVIII, 3343.

rohre eines Glaskolbens durch einen Schliff vereinigt ist. Beide Gefässe befinden sich in gleicher Höhe, sodass der Wasserstand im Glasgefässe denjenigen im Platingefässe anzeigt. Ein fortwährendes Zuströmen von Wasser während der Destillation wird durch ein grösseres Mariotte'sches Gefäss bewirkt, dessen Ausflussrohr auf dem constant zu haltenden Niveau mündet. Die Einzelheiten der Anordnung sind aus der beigefügten Zeichnung ersichtlich. Der Apparat erlaubt, wie man sieht, ohne Unterbrechung beliebig grosse Mengen von Wasser aus kleinem Platingefässe zu destilliren.



Wird der Apparat mit »destillirtem Wasser« gespeist, so ist das gewonnene Destillat, wenn es in einem Platingefäss aufgefangen wird, zwar frei von festen Bestandtheilen, enthält aber nachweisbare Mengen von Ammoniak. Um dasselbe zurückzuhalten, bedient man sich gewöhnlich eines kleinen Zusatzes von freier Schwefelsäure oder von sauren Sulfaten. Phosphorsäure eignet sich für diesen Zweck nicht. Als das zu destillirende Wasser mit einer Lösung von glasiger Phosphorsäure angesäuert worden war, so dass Lakmuspapier deutlich roth gefärbt wurde, zeigten sich die ersten Theile des Destillates fast frei von Ammoniak; in dem Maasse aber, als die Destillation fortschritt, und die Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure überging, wurde das

Destillat immer reicher an Ammoniak, welches schliesslich so anwuchs, dass der Verdacht rege wurde, die glasige Phosphorsäure enthalte selbst Ammoniak als Verunreinigung. Dies bestätigte sich auch; mit Nessler's Reagenz erhielt man in der alkalischen Lösung der Säure die charakteristische braune Färbung.

Bei unseren Versuchen haben 0.05 g reine Schwefelsäure vollkommen ausgereicht, um die flüchtigen Basen im Platinapparat zurückzuhalten, wenn das Destillat mehrere Liter betrug. Das so gewonnene Wasser nimmt nach sehr zahlreichen Versuchen bei der unten zu beschreibenden Form der colorimetrischen Prüfung für 100 ccm soviel Eosin auf (0.054 mg), als 5.4 ccm der alkalischen Eosinlösung entspricht.

Es könnte der Einwand gemacht werden, dass bei unserem Verfahren ein kleiner Theil der Schwefelsäure mit den Wasserdämpfen übergegangen sei. Diesen Einwand haben wir dadurch zu entkräften gesucht, dass wir das mit Schwefelsäure destillierte Wasser in dem gleichen Apparate noch einmal mit reinem Natron destillirten. Wiederholte Versuche haben ergeben, dass das so gewonnene Wasser ungefähr den gleichen Eosinwerth zeigt, wie das mit Schwefelsäure destillierte. Die bei der Eosinprüfung erhaltene Färbung entsprach nämlich im Mittel 5.9 ccm der alkalischen Eosinlösung; die Differenz von 0.5 ccm, welche bei der Prüfung der beiderseitigen Destillate zu Tage trat, entspricht sehr nahe dem mittleren Fehler der Methode, sodass man es als bewiesen annehmen darf, dass ein irgendwie nennenswerther Uebergang von Schwefelsäure oder von Natron in das Destillat nicht stattfindet; wenn überhaupt eine Spur Schwefelsäure mit übergeht, so beträgt dieselbe jedenfalls weniger als ein Hundertmillionstel des Wassers.

Auf die Verunreinigungen, welche das Wasser beim Abtropfen aus der umgebenden Luft aufnimmt, sind wir bisher nicht näher eingegangen. Wir möchten ein Wasser »neutral« nennen, welches bei der Eosinprüfung nach unserem Verfahren so gefärbt wird, wie eine Flüssigkeit, welche auf 100 ccm 5.65 ccm (das Mittel der obigen beiden Bestimmungsreihen) der alkalischen Jodeosinlösung enthält.

Bei der Ausführung der feineren alkalimetrischen Untersuchungen ist es oft unbequem, wenn man das reine Wasser sich erst durch Destillation beschaffen soll. Es genügt meistens, das gewöhnliche destillierte Wasser durch Hinzufügen von Schwefelsäure zu neutralisieren, so dass der »Eosinwerth« des neutralen Wassers (5.6—5.7 ccm Eosinlösung auf 100 ccm Wasser) erreicht wird. Zur Neutralisation von 1 Liter destillirten Wassers, welches im Glasballon aus der Kahlbaum'schen Fabrik geliefert wird, gehören 0.5—1.0 mg Schwefelsäure.

Die Ausführung der colorimetrischen Bestimmungen gestaltet sich nun am besten folgendermaassen: In einen kugeligen Scheidetrichter von etwa 150 ccm Inhalt bringt man 100 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit, fügt 20 ccm der ätherischen Eosinlösung hinzu und schüttelt kräftig um. Dabei vermehrt sich die wässrige, nunmehr geröthete Schicht durch Aufnahme von Aether auf 110 ccm. Nach einigen Minuten lässt man sie in einen zweiten gleichen Scheidetrichter fliessen und schüttelt sie darin mit 10 ccm wässrigem Aether, um den grössten Theil des beim ersten Ausschütteln vom Wasser aufgenommenen freien Eosins wieder zu entfernen. Die zum zweiten Mal ausgeschüttelte Lösung sammelt man schliesslich in einem Kolben, um sie nun mit einer Eosinalkalilösung von bekanntem Gehalt zu vergleichen. Eine solche Vergleichslösung stellt man sich aus einer Anzahl Kubikcentimeter der obengenannten alkalischen Jodeosinlösung durch Verdünnen mit Wasser her. Zur Vergleichung eignen sich am besten Lösungen, deren Färbung 5—20 ccm der Urlösung in 100 ccm entspricht, und Flüssigkeitsschichten von 5—15 cm Höhe. Bei dem geringen Umfange dieser Zahlen wird man natürlich häufig in die Lage kommen, die gefärbte Lösung in geeigneter Weise verdünnen zu müssen. Hierbei sowohl, wie bei der Abmessung der Vergleichslösung wird man sich zu erinnern haben, dass die zum Vergleich gelangende Flüssigkeitsmenge 110 ccm beträgt. Für die Zwecke der Vergleichung hat sich das Wolff'sche Colorimeter ¹⁾ gut bewährt, bei welchem die Einstellung zweier Lösungen auf Farbgleichheit durch Regulirung der Schichtenhöhe erreicht wird.

In Betreff der Berechnung der Bestimmungen, welche nach dem eben beschriebenen Verfahren ausgeführt werden, wurde bereits erwähnt, dass aus der Rothfärbung der ausgeschüttelten Lösung durch Vergleich mit einer gleich stark gefärbten Lösung von eosinsaurem Natron bestimmten Gehaltes auf die in ihr enthaltene Alkalimenge nicht direct geschlossen werden darf. In die wässrige Schicht geht, wie erwähnt, etwas freies Eosin mit über und bleibt auch zum Theil noch darin nach dem zweiten Ausschütteln mit wässrigem Aether; diese Aufnahme wird aber überwogen von der Abgabe des Eosins an den Aether in Folge der hydrolytischen Spaltung der eosinsauren Alkalisalze. Beide Einflüsse lassen sich nicht berechnen, und es ergiebt sich die Nothwendigkeit, die aus der beobachteten Rothfärbung direct berechnete Menge Alkali noch mit einem empirischen Factor zu multipliciren, um die wirklich vorhandene Alkalimenge zu ermitteln. Zum Zweck der Auffindung eines solchen Factors wurde eine Reihe von Bestimmungen mit wechselnden Mengen einer Sodalösung, welche

¹⁾ Vergl. G. H. Krüss, Colorimetrie und quantitative Spectralanalyse, Hamburg und Leipzig 1891.

1.0 mg Na_2O im Liter enthielt, durchgeführt. Es ergab sich zunächst, dass bei Anwendung aller durch die Empfindlichkeit der Methode gebotenen Sorgfalt unter gleichen Bedingungen auch gleiche Resultate erhalten wurden; die gefundenen Zahlen zeigen aber, wie kaum anders zu erwarten war, nicht unerhebliche Abweichungen unter einander, welche bis auf 10 pCt. vom Gesamtwert sich belaufen können. Die folgende Tabelle enthält die für jeden Fall aus einer Reihe von Einzelbestimmungen entnommenen Mittelwerthe:

Angewandte Mengen Na_2O in Tausendstelmilligrammen auf 100 ccm	Die beobachtete Färbung entspricht Kubikcentimetern Eosinlösung	Der Färbung würden Tausendstelmilligramme Na_2O entsprechen
0	5.6	—
10	14.5	6.6
15	20.5	11.0
20	25	14.3
25	31	18.8
40	45	29.1
60	66	44.7
80	86	59.5
100	104	72.8

Man ersieht aus der vorstehenden Uebersicht zunächst, dass die Zunahme der beobachteten Rothfärbung ungefähr den vorhandenen Alkalimengen entspricht. Man findet in der dritten Spalte diejenigen Mengen von Natron verzeichnet, welche anwesend sein müssten, wenn alles Alkali als neutrales eosinsaures Natron vorhanden wäre, wenn also 1 ccm der Eosinlösung der äquivalenten Menge Natron, nämlich 0.00074 mg Na_2O entspräche; die Anzahl der hierbei in Rechnung gezogenen Kubikcentimeter ist die beobachtete, abzüglich der von reinem Wasser erforderten 5.6 ccm Eosinlösung, da nur diese Differenz auf das anwesende Alkali zurückgeführt werden kann. Man bemerkt, dass die auf solche Weise berechneten Alkalimengen sehr annähernd denselben Bruchtheil der wirklich vorhandenen, nämlich im Mittel 72.4 pCt. derselben ausmachen. Um nun diese 72.4 Theile auf 100 umzurechnen, muss man sie mit $\frac{100}{72.4} = 1.38$ multipliciren.

Thatsächlich entspricht also 1 ccm der alkalischen Eosinlösung:

- 0.00102 mg Na_2O ,
- 0.00154 > K_2O ,
- 0.00056 > NH_3 ,
- 0.00189 > CaO .

Ein Beispiel mag das Gesagte erläutern. In obiger Uebersicht finden wir einmal, dass die beobachtete Färbung 45 ccm Eosinlösung entspricht; da der »Eosinwerth« des Wassers allein = 5.6 ccm ist, so ist die dem Alkali entsprechende Färbung 39.4 ccm Eosinlösung entsprechend. Wäre alles Alkali als neutrales, eosinsaures Natron vorhanden, so würde 1 ccm Eosinlösung = 0.00074 mg Na_2O sein; thatsächlich entspricht aber 1 ccm dem 1.38 fachen dieser Alkalimenge, also 0.00102 mg Na_2O ; also entsprechen 39.4 ccm 0.0402 mg Na_2O ; angewandt waren 0.0400 mg Na_2O .

In wie weit man in der eben dargelegten Weise zwischen zugesetzten und wiedergefundenen Alkalimengen zu einer Uebereinstimmung gelangt, zeigen folgende Uebersichten:

K a l i

angewandt	wiedergefunden
15.16	14.2
30.32	32.1
60.64	58.9
90.96	88.3
151.6	160.1

A m m o n i a k

angewandt	wiedergefunden
10.96	11.4
21.92	20.4
54.84	55.4

Die Zahlen bedeuten Tausendstelmilligramme und zeigen, dass der für Natron ermittelte Factor auch für Kali und Ammoniak genügend genau ist. Aus Allem aber ergibt sich, dass man nach unserer colorimetrischen Methode noch 0.005 mg Alkali mit einiger Sicherheit zu bestimmen vermag.

Zur Beurtheilung der colorimetrischen Methode bedurfte es, ebenso wie zu derjenigen der Titration mit Tausendstel-Normallösungen, der Kenntniss des Einflusses der Kohlensäure auf die Bestimmung sehr kleiner Alkalimengen, und zwar umso mehr, als unsere zur Ermittlung des vorerwähnten empirischen Factors angestellten Versuche mit Sodalösung statt mit reiner Natronlösung angestellt waren. Es wurde daher »neutrales« Wasser mit Kohlensäure gesättigt, welche durch Erhitzen von Natriumbicarbonat dargestellt war. Eine gesättigte Lösung von Kohlensäure enthält etwa 0.9 g Kohlensäure im Liter.

Diese Lösung wurde in verschiedenen Verhältnissen mit neutralem Wasser vermischt, und der Mischung wurden dann bestimmte Mengen Soda zugesetzt. Die nach dem Ausschütteln mit ätherischer Eosinlösung und mit wässrigem Aether in den so hergestellten Alkalilösungen hervorgebrachte Rothfärbung wurde gemessen. Die Resultate waren die folgenden: Bei Gegenwart von 0.05 mg Na_2O in 100 ccm Wasser, welche 55 ccm der alkalischen Eosinlösung erfordert hätten, wurden gefunden bei gleichzeitiger Anwesenheit von

9.7	Aequivalenten CO_2	52.3	ccm Eosinlösung,
16	»	49	»
27	»	42.8	»
128	»	27.3	»

Man sieht, bei sehr grossem Kohlensäureüberschuss ist der Einfluss der Kohlensäure, wie zu erwarten war, ein recht bedeutender, während ein mässiger Ueberschuss kaum mehr von Belang ist. Man wird also nicht fehl gehen mit der Annahme, dass die möglichen geringen Aenderungen der stets im Wasser vorhandenen Kohlensäuremengen, wie sie auch durch Anwendung von Soda- statt Natronlösungen herbeigeführt werden, auf unsere colorimetrische Alkalibestimmung kaum von Einfluss sind; dies Resultat musste in Anbetracht des bei den Bestimmungen stets vorhandenen grossen Ueberschusses von Eosin und der oben erwähnten Indifferenz der Kohlensäure beim Titriren mit verdünnten Lösungen unter Anwendung von sehr kleinen Mengen von Jodeosin von vornherein erwartet werden. Die Thatsache, dass die in den obigen Uebersichten auf Ammoniak bezüglichen Zahlen dieselbe Uebereinstimmung zeigen, wie die auf Kalium- oder Natriumcarbonat bezüglichen, steht mit dem Vorerwähnten ebenfalls im Einklange.

Auch hier seien einige Beispiele erwähnt, um die Anwendbarkeit der colorimetrischen Methode zu zeigen.

Mit ihrer Hilfe lässt sich die Bestimmung von Ammoniak noch in solchen Verdünnungen mit einiger Schärfe ausführen, bei welchen Nessler's Reagenz kaum noch qualitativ einen Schluss auf Anwesenheit von Ammoniak erlaubt. Als destillirtes Wasser von Kahlbaum mit Natronlauge destillirt wurde, entsprachen je 100 ccm von drei aufeinander folgenden Portionen des Destillats je 10 ccm Eosinlösung, was 0.0274 mg Ammoniak im Liter Destillat entsprechen würde.

Die colorimetrische Methode der Alkalibestimmung gestattet bei ihrer grossen Empfindlichkeit eine Bestimmung der von Glasgefässen an wässrige Flüssigkeiten, welche in ihnen aufbewahrt werden, abgegebenen Alkalimengen. Eine Versuchsreihe sei erwähnt, um die Veränderungen zu zeigen, welche Wasser beim Aufbewahren in einer Glasflasche erleidet. Dieselbe hatte etwa 1 Liter Inhalt und bestand

aus gutem Glase; vor den Versuchen wurde sie mit Wasser gut ausgespült. Als dann längere Zeit neutrales Wasser in ihr aufbewahrt wurde, ergaben je 100 ccm des Wassers folgende Werthe:

Nach 1 Tag	15 ccm Eosinlösung	= 0.0094 mg Na ₂ O
» 3 Tagen	21.5 »	= 0.017 »
» 8 »	32.3 »	= 0.027 »

Die Methode der Alkalibestimmung, welche wir hier in Vorschlag gebracht haben, lässt sich zur Bestimmung der alkalischen Erden in gleicher Weise wie zu der der Alkalien verwerthen. Wie leicht ersichtlich ist, gelingt es auch, kleine Mengen von Mineralsäuren colorimetrisch zu bestimmen, wenn man nach den Regeln der Maassanalyse Alkalilösungen von bestimmtem Gehalt zu Hülfe nimmt. Der Anwendbarkeit der Methode öffnet sich daher ein ziemlich weites Feld. Gelegentlich mag sie auch wohl zur Untersuchung thierischer und pflanzlicher Flüssigkeiten, sowie zur Untersuchung von Mineralien von Nutzen sein. In Bezug hierauf sei ein Versuch mitgetheilt, welcher zur Erkennung der Zersetzbarkeit des Kalifeldspathes durch Wasser ausgeführt wurde. 5 g eines groben, durch Auslesen, Absieben und mehrfaches Abspülen von anhaftendem Staube möglichst befreiten Pulvers von Orthoklas wurden 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit 100 ccm neutralem Wasser in einer Platinf flasche in Berührung gelassen; nach dieser Zeit waren, wie bei der Prüfung aus der Farbenintensität geschlossen werden konnte, 0.018 mg Kali (K₂O) an das Wasser abgegeben.

Charlottenburg, den 27. April 1891.

244. K. Fragner: Amaryllin und Belamarin. Zwei neue Alkaloide.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Die Pflanzen der Familie Amaryllideae sind wie bekannt giftig, chemisch wurden sie aber bis jetzt nicht untersucht.

Zwei von ihnen werden wegen der schönen Blüthen bei uns in Gärten cultivirt; es ist dies die *Amaryllis formosissima* und *Amaryllis Belladonna*, deren Zwiebel genossen, Erbrechen, ja auch den Tod zur Folge haben.

Amaryllis formosissima ist in Süd-Amerika, die *Amaryllis Belladonna* auf den Karybeen einheimisch. Beide enthalten nach den unten angeführten Untersuchungen Alkaloide.

Die eiförmige rothgefärbte Zwiebel der *Amaryllis formosissima* wurde zerstoßen und im Payeni'schen Apparate mittelst Alkohol einige Tage ausgelaugt; nachdem der Alkohol abdestillirt worden, wurde der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und diese Lösung mit Natriumcarbonat-Lösung gefällt und abwechselnd mit Aether und Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten dieser Lösungsmittel übrigbleibende, braunrothe Rückstand wird durch wiederholtes Auflösen im angesäuerten Wasser, Neutralisation und Ausschüttelung mittelst Chloroform gereinigt und endlich durch Umkrystallisiren aus concentrirtem Alkohol rein erhalten. Aus diesem krystallisirt das Alkaloid in kurzen, in kleine Gruppen gehäuften Nadeln.

Das Alkaloid löst sich wenig in Wasser, leicht in Chloroform, Aether und Alkohol. Die Lösungen seiner Salze geben mit den allgemeinen Reagentien folgende Niederschläge.

Mit dem Bouchardat'schen Reagens (Jodjodkalium) einen rothbraunen,

mit dem Dragendorff'schen Reagens (Kaliumwismutjodid) einen weissgelben flockigen Niederschlag; mit dem Marmé'schen Reagens (Kaliumkadmiumjodid) einen gelblichen Niederschlag;

mit dem Mayer'schen Reagens (Kaliumquecksilberjodid) einen rothgelben Niederschlag;

mit der Pikrinsäurelösung einen gelben Niederschlag.

Die Lösungen von Platinchlorid, Kaliumbichromat und Gerbsäure werden nicht gefällt.

Als charakteristische Reactionen giebt das Alkaloid mit Schwefelsäure eine dunkelrothbraune Färbung, die nach längerer Zeit in braune übergeht. Diese braune Lösung wird mit 3 Tropfen destillirtem Wasser grün. Mit Zucker verrieben färbt sich das Alkaloid nach Zusatz von Schwefelsäure vorerst grün, dann dunkelgelb.

Mit dem Fröhde'schen Reagens (Natriummolybdat mit Schwefelsäure) färbt es sich braungrün, dann von den Rändern angefangen, dunkelgrün;

mit dem Mandelini'schen Reagens (Ammoniumvanadat mit Schwefelsäure) färbt es sich braun, dann grün. Bei 190° fängt es an, sich gelb zu färben, bei 194° wird es braun und bei 196° schmilzt es vollständig.

Nach den charakteristischen Reactionen zu schliessen ist es ein neues Alkaloid, für welches der Name Amaryllin hiermit vorgeschlagen wird.

Die birnförmige, braungrün gefärbte Zwiebel der *Amaryllis Belladonna* schmeckt scharf und bitter und soll sehr giftig wirken.

Dieselbe wurde nach dem Zermahlen mit heissem Alkohol ausgelaugt und von den Lösungen der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit einer Lösung

von Natriumcarbonat gefällt. Es entsteht ein voluminöser gelbbrauner Niederschlag, der in Aether gänzlich löslich ist.

Durch wiederholte Krystallisation erhält man das Alkaloid in längeren farblosen Nadeln, die in Chloroform, Aether und Alkohol leicht löslich sind. Bei 175° wird es gelb, bei 179° braun und bei 181° schmilzt es vollkommen.

Seine Salze geben mit den allgemeinen Reagentien für Alkaloide folgende Niederschläge:

Mit dem Bouchardat'schen einen rothbraunen flockigen;
 mit dem Marmé'schen einen weissgelben;
 mit dem Mayeni'schen einen rothgelben;
 mit dem Dragendorff'schen einen weissen Niederschlag;
 mit der Kaliumbichromatlösung einen gelben krystallinischen;
 mit der Tanninlösung einen weissen flockigen Niederschlag;
 mit der Platinchloridlösung einen gelben Niederschlag und
 mit der Pikrinsäurelösung einen gelben Niederschlag.

Die charakteristischen Reactionen des Alkaloids sind:

Mit Schwefelsäure färbt es sich grau, beim Erwärmen schön roth;
 mit Zucker verrieben färbt es sich nach Zusatz von Schwefelsäure grünlich, dann braun;
 mit Schwefelsäure, nach Zusatz von einem Körnchen Kaliumnitrat, gelbgrün;
 mit Schwefelsäure, nach Zusatz von einem Körnchen Kaliumbichromat, gelbgrün, dann braun;
 mit Salpetersäure färbt es sich gelb, welche Färbung beim Erwärmen intensiver wird;
 mit dem Fröhde'schen Reagens färbt es sich braun, dann, vom Rande angefangen, grün;
 mit dem Mandelini'schen Reagens färbt es sich blaugrün, dann braun.

Nach diesen Reactionen ist es ein neues Alkaloid, dem der Name Belamarin vorgeschlagen wird.

Sobald es möglich sein wird, eine grössere Partie von Zwiebeln zu erhalten, sollen die Elementaranalysen und auch andere chemische und physiologische Versuche ausgeführt werden.

Prag. Chemisches Laboratorium der Apotheke des B. Fagner.

245. Richard Lorenz: Mineralsynthetische Versuche.

[Erste Abhandlung.]

Ueber die Einwirkung trockenen Schwefelwasserstoffs
auf einige Metalle.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Einleitung.

Bei Gelegenheit einiger Versuche zur Darstellung krystallisirter Schwefelmetalle aus der Zinkblendereihe¹⁾ machte ich die Beobachtung, dass salmiakhaltiges Zinksulfid beim Erhitzen mit den Salmiakdämpfen flüchtig ist und nach der Vertreibung der letzteren als wohlkrystallisirter Ueberzug auf den Wandungen des hessischen Tiegels zurückbleibt, in welchem die Operation ausgeführt wurde. Dies veranlasste mich, diese Thatsache näher zu untersuchen, da sich hierdurch ein bequemer und vor allen Dingen allgemeiner Weg zur Darstellung der Mineralien der Zinkblendereihe ergeben konnte.

Erhitzt man eine Mischung von amorphem Zinksulfid mit viel Salmiak in einem hessischen Tiegel über einem grösseren Gasrundbrenner, so dass der Salmiak langsam sublimirt, dann bedeckt sich zunächst der von der Flamme belackte äussere Theil des Tiegels alsbald mit kleinen, stark lichtbrechenden Krystallen von Zinksulfid. Nach einiger Zeit hört die Sublimation des Salmiaks auf und man gewahrt dann in dem Tiegel eine wohlgeflossene Masse, welche nach dem Erkalten erstarrt und an der Luft Feuchtigkeit anzieht.

Eine eben solche Masse erhält man leicht durch Erhitzen von Zinksulfid und Salmiak in einer Retorte; nach dem Entweichen des überschüssigen Salmiaks bleibt sie in derselben als eine geschmolzene, wasserhelle Flüssigkeit zurück. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer gelblichen Masse, die nach dem Zerschlagen der Retorte augenblicklich Feuchtigkeit anzieht und nach einigen Stunden vollkommen zerfliesst.

Erhitzt man dieselbe jedoch vor dem Zerfliessen bei fortwährend gesteigerter Temperatur, was bei Anwendung ganz kleiner hessischer Tiegel ebenfalls über der Gasflamme geschehen kann, dann entweicht abermals Salmiak und man findet nach der gänzlichen Vertreibung des letzteren den Boden des Tiegels mit krystallisirtem Zinksulfid angefüllt.

Schwefeleisen verhält sich dem Salmiak gegenüber ganz analog. Der Versuch lässt sich jedoch nicht auf dem Gasbrenner durchführen. In einem gemauerten Windofen im Holzkohlenfeuer bei Roth-

¹⁾ S. Groth: Tabellarische Uebersicht der Mineralien, 3. Aufl., p. 17.

gluth schmilzt auch hier der Salmiak mit dem Schwefeleisen zu einer klaren durchsichtigen Flüssigkeit zusammen, die bei weiter gesteigerter Temperatur neuerlich Dämpfe von Salmiak entwickelt. Bei heller Rothgluth entströmen schliesslich der lebhaft siedenden Flüssigkeit dicke schwarze Rauchwolken von scheinbar verflüchtigtem Schwefeleisen.

Nach beendigter Operation findet sich der obere Theil des Tiegels, sowie der Tiegeldeckel mit schönen glänzenden schwarzen Krystallen bedeckt, die sich unter dem Mikroskop als aus sechseitigen Tafeln bestehend erweisen.

Dieser Versuch beweist, dass Schwefeleisen, ebenso wie Schwefelzink im Salmiakdampfe flüchtig ist.

Dass es sich hierbei nicht um eine Sublimation der Sulfide an sich handeln kann, ist für das Zinksulfid durch die Versuche Deville's gewiss, da derselbe die Sublimation dieses Körpers erst bei der Temperatur des erweichenden Porcellans eintreten sah.

Für das Schwefeleisen kann man sich leicht durch folgenden Versuch davon überzeugen.

Schwefeleisen wird im hessischen Tiegel einem heftigen fünfständigen Coaksfeuer ausgesetzt, bis der Tiegel Weissgluth erreicht hat. Nach dem Erkalten desselben findet sich nicht die Spur eines Sublimates in demselben vor.

Eigenthümlich bei diesen Versuchen ist die Thatsache, dass sich auch an der Aussenseite des Tiegels stets Krystalle befinden, was offenbar auf einer Wirkung der porösen Wände beruht; dieselbe absichtlich zur Erzeugung grösserer Krystalle zu benutzen, ist mir jedoch leider nicht gelungen.

Die wenigen in der Literatur vorhandenen Angaben über die Verwendung des eigenthümlichen Verhaltens von Salmiak gegen Schwefelmetalle zur Erzeugung künstlicher Mineralien beschränken sich fast ausschliesslich auf die bekannte Pyritsynthese Wöhler's — durch Erhitzen eines Gemisches von Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak — sowie auf die Darstellung des Massivgoldes.

In neuester Zeit hat jedoch E. Weinschenk¹⁾ es unternommen, die Salmiakmethode zur Darstellung des Pyrits auch auf andere Metalle auszudehnen, indem er, diesem Versuche analog, Metalloxyde mit Schwefel und Salmiak erhitzte. Die Methode ergab jedoch gerade bei den Metallen der Zinkblendereihe Eisen(sulfür), Nickel, Mangan und Zink „keine nennenswerthen Resultate“ . .

Auch die eben beschriebenen Versuche, die fertigen Sulfide ohne Schwefel mit Salmiak zu erhitzen, welche unabhängig von Weinschenk's Arbeit ausgeführt worden sind, ergeben mineralsynthetisch

¹⁾ Zeitschr. für Kryst. 17, 486.

wenig Bemerkenswerthes. Nichtsdestoweniger glaubte ich es nicht unterlassen zu dürfen, sie zu veröffentlichen, da sie zu einer Aufklärung über das Wesen der Reaction zwischen Salmiak und den Schwefelmetallen geführt haben.

Erhitzt man nämlich salmiakhaltiges Zinksulfid — anstatt über dem Gasbrenner — in einem hessischen Tiegel, dem ein zweiter, im Boden durchlochter, umgekehrt aufgekittet ist, im Windofen, bei Anwendung eines Coaksfeuers sehr rasch bis zur hellen Rothgluth, so entweicht aus dem oberen Tiegel, neben etwas Wasserdampf, Salmiakdampf, Ammoniak und Schwefelwasserstoff ein weisser Nebel, der sich rasch auf dem — kaltgehaltenen — oberen Tiegel und seiner sonstigen Umgebung condensirt. Die niedergeschlagene weisse Masse ist sehr zerfliesslich und besteht aus Zinkchlorid.

Diese Thatsache legt die Vermuthung nahe, dass der Salmiak, der ja bei höherer Temperatur in Salzsäure und Ammoniak dissociirt ist, nach folgender Gleichung mit Zinksulfid sich umsetzt:



Hiernach würde die (scheinbare) Sublimation des Zinksulfides auf der Flüchtigkeit des Chlorzinks beruhen.

Beim Erkalten findet dann der umgekehrte Process statt:



In letzterer Gleichung erkennen wir aber sofort — namentlich, wenn wir das bei der Reaction nicht eigentlich betheiligte Ammoniak weglassen — eine altbekannte wieder, denn Durocher ¹⁾ hat ja eine ganze Reihe krystallisirter Schwefelmetalle — insbesondere aber auch Wurtzit durch Erhitzen der Metallchloride im Schwefelwasserstoffstromen dargestellt.

Beim Eisen musste natürlich derselbe Vorgang statthaben:



Um dies nun auch hier nachzuweisen und womöglich das durch die Dissociation des Salmiaks gebildete Eisenchlorür aufzufangen, wurde folgender Versuch unternommen, bei welchem die Thatsache benutzt ist, dass dissociirte Substanzen bei plötzlicher Abkühlung sich nicht wieder vollständig regeneriren.

Ein einseitig geschlossenes Verbrennungsrohr wurde zunächst mit Salmiak beschickt. Hierauf wurde ein Porcellanschiffchen mit Schwefel-eisen so eingeschoben, dass ein beträchtlicher Zwischenraum zwischen ihm und dem ersteren frei blieb. Nun wurde — im Verbrennungsofen — wie folgt erhitzt: Nachdem das Rohr von dem Ende des Salmiaks an bis weit über das Schiffchen hinaus bis zur Rothgluth gebracht ist, und zwar so, dass an dem Ende des glühenden Theiles ein möglichst plötzlicher Temperaturunterschied im Rohre stattfindet, beginnt man

¹⁾ Compt. rend. 32, 823.

mit der Sublimation des Salmiaks, der auf diese Weise gasförmig über das Schwefeleisen hinwegstreicht.

Das Resultat ist folgendes: Unmittelbar hinter der glühenden Stelle des Rohres condensirt sich Eisenchlorür in den bekannten, prächtigen weissen Krystallfittern. Hierauf folgt eine Schicht Salmiak und dann ein Gemisch von amorphem schwarzen Schwefeleisen und Salmiak. Aus dem Rohre selbst trat ein starker Ammoniakgeruch hervor und ein eingeschobenes rothes Lakmuspapier wurde intensiv blau. Die Bildung krystallisirter Schwefelmetalle durch Sublimation amorpher Sulfide mit Salmiak ist also identisch mit der Reaction von Durocher, dieselben durch Erhitzen der Chloride im Schwefelwasserstoffstromen darzustellen.

Der einzige Unterschied zwischen beiden Methoden besteht darin, dass bei der Regenerirung des Schwefelmetalles Ammoniakgas vorhanden ist, um die dabei auftretende Salzsäure zu neutralisiren, was jedoch unwesentlich zu sein scheint.

Das Auftreten der Salzsäure liesse sich übrigens vermeiden, wenn man anstatt Metallchloride anzuwenden, freie Metalle gebraucht. Dieser Gedanke führt dazu¹⁾, die Einwirkung trockenen Schwefelwasserstoffes auf glühende Metalle zu untersuchen.

Merkwürdigerweise findet sich in der Literatur nur sehr wenig über derartige Versuche angegeben. Nur H. St. Claire Deville und Troost²⁾ haben über metallisches Silber in der Glühhitze Schwefelwasserstoff geleitet und auf diese Weise den Silberglanz dargestellt.

Der Vollständigkeit halber¹⁾ erwähne ich noch die Versuche Margottet's³⁾, dem die Darstellung von Kupferglanz, Silberkupferglanz und von Silberglanz durch Ueberleiten von Schwefeldampf im Stickgasstromen über die erhitzten Metalle gelang, sowie endlich Dumas⁴⁾ und Stas⁵⁾, die den Silberglanz durch Zusammenbringen von Schwefeldampf ohne Verdünnungsmittel mit erhitztem metallischem Silber erhalten haben.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisen. Darstellung von Troilit.

Unzweifelhaftes Einfach-Schwefeleisen ist bekanntlich als terrestrisches Mineral unbekannt und findet sich blos als sehr seltener Körper in Meteorsteinen. Der seiner chemischen Zusammensetzung

¹⁾ Ich verweise hier auf den Schluss der Abhandlung.

²⁾ Compt. rend. 52, 920.

³⁾ Compt. rend. 85, 1142.

⁴⁾ Ann. phys. chim. 55, 129.

⁵⁾ Bull. Acad. Bruxelles 27, 253.

nach dem Schwefeleisen am nächsten stehende krystallisirte Körper — der Magnetkies — enthält merkwürdigerweise immer, und zwar in schwankender Menge, etwas mehr Schwefel, als der Formel FeS entspricht. Er krystallisirt, wie Zink- und Cadmiumsulfid, hexagonal und ist auch bereits mehrfach als isomorph mit denselben angesprochen worden. Auf künstlichem Wege ist er noch nicht erhalten worden.

Hingegen gelang Sidot¹⁾ die Synthese des Einfach-Schwefeleisens, also des Troilits, durch Erhitzen von Eisenoxydoxydul im Schwefelwasserstoffstrom. Hierbei erhält man zunächst ein dem Eisenoxydoxydul entsprechendes, geschwefeltes Product, welches durch nachheriges Steigern der Temperatur zur hellen Weissgluth in Einfach-Schwefeleisen verwandelt wird, das in hexagonalen Krystallen zurückbleibt.

In neuester Zeit erhielt E. Weinschenk den Troilit nach seiner Methode durch Zersetzen von Rhodanaten in saurer Lösung.

Ueber ein Bündel Eisendraht, das sich in einem Verbrennungsrohre befindet, wird trockener Schwefelwasserstoff geleitet. Sobald das Metall zu schwacher Rothgluth erhitzt ist, bilden sich auf demselben schöne kleine Krystalle. Dieselben werden alsbald sehr zahlreich, so dass das Eisendrahtbündel vollständig mit einer krystallisirten Kruste überzogen ist.

Die — im Schwefelwasserstoffstrom — erkaltete Kruste hat, ganz frisch bereitet, ein helles, fast silberweisses Aussehen und die sie zusammensetzenden kleinen Krystalle erscheinen fast farblos. Nach kurzer Zeit bekommt jedoch das Präparat einen Stich ins Gelbe. Bei längerem Aufbewahren läuft es blau bis bräunlich an, ohne seine Form zu ändern. Diese Eigenschaften hat das so dargestellte Mineral mit dem Magnetkies gemein.

Unter dem Mikroskop erscheint es als wohl ausgebildete, stahlglänzende bis broncegelbe sechsseitige Täfelchen, die dachziegelförmig übereinander gelagert sind.

Alle Arten von Eisen (Drahtstifte, Blumendraht, ja selbst ein Stück einer blanken Schwertklinge) lassen sich auf diese Weise mit einer Kruste von krystallisirtem Eisensulfid überziehen; der Versuch ist so einfach, dass er leicht zu einem Vorlesungsexperiment benutzt werden könnte. Man hat nur Sorge zu tragen, die Temperatur möglichst nahe an den Schmelzpunkt des Schwefeleisens zu bringen, ohne ihn jedoch wirklich zu erreichen, da in letzterem Falle das Eisendrahtbündel sich mit einer Kruste bloß krystallinischen Schwefel-

¹⁾ Compt. rend. 66, 1257. Eigenthümlicherweise findet sich diese Synthese in Fouqué und Lévy, Synthese des minéraux et des roches, Paris 1882, nicht angegeben.

eisens überzieht, die genau die Structur des in den Handel gebrachten Schwefeleisens aufweist. Je genauer man die Temperatur einhält, desto schärfer ausgebildet werden die Krystallindividuen.

Der auf diese Weise gebildete Ueberzug von krystallisirtem Schwefeleisen ist sehr spröde und blättert ausserordentlich leicht ab. Man kann diese Eigenschaft benutzen, um die Krystalle von dem noch unveränderten Eisendraht zu trennen.

Der Eisengehalt der auf solche Weise erhaltenen Producte schwankt erklärlicherweise etwas:

Analysen:

0.2783 g Substanz ergaben 0.2576 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 64.9$ pCt.
 0.1252 g Substanz ergaben 0.1156 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 64.63$ pCt.
 0.3008 g Substanz ergaben 0.2755 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 64.1$ pCt.
 0.1526 g Substanz ergaben 0.1326 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 63.92$ pCt.

Andererseits ergibt ein besonders sorgfältig ausgesuchtes Präparat etwas weniger als die berechnete Menge Eisen:

0.0979 g Substanz ergaben 0.0880 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 62.9$ pCt.
 0.2608 g Substanz ergaben 0.2328 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 62.9$ pCt.
 0.1653 g Substanz ergaben 0.4460 g $\text{BaSO}_4 = 37.0$ pCt.

	Berechnet	Gefunden
Fe	63.6	62.9 pCt.
S	36.3	37.0 „

Es ergibt sich aus diesen Analysen, dass das erhaltene Product in den äusseren, wohlkrystallisirten Theilen etwas schwefelreicher als in den inneren, mehr compacten Massen ist. Nichtsdestoweniger liegt aber Magnetkies nicht vor, dessen Schwefelgehalt von 38.4—40 pCt. gefunden wird, sondern Einfach-Schwefeleisen, also Troilit.

Weitaus besser und schärfer ausgebildet, sowie etwas grösser werden die Krystalle bei Anwendung von verdünntem Schwefelwasserstoffgas.

Hr. Professor P. Groth in München hatte die Freundlichkeit, mir über ein derartig angefertigtes Präparat mitzutheilen:

»Das Schwefeleisen zeigt sehr scharfe glänzende Krystalle, welche aber wegen ihrer Undurchsichtigkeit unter dem Mikroskop etwas schwer zu untersuchen sind. Ich halte sie für hexagonal hemimorphe Gestalten, d. h. für die Wurtzitform.« —

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nickel.

Die Darstellung des Millerits auf diesem Wege gelingt kaum. Erhitzt man in einem Verbrennungsrohre käufliche Nickelwürfel im Schwefelwasserstoffstrom, so überziehen sich dieselben mit einer sehr schön gelben Kruste. Diese erscheint jedoch unter dem Mikroskop nur sehr spärlich krystallisirt. Steigert man bei diesem Versuch die Temperatur, soweit es im Verbrennungssofen möglich ist, so

worden die Krystalle zwar grösser und einzeln ausgebildet und erscheinen dann unter dem Mikroskop als treppenförmig übereinanderliegende anscheinend hexagonale Gestalten, die spießförmig in die Luft ragen, ihre Zahl und Grösse ist jedoch sehr gering. An den Stellen, an welchen das Nickel auf dem Glase auflag, ist die Kruste von Schwefelnickel geschmolzen.

Auch ein Nickeldraht überzieht sich mit einer mehr krystallinischen als krystallisirten Kruste von Schwefelnickel.

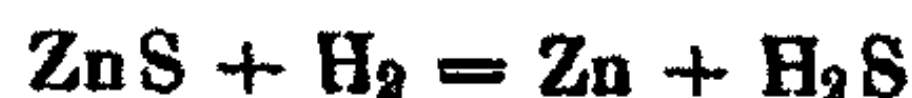
Die Krystallisationstemperatur des Nickelsulfides liegt offenbar unter diesen Verhältnissen sehr viel näher an dem Schmelzpunkt desselben, als beim Eisen, was eine reichliche und wohlausgebildete Krystallisation verhindert.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zink.

Darstellung von Wurtzit.

Eine trefflich gelungene Zusammenstellung der künstlichen Darstellungen dieses Minerals findet sich in Fouqué und Lévy's Synthese des minéraux et des roches¹⁾, es genügt auf dieselbe hinzuweisen.

Ausdrücklich hier zu erwähnen ist die erste Darstellung des Wurtzits durch H. St. Claire Deville und Troost²⁾, durch Sublimation des amorphen Schwefelzinks im Wasserstoffstrom (im Porcellanrohre bei lebhafter Hellrothgluth), welche die beiden Forscher als durch die Gleichungen:



und



bedingt ansehen.

Bei seinen Versuchen, krystallisirte Schwefelmetalle durch Erhitzen der Chloride im Schwefelwasserstoffstrom zu erhalten, erhielt Durocher³⁾ aus Zinkchlorid und Schwefelwasserstoff Bleude, offenbar weil die bei diesem Versuche angewandte Temperatur sehr gering war.

E. Weinschenk⁴⁾ konnte weder beim Erhitzen von Zinkoxyd mit Schwefel und Salmiak, noch nach seiner Methode durch Zersetzung von Rhodanaten in saurer Lösung krystallisirtes Zinksulfid erhalten.

Der Wurtzit ist leicht zu erhalten bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zinkdämpfe.

Dies kann entweder im hessischen Tiegel ausgeführt werden, wobei man grosse Massen einer schneeweissen, baumförmig verzweigten

¹⁾ Paris 1882.

²⁾ Compt. rend. 52, 920, siehe übrigens auch Ann. Chem. Pharm. 120, 186.

³⁾ loc. cit. p. 8.

⁴⁾ loc. cit. p. 6.

Substanz erhält, die sich als ein Krystallconglomerat von Wurtzit erweisen, oder besser mit Anwendung des Schlösing'schen Injectorofens, bei Weissgluth.

Nach dem Zerschlagen des im Schwefelwasserstoffstrome erkalteten Porcellanrohres findet man dann unmittelbar hinter der Glühstelle sehr schöne Krystalle vor, die sich unter dem Mikroskop als vollkommen regelmässig ausgebildete sechseckige Säulen erweisen, etwas durchsichtig und von gelblicher Farbe.

Die Krystalle sind reines Zinksulfid:

0.7155 g Substanz ergaben 0.6185 g Zinkoxyd = 67.6 pCt. Zink.

1.0855 g Substanz ergaben 0.9075 g Zinkoxyd = 67.0 pCt. Zink.

1.2115 g Substanz ergaben 1.0176 g Zinkoxyd = 67.3 pCt. Zink.

Berechnet für ZnS		Gefunden		
Zn	67.0	67.6	67.3	67.0 pCt.
S	32.9	—	—	— »

Hr. Professor P. Groth theilt mit, dass in der That die bereits von Deville dargestellte hexagonale Form des Zinksulfides (Wurtzit) und zwar mit deutlicher Hemimorphie vorliegt.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cadmium. Darstellung von Greenockit.

Der Greenockit wurde zuerst in Wöhler's Laboratorium dargestellt von E. Schüler¹⁾ durch Schmelzen von kohlen saurem Kali, Schwefel und Schwefelcadmium, ferner von demselben durch Erhitzen von Chlorcadmium im Schwefelwasserstoffstrome, wie er selbst an giebt, »auf dem Wege, auf dem es Durocher gelungen war, mehrere Schwefelverbindungen krystallisirt zu erhalten«²⁾. St. Claire Deville und Troost erhielten ihn — ausser durch Schmelzen eines Gemenges von Cadmiumoxyd, Schwefelbaryum und Chlorcalcium — durch Erhitzen von Cadmiumsulfid im Wasserstoffstrome zur Weissgluth. Sidot³⁾ stellte ihn durch Erhitzen von Cadmiumoxyd im Schwefeldampfe dar und endlich Hautefeuille⁴⁾ in neuerer Zeit durch Sublimation des amorphen Sulfides an sich.

Auf nassem Wege durch Erhitzen einer Schwefligsäurelösung mit

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 87, 34.

²⁾ Fouqué und Lévy, Synthese etc. p. 303, nennen Durocher, Compt. rend. XXXII, 823, als den ersten Darsteller des Greenockits. In der hier citirten Abhandlung, auf die sich auch Schüler bezieht, findet sich jedoch die Darstellung des Greenockits nicht ausdrücklich erwähnt.

³⁾ Compt. rend. LXII, 999.

⁴⁾ Compt. rend. XCIII, 326.

metallischem Cadmium im zugeschmolzenen Rohr stellte ihn endlich Geitner ¹⁾ dar.

Der jüngste Versuch, krystallisiertes Schwefelcadmium zu erhalten, findet sich in E. Weinschenk's Abhandlung; er konnte ihn jedoch weder durch Anwendung der Salmiakmethode, noch durch seine Rhodanammiummethode erhalten.

Sehr leicht und in verhältnissmässig grossen Krystallen erhält man den Greenockit durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cadmiumdämpfe. Von allen Synthesen, die ich bisher nach dieser Methode ausgeführt habe, ist diese die weitaus am besten gelungene.

Der Versuch kann wegen des niedrigen Siedepunktes des Cadmiums im Verbrennungsrohre ausgeführt werden. Zunächst schmilzt das in einem Porcellanschiffchen befindliche Metall, ohne mit dem darüber geleiteten Schwefelwasserstoffe zu reagiren. Steigert man aber die Temperatur bis nahe an den Siedepunkt des Cadmiums, so sieht man alsbald das Schiffchen sowie den unmittelbar hinter demselben befindlichen Theil des Rohres sich mit prachtvollen, langen, gelben, spießförmigen Krystallen bedecken.

Die Anwendung von verdünntem Schwefelwasserstoff ergibt bei Cadmium auffallenderweise weniger gute Resultate.

Hr. Professor P. Groth theilt mir über zwei nach diesen Methoden ausgeführte Präparate Folgendes mit.

»Das unscheinbarere (durch verdünnten Schwefelwasserstoff erzeugte) Präparat besteht aus hexagonalen Krystallen von mässiger Ausbildung, welche aber Greenockit sind, das schönere (durch unverdünnten Schwefelwasserstoff erzeugte) Präparat zeigt viel bessere Krystalle, an denen die Identität mit Greenockit unzweifelhaft nachgewiesen werden kann, ausserdem aber einen ganz gleich gefärbten Körper in grosser Menge, dessen Krystalle schöne monosymmetrische Zwillinge sind. Ich glaubte zuerst an eine Beimengung von monoklinem Schwefel, aber die Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff widerlegte diese Ansicht. Es scheint sich hier also, und zwar an der einen Seite des ganz bedeckten Schiffchens vorwiegend, eine neue Modification des Cadmiumsulfides gebildet zu haben.«

Die Ursache der Bildung der monoklinen Modification des Cadmiumsulfides ist wahrscheinlich in einer Verschiedenheit der Temperatur des bei dieser Operation schief gelegenen Schiffchens in seinem oberen und unteren Rande zu suchen.

Die Fortsetzung dieser Untersuchungen hat sich vor allen Dingen mit der Ausforschung der näheren Umstände zu befassen, unter welchen diese in der ganzen Zinkblendereihe durchaus neue Krystallform beim

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 129, 350.

Cadmiumsulfid entsteht, und man wird hierauf besonders darnach trachten müssen, ein dem monoklinen Cadmiumsulfid isomorphes Zinksulfid darzustellen, wodurch dann die Zinkblendereihe nicht mehr der bisherigen Annahme gemäss als eine dimorphe, sondern vielmehr als eine trimorphe Gruppe erscheinen würde.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium. — Mai 1891.

246. Robert Otto: Ueber ungesättigte Sulfone.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Sulfone, die der Reihe der ungesättigten Verbindungen angehören, sind, meines Wissens nach, nicht bekannt, und doch bietet das Studium solcher Verbindungen Gesichtspunkte dar, die dasselbe von vornherein als lohnend erscheinen lassen. Ich habe deshalb Hr. Schaffair veranlasst, demselben näher zu treten. Derselbe hat zu dem Zwecke zunächst durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium bezw. Toluolsulfinsäuresalz auf Chlorallyl das Phenylallylsulfon und das Tolyallylsulfon dargestellt und will sich durch diese vorläufige Mittheilung die eingehende Untersuchung derselben, wie ähnlicher Verbindungen, vorbehalten haben.

Ich erwähne noch, dass die Phenylverbindung ein dickes Oel dargestellt, die entsprechende Paratolylverbindung hingegen ausnehmend schön, namentlich aus Methylalkohol, in prismatischen oder tafelförmigen Formen krystallisirt, die dem monosymmetrischen Krystallsysteme angehören und bei 52—53° schmelzen. Beide Verbindungen nehmen mit überraschender Leichtigkeit Brom auf und gehen dabei in Verbindungen über, die höchst wahrscheinlich als Dibromsubstitute des in der Methylgruppe phenylsulfonirten bezw. *p*-tolylsulfonirten Propans angesehen werden können, der Formel:



entsprechend.

¹⁾ R = C₆H₅ oder C₇H₇ bedeutend.

247. Otto N. Witt: Zur Kenntniss der Azoniumbasen.

(Eingegangen am 4. Mai.)

Im Heft 5 dieser Berichte, S. 719 veröffentlichte Otto Fischer eine Notiz über »eine neue Klasse von fluorescirenden Farbstoffen der Chinoxalinreihe«, welche er durch Einwirkung von Benzoin auf am Amidrest substituirte Orthodiamine erhalten hatte. Beim Durchlesen dieser Abhandlung fiel es mir sofort auf, dass diese »neue Klasse« von Körpern wohl identisch sein dürfte mit den von mir im Jahrgang XX (1887) S. 1183 beschriebenen Azoniumbasen, welche ich aus denselben Aminen durch Einwirkung von Orthodiketonen erhalten und deren Studium ich mir reservirt habe. Ich habe auf diese vermuthliche Identität nicht aufmerksam machen zu müssen geglaubt, weil ich wohl annehmen durfte, dass Herr Fischer den Identitätsnachweis selbst führen würde.

In dem heute erschienenen Heft 8 findet sich indessen auf S. 1239 eine Arbeit der Herren Kehrman und Messinger, welche genau unter dem vor vier Jahren von mir gewählten Titel »Zur Kenntniss der Azoniumbasen« auch die von mir damals aufgefundene Reaction aufs Neue beschreiben und bemerken, sie hätten nun die »lange vergeblich gesuchten Azoniumbasen« durch diese »neue« Reaction erhalten. Obgleich ich ein Feind aller Reclamationen und auch weit davon entfernt bin, ein Arbeitsgebiet, welches ich mir reservirt habe, noch nach vier Jahren für mich ausschliesslich beanspruchen zu wollen, so scheint mir doch hier ein Fall vorzuliegen, der eines Commentars unbedingt bedarf. Wenn die Herren Kehrman und Messinger wissen, dass die Azoniumbasen gesucht worden sind, so müssen sie auch wissen, wer sie gesucht hat und dass dieses Suchen bereits zur Entdeckung der gewünschten Körper unter Anwendung desselben Weges, den sie einschlugen, geführt hat. Noch auffallender ist es, dass die »neue« Entdeckung der Herren Kehrman und Messinger von den Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld zum Patent angemeldet worden ist.

Charlottenburg, 11. Mai 1891.

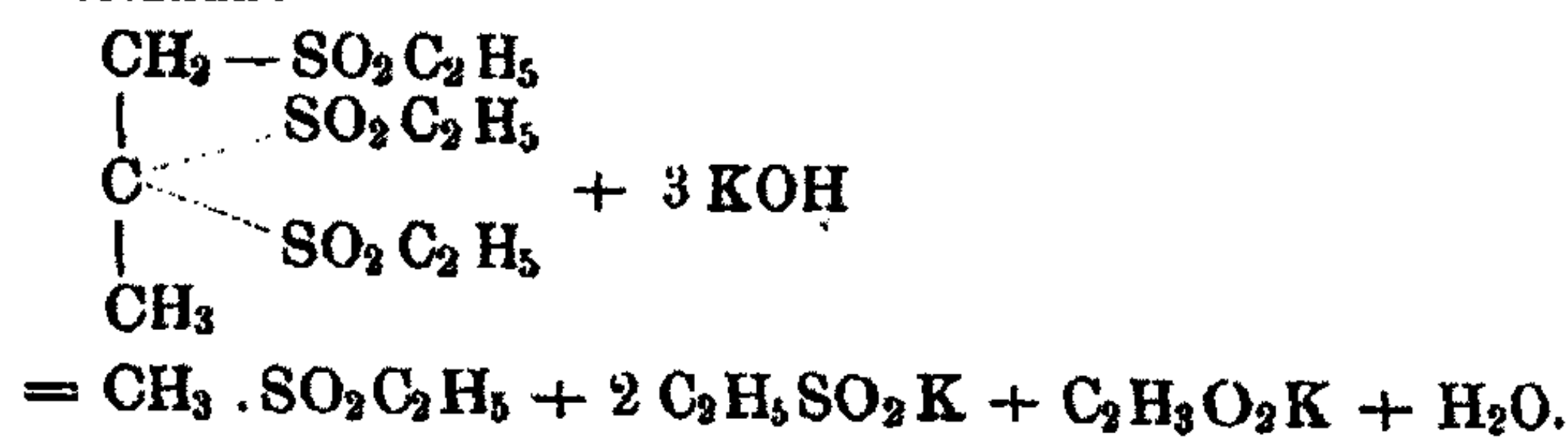
Technisches Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule.

248. W. Autenrieth: Ueber einige Sulfonderivate und deren Spaltung durch Alkalien.

(Eingegangen am 14. Mai.)

Di- und Trisulfone sind in letzter Zeit vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen hinsichtlich ihres Verhaltens gegen verseifende Agentien. Besonders Stuffer¹⁾ hat durch seine umfangreiche Arbeit »Ueber die Verseifbarkeit von Sulfonen« Klarheit in die scheinbar complicirten Verhältnisse gebracht. Derselbe ist zu dem wichtigen Resultate gelangt, dass die Verseifbarkeit der Sulfone nicht durch die verschiedene Constitution der Sulfongruppe (SO₂), sondern lediglich: 1. durch die Stellung der Sulfongruppen im Moleküle und 2. durch das Vorhandensein bestimmter anderer Atomcomplexe neben den Sulfongruppen bedingt wird. — Satz 2) hat eine weitere Bestätigung erhalten durch die Verseifbarkeit der kürzlich von mir³⁾ beschriebenen Sulfonalabkömmlinge.

Ich habe neuerdings einige ähnlich constituirte Körper dargestellt und gleichfalls auf Verseifbarkeit geprüft. Dabei wurde das Augenmerk besonders darauf gerichtet, die bei den Spaltungen gebildete Sulfinsäure in Substanz zu gewinnen. Stuffer hat bei seinen Versuchen die Sulfinsäure nur durch Ueberführen mittelst Zink und Salzsäure in Mercaptan nachgewiesen. Nun ist aber die Mercaptanreaction eine so empfindliche, dass selbst Spuren desselben durch Bleipapier noch deutlich erkannt werden können; es wäre daher nicht unmöglich, dass bei den verseifbaren Sulfonen die Sulfongruppen nicht ausschliesslich als Sulfinsäure abgespalten werden, sondern dass die Spaltung noch in einem anderen Sinne verlief, ohne dass die Aequivalentverhältnisse von Aetzkali zu dem Sulfon dadurch beeinflusst werden. Besonders über die Spaltung des Aethylsulfonsulfonals durch Alkali schien mir ein Controlversuch geboten; es wäre nämlich denkbar, dass dieses Trisulfon ähnlich den Aethylen-disulfonen von Otto und Damköhler³⁾ durch Kalilauge in Methyläthylsulfon, Aethylsulfinsäure und Essigsäure gespalten würde. Bei der Annahme einer derartigen Zersetzung erfordert aber ein Molekül Trisulfon, wie aus folgender Gleichung zu ersehen ist, ebenfalls drei Moleküle Aetzkali:



¹⁾ E. Stuffer, diese Berichte XXIII, 3226.

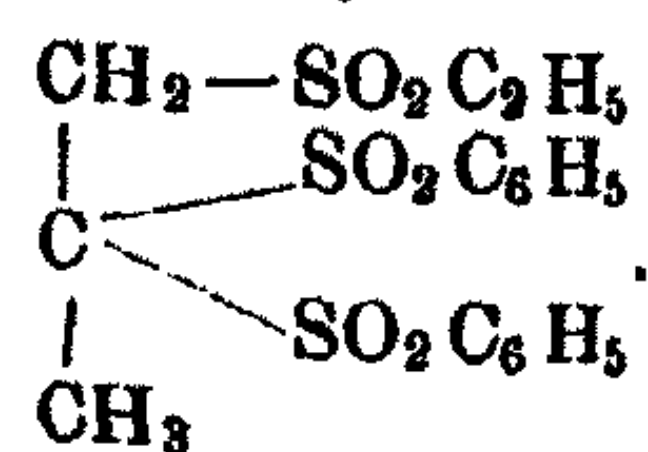
²⁾ W. Autenrieth, diese Berichte XXIV, 166.

³⁾ R. Otto u. Damköhler, Journ. f. prakt. Chem. 30, [2] 171 und 321.

Da Stuffer bei seinen Versuchen relativ geringe Mengen des Trisulfons in Arbeit genommen hat, so konnten die etwa gebildeten Spuren von Methyläthylsulfon leicht übersehen werden. Ich habe daher den Stuffer'schen Versuch mit 4 g Aethylsulfonsulfonal wiederholt und die alkalische Flüssigkeit zu öfteren Malen mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb keine Spur eines Rückstandes und ist somit die Stuffer'sche Annahme, dass alle drei Sulfongruppen als Sulfinsäure abgespalten werden, durchaus richtig.

Da die Aethylsulfinsäure eine in reiner Form nur schwer isolirbare Substanz ist, so habe ich dem Aethylsulfonsulfonal analog constituirte, Phenylsulfongruppen führende Trisulfone dargestellt, um die bei der Spaltung mit Kali gebildete, leichter fassbare Benzolsulfinsäure zu gewinnen. Als solche Trisulfone schienen mir besonders geeignet das Aethylsulfonphenylsulfonal und das Phenylsulfonphenylsulfonal, die bis jetzt nicht beschrieben worden sind.

Aethylsulfonphenylsulfonal,



Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses Trisulfons diene das kürzlich erst beschriebene Phenylmercaptol des Thioäthylacetons, $\text{CH}_2(\text{SC}_2\text{H}_5) - \text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2 - \text{CH}_3$ ¹⁾.

Wird dieses Trisulfid nach bekannter Methode mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, so erfolgt langsam Oxydation zu dem zugehörigen Trisulfone. Es ist hierbei nothwendig, mit einem Ueberschuss von Kaliumpermanganat 1 bis 2 Tage unter öfterem Umschütteln stehen zu lassen, um die Oxydation zu beendigen. Wird nicht zu Ende oxydirt, so erhält man ein wechselndes Gemenge aus Disulfonsulfid und Trisulfon. Dem Reactionproducte wird, nach dem Entfernen des überschüssigen Permanganats mit schwefliger Säure, durch Ausschütteln mit Aether das Trisulfon entzogen. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt dasselbe als weisse Krystallmasse; wird diese mit wenig Aether ausgewaschen, um anhaftendes Oel zu entfernen, dann aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man das Trisulfon leicht im reinen Zustande.

Das Aethylsulfonphenylsulfonal krystallisirt aus Alkohol oder Aether in kleinen, glänzenden Nadeln, die bei 138–139° schmelzen.

¹⁾ W. Autenrieth: diese Berichte XXIV, 170.

Es ist selbst in kochendem Wasser nahezu unlöslich, in kaltem Alkohol oder Aether schwer löslich. Das Trisulfon wird jedoch von kaltem Chloroform leicht, siedendem Alkohol oder Aether ziemlich leicht gelöst. Aus der gesättigten Chloroformlösung wird es auf Zusatz eines mehrfachen Volumen Aethers in feinen Nadeln ausgeschieden, ein Verfahren, welches man vortheilhaft zur Reindarstellung des Körpers anwenden kann.

Es ertheilt der Schwefelsäure beim Erhitzen nur eine sehr geringe Färbung, woraus zu ersehen ist, dass in dem Körper keine unoxydirte Thiophenylgruppe vorhanden ist.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

- I. 0.178 g Substanz gaben 0.323 g Kohlensäure = 49.46 pCt. Kohlenstoff und 0.0808 g Wasser = 5.04 pCt. Wasserstoff.
- II. 0.0847 g Substanz gaben 0.1898 g Baryumsulfat = 22.68 pCt. Schwefel.

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_{17}H_{20}S_3O_6$		I.	II.	
C_{17}	204	49.04	49.46	—	pCt.
H_{20}	20	4.82	5.04	—	»
S_3	96	23.07	—	22.68	»
O_6	96	23.07	—	—	»
	416	100.00			

Um zu ermitteln, wie sich das Trisulfon gegen Alkalien verhält, wurde 1 g desselben mit 100 ccm Zehntelnormal-Kalilauge 8 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Das Trisulfon ging hierbei vollständig in Lösung unter Gelbfärbung der Flüssigkeit. Zum Zurücktitriren der überschüssigen Kalilauge wurden 32 ccm Zehntel-Normal-oxalsäure verbraucht; somit sind 68 ccm $\frac{1}{10}$ Kalilauge durch die Spaltungsproducte des Trisulfons neutralisirt worden.

Die neutrale Flüssigkeit wurde zu wiederholten Malen mit Aether ausgeschüttelt; derselbe hinterliess nach dem Verdunsten keinen festen Rückstand. — Die vom Aether getrennte, wässrige Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern mit überschüssiger Schwefelsäure 3—4 Mal mit Aether extrahirt. Die hierbei erhaltenen Aetherlösungen gaben beim Verdunsten im Vacuum einen nahezu trocknen, zum Theil aus klaren, tafelförmigen Krystallen bestehenden Rückstand.

Derselbe wurde mit wenig Wasser gewaschen und rasch getrocknet. Der trockne Rückstand wog 0.27 g und bestand aus reiner Benzolsulfinsäure. — Dieselbe wurde als solche identificirt:

1. Durch den Schmelzpunkt 81° (statt $83-84^\circ$).
2. Beim Erhitzen mit Zinnfolie und Salzsäure wurde der Geruch nach Phenylmercaptan entwickelt und Bleipapier gelb gefärbt.

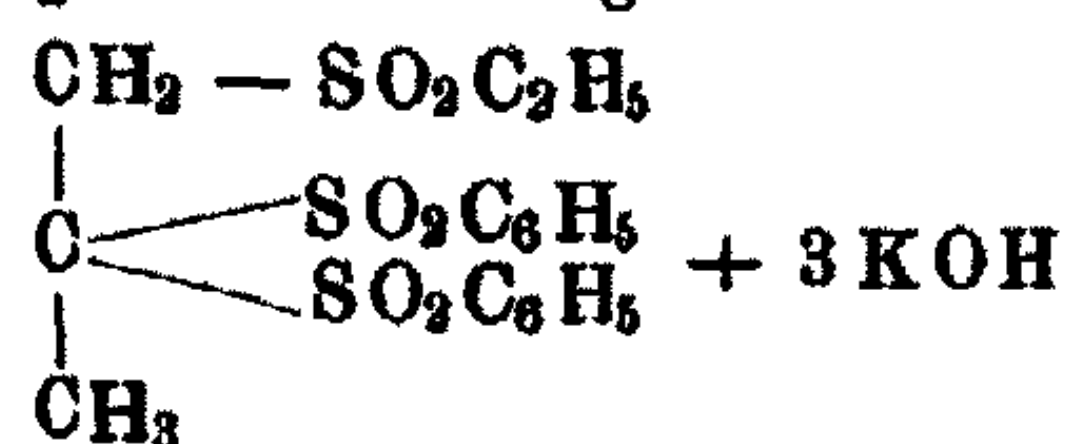
3. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure trat Lösung ein mit röthlicher Färbung, die allmählich beim weiteren Erwärmen in ein schönes Dunkelgrün überging.

4. Durch die Elementaranalyse.

0.1293 g Substanz gaben 0.246 g Kohlensäure = 51.21 pCt. Kohlenstoff und 0.051 g Wasser = 4.38 pCt. Wasserstoff.

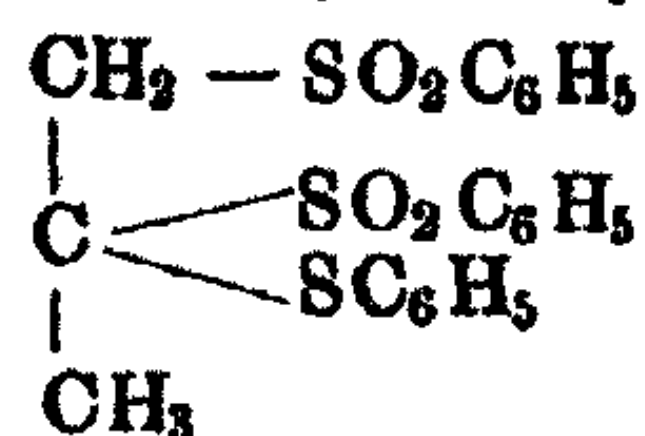
	Ber. für $C_8H_5SO_2H$	Gefunden
C	50.70	51.21 pCt.
H	4.22	4.38 »

Berechnet man diejenige Menge Normalkalilauge, welche bei der Annahme von 3 Mol. Aetzkali auf 1 Mol. Trisulfon erforderlich wäre, so findet man 72 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge; statt dessen wurden 68 ccm verbraucht. Die Verseifung des Trisulfons findet somit ihren Ausdruck in folgender Gleichung:



1 g Trisulfon sollte bei Annahme dieser Gleichung 0.34 g Benzolsulfinsäure liefern; statt dessen wurden 0.27 g reiner Säure gewogen, woraus zu ersehen ist, dass die $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen ausschliesslich als Benzolsulfinsäure abgespalten werden. Es ist somit durch den Versuch bewiesen, dass das Aethylsulfonphensulfonal durch Kalilauge die analoge Spaltung erleidet, wie das Aethylsulfonsulfonal.

α - β -Diphenylsulfon- β -Thiophenylpropan,



In der schon erwähnten, kürzlich erschienenen Abhandlung habe ich das Phenylmercaptol des Thiophenylacetons



kurz beschrieben. Ich habe damals nur sehr geringe Mengen des reinen krystallisirten Mercaptols in Händen gehabt und daher dessen Verhalten bei der Oxydation nicht näher untersuchen können. Bei Wiederaufnahme der Darstellung des Mercaptols hat sich ergeben, dass es leicht und quantitativ erhalten wird, wenn man in das Gemisch aus einem Molekül Thiophenylaceton und zwei Molekülen Phenylmercaptan bei guter Eiskühlung längere Zeit einen langsamen Strom trocknen Salzsäuregases einleitet, bis dieses nicht mehr aufgenommen

wird. Nachdem das Reactionsproduct einige Stunden gestanden hat, wird es in Wasser gegossen, wobei es alsbald zu einer farblosen, weissen Krystallmasse nahezu vollständig erstarrt. Diese wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, dann aus Alkohol umkrystallisirt, wobei das Mercaptol in schön ausgebildeten, glasglänzenden Krystallen erhalten wird.

Versucht man das reine Mercaptol durch Schütteln mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure zu oxydiren, so erfolgt so gut wie keine Oxydation; löst man aber zuvor das Mercaptol in wenig Benzol, so tritt langsam Oxydation ein; dabei ist weiter erforderlich, die Mischung längere Zeit mit einem Ueberschusse von Permanganat unter häufigem Umschütteln stehen zu lassen. Das Oxydationsproduct wird dann am besten mit schwefliger Säure versetzt bis zur Entfärbung des überschüssigen Permanganats und Auflösung des ausgeschiedenen Braunsteins. Der Sulfonkörper ist hierbei in der wässerigen Flüssigkeit grösstentheils suspendirt und nur in geringer Menge in Benzol gelöst. Das abfiltrirte Rohproduct wird mit kaltem Aether gut ausgewaschen, um stets anhaftende, schmierige Stoffe zu entfernen, dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse lieferte Werthe für ein Disulfonsulfid:

- I. 0.1625 g Substanz gaben 0.344 g Kohlensäure = 57.74 pCt. Kohlenstoff und 0.0678 g Wasser = 4.63 pCt. Wasserstoff.
- II. 0.1054 g Substanz gaben 0.2261 g Kohlensäure = 58.5 pCt. Kohlenstoff und 0.0455 g Wasser = 4.79 pCt. Wasserstoff.
- III. 0.1138 g Substanz gaben 0.1805 g Baryumsulfat = 21.71 pCt. Schwefel.

	Berechnet		Gefunden			pCt.
	für $\text{CH}_3(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}(\begin{smallmatrix} \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{SC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix})-\text{CH}_3$		I.	II.	III.	
C ₂₁	252	58.33	57.74	58.50	—	
H ₃₀	20	4.62	4.63	4.79	—	>
S ₂	96	22.22	—	—	21.71	>
O ₄	64	14.83	—	—	—	>
	432	100.00				

Das α - β -Diphenylsulfon- β -thiophenylpropan krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 156—157° schmelzen und in Aether, sowie in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Es ist ferner leicht löslich in kaltem Chloroform und siedendem Alkohol. Aus der Chloroformlösung wird das Disulfonsulfid durch Aether in feinen Krystallen allmählich abgeschieden. Es wird von concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen mit anfangs röthlicher, alsbald dunkelgrün werdender Färbung gelöst, was ein Beweis ist für das Vorhandensein einer Thiophenylgruppe.

Um das Verhalten des Disulfonsulfids gegen Alkalien kennen zu lernen, wurden 1.5 g desselben mit 30 ccm Normalkalilauge circa 8 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Der Sulfonkörper löste sich nach kurzem Erhitzen unter Abscheidung eines gelblichen Oeles auf, das nach dem Erkalten der Flüssigkeit zu einer Krystallmasse vollständig erstarrte. Das alkalische Reactionsproduct wurde mit Aether ausgeschüttelt; derselbe hinterliess nach dem Verdunsten einen festen Rückstand, der aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirte. Diese wurden durch ihren Schmelzpunkt $87-88^{\circ}$ (statt 89°), sowie die Elementaranalyse als Methylphenylsulfon erkannt. Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.164 g Substanz gaben 0.3198 g Kohlensäure = 53.18 pCt. Kohlenstoff und 0.0775 g Wasser = 5.35 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$		Gefunden
C	53.84	53.18 pCt.
H	5.12	5.35 »

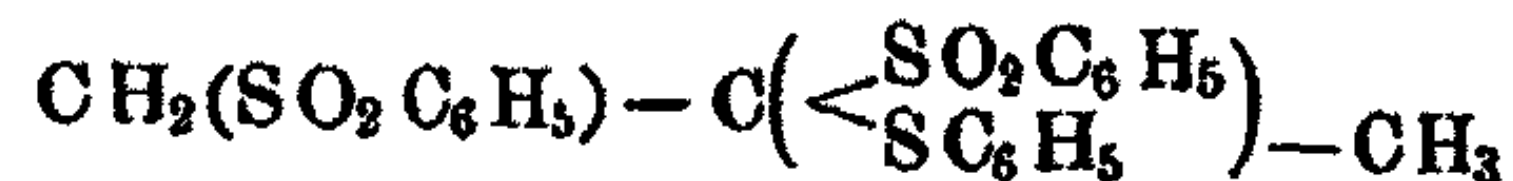
Die vom Aether getrennte alkalische Flüssigkeit wurde mit Normalsalzsäure zurücktitrirt; es waren bis zur Endreaction 24.2 ccm erforderlich; somit sind durch die Spaltungsproducte des Disulfonsulfids 5.8 ccm Normalkali neutralisirt worden. Bei der Annahme von 2 Mol. Aetzkali auf 1 Mol. Disulfonsulfid sind auf 1.5 g des Sulfonkörpers theoretisch 6.95 ccm Normalkalilauge erforderlich.

Aus einigen Tropfen der angesäuerten Flüssigkeit wurde beim Erhitzen Phenylmercaptan entwickelt. — Der übrige Theil der Flüssigkeit wurde mit einem Ueberschusse verdünnter Schwefelsäure versetzt und mehrere Male mit Aether extrahirt; die im Vacuum eingedunsteten ätherischen Lösungen hinterliessen die Benzolsulfinsäure nahezu rein. Dieselbe schmolz scharf bei 83° , gab beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure eine röthliche, bald in grün übergehende Lösung und mit Zink und Salzsäure deutlichen Mercaptan-geruch und Bleipapierreaction. Eine Schwefelbestimmung bestätigte weiter, dass reine Benzolsulfinsäure vorlag.

0.183 g Substanz gaben 0.3058 g Baryumsulfat = 22.95 pCt. Schwefel.

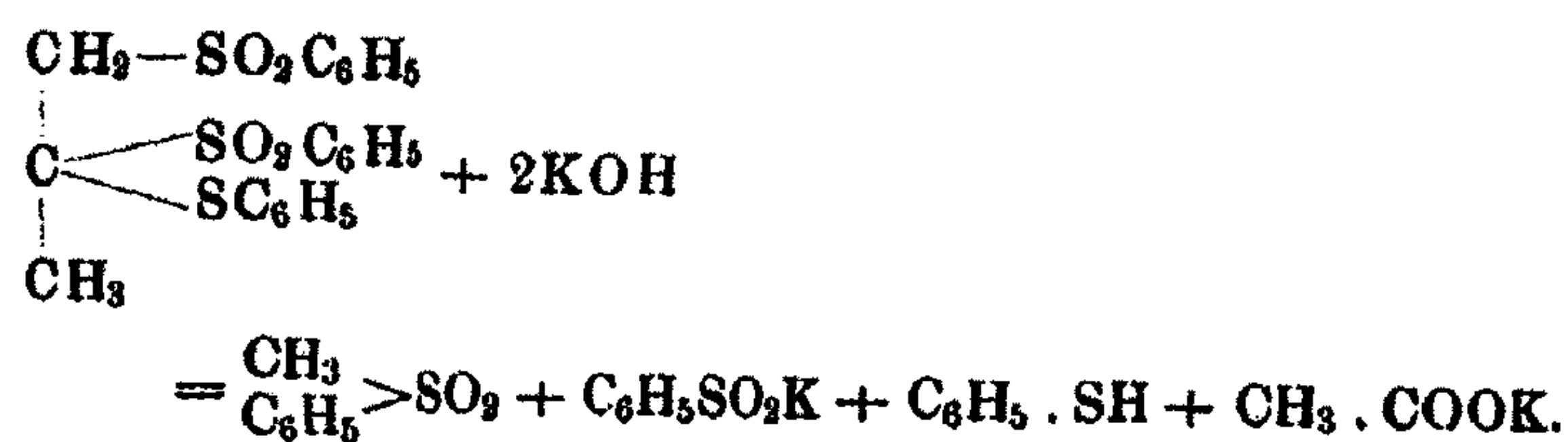
Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}$		Gefunden
S	22.53	22.95 pCt.

Als Spaltungsproducte des Disulfonsulfids durch Kalilauge sind somit nachgewiesen worden: Methylphenylsulfon, Phenylmercaptan und Benzolsulfinsäure; dadurch ist aber die Constitution des Körpers als α - β -Diphenylsulfon- β -Thiophenylpropan,



gegeben; denn es wäre nicht wohl möglich, dass das structurisomere $\text{CH}_2(\text{SC}_6\text{H}_5) - \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 - \text{CH}_3$ bei der Einwirkung von Aetz-

kali Methylphenylsulfon lieferte. Die Einwirkung der Kalilauge auf das Disulfonsulfid lässt sich somit durch folgende Gleichung ausdrücken:



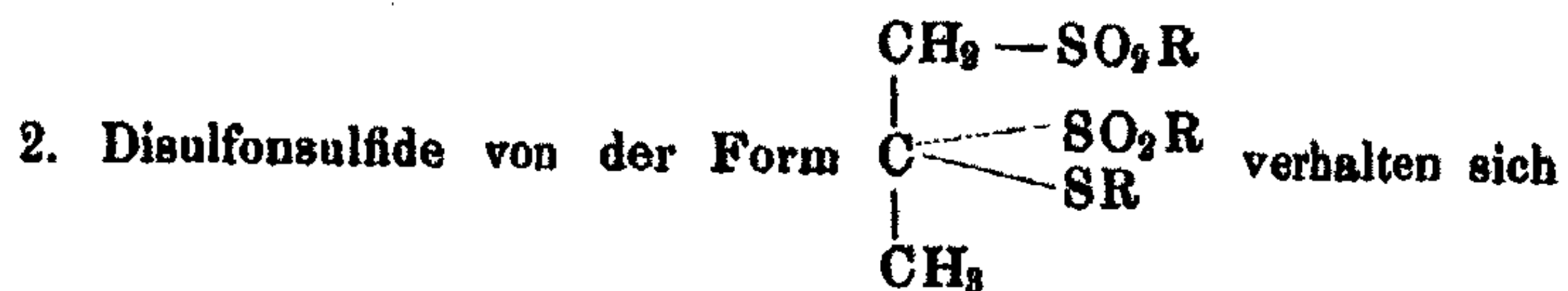
Das von mir dargestellte α - β -Diphenylsulfon- β -Thiophenylpropan ist ohne Zweifel identisch mit dem von Otto und Rössing¹⁾ kürzlich beschriebenen Körper der gleichen Zusammensetzung, welcher durch Oxydation des Phenylsulfonacetonmercaptols, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2-\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, erhalten wurde, obschon die genannten Autoren den Schmelzpunkt ihres Productes um circa 8° niedriger, als er von mir beobachtet wurde, angeben.

Das Disulfonsulfid verhält sich gegen Kalilauge, wie aus obigen Versuchen hervorgeht, ähnlich wie das Phenylsulfonacetonmercaptol und weiterhin das Phenylsulfonaceton nach den Untersuchungen von Otto und Rössing (loc. cit.).

Es schien mir nun von Interesse zu sein, festzustellen, wie sich das zugehörige Trisulfon $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{CH}_3$ gegen dasselbe Agens verhalten würde; in Analogie mit den gleich constituirten Aethylsulfonsulfonal, Phenylsulfonsulfonal und Aethylsulfonphenylsulfonal ist zu erwarten, dass alle drei $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen derselben als Benzolsulfinsäure abgespalten werden. Leider ist es mir bis jetzt nicht geglückt, das Trisulfon darzustellen; in Uebereinstimmung mit den Angaben von Otto und Rössing wird auch das von mir dargestellte Disulfonsulfid durch Permanganat nicht zum Trisulfon oxydirt. Auch mit rauchender Salpetersäure lässt sich diese Oxydation nicht bewirken. Lässt man die Lösung des Sulfonsulfids in rauchender Salpetersäure einige Tage stehen und giesst dann in Wasser, so wird ein reiner, flockiger Niederschlag eines stickstoffhaltigen Körpers gefällt. In der abfiltrirten Flüssigkeit sind nur Spuren von Schwefelsäure nachzuweisen. Der erhaltene Niederschlag wird nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen, gelblich-weissen Nadeln erhalten, die unter Zersetzung und Entwicklung rother Dämpfe bei $72-74^\circ$ schmelzen. Da die Ausbeute an dieser Nitroverbindung sehr gering ist, wurde sie nicht weiter untersucht.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 234.

Die mitgetheilten Versuche zeigen in Uebereinstimmung mit meinen früheren Beobachtungen, dass durch Eintritt von $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ oder des negativen Chlors — im Chlorsulfonal — in das gegen verseifende Agentien so beständige Molekül der Sulfone von der Form $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{SO}_2\text{R} \\ \text{SO}_2\text{R} \end{matrix}$ die Bindung der $-\text{SO}_2\text{R}$ -Gruppen in der Art beeinflusst wird, dass alle Sulfongruppen durch Kalilauge leicht und ausschliesslich als Sulfinssäure abgespalten werden. — Diese Versuche geben zugleich eine weitere Bestätigung des II. Stuffer'schen Satzes, »dass die Verseifbarkeit der Sulfone von dem Vorhandensein bestimmter anderer Atomcomplexe neben den Sulfongruppen bedingt wird.«



gegen Kalilauge wie Alkyldisulfone mit benachbarten Sulfongruppen. Das Diphenylsulfonthiophenylpropan spaltet, ähnlich den Aethyldisulfonen von Otto und Damköhler und den Stuffer'schen Propyldisulfonen mit Kalilauge nur eine Sulfongruppe als Sulfinssäure ab.

Freiburg i/Br. Laboratorium des Prof. E. Baumann.

249. Arnold Reissert und W. Kayser:
Ueber asymmetrische Phenylhydrazidoessigsäure.

[Aus dem I. chemischen Univ.-Labor. No. [DCCCXXVII.]

(Eingegangen am 15. Mai.)

Vor mehreren Jahren hat A. Elbers¹⁾ eine Verbindung beschrieben, welche durch Reduction der Phenylhydrazinglyoxylsäure mit Natriumamalgam entsteht und welche nach Analogie aller auf gleichem Wege gewonnenen Phenylhydrazidosäuren unzweifelhaft die in Beziehung auf den Hydrazinrest als symmetrisch zu bezeichnende Phenylhydrazidoessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, darstellt. Eine wahrscheinlich mit dieser isomere Säure sollte sich bilden, wenn man Phenylhydrazin mit Chloressigsäure zur Reaction bringt,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 354.

denn erfahrungsmässig entstehen bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Halogenalkyle oder deren Derivate vorzugsweise die unsymmetrischen, secundären Hydrazine der Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{R} \end{smallmatrix}$. Versuche, die wir anstellten, um den Phenylhydrazinrest mit dem Essigsäurerest zu paaren, schlugen bei Anwendung von freier Chlor- und Bromessigsäure fehl, dagegen gelang es, den Chloressigsäureäthylester mit Phenylhydrazin unter Chlorwasserstoffaustritt zu vereinigen.

Asymm. Phenylhydrazidoessigsäureäthylester,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NH}_2$
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Der Versuch wurde in verschiedenster Weise modificirt, bis schliesslich das folgende Verfahren als das zweckmässigste beibehalten wurde: 2 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Chloressigester werden im Kolben im Wasserbade 2—3 Stunden ohne Lösungsmittel mit einander erhitzt. Es findet dabei reichliche Ausscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin statt, doch gelingt es nicht, die ganze Menge der Reagentien zur Einwirkung zu bringen. Die Reaktionsmasse wird zur Entfernung des freien und des salzsauren Phenylhydrazins in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und diese Lösung mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers erhält man kleine Krystallnadelchen, welche von einer öligen, stark nach Chloressigester riechenden Flüssigkeit durchtränkt sind. Man trocknet dieselben auf Thonplatten und krystallisirt aus Benzol um, wodurch das Product in weissen, bei 127° schmelzenden Nadelchen erhalten wird. Die Analyse der Verbindung zeigte, dass in der That der erwartete Phenylhydrazidoessigester, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$, vorlag:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C_{10}	120	61.86	61.37	62.07	— pCt.
H_{14}	14	7.22	7.47	7.31	— »
N_2	28	14.43	—	—	14.93 »
O_2	32	16.49	—	—	— »
	194	100.00			

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, etwas schwerer in Benzol und fast unlöslich in Ligroin und Wasser.

Die Ausbeute an reinem Phenylhydrazidoessigester beträgt nur wenige Procente von der theoretisch zu erwartenden Menge, obgleich die sehr reichliche Bildung von Phenylhydrazinchlorhydrat während der Reaction darauf hindeutet, dass die Einwirkung der beiden Agentien auf einander durchaus nicht bei einem sehr frühen Stadium stehen

bleibt. Da andere Reaktionsproducte nicht aufgefunden werden konnten, so muss die geringe Ausbeute einer Zersetzung des Phenylhydrazidoessigesters zugeschrieben werden.

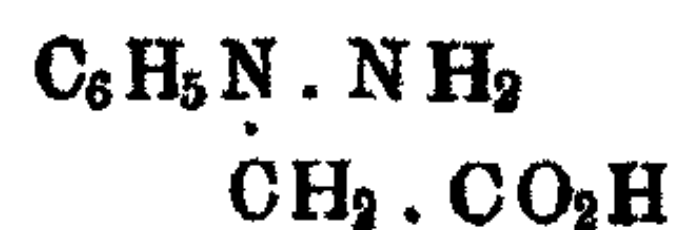
Asymmetrische Phenylhydrazidoessigsäure, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$

Der Phenylhydrazidoessigester löst sich äusserst leicht beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge auf. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit entsteht in derselben auf Zusatz von Salzsäure ein wolliger gelber Niederschlag, welcher sehr leicht zersetzlich ist. Derselbe wird rasch abgesaugt, in heissem Wasser gelöst und die Lösung rasch abgekühlt, da beim freiwilligen Erkalten schon eine beträchtliche Zersetzung der Säure eintritt. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation gelingt es schliesslich, die Phenylhydrazidoessigsäure in feinen gelblichen Nadelchen zu gewinnen, welche sich bei 125° bräunen und bei $180-131^\circ$ unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen.

Die Analyse ergab auf die Formel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ stimmende Werthe:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	
C_8	96	57.83	57.23	—	pCt.
H_{10}	10	6.02	5.85	—	»
N_2	28	16.87	—	17.16	»
O_2	32	19.28	—	—	»
	166	100.00			

Die auf dem beschriebenen Wege dargestellte Phenylhydrazidoessigsäure ist, wie erwähnt, eine sehr zersetzliche Substanz, ihre Salze sind theils sehr leicht löslich, theils wenig charakteristisch. In den meisten Lösungsmitteln ist die freie Säure leicht löslich, sie reducirt Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen. Die letztere Eigenschaft, der Schmelzpunkt und die Lösungsverhältnisse der von uns erhaltenen Säure zeigen deutlich, dass dieselbe von der Elbers'schen symmetrischen Phenylhydrazidoessigsäure verschieden ist. Sie muss daher die in Beziehung auf den Hydrazinrest unsymmetrische Structur haben, welche in der Formel:



ihren Ausdruck findet.

Die neue Säure stellt also das niedrigste Homologon der von dem einen von uns ¹⁾ früher beschriebenen unsymmetrischen α -Phenylhydrazidosäuren dar.

¹⁾ Arnold Reissert, diese Berichte XVII, 1451.

Von dieser Körperklasse sind die folgenden Glieder bis jetzt bekannt.

Phenylhydrazidoessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NH}_2$
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Schmelzp. 130—131°,

α -Phenylhydrazidopropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NH}_2$
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Schmelzp. 187°,

(α -Phenylhydrazidoisobuttersäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NH}_2$
 $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, nur als inneres
 Anhydrid bekannt).

Nächste Sitzung: Montag, 25. Mai 1891, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
 im Grossen Hörsaal des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
 Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 25. Mai 1891.

Vorsitzender: Hr. A. W. von Hofmann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Ussoff, Paul, Moskau;
Jaubert, Georges,
Braem, Friedolin,
Bogdanowsky, Fr. Vera von, } Genève;
Felix, Lorenz,
Nowarine, John,
Reyay, Geysa, Aachen;
Fellrath, E., Leipzig;
Wolf, Hans, Berlin;
Majmon, Heinrich,
Bauer, Wilhelm, } Karlsruhe i. B.;
Lagodzinski, Kasimir,
Herzfelder, Armand,
Puhlmann, E., Crefeld;
Caldwell, W. H., Cambridge (Engl.).

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dains, J. F. B., Assistant in Chemistry, Wesleyan University,
Middletown, Conn., U. S. A. (durch W. P. Bradley und
H. B. Gibson);
Lorenzen, Dr. Julius, Senefelderstr. 3 III, München (durch
P. Wulz und R. W. Carl);

Wiklund, Dr. Carl Leon., Mustiala (Finnland) (durch Ed. Hjelt und O. Aschan);

Neubert, Curt, Albertstr. 12, Leipzig (durch A. Weddige und G. Zuschlag);

Bisan, Richard, Eppens, August, Friedlaender, Albert, Heyer, Jacob, Hörlin, Julius, Hoffmann, Felix, Kuhlemann, Friedrich,	}	Arcisstr. 1, München (durch Eug. Bamberger und Ed. Buchner);
--	---	--

Frankforter, G. B., Karlstr. 46 III r., Berlin N.W. (durch M. Freund und L. Spiegel);

Meyeringh, Dr. W., Arnheim, Holland (durch J. F. Holtz und R. Baum).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

391. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 42—43. (Phosphor—Polymethylenverbindungen.) Breslau 1891.

611. Vortmann, G. Anleitung zur chemischen Analyse organischer Körper. II. Hälfte. Leipzig und Wien 1891.

667. Pulfrich, C. Das Totalreflectometer und das Reflectometer für Chemiker. Leipzig 1890.

668. Richter, V. v. Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie. 6. Aufl. Bonn 1891.

Der Vorsitzende:

A. W. von Hofmann.

Der Schriftführer:

I. V.
W. Will.

Mittheilungen.

250. O. Wallach: Ueber Terpene und Campher¹⁾.

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

Meine Herren!

Die nähere Erforschung der durch ihr Vorkommen in den ätherischen Oelen seit lange bekannten Verbindungen hat den Chemikern mancherlei Schwierigkeiten bereitet. Man unterschied bekanntlich von jeher in den ätherischen Oelen sauerstofffreie und sauerstoffhaltige Bestandtheile. Die ersteren erwiesen sich vielfach als Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$, und man hat sie Terpene genannt. Unter den letzteren fand man häufig Körper der Formel $C_{10}H_{16}O$ und $C_{10}H_{18}O$, welche zu den Terpenen in augenfälliger Beziehung stehen und welche man mit dem zusammenfassenden Namen der »Campher« bezeichnen kann.

Namentlich die Terpene wurden bezüglich ihrer Constitution als ziemlich räthselhafte und für die Untersuchung schwierige Körper betrachtet, denn wohlcharakterisirte Verbindungen hatten früher nur in sehr spärlicher Zahl aus denselben erhalten werden können und namentlich zeigten sie sich chemischen und physikalischen Einflüssen gegenüber als höchst veränderliche Substanzen. Daher fehlt es denn wohl auch, wenn man von einigen sehr werthvollen Arbeiten, unter denen z. B. die von Berthelot, Riban, Tilden, Gladstone, Armstrong, Flavitzky u. A. hervorzuheben sind, absieht, an einigermaßen zusammenhängenden und planmässigen Untersuchungen aus früherer Zeit.

Und in der That, wenn man einen Blick in die ältere Litteratur der Terpene warf, erschien es auch nicht gerade verlockend, sich mit dem Gegenstand zu beschäftigen. Es lag eine kaum übersehbare Fülle von Einzelbeobachtungen vor. In den Handbüchern wurde eine sehr grosse Anzahl von Terpenen aufgeführt, die man je nach ihrer Herkunft mit einem besonderen Namen belegte und die man zum mindesten bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften für wirklich different von

¹⁾ Der Vortrag ist in Einzelheiten, zu deren Erörterung die gebotene Zeit nicht hinreichte, vervollständigt worden. Ausserdem wurde, um das Auffinden der ausführlicheren Mittheilungen zu erleichtern, für die neuere Arbeiten der Litteraturnachweis hinzugefügt.

einander hielt. Dass einige der Forscher, welche eingehendere Untersuchungen auf diesem Arbeitsfeld ausgeführt hatten, sich correctere und bestimmtere Vorstellungen über den Zusammenhang der Terpene gebildet haben, als aus der Litteratur ersichtlich ist, mag wohl sein. Wirkliche Klarheit war aber jedenfalls in keinem Punkt erreicht. Wollte man solche in das weit verzweigte und verworrene Gebiet hineinbringen, so war Folgendes anzustreben:

Erstens: Es mussten für alle wirklich von einander verschiedenen Terpene so scharfe und bestimmte Merkmale der Eigenschaften festgestellt werden, dass eine Erkennung und Unterscheidung der chemischen Individuen unschwer möglich wurde.

Zweitens mussten auf Grundlage einer solchen genauen Charakteristik das Verhalten und die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Kohlenwasserstoffe, namentlich in Rücksicht auf ihre Eigenschaft in einander übergehen zu können, ermittelt werden.

Erst nach Erfüllung dieser beiden Vorbedingungen konnte dann

Drittens eine nähere Erforschung der einzelnen Verbindungen hinsichtlich ihrer Constitution wirklichen Erfolg versprechen.

Der erste und zweite Theil der angegebenen Aufgabe kann heute, wenigstens der Hauptsache nach, als gelöst bezeichnet werden. Was den dritten und interessantesten Theil betrifft, so sind namentlich in letzter Zeit nicht unerhebliche Fortschritte gemacht worden. Namentlich darf man, wie ich glaube, die so lange strittige Frage nach der Constitution des gewöhnlichen Terpentins jetzt als gelöst ansehen. Auch sind neue Thatsachen aufgefunden worden, welche sich als geeignet erweisen möchten, neues Licht auf die Natur des Camphers zu werfen, ohne dass diese und andere auf die Aufklärung der Constitution hinielende Arbeiten bisher zu einem Abschluss gekommen sind.

Wenn ich nun, meine Herren, Ihrer Aufforderung sehr gern entsprechend, an die schwierige Aufgabe herantreten soll, in einer kurzen Zeitspanne darzulegen, was in den letzten Jahren in den eben erwähnten Richtungen auf dem ausgedehnten und theilweise höchst verwickelten Gebiet erreicht worden ist, so muss ich von vorn herein darauf verzichten, Ihnen die Thatsachen so vorzuführen, wie sie sich historisch entwickelt haben. Ebenso muss ich darauf verzichten, in einzelnen Punkten auf die ungemein ausgedehnte ältere Litteratur zurückzugreifen und die Verdienste anderer Forscher um den Gegenstand des Näheren zu erörtern und zu würdigen. Der eigentliche Zweck, einen kurzen Ueberblick über den augenblicklichen Stand der Terpenfrage zu geben, würde sonst gewiss nicht erreicht werden können. Ich muss mich daher mit einer Aufführung der wichtigsten erreichten Resultate begnügen und hoffe, dass einige zu dem Zweck angefertigte Tabellen die Uebersicht über das ungemein ausgedehnte Beobachtungsmaterial einigermaassen erleichtern werden.

Die terpenartigen Kohlenwasserstoffe kann man zunächst ihrer empirischen Formel nach in drei Klassen theilen ¹⁾:

Hemiterpene oder Pentene, C_5H_8 ,

Eigentliche Terpene, $C_{10}H_{16}$,

Polyterpene $(C_5H_8)_x$.

Die eigentlichen Terpene, $C_{10}H_{16}$, haben die Eigenschaft, bei höherer Temperatur zum Theil zu zerfallen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Valerylenreihe C_5H_8 (Penten), deren bekanntester Repräsentant das Isopren ist. Das Isopren kann durch Polymerisation wieder übergeführt werden in $C_{10}H_{16}$ ²⁾. Ebenso findet aber auch eine weitere ³⁾ Polymerisation statt in: $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$ u. s. f.

In solche Polyterpene gehen auch die gewöhnlichen Terpene z. B. bei höherer Temperatur über. Von den Polyterpenen, zu denen u. A. auch das Colophen und der Kautschuk gehört, kommen besonders häufig die Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ in ätherischen Oelen vor ⁴⁾.

Hier soll nur von den eigentlichen Terpenen, $C_{10}H_{16}$, die Rede sein. Sie bilden die Grundlage meiner Besprechung. Angaben über einige wichtige sauerstoffhaltige Verbindungen (Campher), welche zu den Terpenen in naher Beziehung stehen, werden an geeigneter Stelle eingeflochten werden.

Die Zahl der eigentlichen Terpene hat sich bei näherer Untersuchung als viel weniger gross erwiesen, als man früher glaubte. Von bis jetzt näher bekannten Terpenen sind als durch Verhalten und Constitution sicher von einander verschieden aufzuführen ⁵⁾:

1. Pinen, 2. Camphen, 3. Fenchon, 4. Limonen, 5. Dipenten, 6. Sylvestren, 7. Phellandren, 8. Terpinen, 9. Terpinolen.

Ueber das Vorkommen, die Bildungsweise, die physikalischen und die chemischen Eigenthümlichkeiten dieser Verbindungen ist nun zunächst eine Orientirung nothwendig.

Das Pinen bildet den Grundbestandtheil der gewöhnlichen Terpeninölsorten, findet sich überhaupt in dem ätherischen Oel der meisten Nadelhölzer als wesentlicher Bestandtheil und kommt ausserdem in grösserer oder kleinerer Menge in geradezu zahllosen anderen ätherischen Oelen vor.

Das Camphen ist wichtig wegen seiner nahen Beziehung zum Campher. Es kann aus diesem, durch das Borneol hindurch ⁶⁾, oder als

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 300.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 295.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 88.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 78; 252, 150.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 300.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 233, 240.

Umwandlungsproduct des Pinen¹⁾ gewonnen werden. Ob Camphen auch natürlich vorkommt, ist noch nicht sicher festgestellt.

Das Fenchon ist erst jüngst aufgefunden. Es steht in chemischer Beziehung dem Camphen sehr nahe und kann auch ganz entsprechend aus einer dem Campher isomeren Verbindung, dem Fenchon, dargestellt werden²⁾.

Das Limonen gehört zu den verbreitetsten Terpenen. Es findet sich im ätherischen Oel der Aurantieen, am reichlichsten in Pomeranzenschalenöl, aber auch im Citronenöl und im Bergamottöl. Ebenso finden sich bedeutende Mengen Limonen u. a. im Kümmelöl, im Dillöl, im Origeronöl³⁾ und es ist ferner ein nie fehlender Bestandtheil der Fichtennadelöle⁴⁾.

Das Dipenten steht in sehr naher, gleich zu erläuternder Beziehung zum Limonen. Limonen und Pinen lassen sich sowohl durch Temperaturerhöhung⁵⁾, als auch unter dem Einfluss von Säuren⁶⁾ in Dipenten umwandeln. Der Kohlenwasserstoff ist aber auch in der Natur verbreitet. In grösserer Menge ist er im Elemiöl⁷⁾ aufgefunden, ferner im Campheröl⁸⁾, sowie im russischen und im schwedischen Terpentinöl⁹⁾. Neben Isopren entsteht Dipenten besonders reichlich bei der trockenen Destillation von Kautschuk¹⁰⁾ und bei Umformungen einiger sauerstoffhaltiger Terpenderivate, z. B. des Cineol¹¹⁾, Terpinhydrat¹²⁾ und Terpeneol¹³⁾ u. s. f.

Das Sylvestren kennt man bisher nur durch sein Vorkommen im schwedischen und russischen Terpentinöl¹⁴⁾.

Das Phellandren, bis vor Kurzem nur im Bitterfenchelöl und im Wasserfenchelöl gefunden, scheint ziemlich verbreitet zu sein und ist jetzt auch durch sein reichliches Vorkommen u. a. im Elemiöl und im australischen Eucalyptusöl bekannt¹⁵⁾.

- 1) Ann. Chem. Pharm. 239, 7.
- 2) Ann. Chem. Pharm. 263, 149.
- 3) Ann. Chem. Pharm. 227, 289 ff., 301.
- 4) Ann. Chem. Pharm. 246, 221.
- 5) Ann. Chem. Pharm. 227, 297.
- 6) Ann. Chem. Pharm. 227, 283; 239, 11.
- 7) Ann. Chem. Pharm. 252, 102.
- 8) Ann. Chem. Pharm. 227, 296.
- 9) Ann. Chem. Pharm. 227, 282.
- 10) Ann. Chem. Pharm. 227, 294.
- 11) Ann. Chem. Pharm. 225, 309.
- 12) Ann. Chem. Pharm. 230, 257.
- 13) Ann. Chem. Pharm. 230, 265.
- 14) Ann. Chem. Pharm. 230, 240.
- 15) Ann. Chem. Pharm. 239, 40; 246, 232, 233; 252, 102.

Das Terpinen hat besondere Bedeutung als Umwandlungsproduct anderer Terpene¹⁾. Im Cardamomenöl ist es natürlich vorkommend aufgefunden²⁾.

Vom Terpinolen ist noch sehr wenig bekannt. Seine Bildung ist bei Reactionen beobachtet worden, bei denen auch leicht Terpinen entsteht³⁾.

Die Terpene existiren vielfach in physikalisch von einander verschiedenen Modificationen.

So ist das Pinen des amerikanischen Terpentins, (früher Australen genannt), rechtsdrehend, das Pinen des französischen Terpentins, (früher Terebenten genannt), linksdrehend.

Das Limonen der Aurantien und des Kümmelöls ist rechtsdrehend, das der Fichtennadelöle ist linksdrehend. Das Phellandren im Fenchelöl und im Elemiöl dreht rechts, das im australischen Eucalyptusöl links u. s. w.

Die meisten activen Terpene lassen sich leicht inactiviren.

Es gelingt das unter dem Einfluss chemischer Agentien, namentlich von Mineralsäuren und durch Erhitzen der Substanzen auf höhere Temperatur⁴⁾. Inactive Modificationen erhält man selbstverständlich auch, wenn man genau gleiche Theile sich entsprechender rechts- und links-drehender Verbindungen vermischt. Die activen Terpene geben in der Regel auch active Derivate, von denen dasselbe gilt, was eben von den Mutttersubstanzen gesagt worden ist⁵⁾. Die Terpenderivate drehen aber nicht immer in demselben Sinne, wie die Mutttersubstanzen. Nicht selten findet — aus vorläufig nicht genügend durchsichtigen Gründen — eine Umkehr der Drehungsrichtung statt. Basische Verbindungen drehen z. B. häufig umgekehrt, wie die zugehörigen Salze.

Wesentliche Unterschiede machen sich innerhalb der verschiedenen Terpenreihen bemerklich, wenn man das Verhalten, und die sonstigen physikalischen Eigenschaften optisch inactiver Verbindungen mit den Eigenschaften der entsprechenden optisch activen vergleicht.

Die inactiven Pinen-, Camphen-, Phellandren-Verbindungen sind, abgesehen vom optischen Verhalten, gar nicht zu unterscheiden von den entsprechenden activen. Ganz anders liegt es beim Limonen⁶⁾.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 260; 239, 34.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 107.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 262; 239, 23; 227, 283.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 282, 289.

⁵⁾ Ueber das Rotationsvermögen einiger Terpenderivate. Ann. Chem. Pharm. 252, 141.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 225, 230; 252, 106.

Stellt man durch geeignete Mischung zweier entsprechender, aber in entgegengesetztem Sinn drehender Limonen-Verbindungen eine inactive Substanz dar, so erweist sich diese auch in ihrem gesammten sonstigen Verhalten als ganz verschieden von den Componenten. Die Verbindungen, welche man aus activem Limonen einerseits, aus inactivirtem andererseits herstellen kann, haben so wenig Aehnlichkeit, dass man früher das inactive Limonen für einen ganz eigenartigen Kohlenwasserstoff gehalten und mit dem Namen Dipenten belegt hat.

Es hat sich aber herausgestellt, dass das Dipenten zum Rechts- und Links-Limonen in ganz genau demselben Verhältniss steht, wie die Traubensäure zur Rechts- und Links-Weinsäure ¹⁾. Wie man nun in diesem, seit lange bekannten Fall physikalischer Isomerie die in ihren Eigenschaften so abweichende inactive Verbindung mit einem anderen Namen belegt, wie die activen Componenten, so wird man auch zweckmässig für die aus Rechts- und Links-Limonen-Bestandtheilen zusammengesetzten inactiven Körper den besonderen Namen Dipenten-Verbindungen heibehalten, um so mehr, als sich gezeigt hat, dass es verschiedene Arten inactiver Limonenverbindungen giebt, worauf nachher eingegangen werden soll.

Während die meisten activen Terpene durch verschiedene Einflüsse leicht inactivirt werden können, behalten einzelne in ganz auffallend beständiger Weise die einmal vorhandene Activität bei, so dass es zweifelhaft erscheinen kann, ob diese Körper in inactiver Modification überhaupt existenzfähig sind. Unter den eigentlichen Terpenen ist als stets active Substanz zu nennen das rechtsdrehende Sylvestren ²⁾. Beiläufig sei bei der Gelegenheit aber auch des nicht invertirbaren, linksdrehenden Sesquiterpens, $C_{15}H_{24}$, gedacht ³⁾.

Einige Terpene — das Fenchon, Terpinen und Terpinolen — kennt man bis jetzt nur in inactiven Modificationen. Darüber, ob sie überhaupt in activen Formen existiren können, lässt sich vorläufig nichts Sicheres aussagen.

Hinsichtlich sonstiger physikalischer Eigenschaften ist namentlich auf Unterschiede aufmerksam zu machen, welche im Siedepunkt, specifischen Gewicht und Brechungsvermögen bei einzelnen Terpenen hervortreten ⁴⁾.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 228; 252, 107.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 28; 252, 155; 246, 233.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 152.

⁴⁾ Beiläufig seien hier auch die etwas abweichenden Farbreactionen erwähnt, welche die einzelnen Terpene in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure zeigen. Vergl. Ann. Chem. Pharm. 238, 87; 239, 4, 27, 45.

Nur das Camphen besitzt einen festen Aggregatzustand (Schmp. 50°), Pinen, Camphen, Fenchon sieden um 160° und zeichnen sich durch ein hohes specifisches Gewicht aus (ca. 0.86).

Limonen, Dipenten, Sylvestren sieden um 175° und ihr spec. Gewicht von ca. 0.846 bei 20° bleibt hinter dem spec. Gewicht der erstgenannten Gruppe entsprechend zurück, wie der Siedepunkt höher liegt.

Die physikalischen Constanten der anderen Terpene sind bis jetzt nicht mit genügender Sicherheit festgelegt, da sie ganz frei von Fremdkörpern noch nicht erhalten werden konnten.

Wir verdanken dann wesentlich Brühl den Nachweis, dass bei isomeren Verbindungen das moleculare Brechungsvermögen in gesetzmässiger Abhängigkeit steht von der Art der vorhandenen Atomverkettung. Auch innerhalb der Gruppe der Terpene hat das seine Gültigkeit. Diejenigen Terpene, in welchen auf Grund des chemischen Verhaltens eine Aethylenbindung und diejenigen, in welchen zwei Aethylenbindungen anzunehmen sind, zeigen je untereinander ein übereinstimmendes moleculares Brechungsvermögen.

Ein Blick auf die eben aufgeführten physikalischen Eigenschaften der Terpene genügt schon, um erkennen zu lassen, dass ganz verschiedene Gruppen innerhalb derselben unterschieden werden müssen. Zu einer wirklichen Charakteristik kann aber selbstverständlich das blosse Beachten der physikalischen Merkmale nicht dienen. Eine scharfe Unterscheidung der einzelnen Terpene wird erst durch ein Studium ihres chemischen Verhaltens erreicht. Erst dabei zeigt sich, dass z. B. Sylvestren und Rechts-Limonen, welche sich bezüglich ihres gesammten physikalischen Verhaltens zum Verwechseln ähneln, grundverschiedene Verbindungen sind, und auf dieses verschiedene chemische Verhalten, welches eine genaue Charakteristik der einzelnen Terpene ermöglicht hat, möchte ich jetzt die Aufmerksamkeit lenken.

Die Terpene sind ungesättigte Verbindungen.

Schon in ihrer Bindungsfähigkeit Halogenwasserstoffsäuren gegenüber lassen die Terpene eine Verschiedenheit hervortreten. Es soll das zuerst besprochen werden, wenn auch für die Unterscheidung der einzelnen Kohlenwasserstoffe gerade dies Verhalten nur von bedingtem Werth gewesen ist.

Leitet man in ganz trockenes Pinen unter Abkühlung ganz trockenes Salzsäuregas ein, so wird 1 Mol. ClH addirt, und es entsteht eine völlig gesättigte, feste, gegen 125° schmelzende, bei $207-208^{\circ}$ siedende Verbindung von campherähnlichem Geruch, welche man schon seit sehr langer Zeit kennt und früher als »künst-

lichen Campher bezeichnet hat¹⁾. Feuchte Salzsäure vermag das Pinen tiefgreifend zu verändern.

Camphen nimmt gleichfalls nur 1 Mol. ClH auf²⁾. Das Camphenhydrochlorid ähnelt äusserlich dem Pinenhydrochlorid³⁾. Beide Verbindungen unterscheiden sich aber wesentlich durch die Festigkeit, mit der sie ihren Halogenwasserstoff binden. Camphenhydrochlorid spaltet leicht wieder Salzsäure ab und es wird Camphen regeneriert. Pinenhydrochlorid verliert sehr schwer Salzsäure. Dann wird aber nicht Pinen rückgebildet, sondern es entsteht Camphen⁴⁾.

Dieses verschiedene Verhalten lässt darauf schliessen, dass in dem Camphenhydrochlorid die als Salzsäure austretenden Atome Cl und H in Orthostellung zu einander stehen, während aus dem Pinenhydrochlorid der Austritt von Chlor mit einem entfernter stehenden Wasserstoffatom erfolgt.

Camphenhydrochlorid ist flüssig und hat, wie die beiden vorhergehend genannten Verbindungen, die Formel $C_{10}H_{16} \cdot HCl$.

Wenn man Limonen in absolut trockenem Zustand mit ganz trockener Salzsäure in Berührung bringt, wird auch nie mehr wie 1 Mol. ClH von dem Terpen aufgenommen. Es entsteht eine unter vermindertem Druck unzersetzt siedende (bei 11 mm bei 97—98°) active Flüssigkeit der Zusammensetzung $C_{10}H_{16} \cdot HCl$, die nun aber anderen Agentien gegenüber sich wie eine ungesättigte Verbindung verhält⁵⁾. Sie entfärbt z. B. Brom und nimmt feuchte Salzsäure sehr leicht auf, inactivirt sich jedoch dabei und liefert das inactive, d. h. Dipentendihydrochlorid, $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$. Letztere Verbindung entsteht auch aus dem Limonen mit grosser Leichtigkeit direct, wenn man den Kohlenwasserstoff in feuchten Lösungsmitteln (gewöhnlichem Aether, Eisessig)⁶⁾ mit Salzsäure behandelt.

Dipenten verhält sich dem Limonen ganz analog. Mit trockener Salzsäure entsteht daraus ein ungesättigtes, flüssiges Monochlorhydrat, mit feuchter Salzsäure das gesättigte, bei 50° schmelzende und bei 11 mm bei ca. 115° siedende Dipentendichlorhydrat, $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ ⁷⁾.

Sylvestren hat dem Limonen analoge Eigenschaften. Das gesättigte Bichlorhydrat bleibt aber optisch activ, krystallisirt besonders gut monosymmetrisch⁸⁾ und schmilzt bei 72°⁹⁾.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 287; 239, 5.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 140.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 231, 233; 245, 209.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 6, 7.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 248, 250, 258.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 3, 10.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 12.

⁸⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 31.

⁹⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 242; 239, 26.

Die Chlorhydrate der anderen Terpene haben sich bisher nicht scharf charakterisiren lassen.

Sowohl aus den ungesättigten, wie aus den gesättigten Hydrochloriden des Limonen, Dipenten und Sylvestren lassen sich durch Salzsäure entziehende Mittel (am besten Anilin oder Natriumacetat) die Terpene wieder regeneriren¹⁾.

Dass sich den Hydrochloriden analoge Hydrobromide u. s. w. haben darstellen lassen²⁾ bedarf als selbstverständlich kaum der Erwähnung.

Für die Unterscheidung der Terpene haben eine viel wichtigere Rolle die Bromadditionsproducte gespielt.

Pinen addirt nur 1 Mol. Brom und giebt ein gesättigtes, bei 169 bis 170° schmelzendes Dibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$ ³⁾.

Für das Camphen ist ein Additionsproduct zu Brom nicht bekannt⁴⁾, wohl aber für Fenchon, dasselbe ist flüssig und hat auch die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}Br_2$ ⁵⁾.

Limonen, Dipenten, Sylvestren, Terpinolen addiren 4 Atome Brom. Die entstehenden Tetrabromide, welche am besten durch Bromiren einer Lösung der Kohlenwasserstoffe in nicht ganz absolutem Eisessig hergestellt und dann aus Essigäther umkrystallisirt werden⁶⁾, haben folgende Eigenschaften:

Limonenbromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, Schmp. = 104—105°, rhombisch-hemiëdriach⁷⁾.

Dipentenbromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, Schmp. = 124—125°, rhombisch⁸⁾.

Sylvestrenbromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, Schmp. 135°, monosymmetrisch⁹⁾.

Terpinolenbromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, Schmp. = 116° unter Zersetzung, monosymmetrisch¹⁰⁾.

Die eben besprochenen Thatsachen zeigen schon, dass man zwei grosse Terpengruppen zu unterscheiden hat. Die Glieder der einen Gruppe enthalten eine Aethylenverbindung und geben in Folge dessen durch Addition von 1 Mol. Halogen oder Halogenwasserstoffsäure gesättigte Verbindungen, die Glieder der zweiten Gruppe enthalten zwei Aethylenbindungen; bei der Aufnahme von 1 Mol. Halogen oder

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 286, 297; 230, 243; 239, 4; 245, 196, 250.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 7, 12, 28.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 7.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 235.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 263, 151.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 3; 264, 14.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 278; 246, 224.

⁸⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 279.

⁹⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 32.

¹⁰⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 283; 230, 263.

Halogenwasserstoffsäure bleiben die Verbindungen noch ungesättigt und erst bei der Addition von 2 Mol. Halogen oder Halogenwasserstoffsäure kommt man zu gesättigten Körpern.

Besonders förderlich für den Zweck, die einzelnen Terpene genau von einander unterscheiden und sie charakterisiren zu können, ist, abgesehen von den schon erörterten Verhältnissen, ein Studium derjenigen Verbindungen geworden, welche die Terpene mit Oxyden des Stickstoffs oder deren Derivaten einzugehen vermögen.

Die erste Beobachtung nach dieser Richtung verdanken wir Cahours, der beim Zusammenbringen von Fenchelöl mit Stickoxyd und Luft das Entstehen einer Verbindung beobachtete, die später als Phellandrennitrit, $C_{10}H_{16} \cdot N_2O_3$, erkannt worden ist¹⁾. Phellandren kann man nun auch besonders leicht nachweisen, wenn man den mit Ligroïn verdünnten Kohlenwasserstoff auf eine wässrige Lösung von Natriumnitrit schiebt und unter allmählichem Zusatz von Essigsäure umschüttelt. Bei Gegenwart von Phellandren durchsetzt sich sehr schnell die Flüssigkeit mit sehr voluminösen Krystallen des Nitrits. Die Verbindung ist zwar sehr charakteristisch, aber namentlich in unreinem Zustand ziemlich zersetzlich. Das reine Phellandrennitrit schmilzt bei 102° ²⁾.

Unter denselben Bedingungen, nur viel langsamer, verbindet sich das Terpinen mit salpetriger Säure³⁾.

Das Terpinennitrosit, $C_{10}H_{16} \cdot N_2O_3$, ist ein sehr beständiger Körper, der namentlich aus Essigäther leicht in zollgrossen, durchsichtigen, bei 155° schmelzenden, monosymmetrischen Prismen krystallisirt⁴⁾.

Die Auffindung dieser schönen Verbindung ist von besonderer Bedeutung gewesen, weil sie es ermöglicht, das inactive Terpinen neben anderen inactiven Terpenen, namentlich neben Dipenten, zu erkennen, während früher diese beiden Kohlenwasserstoffe meist verwechselt oder gar nicht auseinander gehalten worden sind.

Die anderen Terpene geben zwar keine krystallisirten Verbindungen mit N_2O_3 , zum Theil aber sehr wichtige Verbindungen mit Salpetersäurechlorid, dem sogen. Nitrosylchlorid, $NOCl$.

Die Fähigkeit der Terpene, sich mit diesem Chlorid zu verbinden, hat zuerst Tilden beobachtet. Er hat zwei Repräsentanten dieser Körperklasse, die Pinen- und die nicht einheitliche Limonenverbindung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 106; 239, 40.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 42; 246, 234, 282; 252, 102.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 107; 239, 35.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 315.

in allerdings verhältnissmässig nur kleiner Menge unter Händen gehabt ¹⁾).

Recht fruchtbar ist die Reaction erst geworden, seit sich gezeigt hat, dass man zu ihrer Einleitung nicht fertig gebildetes Nitrosylchlorid zu nehmen braucht. Die Additionsproducte entstehen sehr leicht und glatt, wenn man zu einer Lösung der Terpene in Eisessig oder in Alkohol ein Alkylnitrit, also Amylnitrit ²⁾, oder in vielen Fällen noch besser Aethylnitrit ³⁾, fügt und zu der stark abgekühlten Flüssigkeit Salzsäure setzt. Das nach der Gleichung:

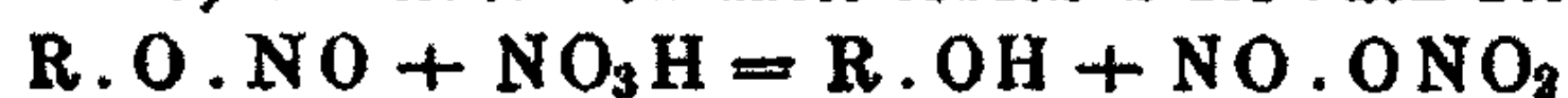


gebildete Nitrosylchlorid addirt sich im Entstehungszustand unter Lösung einer Aethylenbindung an die Kohlenwasserstoffe, indem an ein Kohlenstoffatom die Nitrosogruppe NO, an das andere das Chloratom herantritt. Der Vorgang verläuft ganz analog, wie bei der Addition von NOCl an das Amylen ⁴⁾ und auch ganz analog demjenigen, bei welchem durch Addition von N₂O₃ oder N₂O₄ an ungesättigte Verbindungen Nitrosate oder Nitrosite entstehen ⁵⁾. Die gleich zu besprechenden Umsetzungen beweisen, dass z. B. das Pinennitroschlorid dem Terpinennitrosit ähnlich gebaut ist, wie eine Nebeneinanderstellung der Formeln zeigt:



In dem einen Fall ist nur das Chlor durch das Salpetrigsäureradical vertreten. Diese Betrachtung führte weiter zu einer wichtigen Verallgemeinerung der eben erörterten Reaction.

Vermischt man ein Terpen unter den angegebenen Bedingungen statt mit einem Alkylnitrit und Salzsäure, mit einem Alkylnitrit und Salpetersäure, so bildet sich unter Addition des nach der Gleichung



entstandenen NO · ONO₂ an das Terpen ein dem Nitroschlorid

ganz analoges Nitrosat, $C_{10}H_{16} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{<} \\ \text{ONO}_2 \end{array}$.

Die Nitrosate ⁶⁾ sind in vielen Fällen löslicher als die Nitroschloride oder nicht krystallinisch, in einigen für die Abscheidung bestimmter Verbindungen aber besonders brauchbar.

Es hat sich nämlich herausgestellt, dass die ungesättigten Hydrochloride der Terpene mit 2 Aethylenbindungen ebenso leicht

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 245.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 245, 251, 255; 252, 109; 253, 241.

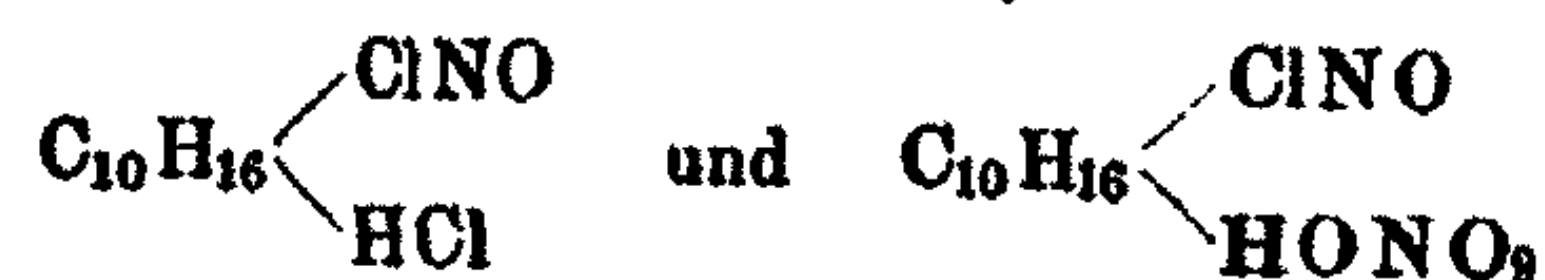
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 253, 251.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 246.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 288; 248, 161.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 290; 245, 243, 258, 270.

Nitrosochloride, namentlich aber Nitrosate bilden, wie die zugehörigen Kohlenwasserstoffe, so dass man die flüssigen Limonen- und Dipentenhydrochloride durch geeignetes Zusammenbringen mit Alkylnitrit und Salzsäure oder Salpetersäure in Form krystallinischer, sehr schwer löslicher Nitrosochloride oder Nitrosate¹⁾ der Formel:

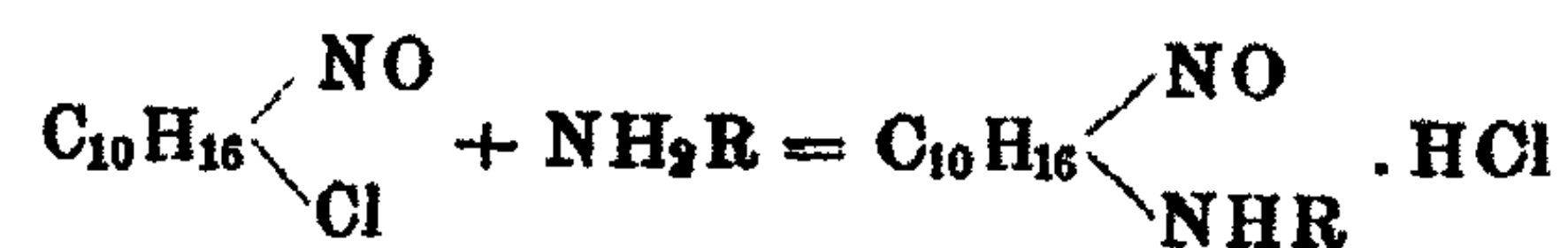


sehr leicht abscheiden kann.

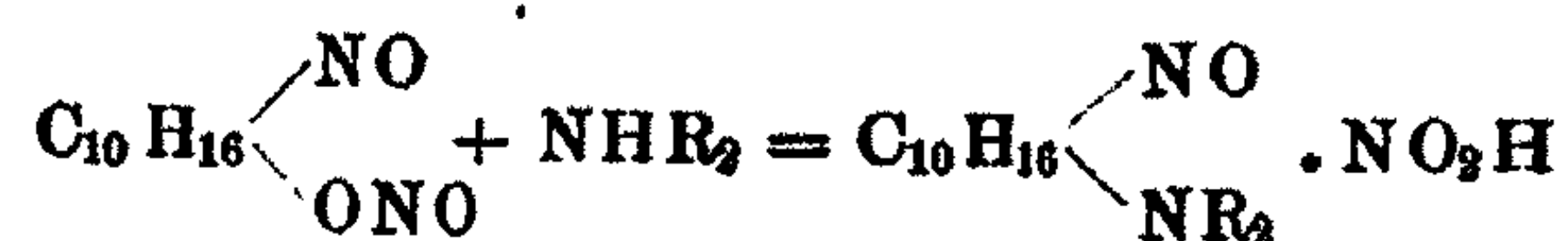
Unter den Nitrosochloriden, Hydrochlornitrosochloriden und Hydrochlornitrosaten, welche auf diese Weise in der Pinen-, Limonen-, Dipenten- und Sylvestren-Reihe gewonnen wurden, zeichnen sich namentlich einige der Limonen-Reihe (die α -Nitrosochloride) durch eminentes Krystallisationsvermögen aus²⁾ und alle lassen sich in beliebiger Menge herstellen. Die Verbindungen sind aber nicht alle sehr beständig und zersetzen sich sämtlich bei erhöhter Temperatur. Daher sind die Schmelzpunktsbestimmungen für die einzelnen Verbindungen nur von relativem Werth, zumal dieselben bei den verschiedenen Isomeren meist nahe bei einander liegen³⁾.

Von besonderer Wichtigkeit wurde für die Charakterisirung der einzelnen Terpene ferner die Entdeckung, dass die Nitrosochloride sowohl, wie die Nitrosate, Nitrosite und Hydrochlornitrosate ungemein reaktionsfähige Körper sind und zumal mit organischen Basen sehr leicht sich umsetzen unter Bildung von Nitrolaminen⁴⁾.

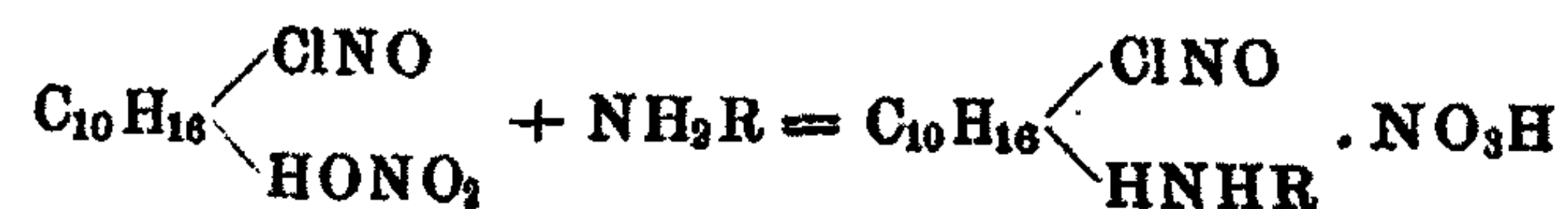
Die Entstehung von Nitrolaminen vollzieht sich z. B. nach der Gleichung:



oder



oder



Solcher Nitrolaminbasen kann man nunmehr in der Pinen-, Limonen-, Dipenten-, Sylvestren- und Terpinen-Reihe geradezu

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 324; 245, 248, 260.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 111.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 261.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 290, 316, 326; 245, 253, 262, 271; 252, 113 ff., 125 ff., 130, 135, 136.

zahllose darstellen. Sie zeichnen sich meist durch eminente Krystallisationsfähigkeit, Beständigkeit und einen scharf bestimmbar Schmelzpunkt aus. Für die Zwecke der Charakterisirung konnten sie daher die allerwesentlichsten Dienste leisten, wie schon ein Blick auf die kleine Tabelle zeigt, in der die Schmelzpunkte nur einiger mit Hilfe von Benzylamin und von Piperidin bereiteter Basen aufgeführt sind. Uebrigens treten in der Limonen- und Dipentenreihe die Nitrolamine immer in mehreren verschiedenen Modificationen auf¹⁾, von denen nachher noch die Rede sein soll.

	Pinen	Limonen	Dipenten	Sylvestren	Terpinen
Nitrol-Benzylamin, $C_{10}H_{16} \begin{matrix} NO \\ \leftarrow NCH_2C_6H_5 \end{matrix}$	122°	98° (α)	109° (α)	71°	137°
Nitrol-Piperidid, $C_{10}H_{16} \begin{matrix} NO \\ \leftarrow NC_5H_{10} \end{matrix}$	118—119°	94° (α) 110° (β)	154° (α) 152° (β)	—	153°

Noch eine weitere Reaction der Nitroschloride verdient als charakteristisch und wichtig gleich hier erwähnt zu werden. Salzsäure abspaltende Agentien führen die Nitroschloride $C_{10}H_{16}NOCl$ nämlich in »Nitrosoverbindungen«, $C_{10}H_{15}NO$, über²⁾. Die Darstellung dieser schön krystallisirenden Körper kann auch zur Erkennung einzelner Terpene (Pinen, Limonen, Dipenten) sehr wohl benutzt werden. Namentlich hat aber ihr Verhalten einiges Licht auf die Constitution der Terpene geworfen (s. u.).

Blicken wir zurück, auf das, was bezüglich der Charakterisirung der Terpene erreicht und in der Uebersichtstabelle (s. Seite 1538), in kurzen Andeutungen allerdings nur, vor Augen geführt ist, so wird man zugeben müssen, dass für die wichtigsten Terpene nicht weniger sichere und scharfe Merkmale der Eigenschaften sich angeben lassen, wie für irgend welche andere Verbindungen. Die Zahl ausgezeichnet krystallisirender Terpenderivate ist sogar eine so bedeutende, dass ihnen in dieser Hinsicht nicht von vielen anderen Verbindungsgruppen der Rang streitig zu machen sein dürfte.

Bei der — ja wohl sicher im Lauf der Zeit noch zu erwartenden — Entdeckung neuer Terpene, wird man diese zwischen die bekannten Typen jetzt leicht einreihen, aber auch erwarten können, dass Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ erst dann mit neuem Namen in die Wissenschaft eingeführt werden, wenn sie in entsprechender Weise

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 106.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 252, 256, 268; 246, 226.

Uebersichts - Tabelle.

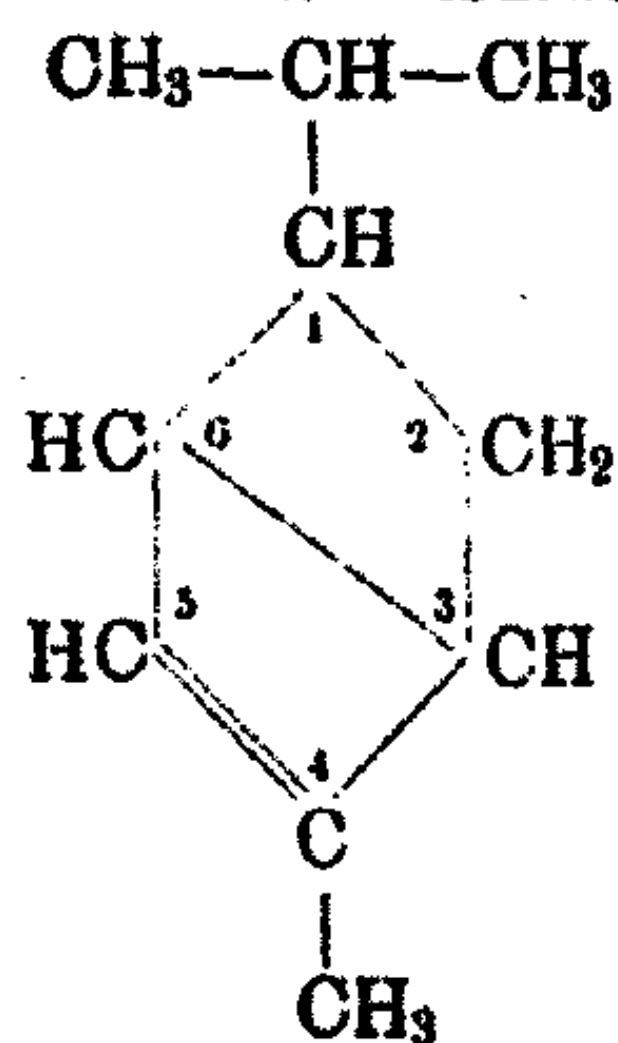
Pinen	Camphen	Fenchon	Limonen	Dipenten	Sylvestren	Phellandren	Terpinen	Terpinolen
155—156°	160—161° fest, Schmp. 50°	158—160°	175—176°	175°	ca. 170°	ca. 180°	ca. 185°	
0.858	0.850 bei 50°	0.864	0.846	0.848				
$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ Cl \end{smallmatrix}$ [gesättigt]	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ Cl \end{smallmatrix}$ fest	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ Cl \end{smallmatrix}$	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ Cl \end{smallmatrix}$ [angesättigt]	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ Cl \end{smallmatrix}$ flüssig	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ Cl \end{smallmatrix}$			
Schmp. 125°				flüssig				
—	—	—	—	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} HCl \\ \diagdown \\ HCl \end{smallmatrix}$ 50°	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} HCl \\ \diagdown \\ HCl \end{smallmatrix}$ 72°			
$C_{10}H_{16}Br_2$ 170°	—	$C_{10}H_{16}Br_2$ flüssig	$C_{10}H_{16}Br_4$ 101°	$C_{10}H_{16}Br_4$ 124°	$C_{10}H_{16}Br_4$ 135°			$C_{10}H_{16}Br_4$ 116°
$C_{10}H_{16} \cdot NOCl$	—	—	$C_{10}H_{16} \cdot NOCl$	$C_{10}H_{16} \cdot NOCl$	$C_{10}H_{16} \cdot NOCl$	$C_{10}H_{16} \cdot N_2O_3$ 102°	$C_{10}H_{16}NO \cdot NO_2$ 155°	—
—	—	—	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} NO \\ \diagdown \\ NHC_7H_7 \end{smallmatrix}$ 93° (α)	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} NO \\ \diagdown \\ NHC_7H_7 \end{smallmatrix}$ 109° (α)	$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} NO \\ \diagdown \\ NHC_7H_7 \end{smallmatrix}$ 71°		$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} NO \\ \diagdown \\ NHC_7H_7 \end{smallmatrix}$ 137°	—
$C_{10}H_{16} \begin{smallmatrix} NO \\ \diagdown \\ NHC_7H_7 \end{smallmatrix}$ 122°	—	—	$C_{10}H_{15}NO$ 72°	$C_{10}H_{15}NO$ 93°	—		—	—
$C_{10}H_{15}NO$ 132°	—	—			—		—	—

scharf definirt und von den bekannten Terpenen sicher unterschieden werden können¹⁾).

Viel Zeit und Mühe ist erforderlich gewesen, um die erste der Eingangs bezeichneten Aufgaben soweit zu lösen, wie eben dargelegt worden ist. Ohne solche bestimmten Handhaben für die Erkennung der Terpene, würde es aber unmöglich geblieben sein, an den zweiten und eigentlich schwierigsten Theil der Arbeit heranzutreten, welche bezweckt, einen Einblick in die innerhalb der Terpenreihe stattfindenden Uebergänge (s. S. 1540) und die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Verbindungen zu gewinnen.

Wollte ich auf dieses schwierige Kapital detaillirt eingehen, so würde dazu wohl mehr als die gesammte, mir zu Gebote stehende Zeit erforderlich sein. Ich möchte deshalb mit Vermeidung von allzu viel Einzelheiten, die zum Theil in der vorliegenden tabellarischen Uebersicht einen Ausdruck gefunden haben²⁾, hier nur in allgemeinen Zügen die Art und die Ursache der beobachteten Uebergänge und Verschiebungen wesentlich an einem Beispiel besprechen.

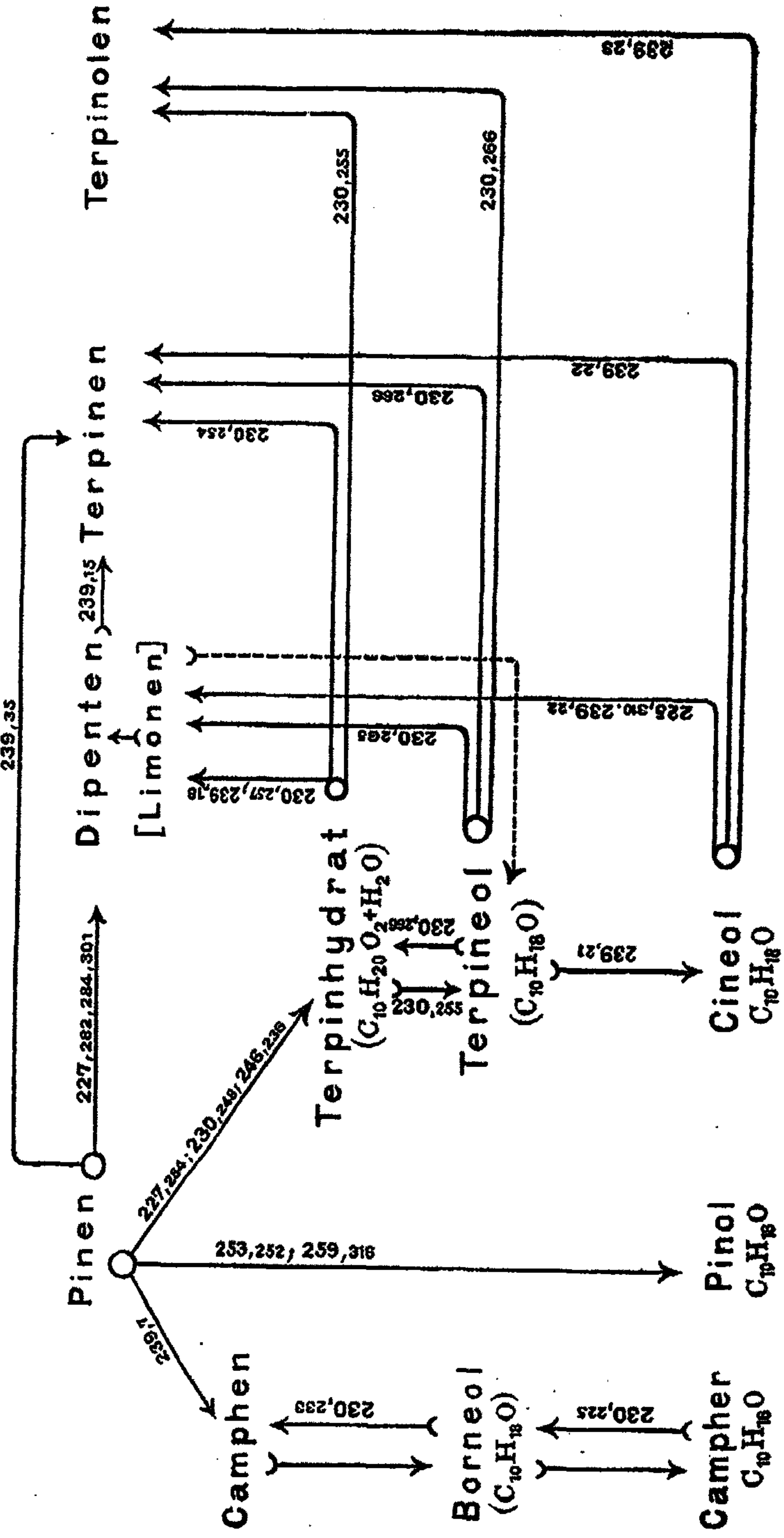
Am geneigtesten, sich in andere Terpene zu verwandeln, zeigt sich das Pinen. Der Grund dafür kann lediglich in der dem Pinen eigenthümlichen Atomverkettung gesucht werden und man gelangt zu einer ganz befriedigenden Erklärung für alle vorliegenden Beobachtungen, wenn man in dem Pinen eine ringförmige Anordnung von 6 Kohlenstoffatomen annimmt, welche ausserdem einmal eine Aethylenbindung und eine Diagonalbindung aufweist, wie es die beistehende, nachher näher zu begründende Formel zum Ausdruck bringt:



¹⁾ Sehr wünschenswerth wäre es, wenn unter Benutzung der neuesten Beobachtungen eine sorgfältige erneute Untersuchung der zugänglichsten ätherischen Oele durchgeführt würde. Auch die von mir im Beginn meiner Arbeiten gemachten Untersuchungen über die Bestandtheile einiger ätherischer Oele sind — was auch der jeweilige Zweck damals nicht verlangte — keineswegs erschöpfend und bedürfen jetzt einer Wiederholung.

²⁾ In die Tabelle sind die (sämmtlich auf die Annalen der Chemie bezüglichen) Litteraturangaben so eingetragen worden, dass Einzelheiten leicht nachzuschlagen sind.

Uebergänge in der Terpenreihe.



Ohne die Annahme einer Diagonalbindung lassen sich einige bei den Terpenen beobachtete Erscheinungen überhaupt nicht erklären. Die Zulässigkeit einer solchen Annahme kann aber nicht mehr bezweifelt werden. v. Baeyer hat im Verlauf seiner so wichtigen Arbeiten über die hydrirten Phtalsäuren und Terephtalsäuren mit Zuverlässigkeit gezeigt, dass in Para-Stellung zu einander stehende Bestandtheile zusammen austreten können¹⁾, d. h. also, dass jedenfalls vorübergehend eine Diagonalbindung existirt. Im Anthracen nimmt man seit lange eine ähnliche Art der Bindung an. Das erst schon erwähnte Verhalten des Pinenchlorhydrats bei der Salzsäure-Abspaltung kann gleichfalls als ein directer Beweis für das Eintreten einer Para-Bindung angesehen werden. Wenn bei der Salzsäure-Abspaltung aus dem Pinenchlorhydrat Chlor und Wasserstoff, welche in der ortho-Stellung sich befinden, austreten würden, so ist gar nicht einzusehen, warum durch Salzsäure-Aufnahme der entstandene Kohlenwasserstoff nicht wieder in Pinenchlorhydrat zurückgehen sollte. Namentlich bliebe es aber unverständlich, warum Pinenchlorhydrat so sehr viel schwerer Salzsäure verliert als die isomeren Verbindungen, also Camphen-, Limonen-, Dipenten- Monochlorhydrat.

Giebt man nun die Existenz einer Diagonalbindung im Pinen zu, so werden die Umlagerungen, welche das Terpen in andere Isomere erleidet, sofort verständlich, denn man wird annehmen dürfen, dass unter günstigen Bedingungen eine Para-Bindung zu einer Aethylenbindung werden kann.

Schon beim Erhitzen auf höhere Temperatur verwandelt sich das, nur eine Aethylenbindung enthaltende Pinen in Dipenten, welches deren zwei besitzt. Diese Thatsache lässt sich so erklären, dass die in dem angenommenen Symbol zwischen C_6 und C_3 befindliche Diagonalbindung sich zu einer Bindung zwischen C_1 und C_3 ; oder C_2 und C_3 verschiebt²⁾, weil die Aethylenbindung in diesem Fall eine stabilere ist, als die Para-Bindung.

Eine Para-Bindung muss aber auch als auflösbar betrachtet werden. v. Baeyer kommt durch seine Versuche gleichfalls zu diesem Schluss. Eine Lösung der Para-Bindung wird beim Pinen voraussichtlich meist mit einer Bindungsverschiebung verknüpft sein, in ähnlichem Sinne, wie es eben erörtert wurde. Nun beobachtet man, dass Pinen in Berührung mit verdünnten Säuren in Körper übergeht, welche unzweifelhaft als Derivate des Dipenten angesprochen werden müssen und aus Dipenten direct herstellbar sind³⁾. Zu diesen Ver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 251, 263, 267; 258, 4, 17, 147, 148.

²⁾ Vergl. die Betrachtungen, Ann. Chem. Pharm. 239, 50 und 227, 298.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 5.

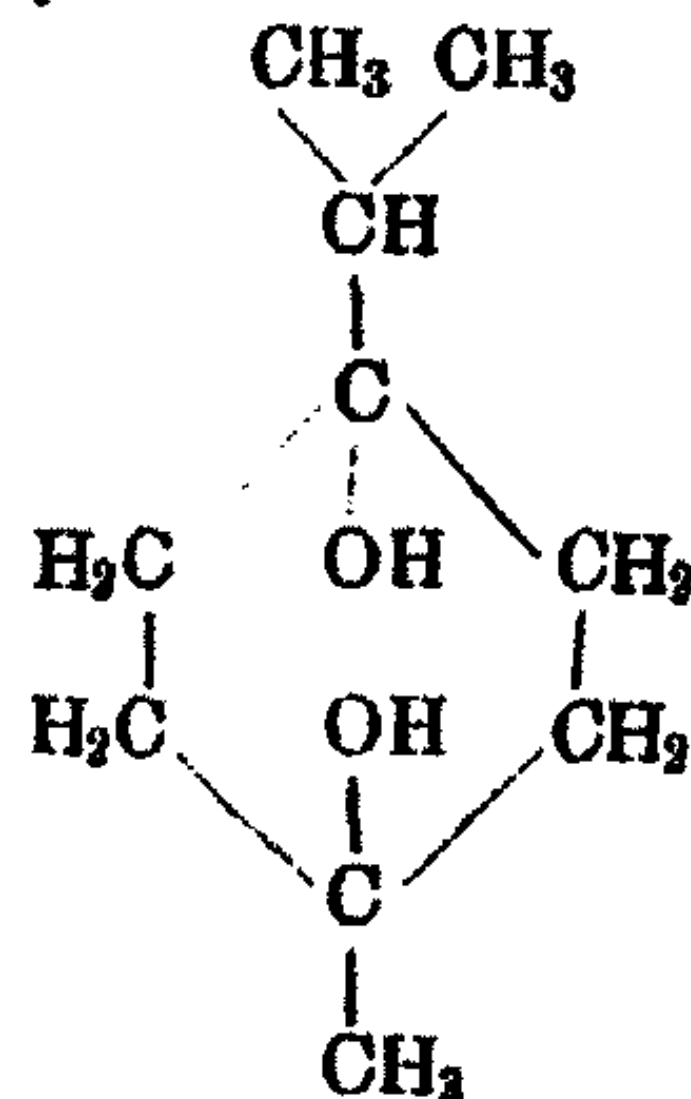
bindungen gehört z. B. das Dipentenbichlorhydrat vom Schmp. 50° und das Terpinhydrat.

Pinen giebt mit feuchter Salzsäure behandelt¹⁾ nicht Pinenchlorhydrat, sondern Dipentenchlorhydrat = $C_{10}H_{16} + 2 HCl$, mit verdünnter Salpetersäure in Berührung Terpin = $C_{10}H_{16} + 2 H_2O$ ²⁾. Bei Gegenwart von Wasser wird eben augenscheinlich nicht nur die Aethylenbindung im Pinen gelöst, sondern, unter gleichzeitiger Bindungsverschiebung, auch die Para-Bindung und nun können 2 HCl oder 2 H₂O addirt werden unter Entstehung von Derivaten eines Terpens mit zwei Aethylenbindungen.

Trockene Agentien scheinen dagegen zunächst nur die Aethylenbindung im Pinen lösen zu können, unter Erhaltung der Diagonalbindung. So entsteht Pinenchlorhydrat, der sogen. künstliche Campher, aus dem sich, wahrscheinlich unter vorübergehender Herstellung einer zweiten Diagonalbindung, Salzsäure abspalten und Camphen gewinnen lässt. Entsprechend wirkt concentrirte Schwefelsäure.

Pinen giebt in Berührung mit feuchten Säuren jedoch nicht blos Dipenten oder Dipentenderivate, sondern es ist auch u. A. das Auftreten von Terpinen, Terpinolen, Terpeneol und Cineol zu beobachten. Diese Körper entstehen aber nur durch eine secundäre Reaction aus Terpin, $C_{10}H_{20}O_2$, bezw. dem Terpinhydrat, $C_{10}H_{20}O_2 + 1 H_2O$, also einer dem Dipenten nahestehenden Verbindung. Ein sehr genaues Studium des Verhaltens von Terpinhydrat gegen Säuren³⁾ hat diese Verhältnisse vollkommen geklärt.

Giebt man dem Terpin etwa die Formel:



so ist ohne weiteres ersichtlich, dass durch Austritt von ein Mol. Wasser und Herstellung einer Aethylenbindung ein ungesättigter Alkohol, das Terpeneol, entstehen kann. Durch Austritt von 1 Mol. Wasser

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 289, 5.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 284.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 280, 247 ff; 289, 18.

aus den beiden Hydroxyl-Gruppen muss eine gesättigte ätherartige Verbindung entstehen: das Cineol. Beide Hydroxylgruppen können auch als Wasser wieder austreten, dann kann Dipenten sich bilden, ebensogut aber auch isomere, andere Kohlenwasserstoffe, da der Wasseraustritt ja in verschiedenem Sinne möglich ist¹⁾.

Solche, aus meinen Untersuchungen über das Verhalten des Terpinhydrats sich unmittelbar ergebende Schlussfolgerungen sind z. T. seiner Zeit auch von Brühl entwickelt worden²⁾. Es würde viel zu weit führen, derartige Speculationen hier weiter zu verfolgen, zumal man über die Constitution der in Betracht kommenden Verbindungen noch streiten kann.

Meine Absicht war, dem Verständniss näher zu rücken, wie man sich in einfachster Weise die in der Terpenreihe beobachteten Umwandlungen und Uebergänge erklären kann.

Auf einige Punkte möchte ich indess doch noch besonders die Aufmerksamkeit lenken.

Bindungsverschiebungen beobachtet man nicht nur beim Pinen, als Folge des Vorhandenseins einer Diagonalbindung, sondern auch bei den Terpenen mit zwei Aethylenbindungen. In den meisten Fällen wird dabei die Bildung intermediärer Zwischenproducte (wie Terpeneol, Terpinhydrat) eine Rolle spielen.

Diese Verschiebbarkeit der Aethylenbindungen, welche sich aus dem Ring auch in die Seitenkette scheinbar verlegen zu können, ist für die Terpene besonders charakteristisch, weist ihnen aber durchaus keine besondere Stellung unter den organischen Verbindungen an. v. Baeyer's Arbeiten über die hydrirten Dicarbonsäuren des Benzols haben auch bei diesen ganz entsprechende Verhältnisse aufgedeckt³⁾ und neuerdings hat Fittig nachgewiesen, dass bei ungesättigten Säuren die Verschiebung der Doppelbindung von der $\beta\gamma$ - in die $\alpha\beta$ -Stellung eine ganz allgemein eintretende Reaction ist⁴⁾. An einfachen Analogien für die bei den Terpenen zu beobachtenden Verhältnisse der Bindungsverschiebung fehlt es also durchaus nicht.

Verschiebbarkeit der Bindung setzt Beweglichkeit der Wasserstoffatome voraus. Bei den Terpenen erstreckt sich diese Beweglichkeit bis zu gewissem Grade auch auf die Seitenketten, und dies Moment verdient einige Beachtung.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 280, 259, 268; 289, 21, 23.

²⁾ Diese Berichte XXI, 145, 457. Siehe dazu Annal. der Chemie 245, 191, 207.

³⁾ Annal. der Chemie 251, 257.

⁴⁾ Diese Berichte XXIV, 82.

Beim Erhitzen von Pinen für sich und mit Jod sind u. A. *m*-Xylol, Mesitylen, selbst Durool beobachtet worden. Diese Kohlenwasserstoffe entstehen durch secundäre Reactionen, indem aus dem Terpen sich Wasserstoff abspaltet, gleichzeitig aber auch Seitenketten sich loslösen und an andern Stellen des Moleküls sich wieder einschieben. Diese verhältnissmässig leichte Abtrennbarkeit von Seitenketten im Terpenmolekül hat auch eine neuere Beobachtung wieder erwiesen. Beim Erwärmen von Limonentetrabromid mit Anilin entsteht neben anderen Körpern Cymol und Methyl- oder Propylbenzol¹⁾.

Bezüglich der in der Terpenreihe möglichen Bindungs- und Atomverschiebungen werden erneute Untersuchungen gewiss noch viel neues und interessantes Material zu Tage fördern können, nachdem die Verhältnisse nun einigermaßen durchsichtig geworden sind. Schon jetzt treten nahe Beziehungen hervor zwischen verschiedenen von den Pflanzen producirt, in den ätherischen Oelen vorkommenden Körpern, die früher völlig unbekannt waren. Das gleichzeitige Vorkommen z. B. von Pinen und Limonen in den Nadeln der Coniferen erscheint ebenso verständlich, wie die grosse Verbreitung des Cineol in terpenführenden Pflanzen u. s. f.²⁾.

Namentlich aber ist die Verwirrung gehoben, die früher bezüglich einiger Angaben bestand und die es erschwerte, sich ein Bild über die Art der Atombindung in den Terpenen zu machen. Man wird, um ein Beispiel anzuführen, nicht mehr zweifelhaft sein können, dass das Pinen nur eine Aethylenbindung enthält, obgleich die Bildung eines Bichlorhydrats aus demselben beobachtet ist und neuerdings erst wieder behauptet wurde, dass es 4 Atome Brom aufzunehmen vermöge. Man weiss eben jetzt, dass die Bindungen in dem Pinen-Molekül sich in einem labilen Gleichgewichtszustand befinden und namentlich bei Gegenwart von Wasser und Säuren sehr leicht Umwandlungen in isomere Kohlenwasserstoffe eintreten können.

Nach diesen kurzen Angaben über das, was den zweiten Theil der eingangs gestellten Aufgabe der Lösung näher gebracht hat, möchte ich nun bezüglich der wichtigeren Terpene diejenigen That-sachen anführen, welche geeignet sind, Licht auf ihre Constitution zu werfen. Ich beginne mit dem:

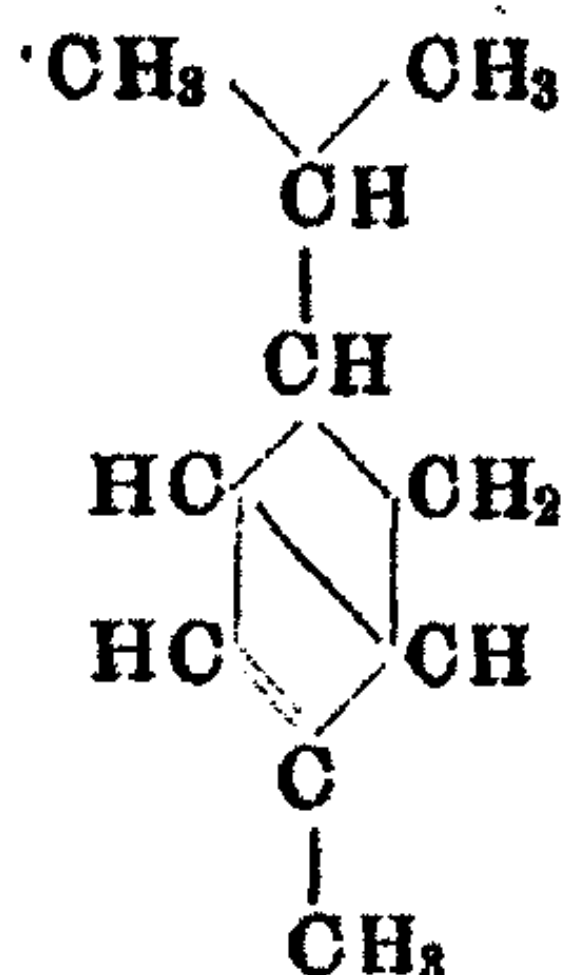
Pinen.

Alle bezüglich des Verhaltens des Pinen bekannten That-sachen lassen sich sehr wohl mit derjenigen Formel in Einklang setzen, auf welche ich eben schon Bezug genommen habe und welche sich nur bezüglich der Stelle, an welcher die Aethylenbindung angenommen ist, von der Formel unterscheidet, welche ich schon im Beginne

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 24.

²⁾ Näheres siehe Annal. Chem. Pharm. 246, 237.

meiner Arbeiten als die wahrscheinlichste für das Pinen angenommen habe ¹⁾. Diese Formel

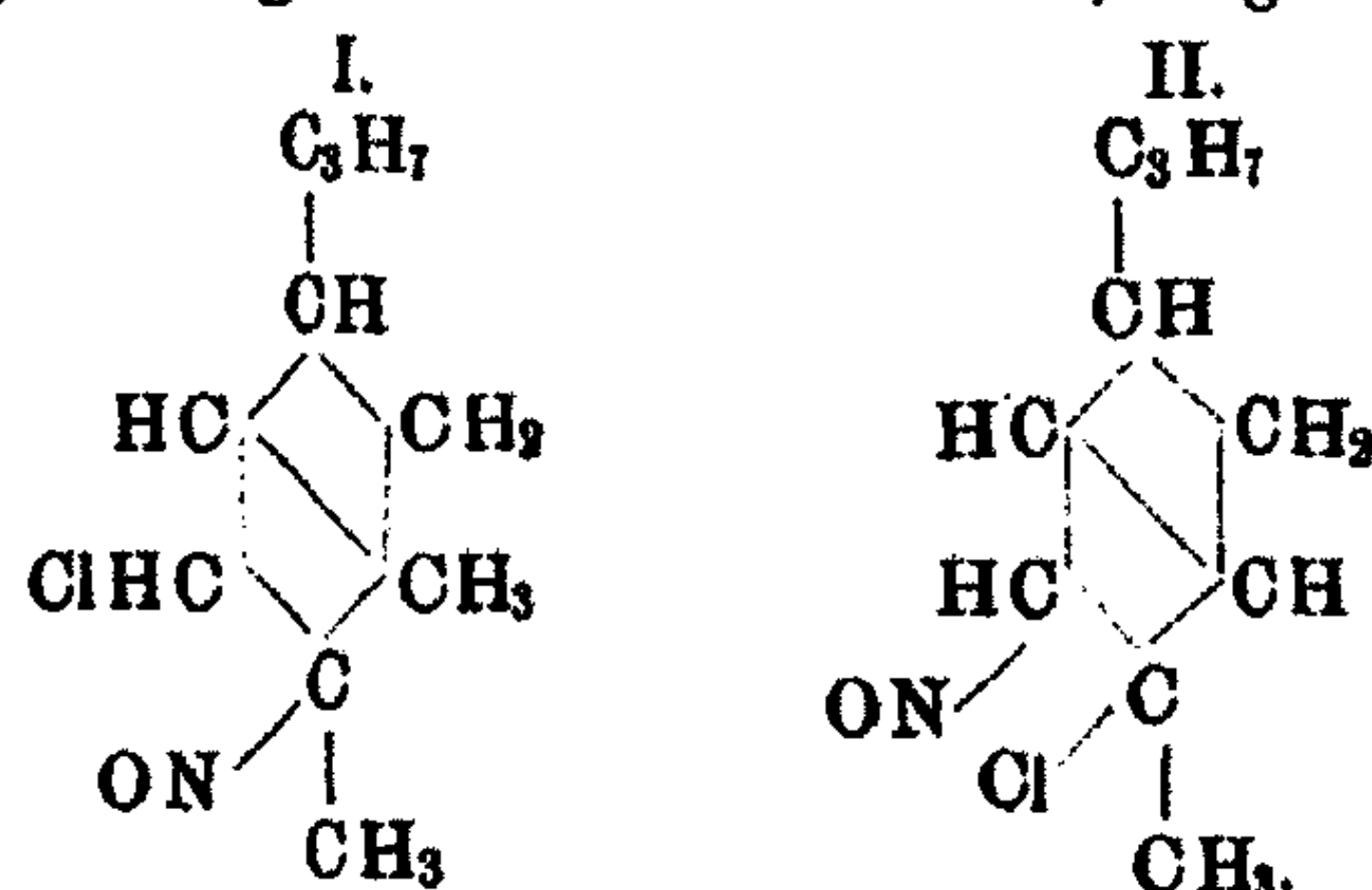


nimmt, wie gesagt, im Pinen eine ringförmige Bindung von 6 Kohlenstoffatomen an, ausserdem sind zwei Kohlenstoffatome durch eine Aethylenbindung, zwei durch eine Diagonalbindung mit einander verknüpft.

Wie sich mit Hilfe dieser Formel die wichtigsten Umwandlungen des Pinen, also die in Dipenten, Terpeneol, Terpinhydrat, Cineol erklären lassen, ist soeben erörtert worden. Ebenso ist sie geeignet, die Möglichkeit einer Aufspaltung des Moleküls in Isopren zur Anschauung zu bringen ²⁾.

Dass nun im Pinen nicht mehr wie eine Aethylenbindung enthalten sein kann, folgt aus der gesättigten Natur des bei 125° schmelzenden Hydrochlorids ³⁾, des bei 90° schmelzenden Hydrobromids ⁴⁾ und des bei 160°—170° schmelzenden Bibromids ⁵⁾. Die für Pinen beobachtete Molecularrefraction bestätigt ebenfalls die Richtigkeit dieses aus dem chemischen Verhalten zu ziehenden Schlusses ⁶⁾.

Auch das Pinennitrosochlorid ⁷⁾, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOCl}$, ist eine gesättigte Verbindung. Zwei Formeln erscheinen für dasselbe, mit Zugrundelegung der angenommenen Pinenformel, möglich:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 49.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 48.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 287; 239, 5.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 7.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 7.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 139; 258, 345.

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 251; 258, 251; 258, 345.

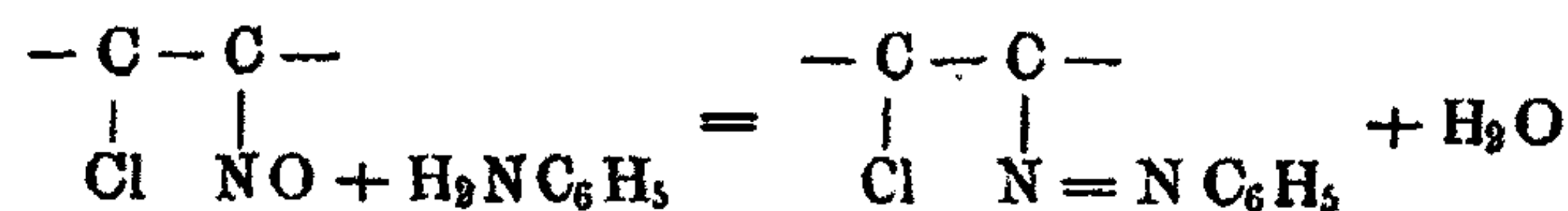
Die gleich näher zu besprechenden Thatsachen schliessen aber die zweite Formel aus.

Das Pinennitroschlorid konnte bisher nur in einer inactiven Modification erhalten werden, dementsprechend sind auch alle aus ihm erhaltenen Derivate inactiv¹⁾. Gegenüber seinen aus anderen Terpenen darstellbaren Isomeren zeichnet sich das reine Pinennitroschlorid durch 'grosse Beständigkeit aus. Man kann es Jahre lang aufheben, ohne dass es eine andere Veränderung als schwache Rothfärbung erleidet.

Eigenthümlich, jedoch gut erklärlich, ist das verschiedene Verhalten, welches das Chlorid gegen Fettbasen einerseits, gegen aromatische Basen andererseits hervortreten lässt.

Mit Körpern, welche den Charakter von Fettbasen haben, setzt sich das Nitroschlorid glatt zu Nitrolaminen²⁾ um, unter denen das bei 119°—120° schmelzende Piperidid und das bei 122—123° schmelzende Benzylamid sich durch ausserordentliches Krystallisationsvermögen auszeichnen³⁾. Mit aromatischen Basen ist der Reactionsverlauf ein ganz anderer. Es entstehen nicht durch Austausch von Chlor gegen ein basisches Radical Nitrolamine, sondern es wird unter Bildung von Amidoazoverbindungen inactives Pinen regenerirt⁴⁾.

Dieser abweichende Vorgang wird dadurch bedingt, dass das Pinennitroschlorid die Gruppe NO und nicht, wie andere analog gebildete Verbindungen, die Gruppe NOH enthält. Die direct an Kohlenstoff gebundene Gruppe N=O tauscht nun ihren Sauerstoff sehr leicht gegen den Wasserstoff aromatischer Amidogruppen aus. Mit Anilin z. B. tritt eine Umsetzung ein, im Sinne der Gleichung



d. h. es entsteht ein Diazorest, der mit dem benachbarten Chloratom sofort als Diazobenzolchlorid austritt und mit überschüssig vorhandenem Anilin Amidoazobenzol liefert. Die an den beiden Kohlenstoffatomen freigewordenen Affinitäten schliessen sich dann wieder zu einer Aethylenbindung und es wird Pinen regenerirt. — Diese Reaction giebt einerseits die Möglichkeit, chemisch reines, inactives Pinen darzustellen, andererseits kann sie als Vorlesungsversuch benutzt werden, um sonst nur umständlich darzustellende Amidoazoverbindungen schnell zu bereiten. So erhält man z. B. durch Erwärmen einer alko-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 252; 252, 133.

²⁾ In einigen Fällen wirken Fettbasen allerdings einfach salzsäureentziehend.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 253; 252, 130.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 132; 258, 344.

holischen Lösung von Naphtylamin mit Pinennitroschlorid in wenigen Augenblicken Amidoazonaphtalin.

Ganz anders, wie mit organischen Basen, verläuft die Umsetzung des Pinennitroschlorid mit unorganischen. Alkoholisches Kali z. B. spaltet leicht Salzsäure aus dem Molekül ab und es entsteht Nitrosopinen $C_{10}H_{15}NO$ ¹⁾.

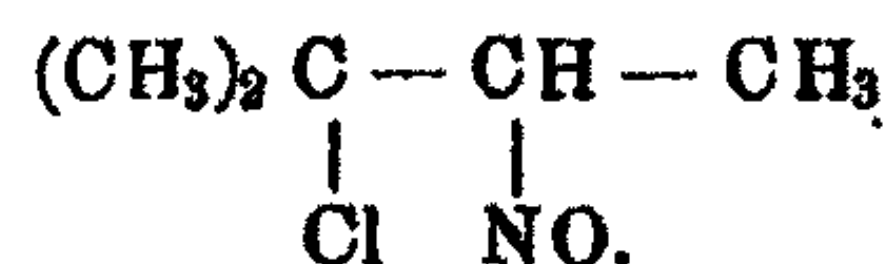
Das Verhalten des schön krystallisirten bei 132° schmelzenden Nitrosopinen weicht von dem Verhalten der isomeren, analog gebildeten Nitrosoverbindungen der Terpenreihe wesentlich ab²⁾. Während z. B. Nitrosolimonen, $C_{10}H_{15}NO$, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren Hydroxylamin abspaltet und eine Verbindung $C_{10}H_{14}O$ (Carvol) entsteht, nach der Gleichung:



wird Nitrosopinen von Säuren gar nicht angegriffen. Man kann es selbst mit concentrirter Schwefelsäure schwach erwärmen und beim Verdünnen mit Wasser fällt die Nitrosoverbindung unverändert wieder aus.

Diese Verschiedenheit beruht nun darauf, dass die isomeren Nitrosoverbindungen die Gruppe $=NOH$ an ein Kohlenstoffatom direct gebunden enthalten, das Nitrosopinen dagegen $-N=O$. Auch davon kann man sich leicht Rechenschaft ablegen, woher dieser Unterschied der Constitution, bei doch absolut analoger Bildungsweise zweier Körper kommt.

In allen bisher beobachteten Fällen, in denen die Gruppe NO an ein Kohlenstoffatom tritt, welches schon Wasserstoff trägt, lagert sie sich um in $=NOH$. Das kann man sehr genau verfolgen beim Trimethyläthylen $(CH_3)_2C=CHCH_3$. Auch dieser Kohlenwasserstoff addirt $NOCl$, es sollte entstehen



Das Nitroschlorid verhält sich aber bei fast allen Reactionen wie eine Verbindung $(CH_3)_2C - C - CH_3$



und die Gruppe $=NOH$ lässt sich ebenso leicht gegen Sauerstoff austauschen, wie beim Nitrosolimonen³⁾.

Wenn nun im Pinennitroschlorid von vorn herein die Gruppe $-NO$ an Kohlenstoff getreten ist, der kein Wasserstoffatom mehr trägt, so ist eine Umlagerung in $=NOH$ auch nicht möglich. Weil

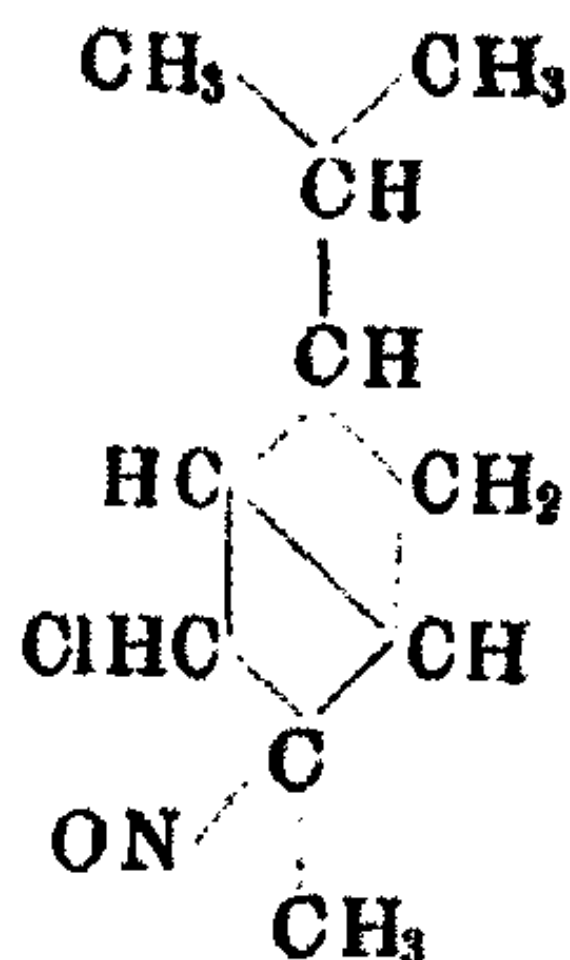
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 252, 254; 252, 183; 258, 345.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 345.

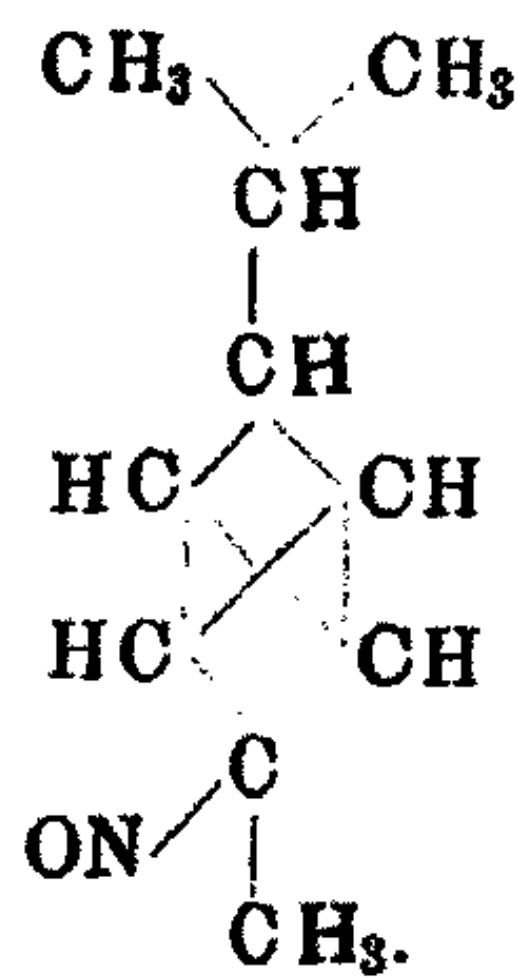
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 295; 245, 246; 248, 161; 262, 325.

dem so ist, sehen wir sowohl das abweichende Verhalten des Pinennitrosochlorid gegen aromatische Basen, als auch das abweichende Verhalten des Nitrosopinen überhaupt hervortreten. Alle Thatsachen werden erklärlich bei Annahme der besprochenen Formel I für Pinennitrosochlorid, sie bleiben unerklärt bei Annahme von Formel II.

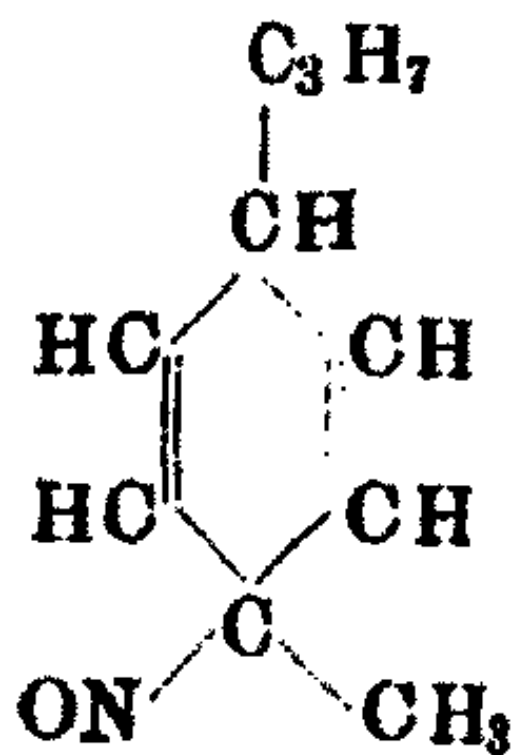
Ist Formel I



für Pinennitrosochlorid richtig, so kann daraus durch Salzsäureabspaltung nur dann Nitrosopinen sich bilden, wenn Chlor mit Wasserstoff aus der *p*-Stellung austritt. Es entsteht die Verbindung:



Ob nun im Nitrosopinen zwei Diagonalbindungen enthalten sind, oder ob man annehmen muss, dass im Augenblick des Entstehens dieser Verbindung eine Bindungverschiebung eintritt, etwa zu



das ist eine Frage, die hier nicht discutirt werden soll ¹⁾.

¹⁾ Vergl. auch die Betrachtungen von Zincke, Ann. Chem. Pharm. 261, 208.

Jedenfalls sieht man, welche Formel auch angenommen wird, dass die Vertheilung der Wasserstoffatome im Nitrosopinen eine sehr symmetrische ist, woraus sich seine überraschende Beständigkeit im Vergleich mit anderen Terpenderivaten vielleicht mit erklärt. Die weiter zu besprechenden Reactionen der Verbindung werden am besten an der Hand der Formel verfolgt, welche diagonale Bindungen aufweist, ohne dass damit gesagt sein soll, dass nicht auch die zweite Formel für die Erklärung der folgenden Thatsachen Dienste leisten kann.

Das Nitrosopinen lässt sich mit Hülfe von Zink und Essigsäure leicht reduciren¹⁾ und es entsteht so eine Base $C_{10}H_{15}NH_2$, das Pinyllamin, deren Bildung ein weiterer Beweis für das Vorhandensein der Gruppe — NO im Nitrosopinen abgibt.

Das Pinyllamin ist flüssig, siedet bei 207—208°, giebt ausgezeichnet krystallisirte Salze, namentlich auch Condensationsproducte mit Aldehyden und sonstige Derivate, die bei dieser Gelegenheit nicht näher beschrieben werden können.

Für diese Betrachtungen ist nur ein Verhalten des Pinyllamins von ganz wesentlichem Interesse.

Erwärmt man nämlich das Chlorhydrat der Base über seinen Schmelzpunkt, so tritt Zersetzung ein, indem sich Salmiak und ein Kohlenwasserstoff bildet und zwar verläuft die Reaction so glatt, wie man es für derartige Reactionen nur erwarten kann.

Um den Kohlenwasserstoff herzustellen, sind mehrere 100 g des Chlorhydrats der Base zersetzt und ein Kohlenwasserstoff abgeschieden worden vom Siedepunkt 176—180°, spec. Gew. = 0.861 bei 20°, $n_D = 1.49032$. Ebenso wie diese physikalischen Eigenschaften, weisen die Analysen darauf hin, dass hier Cymol vorlag und zur Gewissheit wurde das dadurch, dass der Kohlenwasserstoff bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Terephtalsäure und die bei 176° schmelzende Oxypropylbenzoësäure, $C_6H_4 \begin{matrix} C(OH)(CH_3)_2 \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$ gab.

Die Cymol-Bildung aus dem Pinyllamin erfolgt also im Sinne der Gleichung:



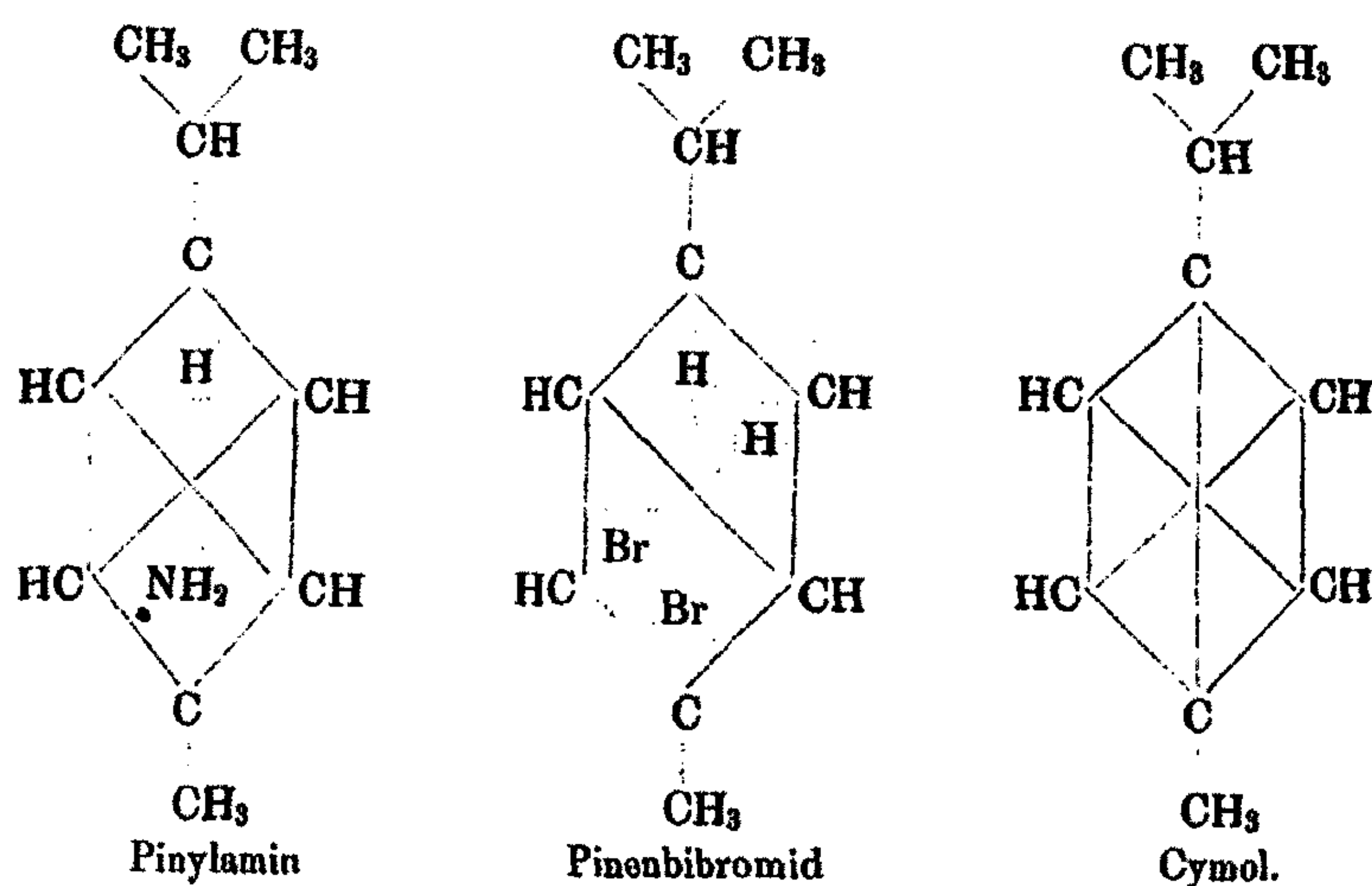
sie erklärt sich mit der angenommenen Structurformel glatt, wenn Amid mit Wasserstoff in der *p*-Stellung austritt.

Dies wichtige Resultat hat gleichzeitig ganz neuerdings noch eine willkommene Ergänzung in einer anderen Beobachtung gefunden. Erhitzt man nämlich das neu entdeckte Pinenbibromid, so entsteht

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 346.

scheinbar als einziges Product gleichfalls *p*-Isopropylmethylbenzol¹⁾, wie mit voller Schärfe nachgewiesen worden ist²⁾).

Dass gerade die beiden zuletzt besprochenen Thatsachen sich mit der angenommenen Pinenformel vortrefflich erklären lassen, zeigt ein Blick auf die aus ihr hergeleiteten Formelbilder für Pinyllamin und Pinenbibromid. Die bei der Cymol-Bildung austretenden Bestandtheile sind eingerahmt:



Ich bitte Sie, Ihre Aufmerksamkeit aber noch auf eine ganz andere Gruppe von Reactionen zu lenken, deren Verlauf ebenso zu Gunsten der aufgestellten Pinenformel spricht:

Bei Verarbeitung der Nebenproducte, welche sich bei der Darstellung von Pinennitroschlorid bilden, ist ein Körper aufgefunden worden, der augenscheinlich einem durch freie Salpetrigsäure eingeleiteten Oxydationsprocess seine Entstehung verdankt. Diese, Pinol genannte Substanz, hat die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, ist also um ein Sauerstoffatom reicher als Pinen, als dessen erstes Oxydationsproduct sie erscheint³⁾.

Im Pinol ist die Aethylenbindung des Pinen noch erhalten geblieben. Es ergibt sich das aus dem Additionsvermögen der Verbindung zu Brom, Nitrosylchlorid, Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Aus den so erhaltenen Derivaten lassen sich durch Umsetzungen wieder zahlreiche andere bereiten, wie z. B. aus dem Bibromid ein

¹⁾ Man vergleiche damit die Beobachtungen von v. Baeyer u. Herb; Ann. Chem. Pharm. 258, 24.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 11.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 249 und 259, 309.

Glycol, aus dem Nitrosochlorid Nitrolamine, aus dem Hydrochlorid und Hydrobromid ein Alkohol u. s. w. Die Eigenschaften der wichtigsten dieser Verbindungen¹⁾ giebt beistehende tabellarische Uebersicht wieder.

$C_{10}H_{16}O$, Pinol, flüssig, Sdp. 183°—184°

$C_{10}H_{16}OBr_2$, Bibromid, Schmp. 94°, rhombisch

$C_{10}H_{16}O(OH)_2$, Pinol-Glycol, Schmp. 125°

$C_{10}H_{16}O \begin{matrix} \diagup OCOCH_3 \\ \diagdown OCOCH_3 \end{matrix}$, Glycol-Acetat, Schmp. 97°—98

$C_{10}H_{16}O \begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$, Glycol-Aethyläther, Schmp. 52°—53°

$C_{10}H_{16}O \cdot NOCl$ Pinol-Nitrosochlorid, Schmp. 103°

$C_{10}H_{16}O \cdot NO \cdot NC_5H_{10}$, Nitrol-Piperidid, Schmp. 159°

$C_{10}H_{16}O \cdot NO \cdot NHCH_2C_6H_5$, » -Benzylamid, » 133°—134°

$C_{10}H_{16}O \cdot NO \cdot NHC_6H_5$, » -Anilid, » 174°—175°

$C_{10}H_{16}O \cdot NO \cdot NHC_{10}H_7$, » - β -Naphthylamid, » 194°—195°

$C_{10}H_{16}O \cdot ClH$ Pinolchlorhydrat, flüssig

$C_{10}H_{16}O \cdot HOH$ Pinolhydrat (Alkohol), Schmp. 131°.

Von diesen Substanzen bietet nächst dem Pinol selbst das grösste Interesse das Pinolhydrat. Diese Verbindung liefert in Berührung mit verdünnten Säuren, dem Terpeneol und Terpinhydrat vergleichbar, unter Wasserabspaltung wieder Pinol. Besonders wichtig ist aber nicht nur ihre künstliche Bildung aus dem Chlor- oder Bromhydrat, sondern der Umstand, dass sie identisch ist mit dem lange bekannten krystallinischen Körper, der entsteht, wenn feuchtes Terpentingöl in einer Sauerstoffatmosphäre dem Sonnenlicht ausgesetzt wird²⁾. Dadurch ist die einfache Beziehung des Pinols zum Pinen in doppelter Weise sicher gestellt.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht Pinol ganz glatt in Terebinsäure $C_{10}H_{16}O_4$ über³⁾, Pinolhydrat⁴⁾ und Pinolglycol dagegen in die um 1 Kohlenstoffatom reichere Terpenylsäure $C_{11}H_{18}O_4$, d. h. es entstehen die beiden Säuren, welche man früher schon durch directe Oxydation von Pinen erhalten hat. Und zwar bildet sich aus dem eine Aethylenbindung enthaltenden Pinol die kohlenstoffärmere Säure, aus den beiden Verbindungen, welche aus dem Pinol durch Auflösung der Aethylenbindung entstanden sind, die um ein Kohlenstoffatom reichere Säure. Durch die Addition von 1 Mol. Wasser wird also schon 1 Atom Kohlenstoff vor der Oxydation geschützt.

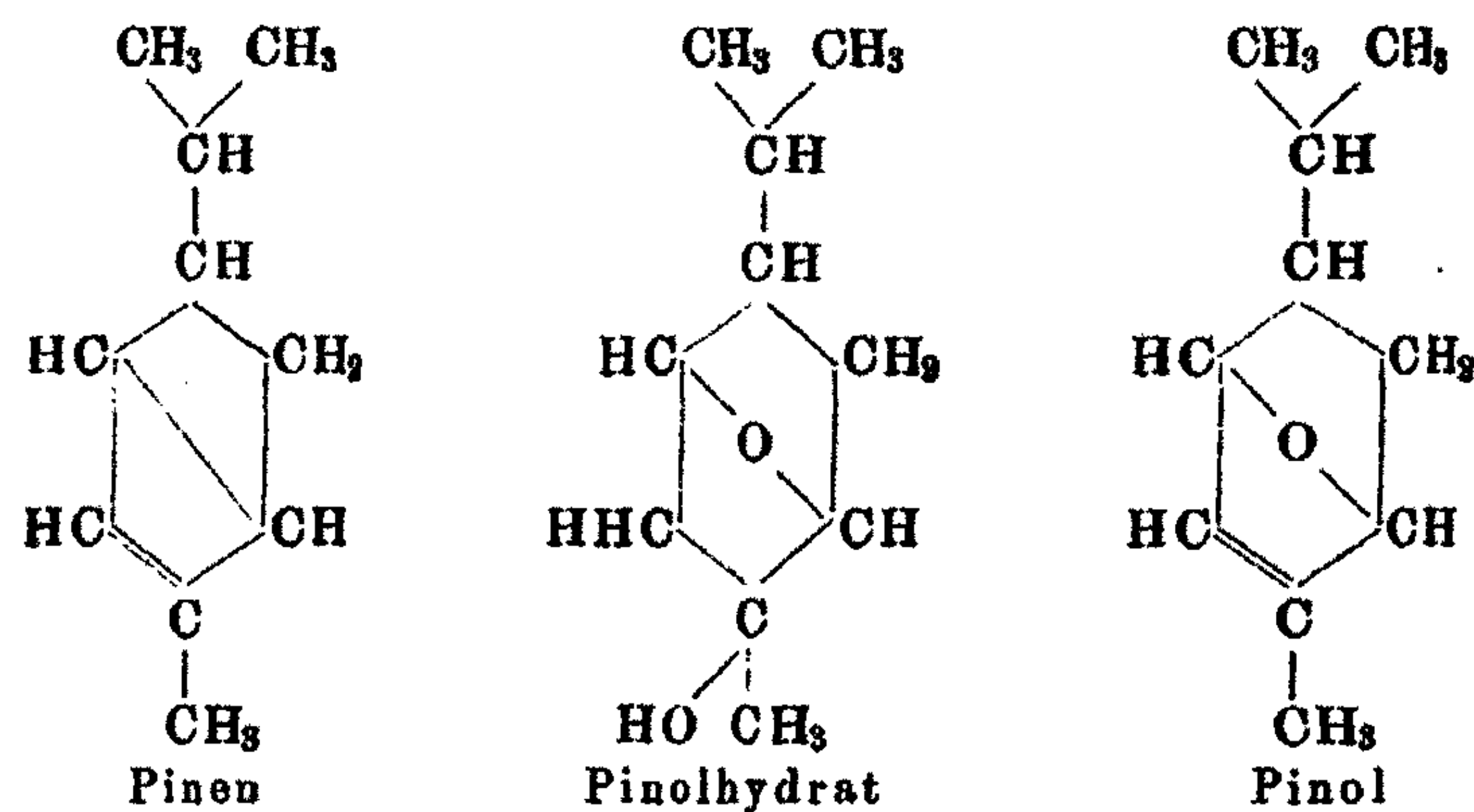
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 253, 249 und 259, 309.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 259, 316.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 253, 258 und 259, 317.

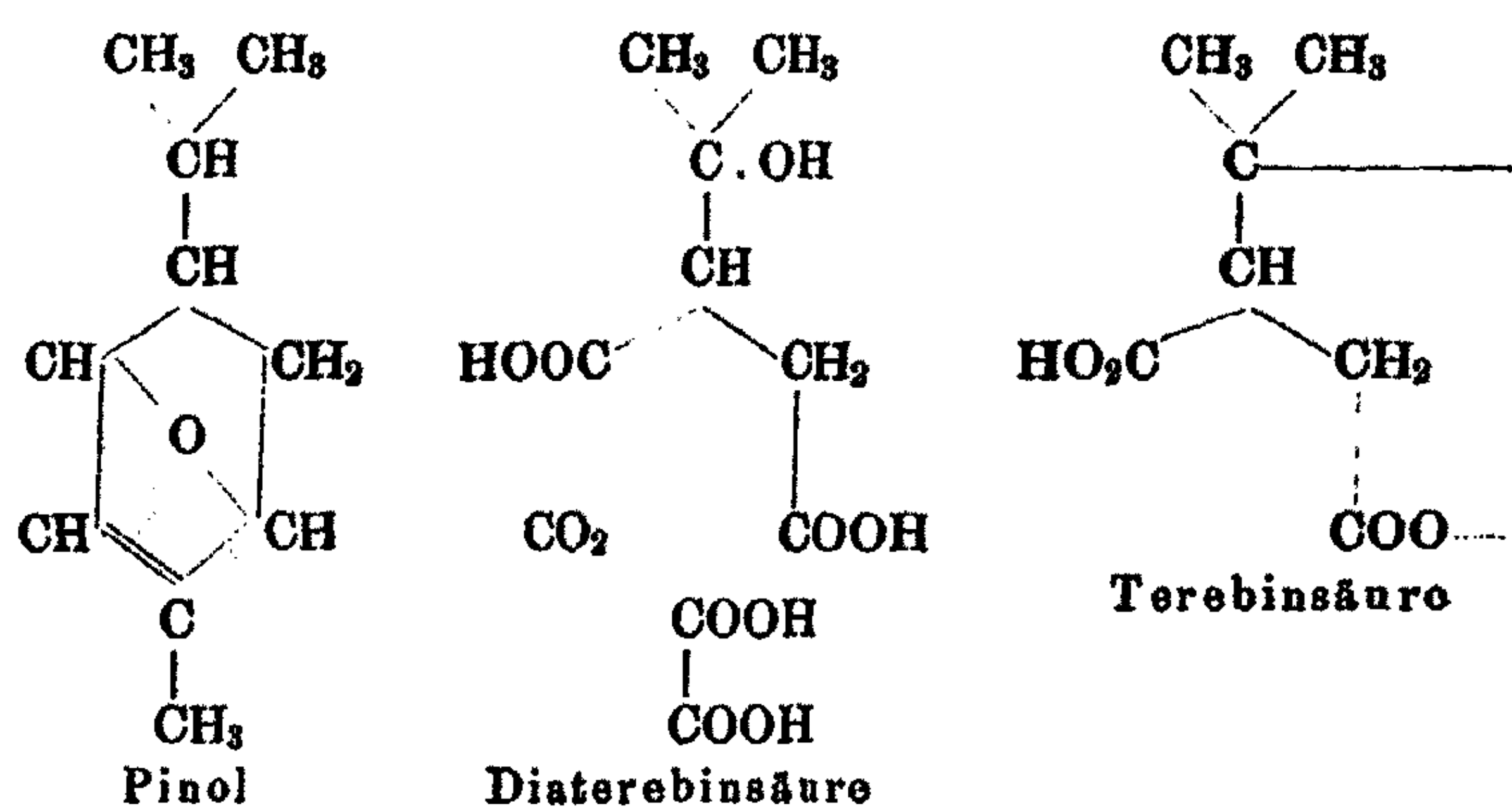
⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 259, 319.

Die Entstehung des Pinol selbst muss man sich wohl so denken, dass bei sehr gemässiger Oxydation Pinen zunächst unter Lösung der Aethylenbindung Wasser addirt. Dadurch wird diese Stelle vor weiteren Angriffen der Oxydation geschützt. Nun erfolgt eine Lösung der Diagonalbindung, unter Einschiebung eines Atoms Sauerstoff und Bildung von Pinolhydrat.



In saueren Flüssigkeiten giebt das Hydrat dann alsbald wieder Wasser ab und es entsteht Pinol. Dabei ist allerdings nicht zu vergessen, dass die Lösung der Diagonalbindung im Pinen mit einer Bindungsverschiebung Hand in Hand gehen könnte, die Stellung des Sauerstoffatoms im Pinol also noch nicht zweifellos feststeht.

Immerhin ist es wichtig zu zeigen, dass der Uebergang von Pinen in Terebinsäure mit der angenommenen Pinen-Formel sich in elegantester Weise erklärt, wenn man die Bildung eines Zwischenproductes von der Formel, wie sie dem Pinol provisorisch gegeben ist, annimmt. Es wird das durch einen Blick auf die entsprechenden Symbole sofort klar:



Somit lassen sich alle gut verbürgten und wichtigen, über das Verhalten des Pinen bekannten Thatsachen, welche auf der vorliegenden Uebersichtstabelle S. 1554 aufgezeichnet sind, in völlig befriedigender Weise mit der von mir vertheidigten Pinenformel erklären. Dieselbe trägt auch der Thatsache Rechnung, dass das Pinen eine active Verbindung ist, denn sie enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Sie erklärt namentlich auch, weshalb das Pinen zwar in Cymol übergeführt werden kann, weshalb aber alle Bemühungen vergeblich waren, durch einfache Hydrirung des Cymols zum Pinen zu gelangen. Das Pinen ist eben kein gewöhnliches Hydrocymol, wie ich mich früher ausgedrückt habe¹⁾. Noch weniger wie das Pinen aus Cymol, wird man je Pinyllamin aus Amidocymol erhalten können, denn im Pinyllamin steht eine Methyl- und eine Amid-Gruppe an demselben Kohlenstoffatom, was in einem Benzolderivat ja nie der Fall sein kann. Trotzdem hat das Pinyllamin die Formel eines Bihydroamidocymols und geht mit Leichtigkeit in Cymol über. Das Terpentinöl und seine Derivate sind eben Hydroverbindungen der Benzolreihe von ganz eigenenthümlichem Charakter. Das findet in der jetzigen Formel vollständig Wiedergabe und deshalb wird man sie als Ausdruck für die Constitution des Terpentinöls solange benutzen dürfen, bis Jemand eine Formel findet, die allen Thatsachen besser Rechnung trägt. Eine bloss negative Kritik verdient, nachdem das thatsächliche Material einen so grossen Umfang erreicht hat, keine Berücksichtigung mehr. Vollständig befriedigende Symbole lassen sich eben bekanntlich bisher auch für Verbindungen wie das Benzol und Naphtalin nicht aufstellen.

Ich wende mich nun zum

Camphen und Fenchon.

Die Frage nach der Constitution des Camphens hängt auf das Engste zusammen mit der Frage nach der Constitution des Camphers. Campher lässt sich ganz glatt in Camphen überführen. Man reducirt zu dem Zweck Campher zu Borneol²⁾ und gelangt von diesem durch Wasserentziehung³⁾ direct zum Camphen oder dadurch, dass man das Borneol erst in Bornylchlorid verwandelt und diesem mit Anilin Salzsäure entzieht⁴⁾.

Das Verhalten des Camphers ist bisher am besten erklärbar mit Zugrundelegung der Bredt'schen Formel. Die eben erörterten

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 48.

²⁾ Ann. d. Chem. 230, 225.

³⁾ Ann. d. Chem. 230, 240.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 230, 233.

Pinen, C₁₀H₁₆.

Sdp. = 155—156°; spec. Gew. = 0.858; n_D = 1.4655.

C₁₀H₁₇Cl, sogen. künstlicher Campher
Sdp. = 207—208°; Schmp. = 125°

C₁₀H₁₇Br, C₁₀H₁₆. Br₂,
Schmp. = 90°. krystallisirt, Schmp. 169—170°

C₁₀H₁₆.NOCl)
Pinennitroschlorid, Schmp. = 103°

C₁₀H₁₆, Camphen,

C₁₀H₁₅NO, Schmp. = 132°

C₁₀H₁₆ < $\begin{matrix} \text{NO} \\ \text{N} \end{matrix}$ C₅H₁₀, Schmp. = 119°

C₁₀H₁₆ < $\begin{matrix} \text{NO} \\ \text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, Schmp. = 122°

Nitrolamine.

C₁₀H₁₅NH₂,

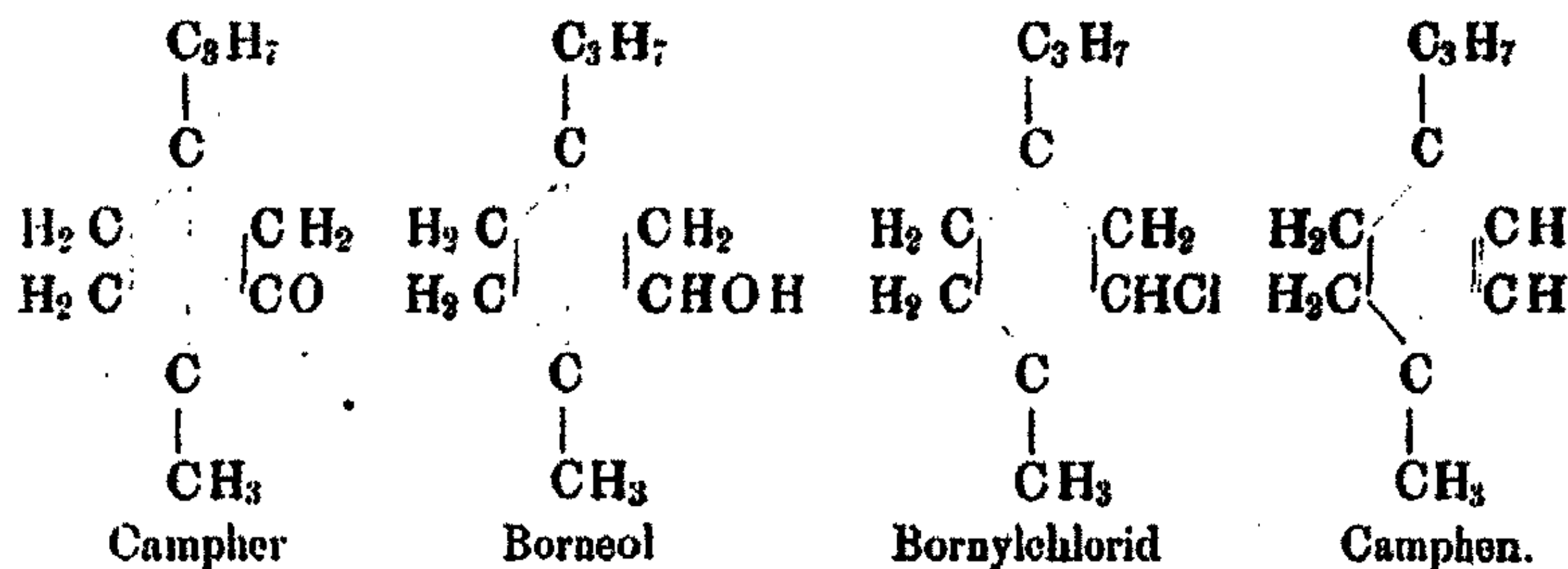
Pinylamin, Sdp. = 207—208°.

C₁₀H₁₄

p-Isopropylmethylbenzol.

- Umwandlungen des Pinen
- a) durch erh. Temperatur: Dipenten, Polyterpene, Isopren (C₅H₈).
 - b) Säuren: Terpeneol (C₁₀H₁₈O), Terpinhydrat (C₁₀H₂₀O₂ + H₂O), Cineol (C₁₀H₁₈O). Dipenten, Terpinen, Camphen.
 - c) Oxydation: Pinol (C₁₀H₁₆O), Pinolhydrat (C₁₀H₁₈O₂). Terebinsäure (C₇H₁₀O₄), Terpenylsäure (C₈H₁₂O₄).

Vorgänge stellen sich mit Zuhilfenahme dieser Formel folgendermassen dar:



Das Verhalten des Camphens lässt sich mit der gewonnenen Vorstellung von der Constitution desselben wohl vereinigen. Etwas weniger glatt, wie die Bildung aus dem Campher, ist allerdings die Entstehung des Camphens aus dem Pinenchlorhydrat mit jener Formel in Einklang zu bringen. Unmöglich erscheint der Vorgang aber nicht ¹⁾. Da bei demselben jedenfalls Umlagerungen oder Bindungsverschiebungen im Spiele sind, wird man die Structur des Camphens viel sicherer mit Kenntniss der Constitution des Camphers als mit Kenntniss der Constitution des Pinen erschliessen können. Thatsachen, welche auf die Natur des Camphers mehr Licht werfen, sind daher auch von diesem Gesichtspunkt aus besonders willkommen.

Bis vor Kurzem musste der Campher als ein Körper sui generis gelten. Man kannte keine Verbindung von ganz analogem Verhalten. In den isomeren Verbindungen, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, wie z. B. im Pinol und Pulegon sind sicher völlig andere Bindungsverhältnisse der Kohlenstoffatome unter einander anzunehmen.

Durch die alle wissenschaftlichen Bestrebungen immer in der eigennützigsten und dankenswertheiten Weise fördernden Chemiker der Firma Schimmel & Co. wurde ich nun unlängst auf eine in manchen Fenchelölen enthaltene, flüssige campherähnliche Verbindung aufmerksam gemacht, deren nähere Untersuchung für die hier in Betracht kommenden Fragen von grösstem Interesse geworden ist.

Diese Verbindung, die fortan als Fenchon bezeichnet werden soll, ist nicht nur mit Campher isomer, sondern theilt mit ihm auch fast alle für Campher speciell charakteristischen Reactionen.

Ich will hier nur die wichtigsten hervorheben.

Fenchon giebt ein prachtvoll krystallisirendes Oxim $\text{C}_{10}\text{H}_{16} = \text{NOH}$, das dem Campheroxim in seinem sehr merkwürdigen Verhalten gegen

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 51.

verdünnte Säuren vollständig gleicht. Es geht in Berührung mit diesen nämlich in eine nitrilartige Verbindung $C_9H_{15}CN$ über, welche in ein Isoamid, $C_9H_{15}CONH_2$, in eine Base $C_9H_{15}CH_2NH_2$, eine Säure $C_9H_{15}COOH$ verwandelt werden kann, Verbindungen, die theilweise den aus dem Campheroxim erhältlichen zum Verwechseln ähnlich, aber mit ihnen isomer sind.

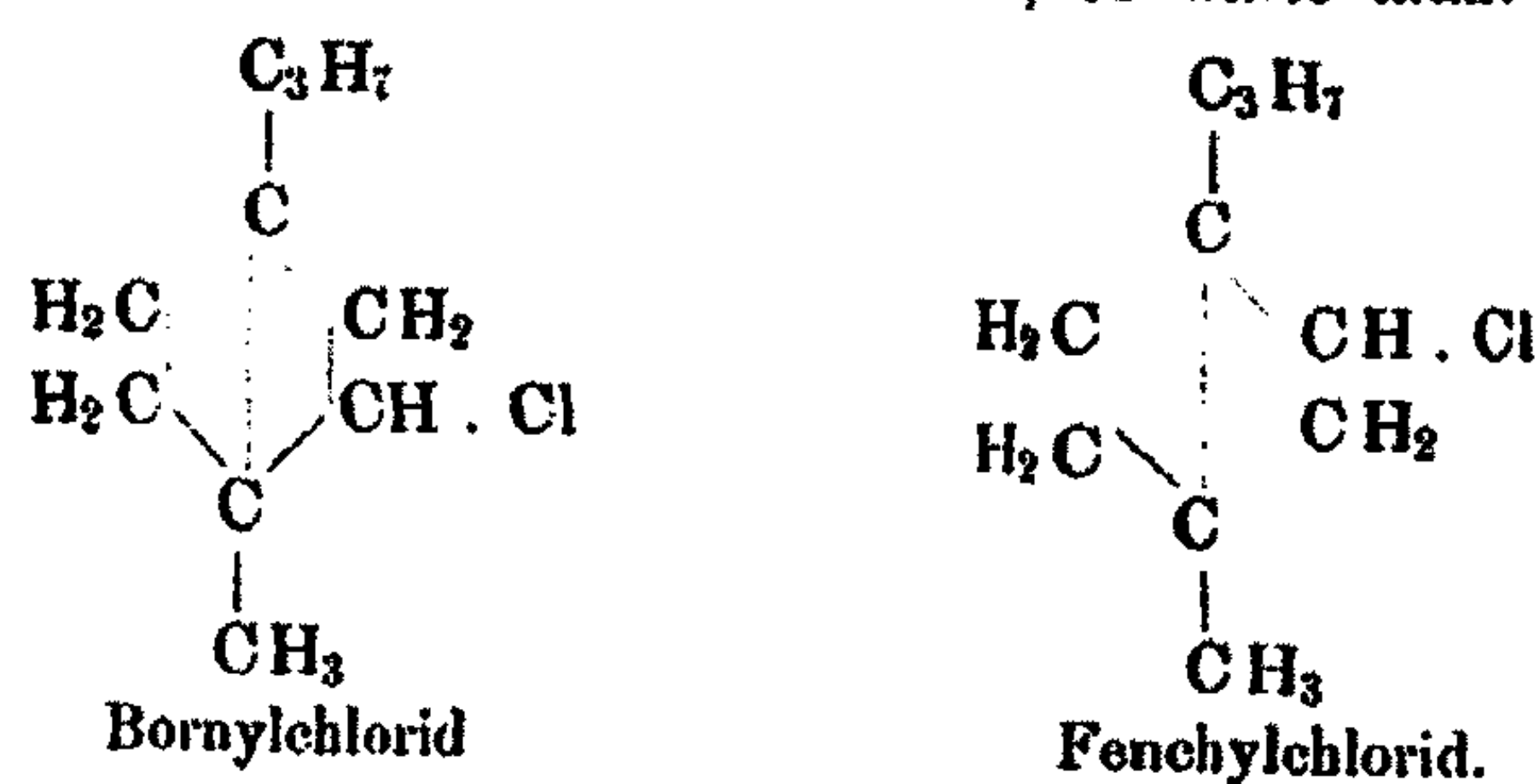
Campher lässt sich nach den schönen Versuchen Leuckart's durch Erhitzen mit Ammoniumformiat in die Formylverbindung einer Base $C_{10}H_{17}NH_2$, das Bornylamin, verwandeln. Mit Hilfe derselben Reaction kommt man, vom Fenchon ausgehend, quantitativ zu einer isomeren Base, dem Fenchylamin, die prachtvoll krystallisierende Derivate liefert.

Campher giebt bei der Reduction Borneol, dieses lässt sich, wie eben erörtert wurde, in Bornylchlorid und Camphen überführen¹⁾.

Fenchon geht bei entsprechender Behandlung ganz ebenso glatt in Fenchylalkohol, Fenchylchlorid und Fenchon, $C_{10}H_{16}$, über.

Ein Blick auf eine tabellarische Zusammenstellung (auf Seite 1557) der Verbindungen der Fenchon- und der Campher-Reihe lässt die Analogie im chemischen Verhalten der Ausgangsmaterialien einerseits, die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften der einzelnen Substanzen andererseits am besten hervortreten²⁾.

Die so grosse Aehnlichkeit im ganzen Charakter der Substanzen konnte zu der Ansicht verleiten, sie seien stellungsisomer in dem Sinne, dass im Campher das Sauerstoffatom in der Ortho-, im Fenchon in der Meta-Stellung zum Methyl sich befindet. Das Entsprechende würde für die Chloratome im Bornylchlorid und Fenchylchlorid gelten. Betrachtet man nun die resultirenden Formeln, so hätte man:



Denkt man sich aus diesen Verbindungen 1 Mol. ClH abgespalten, so kommt man — wie eine kurze Ueberlegung sofort zeigt — immer zu identischen Kohlenwasserstoffen, sei es, dass man den zur Salz-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 231.

²⁾ Näheres über Fenchon und seine Derivate. Ann. Chem. Pharm. 259, 324. 263, 129.

	Fenchon - Reihe	Campher - Reihe
$C_{10}H_{16}O$	Fenchon { Spec. Gew. = 0.9465 (bei 19°) Schmp. = + 6° Sdp. = 192°	Campher { Schmp. = 173° Sdp. = 204°
$C_{10}H_{16}H.OH$	Alkohol { Spec. Gew. = 0.938 (bei 50°) Schmp. = 40° Sdp. = 201°	Borneol { Schmp. = 206° Sdp. = 212°
$C_{10}H_{16}H.Cl$	Fenchylchlorid. Flüssig; Sdp. = 84° (bei 11 mm)	Bornylchlorid. Fest.
$C_{10}H_{16}$	Fenchien { Flüssig; spec. Gew. = 0.864 (bei 20°) Sdp. = 158-160°	Camphen { Fest; Schmp. 50°; spec. Gew. = 0.85 (bei 50°) Sdp. = 160°
$C_{10}H_{16}.H.NH_2$	Fenchylamin { Flüssig Sdp. = 195°	Bornylamin { Schmp. = 159° Sdp. = 199-200°
$C_{10}H_{17}NH.CO.H$	Formylfenchylamin. Schmp. 87°	Formylbornylamin. Schmp. 60-61°
$C_{10}H_{17}NHCOCH_3$	Acetylfenchylamin. Schmp. 92°	Acetylbornylamin. Schmp. 141°
$C_{10}H_{17}NH.CO.C_6H_5$	Benzoylfenchylamin. Schmp. 89.5°	Benzoylbornylamin. Schmp. 131°
$C_{10}H_{16}NOH$	Oxim { Schmp. über 150°	Oxim. Schmp. 118°
$C_9H_{15}CN$	Sdp. ca. 240°	216-217°
$C_9H_{15}CH_2NH_2$	Sdp. 217-218°	194-196°
$C_9H_{15}CONH_2$	Sdp. ca. 240° (?)	124-125°
$C_9H_{15}COOH$	Schmp. 118-114°	254-255°
C_9H_{16}	Sdp. 257-260°	130-140°

säurebildung nöthigen Wasserstoff von einem in der Ortho-, oder einem in der Para-Stellung befindlichen Kohlenstoffatom fortnimmt.

Nun ähnelt das Fenchon dem Camphen wohl im allgemeinen Charakter, namentlich der Geruch, das hohe spec. Gewicht, das moleculare Brechungsvermögen, der Siedepunkt stimmen bei beiden überein, aber es sind doch nur isomere Körper. Camphen ist das einzig bekannte feste Terpen, Fenchon ist flüssig.

Somit sieht man sich genöthigt, entweder die Bredt'sche Campherformel und mit ihr die entsprechende Camphenformel fallen zu lassen, oder eine andere Erklärung für die zwischen Fenchon und Campher bestehende Isomerie zu suchen. Eine solche Erklärung könnte man darin finden, dass die gegenseitige Bindung der 6 ringförmig mit einander verknüpften Kohlenstoffatome im Fenchon zwar dieselbe sei wie im Campher, die Vertheilung der Seitenketten aber eine andere.

Letzteres scheint in der That der Fall zu sein. Fenchon giebt nämlich bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nicht Campher-säure, $C_{10}H_{16}O_4$, sondern Dimethylmalonsäure $(CH_3)_2C(CO_2H)_2$ und Essigsäure.

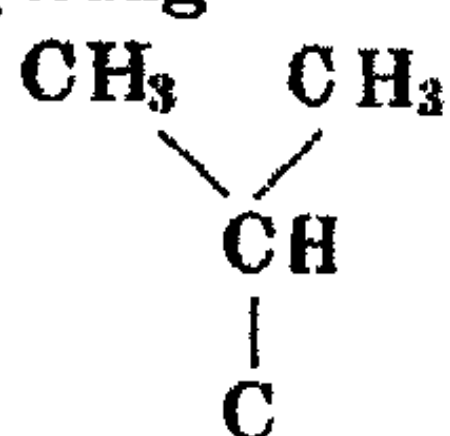
Die Bildung von Dimethylmalonsäure setzt im Fenchon unbedingt das Vorhandensein der Atomgruppierung



C



voraus, während man im Campher wohl jedenfalls eine Isopropylgruppe und damit die Gruppierung



C C

wird annehmen müssen.

Leider haben weitere Arbeiten über die Constitution des Fenchons ihren Abschluss noch nicht erreicht. Doch lässt sich hoffen, dass sie zu Resultaten führen, welche nicht nur eine Formel für Fenchon und Fenchon aufzustellen, sondern auch Schlüsse auf die Constitution von Campher und Camphen zu ziehen erlauben werden.

Limonen und Dipenten.

Dass die beiden genannten Kohlenwasserstoffe, auf welche ich nunmehr die Aufmerksamkeit lenken möchte, als structuridentisch auf-

zufassen sind, bedarf wohl nicht einer nochmaligen Auseinandersetzung. Das Dipenten ist eben die »Traubensäure-Modification« des in einer rechts- und links drehenden Form existirenden Limonen¹⁾. Die Beobachtungen, welche über das Verhalten der Limonen- und der Dipenten-Verbindungen gemacht sind, lassen sich demnach in gleicher Weise für Schlüsse auf die Constitution verwerthen.

Hinsichtlich ihres physikalischen Verhaltens weichen Limonen- und Dipenten-Verbindungen stets erheblich von einander ab. Die Dipenten-Verbindungen sind selbstverständlich immer inactiv. Häufig besitzen sie einen höheren Schmelzpunkt, als die activen Componenten, es ist das aber durchaus nicht immer der Fall. Folgende Zusammenstellung lässt das deutlich hervortreten:

	Reihe des	
	Limonen	Dipenten
Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$	105°	124°
Nitrol-Piperidid } α	94°	154°
	} β	110°
Nitrol-Anilid } α	113°	126°
	} β	153°
Carvoxim, $C_{10}H_{14}NOH$	72°	93°
Hydrochlor-Carvoxim, $C_{10}H_{14} \left\langle \begin{smallmatrix} H \\ Cl \end{smallmatrix} \right\rangle NOH$	135°	125°

Ebensowenig, wie bezüglich der Schmelzpunkte, lässt sich hinsichtlich der Löslichkeits- und der Krystallisationsverhältnisse bei den Dipenten- und Limonen-Derivaten eine ausnahmslose Regelmässigkeit constatiren. Was die Krystallisationsfähigkeit anbelangt, so ist allerdings eine Erscheinung so häufig zu beobachten, dass sie besondere Erwähnung verdient. Wenn die activen Verbindungen scharf ausgebildete, gute Krystalle aufweisen, kann man ziemlich sicher darauf rechnen, dass es schwer sein wird, die durch Vermischen gleicher Theile der + und - Limonen-Verbindung erzielte inactive Dipenten-Verbindung in gut messbaren Krystallen herzustellen und umgekehrt, wenn die activen Verbindungen mangelhaft krystallisiren, krystallisirt die inactive häufig vortrefflich. Eines besonderen Hinweises bedarf es auf die ungemein complicirten *Isomerieverhältnisse*, welche innerhalb dieser Terpen-Typen sich vorfinden²⁾.

Schon beim Bromiren des Limonen beobachtet man das Auftreten eines flüssigen und eines krystallisirten Tetrabromids.

Besonders verwickelt gestalten sich aber die Isomerien, welche bei der Bildung und der Umsetzung der Nitroschloride zu Nitroaminen in die Erscheinung treten. Indess ist es gelungen, diese Ver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 221, 225; 252, 123.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 106.

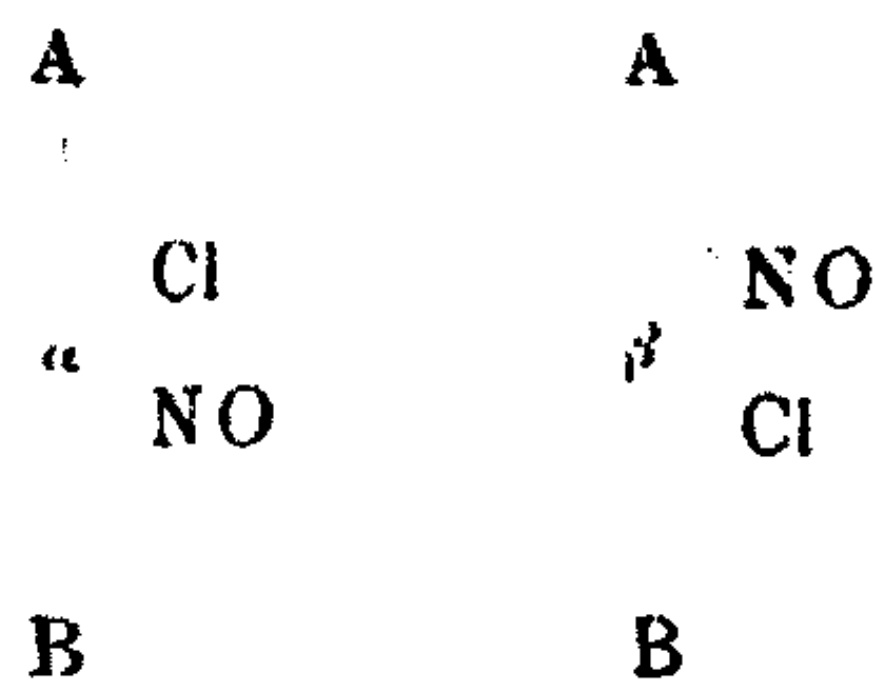
hältnisse vollkommen durchsichtig zu machen, und ich will sie an einem Beispiel näher erläutern.

Limonen verbindet sich unter den schon erörterten Bedingungen sehr leicht mit Nitrosylchlorid. Das früher für einheitlich gehaltene Product hat sich aber als ein Gemenge von 2 Isomeren herausgestellt, die als α - und β -Nitrosochlorid unterschieden werden ¹⁾. Da sowohl aus Rechts- wie aus Links-Limonen Verbindungen von entsprechenden Eigenschaften erzeugt werden können, giebt es demnach 4 verschiedene active Limonennitrosochloride.

Die α -Limonennitrosochloride sind in Aether sehr leicht löslich und zeigen ein ganz hervorragendes Krystallisationsvermögen. Die allerdings auch bei niederer Lufttemperatur leider nur wenige Wochen haltbaren Krystalle gehören zu den am schönsten krystallisirenden Substanzen der Terpengruppe. Die β -Limonennitrosochloride sind in kaltem Aether ganz ungemein schwer löslich, lassen sich überhaupt nur in krystallinischer Form erhalten und ähneln dem Pinennitrosochlorid, namentlich auch rücksichtlich ihrer verhältnissmässigen Beständigkeit. Die β -Nitrosochloride lassen sich in reinem Zustand Monate lang unverändert aufbewahren.

Sowohl α - als auch β -Nitrosochloride sind in demselben Sinne activ, wie die Muttersubstanz, nur drehen die β -Verbindungen etwas schwächer als die α -Verbindungen ²⁾.

Da die Nitrosochloride durch Auflösung einer Aethylenbindung und Anlagerung der Bestandtheile NO und Cl an die beiden vorher doppelt gebundenen C-Atome entstehen, liegt die Annahme nahe, die Verschiedenheit des α - und β -Nitrosochlorids sei darauf zurückzuführen, dass jene Anlagerung verschiedenartig, etwa im Sinne der Formelbilder



erfolgen könne.

Diese Annahme ist aber völlig unzulässig, denn α - und β -Nitrosochlorid geben durchgehends völlig identische Derivate ³⁾, wenn man sie mit anderen Körpern in Umsetzung bringt. Sie müssen also als structuridentische Verbindungen aufgefasst werden. Möglicherweise stehen sie im Verhältniss der Polymerie.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 109.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 112.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 113.

Bildet man aus einem der Nitrosochloride ein Nitrolamin, so beobachtet man weiter eine sehr merkwürdige Thatsache.

Indem z. B. in dem so ausserordentlich schön krystallisirenden und ganz unzweifelhaft völlig einheitlichen α -Nitrosochlorid bei der Umsetzung mit Aminen, wie man wenigstens zunächst annehmen muss, das Chlor gegen das Radical NHR ausgetauscht wird, entsteht nicht nur eine Base, sondern es werden gleichzeitig zwei isomere Nitrolamine gebildet von ganz auffallend verschiedenem physikalischen Verhalten. Das Rotationsvermögen des einen Amins entspricht dem der Muttersubstanz, das andere dreht im entgegengesetzten Sinn. Die beiden Basen zeigen auch einen verschiedenen Schmelzpunkt und vermögen sich, trotz ihres entgegengesetzten optischen Verhaltens, nicht zu neutralisiren, d. h. zu einem neuen chemischen Individuum zu vereinigen.

Da man sowohl vom Rechts- als auch vom Links-Limonen ausgehend ein α -Nitrosochlorid bereiten kann, jedes derselben aber je zwei optisch verschiedene Nitrolamine liefert, giebt es demnach immer je vier Nitrolamine der Limonen-Reihe, von denen je zwei denselben Schmelzpunkt, aber entgegengesetzte Rotationsrichtung aufweisen.

Wenn man nun Lösungen der gleich schmelzenden, aber verschieden drehenden Nitrolamine, von denen, nach dem Gesagten, das eine eine Rechts-, das andere eine Links-Limonenderivat ist, mit einander vermischt, so krystallisirt eine inactive Dipenten-Verbindung von anderen Eigenschaften aus. Solcher Dipenten-Verbindungen kann man also immer je zwei erhalten, und sie werden als α - und β -Dipenten-Verbindungen unterschieden.

Man kommt, wie schon hervorgehoben wurde, zu identischen Substanzen, sei es dass man vom α - oder β -Nitrosochlorid ausgeht. In beiden Fällen erhält man dieselben sechs isomeren Nitrolamine (4 active, der Limonen-Reihe angehörige und 2 inactive, der Dipenten-Reihe angehörige¹⁾). Welche Art von Amin man für die Umsetzung anwendet, ist auch gleich, man trifft immer auf analoge Verhältnisse.

Vollkommen durchgeführt für die Rechts- und Links-Limonenreihe sind diese Beobachtungen unter Anwendung von Anilin, Piperidin und zum Theil Benzylamin. Am klarsten wird man sich die complicirte Sachlage, deren Entwirrung mit sehr bedeutenden experimentellen Schwierigkeiten verknüpft war, machen, wenn man einen Blick auf die beistehende Tabelle (s. auf Seite 1562) wirft, in der die Verhältnisse, wie sie sich z. B. bei den Anilin-Derivaten gestalten, schematisch verdeutlicht sind.

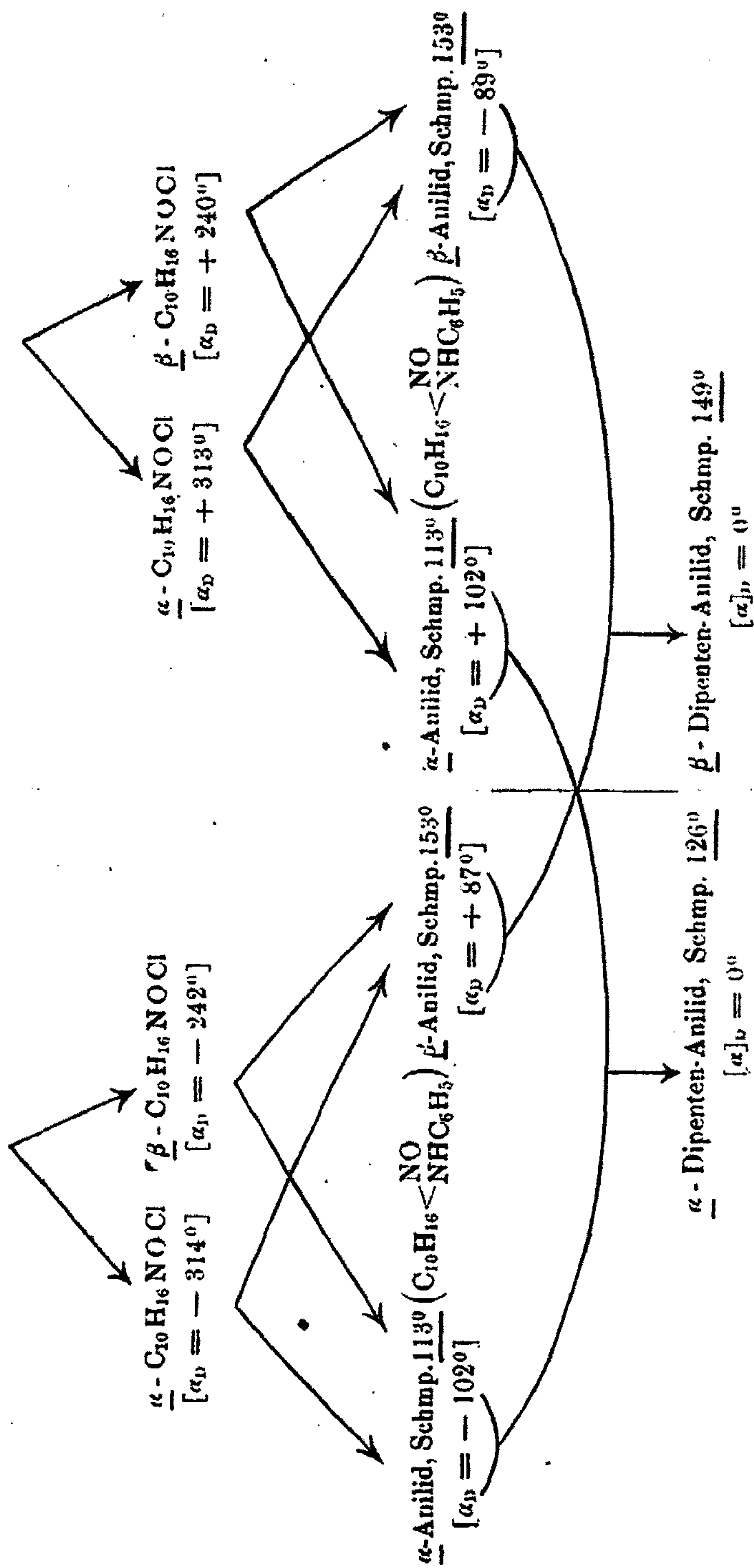
Eine einwurfsfreie Erklärung für diese Beobachtungen zu geben, ist bisher schwierig, besonders, wenn man genöthigt ist, die α - und β -Nitrolamine als structuridentisch zu betrachten. Die Erklärung,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 123.

Isomeren in der Limonen-Reihe.

Links-Limonen,
 $C_{10}H_{16}$, $[\alpha_D] = -106.8^\circ$

Rechts-Limonen,
 $C_{10}H_{16}$, $[\alpha_D] = +106.8^\circ$



welche E. Fischer giebt, der neuerdings ähnliche Erscheinungen innerhalb der Zuckergruppe beobachtet hat¹⁾, lässt sich nämlich dann auf die besprochenen Verhältnisse nicht wohl anwenden. E. Fischer nimmt an, dass bei der Reaction, welche das Auftreten zweier optisch-versehiedenen Derivate aus derselben Muttersubstanz einleitet, ein Kohlenstoffatom zu einem asymmetrischen wird.

Nun lässt sich für die α -Nitrolamine experimentell nachweisen, dass sie aus den Nitrosochloriden durch directen Austausch von Chlor gegen NHR entstehen. Wenn sich die β -Nitrolamine analog bilden, so wird eben die schon für die Nitrosochloride anzunehmende Asymmetrie der Kohlenstoffatome bei dem Uebergang von Nitrosochlorid in die Nitrolamine in keiner Weise verschoben. Anders liegt die Sache, wenn sich bei näherer Untersuchung herausstellen sollte, dass die β -Nitrolamine ihre Entstehung nicht einem directen Austausch von Chlor gegen Aminrest verdanken, sondern einer secundären, von einer Atomverschiebung begleiteten Reaction.

Wie dem aber auch sei: ein näheres Studium dieser eigenartigen, in solcher Vollständigkeit zum ersten Mal an dem Beispiel der Nitrolamine bekannt gewordenen Verhältnisse, dürfte für die Ausbildung unserer Vorstellungen von der Ursache der optischen Verschiedenheit chemisch identischer Substanzen sehr förderlich werden.

Auch sonstige Reactionen des Limonen, welche für die Beurtheilung der Constitution des Kohlenwasserstoffs von Wichtigkeit sind, bieten der Erklärung mancherlei Schwierigkeiten.

Dass zwei Aethylenbindungen in dem Kohlenwasserstoff enthalten sind, kann wegen der leichten Bildung der Tetrabromide und der Existenz von Halogenwasserstoffderivaten, welche 2 Moleküle der betreffenden Säure enthalten, nicht bezweifelt werden.

Dass der Kohlenwasserstoff in trockenem Zustand nicht mehr wie 1 Molekül Salzsäure aufnimmt, dass also die beiden Aethylenbindungen nicht gleichwerthig sind, oder die eine scheinbar leicht in eine Diagonalbindung sich verwandelt, kann auffallen. Eine derartige Erscheinung entbehrt aber nicht der Analogie. Das von v. Baeyer studirte Verhalten der Bihydroterephthalsäure gegen Brom kann damit in Parallele gestellt werden²⁾.

Ausserdem zeigt sich ja, dass die Monohydrochloride $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ der Limonen- und Dipentenreihe doch ungesättigte Verbindungen sind, welche Brom³⁾, sowie die Gruppen $NOCl$ und Untersalpetrigsäure leicht addiren³⁾, ebenso wie die Nitrosochloride $C_{10}H_{16}NOCl$ ⁴⁾ und

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3634.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 153; 258, 13, 21, 194.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 260.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 257.

die aus diesen gewonnenen Nitrolamine ihre Additionsfähigkeit gegenüber den Halogenwasserstoffsäuren keineswegs eingebüsst haben.

Man kann zahlreiche Hydrochlor-Nitrolamine der Limonen- und Dipentenreihe bereiten ¹⁾, sowohl durch Salzsäure-Addition aus Nitrolaminen, als auch durch Umsetzung der aus den Hydrochloriden $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ gewonnenen Substanzen $C_{10}H_{16}HCl \cdot NOCl$ und $C_{10}H_{16}HCl \cdot N_2O_4$. Die Existenz zweier Aethylenbindungen im Limonen ist also nicht wohl zu bestreiten.

Ungenügend erklärt bleibt in diesem Kapitel nur eine Thatsache, nämlich die, weshalb es sich bisher als unmöglich erwiesen hat, active Verbindungen der Formel $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$, $C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$ u. s. w. zu bereiten, während doch die Tetrabromide und alle sonstigen Derivate sich eben so gut in der Limonen- wie in der Dipentenreihe gewinnen lassen. —

Von besonderem Werth für die Constitutionsbestimmung des Limonen erscheint die Beobachtung von Goldschmidt ²⁾, dass Carvoxim identisch ist mit Nitrosolimonen.

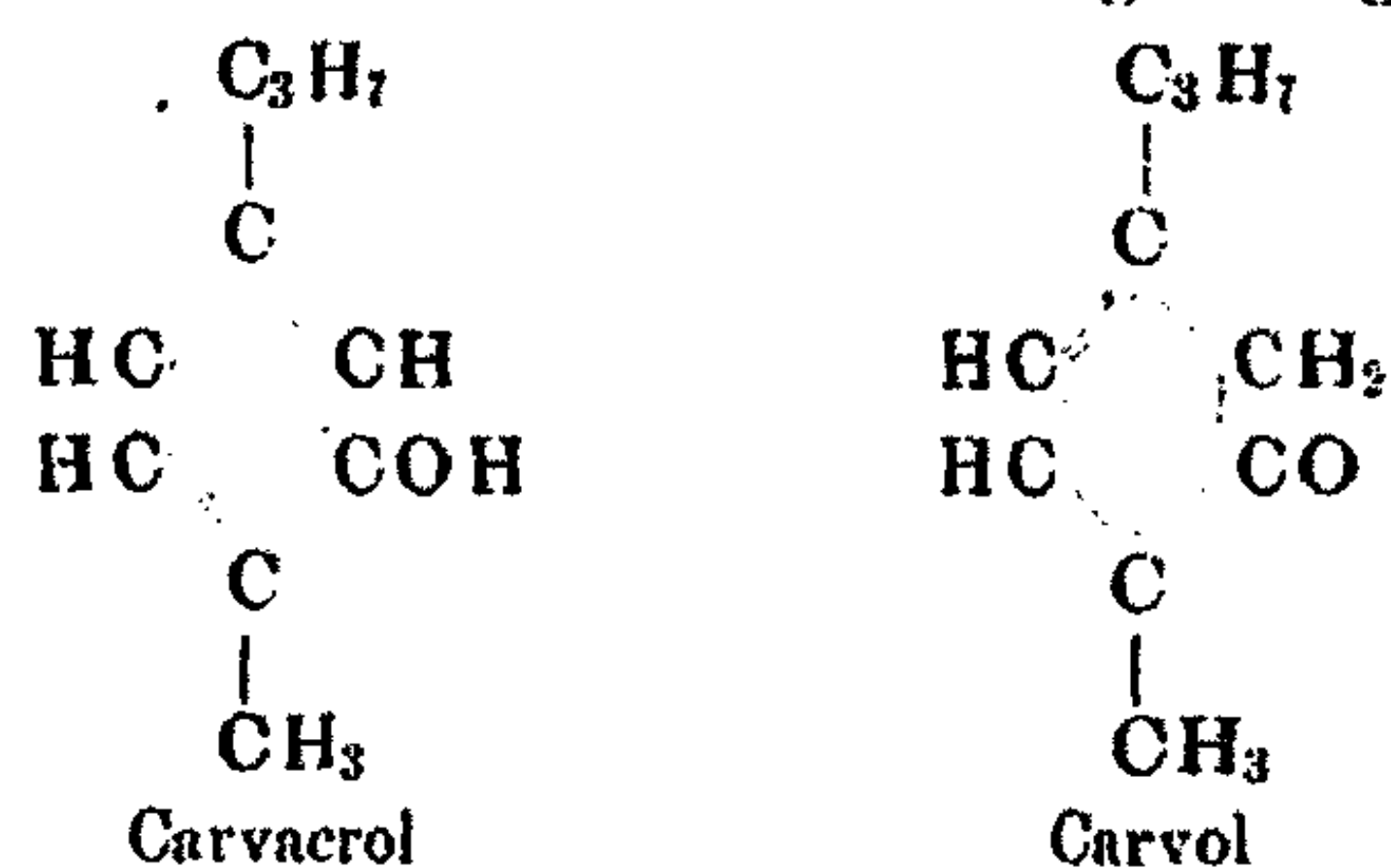
Nitrosolimonen $C_{10}H_{15}NO$ entsteht durch Salzsäure-Entziehung aus Limonen- α - oder β -Nitroschlorid. Dabei findet aber ein Wechsel der Rotationsrichtung statt. Aus Rechts-Limonen entsteht Links-Carvoxim und aus Links-Limonen entsteht Rechts-Carvoxim ³⁾.

Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren liefert das Carvoxim unter Hydroxylamin-Abspaltung Carvol



und Carvol geht bei geeigneter Behandlung mit Hydroxylamin wieder in Carvoxim = Nitrosolimonen über.

Bekanntlich lässt sich weiter Carvol durch Atomverschiebung in Carvacrol verwandeln und diesen Beziehungen tragen die Formeln



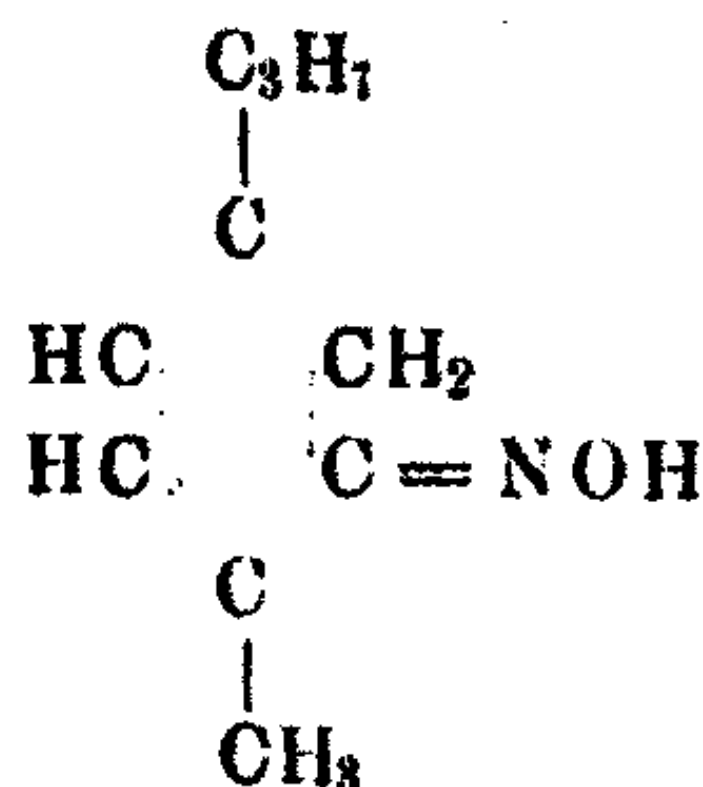
genügend Rechnung ⁴⁾).

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 262. ²⁾ Diese Berichte XX, 492.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 257; 246, 227; 252, 149.

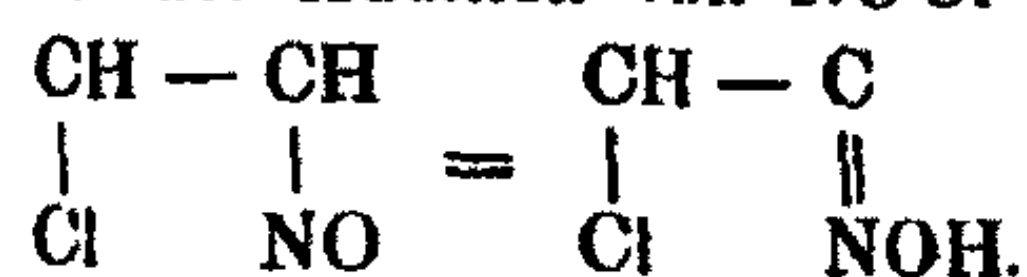
⁴⁾ Carvol lässt sich, beiläufig, durch Reduction in einen Alkohol $C_{10}H_{18}O$ überführen (Leuckart, Lampe), aus dem durch Wasserentziehung auch ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ entsteht, der noch näher zu untersuchen ist.

Für Nitrosolimonen (Carvoxim) würde sich danach die Constitution ergeben:



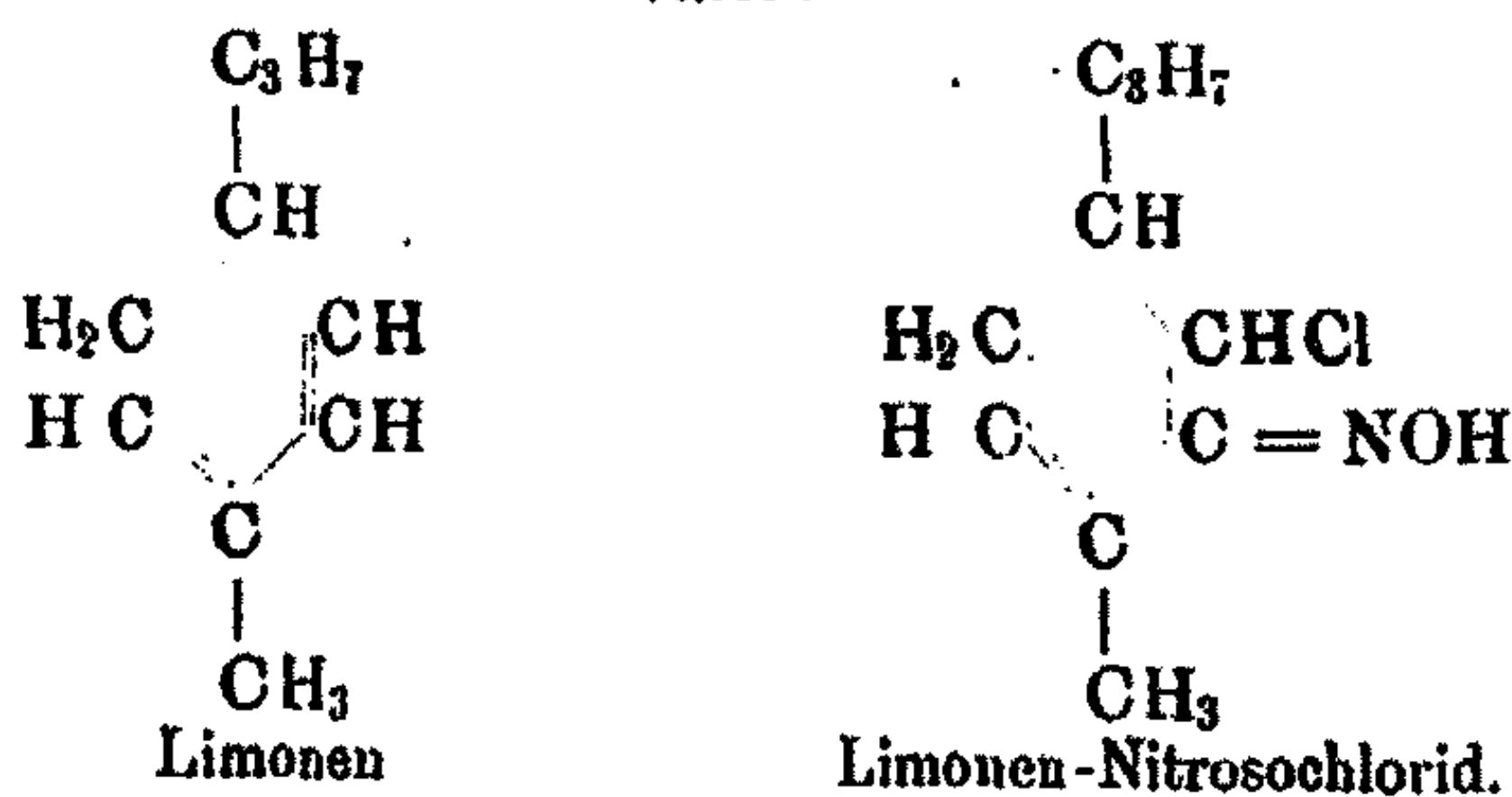
Das allgemeine Verhalten des Nitrosolimonen würde nun mit dieser Formel auch nicht im Widerspruch stehen. Schwierigkeiten treten aber wieder ein, sobald man sich über die Entstehung des Nitrosolimonen aus dem Limonennitrosochlorid Rechenschaft zu geben versucht. Dieser Uebergang ist ein sehr glatter. Er erfolgt, wie ich beiläufig erwähnen will, weil es für die eben erörterten Isomerieverhältnisse von Bedeutung ist, auch aus den Nitrolaminen. α -Limonen-Nitrol-Anilid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NONHC}_6\text{H}_5$, giebt z. B. beim Erhitzen für sich auch Nitrosolimonen und Anilin.

Das Limonennitrosochlorid muss daher entweder schon die Gruppe NOH enthalten, oder diese Gruppe sehr leicht bilden können. Letzteres ist nur möglich, wenn die NO-Gruppe bei der Bildung des Nitrosochlorid sich an ein C-Atom angelagert hat, das noch Wasserstoff trägt. Es muss also im Limonen eine Gruppierung $\text{CH} = \text{CH}$ enthalten sein, welche bei der Addition von NOCl übergeht in



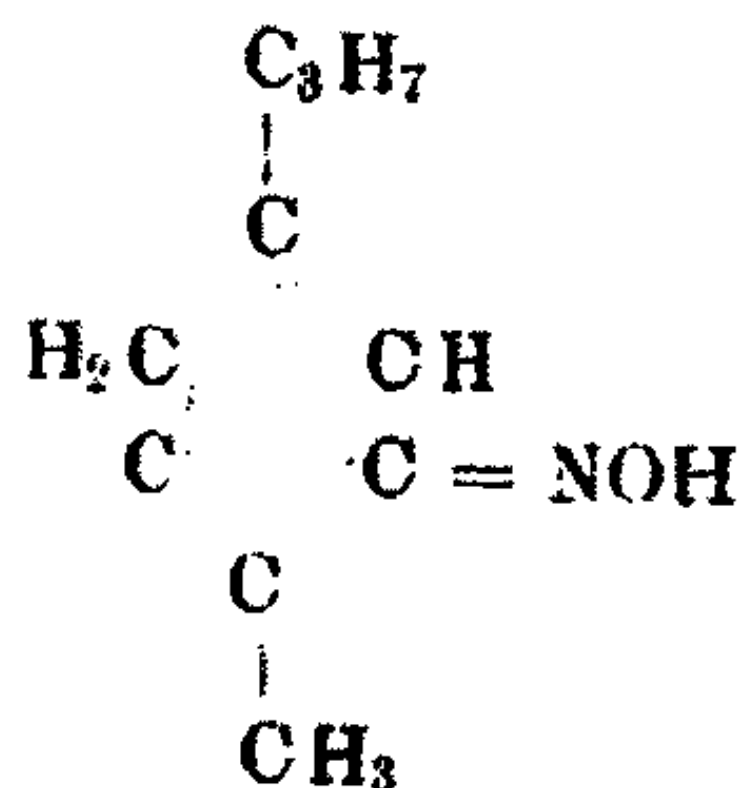
Die letztere Gruppierung darf um so unbedenklicher im Limonennitrosochlorid, zum mindesten als leicht entstehende Pseudoform, angenommen werden, da es gelingt, das Nitrosochlorid direct zu benzoyliren ¹⁾.

Gerade wegen seiner Beziehungen zum Carvol gab man bisher nun dem Limonen die Formel eines Bihydrocymol. Von diesen sind mehrere denkbar. Schliesst man diejenigen, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, aus, so wird die wahrscheinlichste Limonen- und Nitrosochlorid-Formel:



¹⁾ Noch nicht veröffentlichte Beobachtung.

Sobald aber eine Verbindung der für das Nitrosochlorid hier angenommenen Formel Salzsäure in gewöhnlicher Weise abspalten würde, entstände:

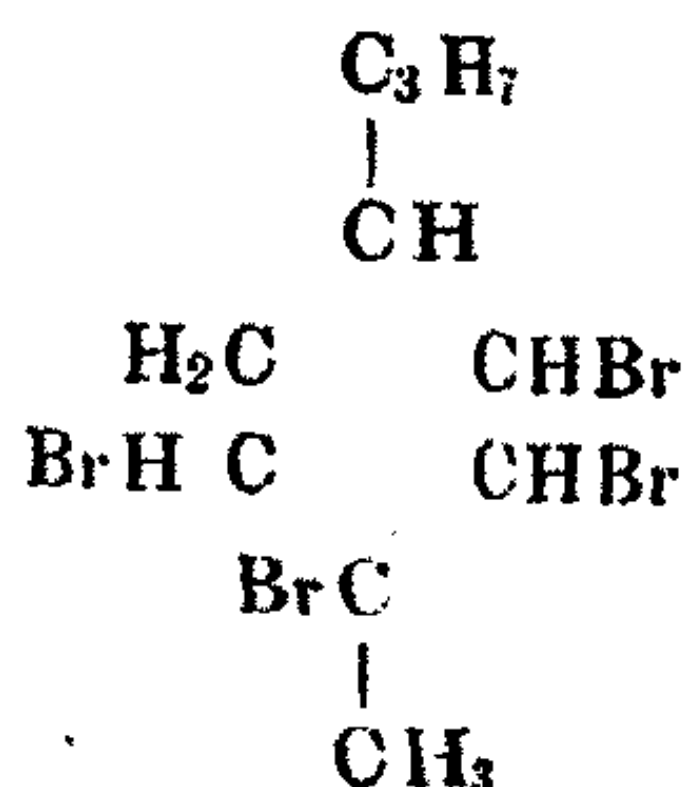


d. h. eine Verbindung von anderer Atomgruppierung, als vorhin für Nitrosolimonen erschlossen wurde und man muss zur Annahme einer Bindungsumlagerung greifen, um die Thatsachen in Uebereinstimmung zu setzen.

Bei der Annahme anderer Hydrocymolformeln für das Limonen werden die Schwierigkeiten der Erklärung, wie man leicht finden wird, eher noch grösser.

Da Bindungsverschiebungen in der Terpen-Reihe häufig eintretende Erscheinungen sind¹⁾, würde die Nothwendigkeit, hier eine Umlagerung anzunehmen, kaum schwere Bedenken gegen die nach einer Richtung so gut gestützte Hydrocymol-Formel des Limonens zu erregen im Stande sein, wenn nicht noch andere Thatsachen solche Bedenken vergrösserten.

Legt man für das Limonen die erst gegebene Hydrocymolformel zu Grunde, so wäre die Constitution des Limonentetrabromids anzunehmen als:

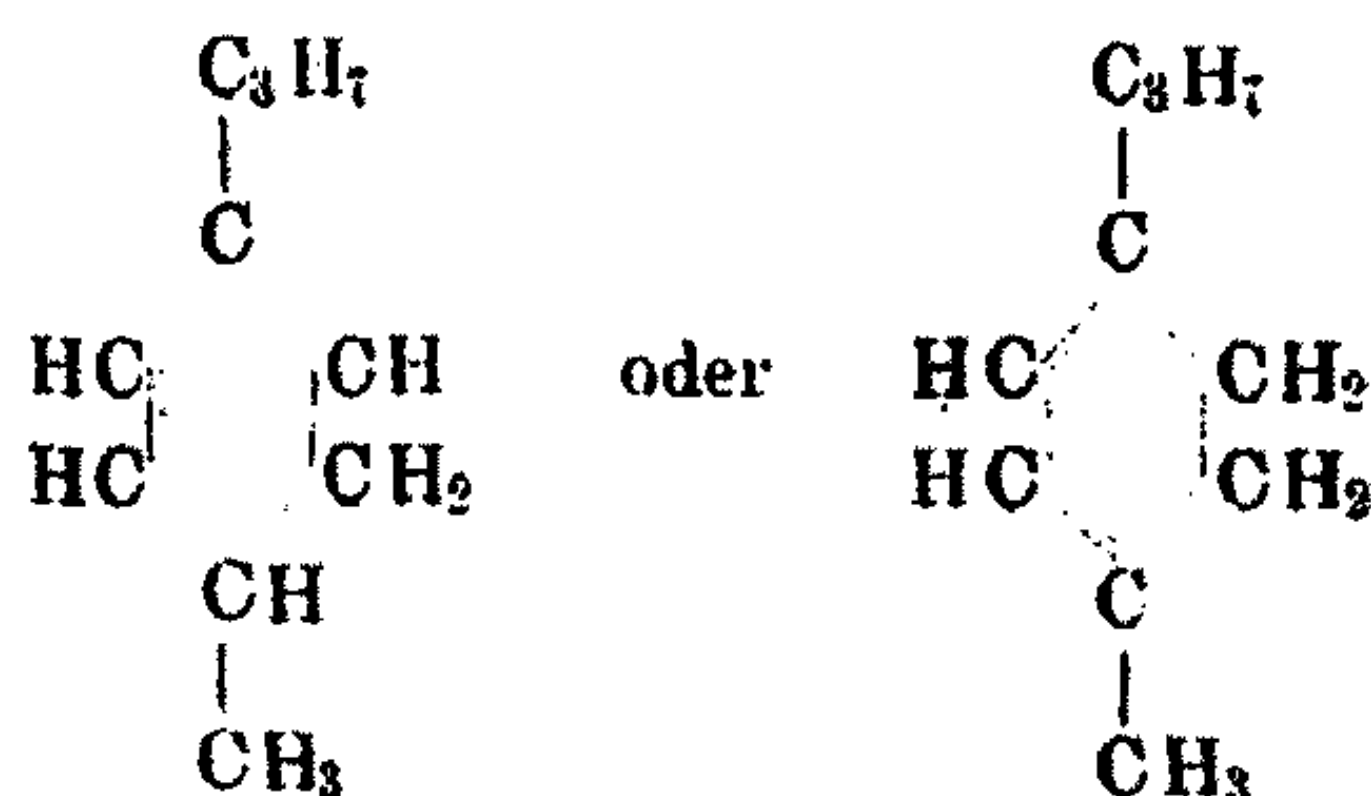


Von einer solchen Verbindung muss man aber erwarten, dass sie bei Bromwasserstoff-Entziehung Bromcymol geben wird.

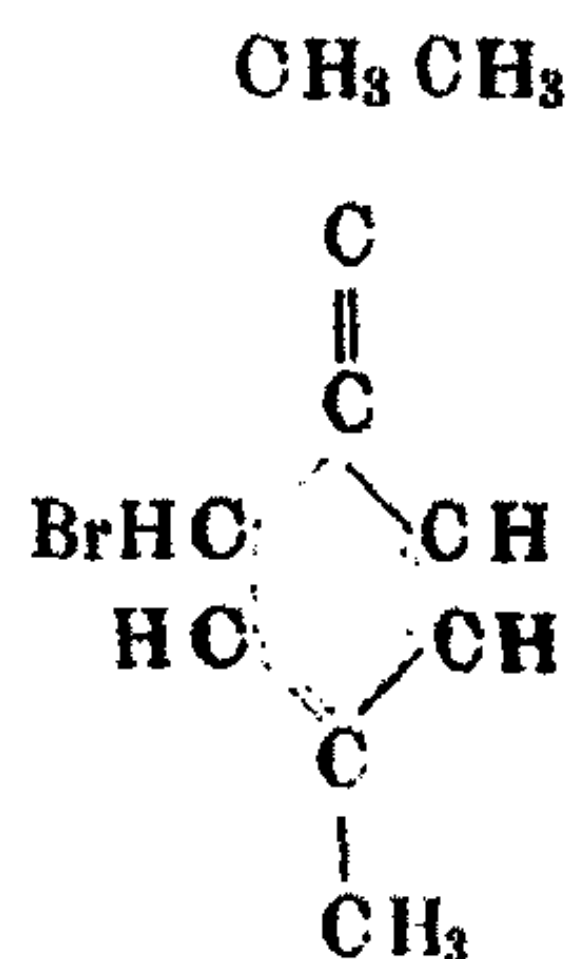
Thatsächlich entsteht auch beim Kochen von Limonentetrabromid mit alkoholischem Kali eine Verbindung von der Formel des Bromcymols

¹⁾ Man könnte auch hier an die vorübergehende Entstehung von Para-Bindungen denken, s. o.

$C_{10}H_{13}Br$, dieselbe ist aber nicht Bromcymol, sondern eine mit diesem isomere, active, ungesättigte Verbindung, die durch Addition von Bromwasserstoff sich inactivirt und Dipententetrabromid liefert¹⁾. Wenn man für das Limonen irgend eine der sonst möglichen Hydrocymol-Formeln annimmt²⁾, z. B.



erklären sich die eben besprochenen Verhältnisse auch nur unter der Annahme, dass Brom, wenn es an ein Kohlenstoffatom getreten ist, welches die Propylgruppe trägt, eine besondere Neigung besitzt, mit Wasserstoff aus der Seitenkette auszutreten. Unter dieser Voraussetzung könnte man für das Monobromid $C_{10}H_{13}Br$ etwa die Formel



als möglich annehmen.

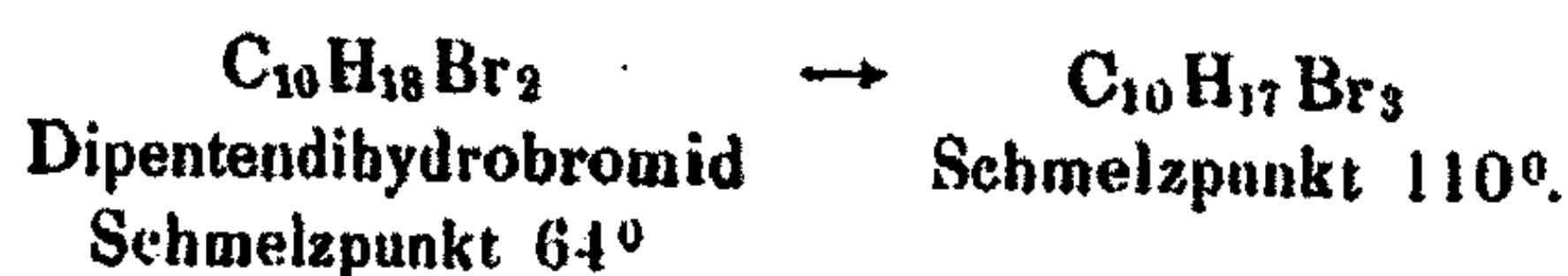
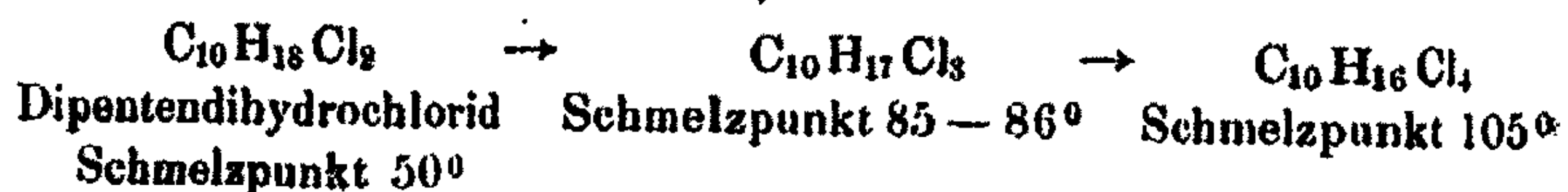
Bei den Bedenken, welche gegen die Berechtigung der Auffassung des Limonen als eines gewöhnlichen Hydrocymols sich nach dem eben Besprochenen gewiss regen können, ist es wohl gerechtfertigt, noch kurz einige neue Beobachtungen zu erwähnen, welche in der Dipentenreihe gemacht worden sind und welche für die Beurtheilung der hier vorliegenden Strukturverhältnisse jedenfalls Bedeutung erlangen werden.

Es hat sich herausgestellt, dass man das bei 50° schmelzende Dipentenbichlorid und das bei 64° schmelzende Dihydrobromid

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 18.

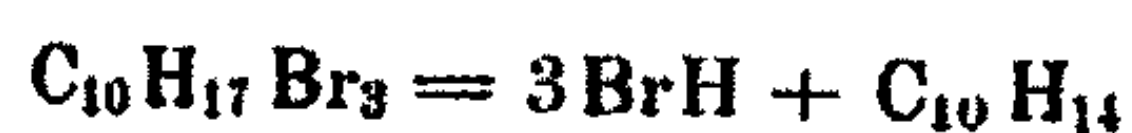
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 52; diese Berichte XX, 492.

weiter halogenisiren kann. Auf diese Weise sind folgende Verbindungen bis jetzt erhalten worden¹⁾:



Die höher halogenisirten Terpenderivate sind sehr gut charakterisirte Verbindungen, von denen namentlich das bei 110° schmelzende Tribromid sich leicht gewinnen lässt.

Wird dies Tribromid nun mit alkoholischem Kali gekocht, so spaltet es glatt 3 Moleküle Bromwasserstoff ab und nach der Gleichung:



entsteht ein mit dem Cymol isomerer, bei 182° siedender, ungesättigter Kohlenwasserstoff, der Brom unter Bildung eines charakteristischen, bei 154° schmelzenden Tetrabromids, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_4$, addirt²⁾.

Auf nahe Beziehungen der Terpene dieser Gruppe zum Cymol weisen also auch die letzterörterten Reactionen nicht hin.

Die Besprechung der Dipenten-Verbindungen darf ich nicht abbrechen, ohne die Beziehungen einiger sauerstoffhaltiger Substanzen zu erörtern, von denen flüchtig schon die Rede gewesen ist, als wichtiger Bindeglieder, welche das Pinen mit dem Limonen und Dipenten verknüpfen. Ich meine das Terpeneol, Terpin und Cineol.

Für das Terpin, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, welches mit 1 Molekül Wasser in Form des prachtvoll krystallisirten Terpinhydrats³⁾ eine der wenigen, seit sehr langer Zeit bekannten, wohlcharakterisirten Terpenverbindungen vorstellt, ist erst schon eine Formel angegeben worden, welche sein Verhalten, seine Beziehung zum Terpeneol⁴⁾ und seinen Uebergang in verschiedene isomere Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe zu erklären vermag. Jetzt möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass Terpeneol und Terpinhydrat auch in nächster Beziehung stehen zum Limonen- und Dipentenmonochlorhydrat und zum Dipentenbichlorhydrat. Es sind die zu diesen Chloriden zugehörigen Alkohole⁵⁾ und, wenigstens das Terpinhydrat, entsteht auch immer, wenn

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 24, 32.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 28.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 247; 239, 17, 20.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 253, 264; 239, 20.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 230, 268.

das Bihydrochlorid oder -bromid des Dipenten längere Zeit mit Wasser oder verdünntem Alkohol in Berührung bleibt. Die Hydroxylgruppen des Terpin müssen daher wohl an derselben Stelle stehend angenommen werden, als die der genannten Halogenverbindungen.

Näher darauf einzugehen, mit Zugrundelegung welcher Limonenformel man diesen Thatsachen am besten gerecht werden kann, möchte ich, da es zu weit führen würde, unterlassen und nur bemerken, dass diejenige Hydrocymol-Formel, welche am geeignetsten erscheint, die Beziehungen von Dipentenbihydrochlorid zum Terpinhydrat und das Verhalten des letzteren zu erklären, andererseits gerade am wenigsten glatt den Uebergang von Limonen in Carvol zu interpretiren erlaubt.

Es lässt sich eben im Augenblick noch keine Formel für das Limonen vertheidigen, die alle in der beistehenden Tabelle (siehe auf Seite 1570) zusammengestellten Thatsachen in ähnlich befriedigender Weise zu erklären vermag, wie es mit der erst gegebenen Pinenformel für das Pinen möglich geworden ist. Um so lieber möchte ich noch etwas ausführlicher auf eine Verbindung eingehen, die zum Dipenten in naher Beziehung steht und über die ein reiches Beobachtungsmaterial vorliegt, das sowohl unsere Erkenntniss der Constitution der Verbindungen dieser Gruppe, als auch unsere Kenntniss der Beziehungen der Terpene zu anderen Substanzen überhaupt wesentlich zu fördern geeignet ist. Ich meine das

Cineol ¹⁾.

Das Cineol gehört zu denjenigen Substanzen, welche am allerverbreitetsten in Terpen führenden, ätherischen Oelen vorkommen. Als wesentlicher Bestandtheil ist es z. B. im Ol. Cinae, Ol. Eucalypt. globul., Ol. Cajeputi vorhanden; nachgewiesen ist es u. a. aber auch im australischen Eucalyptusöl, Rosmarinöl, Lorbeeröl, Salbeiöl, Spicköl, Myrthenöl, Campheröl, Lavendelöl u. s. f.

Cineol, [Eucalyptol, Cajeputol]. $C_{10}H_{18}O$.

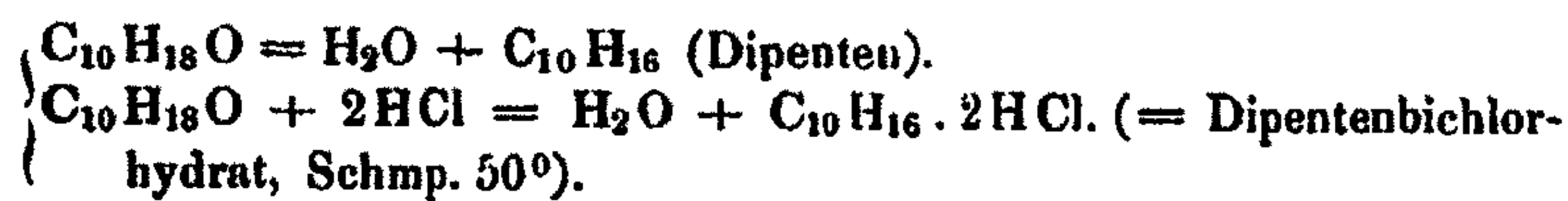
Siedepunkt = 176°.

Spec.-Gewicht = 0.9267.

$n_D = 1.45839$.

Cineol giebt charakteristische lose Additionsproducte mit:

Br_2, J_2, HCl, HBr .

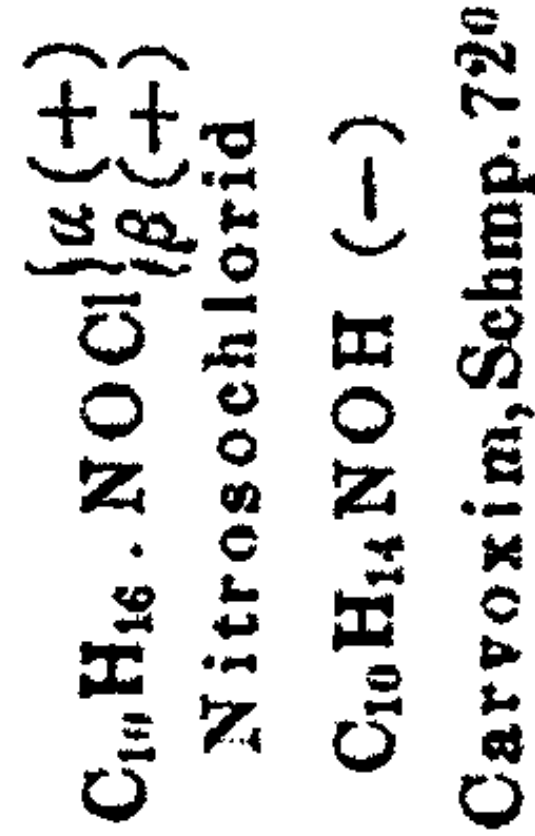


¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 225, 291; 230, 227; 239, 21; 245, 195, 246, 265, 280; 252, 98, 104.

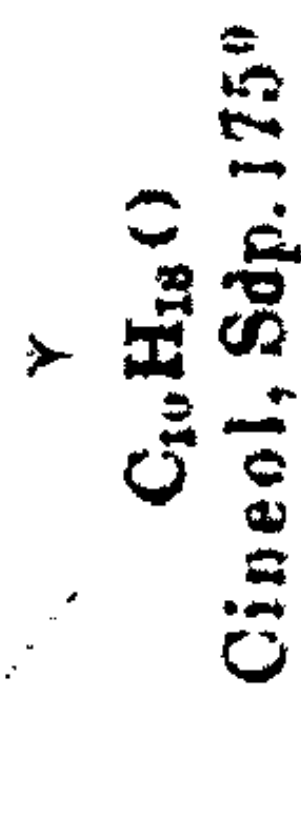
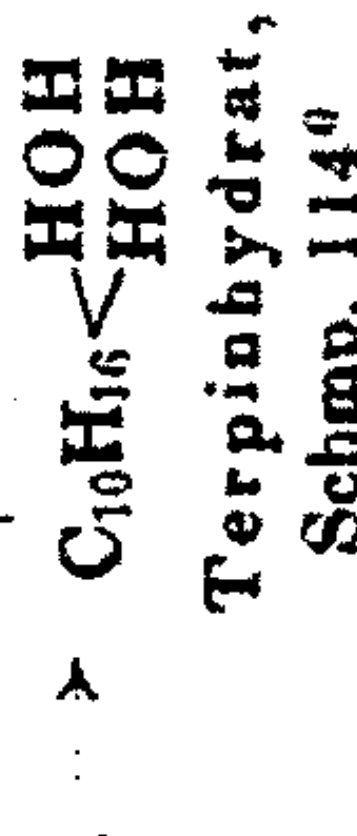
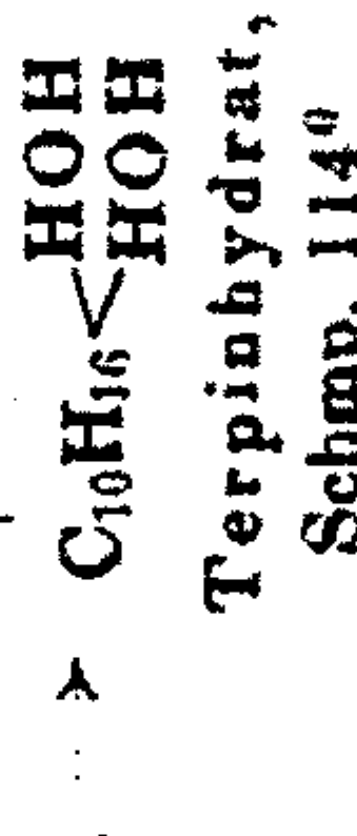
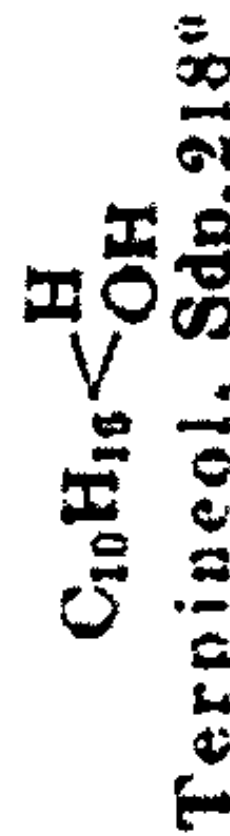
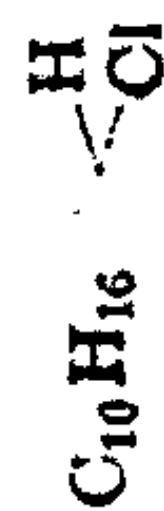
Rechts-Limonen-Derivate.

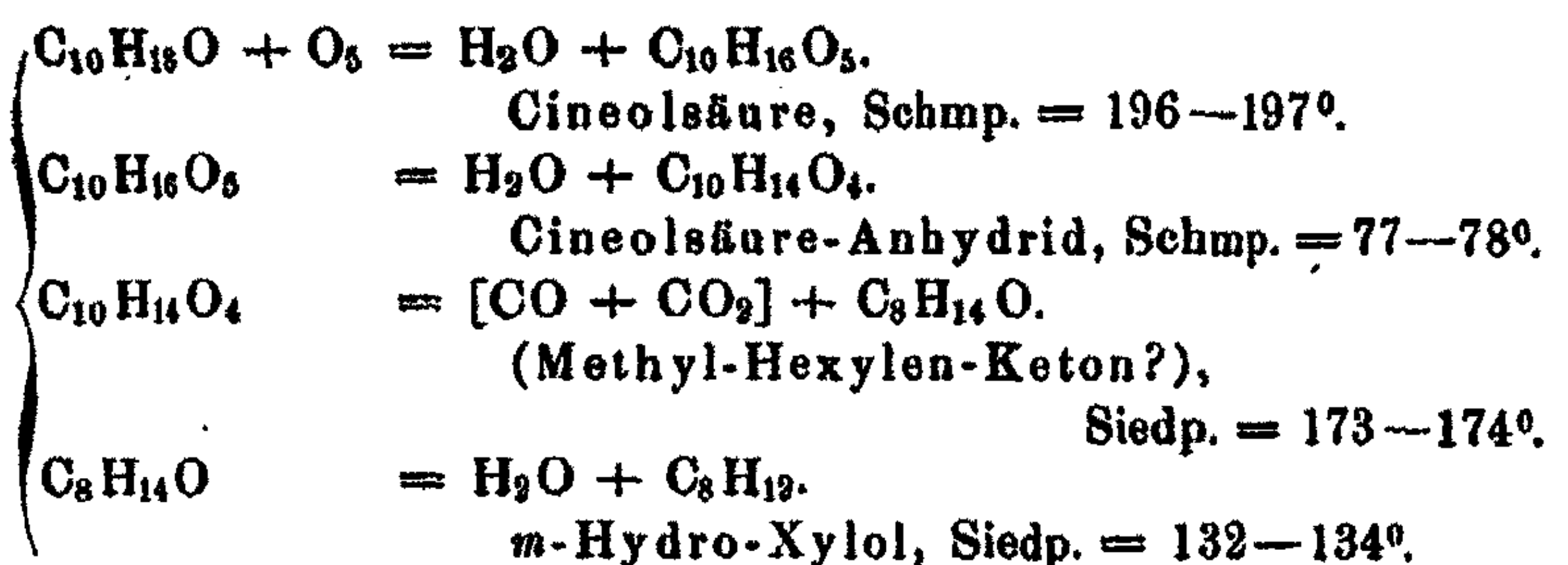


flüssig, ungesättigt,
Sdp. 97° bei 11 mm,
gibt mit HCl:



Dipenten-Derivate.





Diese Häufigkeit des Vorkommens wird erklärlich, wenn man sich der erst schon erwähnten Thatsache erinnert, dass Cineol auch aus Terpinhydrat und Terpeneol sich bilden kann¹⁾ und dass Pinen unter Wasseraufnahme leicht in die letzteren Verbindungen übergeht.

Die genaue Kenntniss der Eigenschaften des Cineols, welche in einer kleinen Tabelle s. S. 1575 übersichtlich zusammengestellt sind, ist für die Klärung mancher in der Terpengruppe herrschenden Verwirrung von Bedeutung geworden.

Das Cineol hat denselben Siedepunkt wie Limonen, Dipenten und Sylvestren, aber ein erheblich höheres spezifisches Gewicht und auch einen anderen Brechungsexponenten. Wenn das Cineol nun in kleiner Menge dem Limonen oder dem Pinen beigemischt ist, erscheinen die Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe verschoben und so sind diejenigen grossen Irrthümern unterlegen, welche meinten, eine genaue Beachtung der physikalischen Eigenschaften allein genüge, um die Terpene zu classificiren. Terpene, wie z. B. das »Lauren«²⁾ haben wieder aus der Reihe der Terpene gestrichen werden können, weil sie sich als mit Cineol verunreinigte andere Terpene erwiesen.

Was den Nachweis des Cineols anlangt, so ist er ungemein scharf zu führen, wenn man seine Fähigkeit benutzt, Brom³⁾, und namentlich Bromwasserstoffsäure⁴⁾ zu addiren.

Hinsichtlich der chemischen Reactionen des Cineols muss in erster Linie seiner nahen Beziehung zum Dipenten gedacht werden. Durch Einwirkung Wasser entziehender Agentien kann Cineol direct in Dipenten⁵⁾ verwandelt werden, ebenso gut lassen sich aber auch quantitativ Dipentenderivate (Dipentenbiihydro — chlorid, — bromid, — jodid⁶⁾, — tetrabromid⁷⁾ daraus herstellen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 239, 18, 21; 246, 265.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 98.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 225, 303; 230, 227.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 230; 225, 300.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 225, 310.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 225, 297.

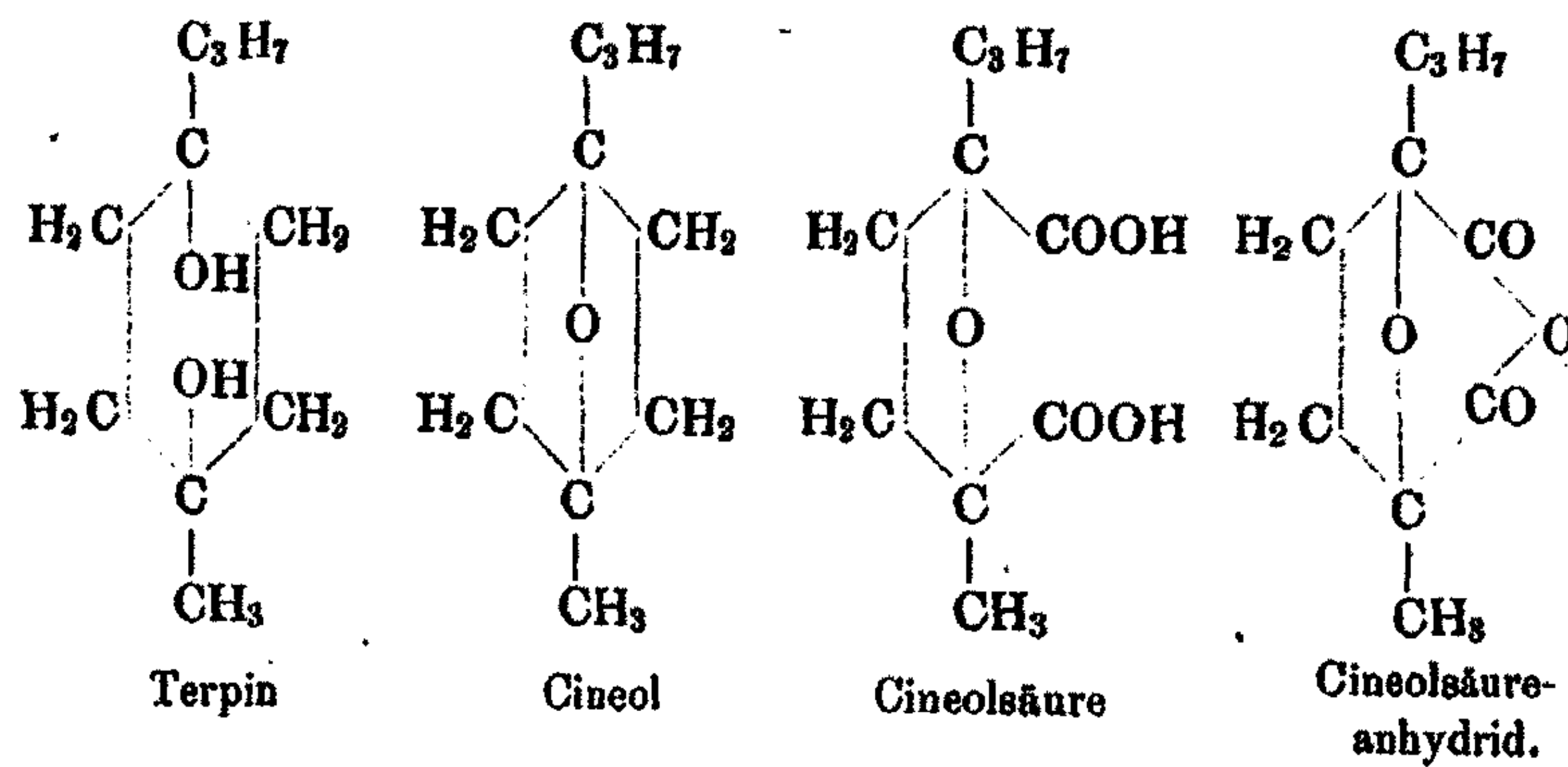
⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 225, 306.

Das grösste Interesse beansprucht das Verhalten des Cineols bei der Oxydation.

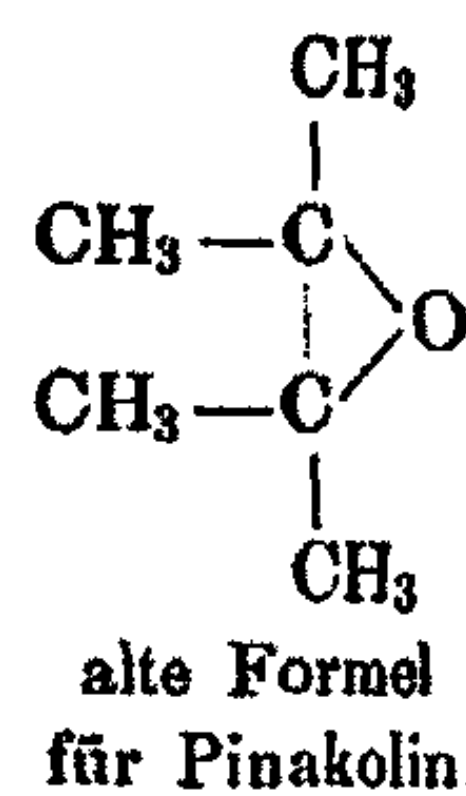
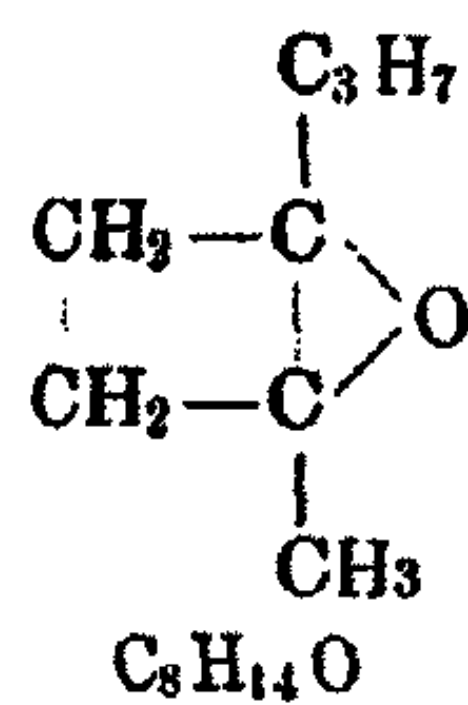
Durch Behandlung mit Kaliumpermanganat geht das Cineol in eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt, die Cineolsäure, $C_{10}H_{16}O_5$ über¹⁾ und diese lässt sich leicht in ein Anhydrid $C_{10}H_{14}O_4$ verwandeln²⁾. Das Cineolsäureanhydrid wiederum verliert beim trockenen Destillieren glatt 1 Mol. Kohlensäure und 1 Mol. Kohlenoxyd unter Bildung einer Verbindung $C_8H_{14}O^3)$. Dieser Verbindung lässt sich leicht Wasser entziehen und man bekommt dann Bihydro-*m*-Xylol⁴⁾.

Diese merkwürdigen Umwandlungen werden verständlich, wenn man dem Cineol eine Formel giebt, welche es als Anhydrid artige Verbindung und zwar als ein Anhydrid des Terpins erscheinen lassen, falls man für dieses die erst angenommene Constitution zu Grunde legt.

Der Uebergang vom Terpin in Cineolsäureanhydrid würde sich zunächst folgendermassen schematisch darstellen lassen.



Wenn nun eine Verbindung von der Formel, die hier dem Cineolsäureanhydrid zugeschrieben worden ist, Kohlensäure und Kohlenoxyd verliert, so muss eine Substanz vorübergehend entstehen, deren Bau dem früher für das sogen. Pinakolin angenommenen, völlig analog ist:



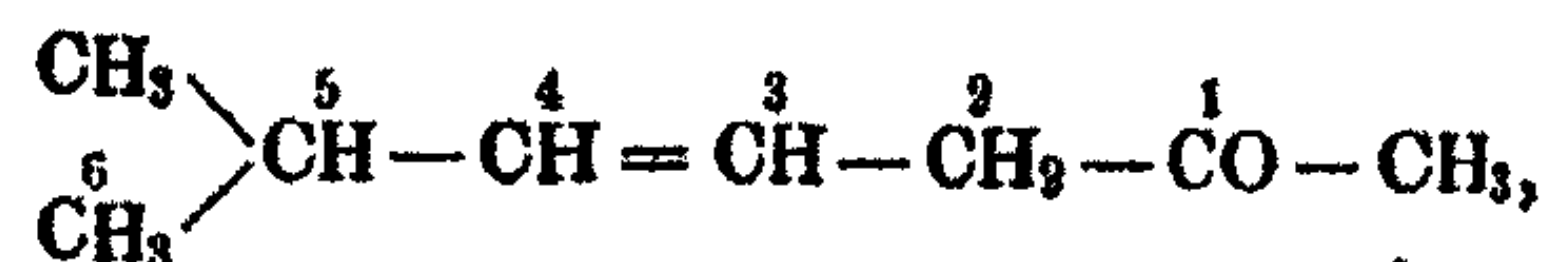
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 265.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 320.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 324.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 326.

Pinakolin lagert sich aber bekanntlich im Augenblick der Entstehung zu einem Methylbutylketon um. Falls die Verbindung $C_8H_{14}O$ eine entsprechende Umlagerung erfährt, muss ein ungesättigtes Keton entstehen, voraussichtlich ein Methylhexylketon



das durch Ringschliessung — indem das C-Atom 1 seinen Sauerstoff und das C-Atom 6 2H verliert, — nun ein Bihydrometaxylole bilden kann.

Die eben besprochenen Umwandlungen gehen ungemein leicht und glatt vor sich. Die gegebene Interpretation¹⁾ für ihren Verlauf mag im Einzelnen als noch nicht sicher bewiesen gelten: in der Hauptsache wird sie sich von der Wahrheit kaum weit entfernen.

Einige Punkte sind es, die bei näherer Betrachtung als besonders lehrreich aus den beobachteten Vorgängen sich abheben. Der glatte Uebergang von Cineol in ein *m*-Xylolderivat zeigt zunächst, wie wenig zulässig es ist, auch bei scheinbar einfach verlaufenden Reactionen aus der Constitution des Endproductes ohne Weiteres Schlüsse auf die Stellung der Gruppen im Ausgangskörper zu ziehen. Es wäre ganz verfehlt, wenn man wegen der Bildung von Metaxylole aus Cineol annehmen wollte, schon das Cineol enthielte zwei Methyl-Gruppen in Meta-Stellung. Das ist gewiss nicht der Fall, so wenig wie es für Pinen zutrifft, das sich ja doch auch, durch das Terpinhydrat und Cineol hindurch, nunmehr in Metaxylole umwandeln lässt.

Jedoch nicht nur nach dieser einen Seite hin sind die beobachteten Umformungen so lehrreich. Der eben beschriebene Reactionsverlauf zeigt auch, wie völlig gesättigte Verbindungen, die in allernächster Beziehung zu den Terpenen stehen und, wie diese, eine ringförmige Anordnung von Atomen enthalten müssen, bei einfachen Vorgängen die ringförmige Anordnung zu einer kettenförmigen auflösen, dass die so entstandenen Fettverbindungen aber wieder zu neuer Ringschliessung disponirt sind.

Die Bildung eines hydrirten aromatischen Kohlenwasserstoffs aus einer Verbindung, die als Keton der Fettreihe aufgefasst werden muss, war die erste Beobachtung dieser Art und natürlich geeignet, unmittelbar die Frage anzuregen, ob ähnliche Vorgänge nicht auch bei der Entstehung natürlich vorkommender, hydrirter aromatischer Verbindungen eine Rolle spielen möchten.

¹⁾ Vergl. auch Ann. Chem. Pharm. 258, 337.

Fast gleichzeitig hat aber auch schon durch interessante Untersuchungen von Poleck¹⁾ und von Semmler²⁾ diese Frage in bejahendem Sinne eine Beantwortung gefunden. Die Genannten haben in den ätherischen Oelen Aldehyd-artige aliphatische Verbindungen aufgefunden, die durch Wasserabspaltung in Terpene leicht scheinen übergehen zu können.

So schliesst sich immer mehr der Ring unserer Kenntnisse über den Zusammenhang der in den ätherischen Oelen vorkommenden Substanzen. — Die allgemeinen Gesichtspunkte, die bei der Bearbeitung des gesammten Kapitels berücksichtigt werden müssen, sind jetzt völlig scharf herausgestellt. Sache des Fleisses wird es sein, nun auch in allen Einzelheiten Klarheit zu schaffen.

Ueber das Sylvestren sind die Untersuchungen, welche Anhalt über seine Constitution geben könnten, noch nicht genügend vorgeführt, da es nicht leicht und namentlich auch sehr mühsam und zeitraubend ist, genügende Mengen reinen Sylvestrens zu gewinnen, das allein aus dem bei 72° schmelzenden Hydrochlorid durch Regeneration herstellbar ist. Das Sylvestren besitzt aber ein besonderes Interesse, schon wegen seines Vorkommens. Es ist bisher nur im sogenannten schwedischen (und russischen) Terpentinöl neben Pinen gefunden. Nun werden in Schweden dieselben Pinusarten auf Terpentinöl verarbeitet wie in Amerika. Im amerikanischen Terpentinöl ist aber kein Sylvestren sondern nur Pinen. Allerdings wird das schwedische Oel zum Theil durch Ausschwelen gewonnen. Weil bei höherer Temperatur Pinen, soviel man weiss, sich nicht in Sylvestren verwandeln lässt, kann indess diese Art der Gewinnung allein schwerlich für die Sylvestrenbildung bestimmend sein. Da in Schweden meist nur Wurzeln und oberirdische Stammreste, welche nach dem Fällen der Fichten stehen bleiben, zur Verarbeitung kommen, war zu untersuchen, ob die Wurzeln von *Pinus sylvestris* vielleicht ein anderes Terpen enthielten als der Stamm und die Nadeln.

In den Nadeln findet sich ja Limonen, im Stamm nicht. So konnte in den Wurzeln Sylvestren vorhanden sein. Wahrscheinlich war das allerdings von vornherein nicht, da — aus botanischen Gründen — in den Wurzeln überhaupt nicht auf die Anwesenheit von erheblichen Mengen Oel zu rechnen war. Untersuchung von Oel, das aus Wurzeln von *Pinus sylvestris* durch Gefälligkeit der Firma Schimmel & Co. dargestellt war, auf Sylvestren, hat denn auch ein negatives Resultat ergeben.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3554.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1089, 2965, 3556.

So bleibt nur die Annahme übrig, dass Veränderungen, welche der nach dem Abholzen nicht gleich absterbende Stammrest, namentlich durch die sogenannte »Verkienung« erleidet, für die Entstehung von Sylvestren die Ursache bilden. Entsteht doch auch durch Veränderungen, welche in diesen Pflanzentheilen vor sich gehen, der Fichtelit und das Reten, deren Zusammenhang mit den Terpenen bereits ausser Zweifel gestellt ist.¹⁾ Nähere Untersuchungen über diesen Punkt stehen aber noch aus.

In seinem physikalischen und chemischen Verhalten steht das jedenfalls 2 Aethylenbindungen enthaltende Sylvestren am nächsten dem Rechts-Limonen, von dem es sich aber namentlich durch die Unfähigkeit, inactivirt werden zu können, unterscheidet. Vielleicht ist es von Interesse, einen Blick auf die physikalischen Eigenschaften der Sylvestrenverbindungen²⁾, soweit sie näher untersucht sind, namentlich auch in Rücksicht auf ihr optisches Verhalten, zu werfen.

	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$	
$C_{10}H_{16}$	flüssig; [Sdp. 176°]	+ 66.32°	spec. Gew. = 0.848 $n_D = 1.47573$
$C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$	72°	+ 18.99°	monosymmetrisch
$C_{10}H_{16} \cdot 2HBr$	72°	+ 17.89°	monosymmetrisch
$C_{10}H_{16} \cdot 2HJ$	65–67°	—	—
$C_{10}H_{16} \cdot Br_4$	135°	+ 73.74°	monosymmetrisch
$C_{10}H_{16} \cdot NOCl$	106–107°	—	—
$C_{10}H_{16} \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	71–72°	+ 185.6°	—

Auch von der Constitution der anderen Terpene ist noch nichts Sicheres auszusagen.

Das Terpinolen³⁾ enthält, wie die Entstehung eines Tetrabromides beweist, auch zwei Aethylenbindungen und unterscheidet sich vom Dipenten vielleicht nur durch die relative Stellung, in der diese Bindungen sich befinden.

Eine ganz abweichende Constitution muss man für das Terpinen und das Phellandren annehmen. Beide verbinden sich zwar mit N_2O_3 , das Verhalten der beiden Verbindungen $C_{10}H_{16}N_2O_3$ ist aber ein ganz verschiedenes⁴⁾.

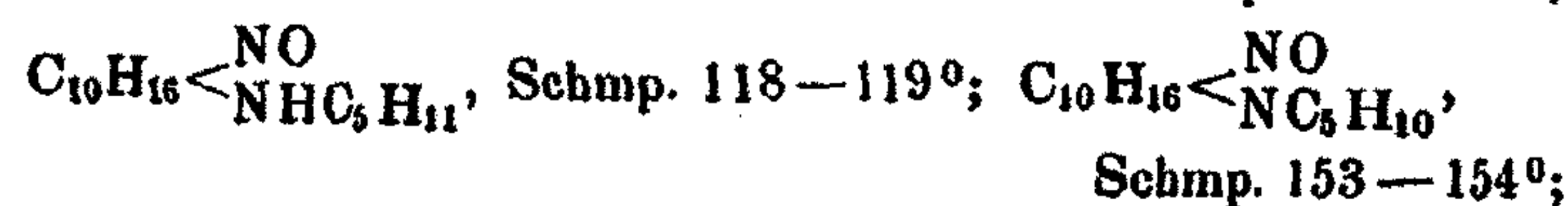
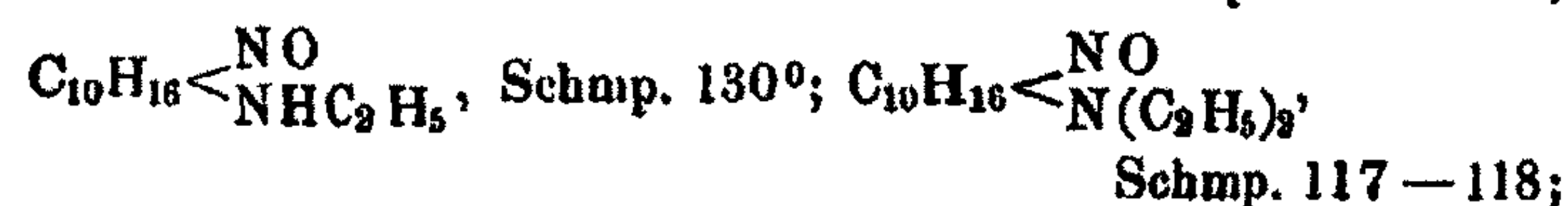
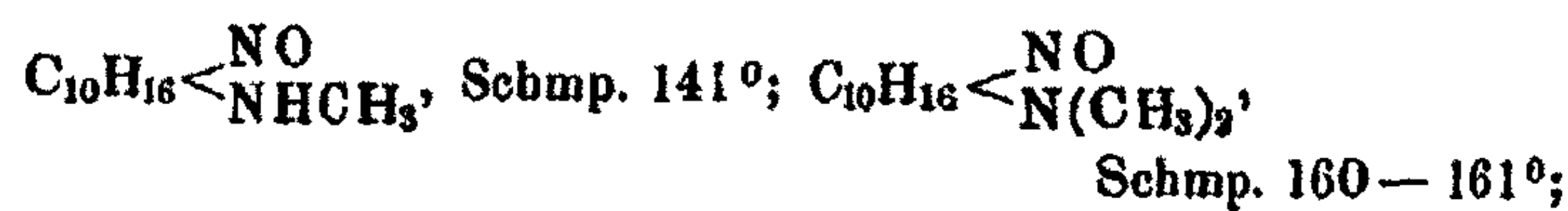
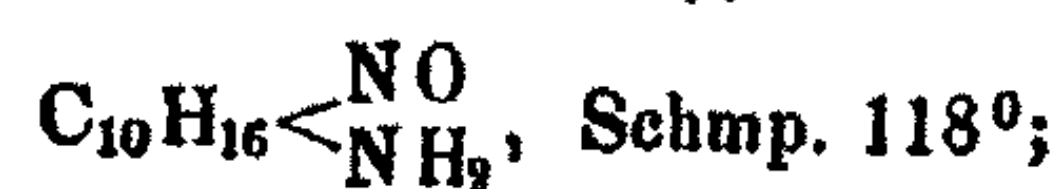
¹⁾ Diese Berichte 22, 498, 635, 3361.

²⁾ Ann. 230, 240, 239, 24, 245, 197, 272, 252, 135, 149.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 283; 239, 22.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 323.

Das Terpinennitrosit setzt sich unter Austritt des Salpetersäurerestes (ONO), wie schon hervorgehoben worden ist, sehr leicht mit Fettbasen und selbst mit Ammoniak um und giebt sehr gut charakterisirte Nitrolamine¹⁾, von denen die folgenden dargestellt sind:

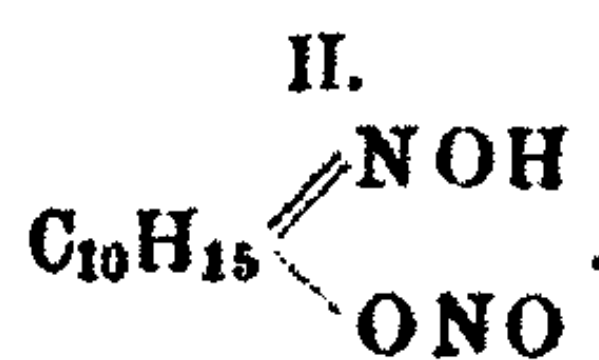
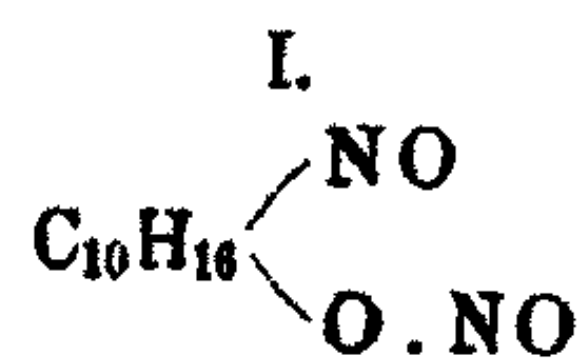


Mit aromatischen Basen verläuft die Umsetzung nicht glatt, weil die bei der Reaction frei werdende salpetrige Säure störend wirkt.

Die Terpinennitrolamine sowohl, als auch das Terpinennitrosit, verhalten sich bei einigen Reactionen so, als wenn sie eine NO-Gruppe enthielten. Ketobasen, wie bei den analogen Amylenverbindungen²⁾, lassen sich aus den Nitrolaminen nicht herstellen und das Terpinennitrosit selbst ist in Alkalien ganz unlöslich und verändert sich ebenso wenig beim Kochen mit concentrirter Salzsäure. Bei anderen Reactionen verhalten sich dieselben Verbindungen aber wieder, als enthielten sie eine Isonitroso-Gruppe = NOH. Terpinennitroläthylamin z. B. löst sich in Natronlauge und aus Terpinennitrosit lässt sich eine prachtvoll krystallisirte, bei 77—78° schmelzende Benzoylverbindung³⁾ gewinnen, aus der sich durch Zerlegung mit concentrirter Schwefelsäure wieder Terpinennitrosit herstellen lässt, die also die Formel besitzen muss:



Man hat demnach die Wahl, ob man sich der Formel I oder II für das Terpinennitrosit bedienen will



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 315; 252, 134.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 300.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 274.

Man wird es, wie das Limonennitroschlorid, zu den tautomeren Verbindungen zählen dürfen.

Das Phellandrennitrit zeigt ganz andere Eigenschaften. Im Gegensatz zu dem ungemein widerstandsfähigen Terpinennitrosit, ist es eine ziemlich unbeständige Verbindung und vermag keine Nitroamine zu bilden¹⁾, dagegen lässt es sich, wie Pesci gezeigt hat²⁾, zu einem Diamin reduciren, so dass man ihm die Constitution $C_{10}H_{16} \begin{matrix} NO \\ < \\ NO_2 \end{matrix}$ wird zuschreiben können.

Ueber die Art der Isomerie, welche das sehr verschiedene Verhalten von Terpinen und Phellandren untereinander und gegenüber den anderen Terpengruppen bedingt, kann man bisher nur unbestimmte Vermuthungen äussern.

Für das Terpinen liegt es, wenn man seine Bildungsweise aus Terpinhydrat und Terpinol in das Auge fasst, am nächsten, anzunehmen, dass es eine Aethylenbindung in der Seitenkette enthält.

Das besonders veränderliche Phellandren, das nach neueren Beobachtungen auch Neigung zu haben scheint, leicht in Cymol überzugehen, besitzt vielleicht gar keine ringförmige Anordnung der Atome, sondern ist möglicherweise den Fettkörpern zuzurechnen.

Aber wenn man die Isomerieverhältnisse überlegt, welche Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ zeigen können, drängt sich noch ein Gedanke auf, den ich mir nicht versagen kann, ganz kurz zu entwickeln.

Wenn Verbindungen eine Seitenkette mit drei Kohlenstoffatomen enthalten — was für einige Terpene sicher zutrifft — so liegt die Möglichkeit vor, dass Bestandtheile (etwa Hydroxyl oder Halogen), welche in die *o*-Stellung zu dieser Seitenkette getreten sind, mit Wasserstoff aus der Seitenkette austreten und eine neue Ringschliessung erfolgt. Man käme so zu Verbindungen, welche zum Typus der Indene gehören.

Repräsentanten der Indene sind nun neuerdings bekannt geworden. Hr. Krämer hat im Verlauf seiner so interessanten und exacten Untersuchungen das Inden selbst im Steinkohlentheer aufgefunden³⁾ und Roser hat Methylinden kürzlich synthetisch bereitet⁴⁾.

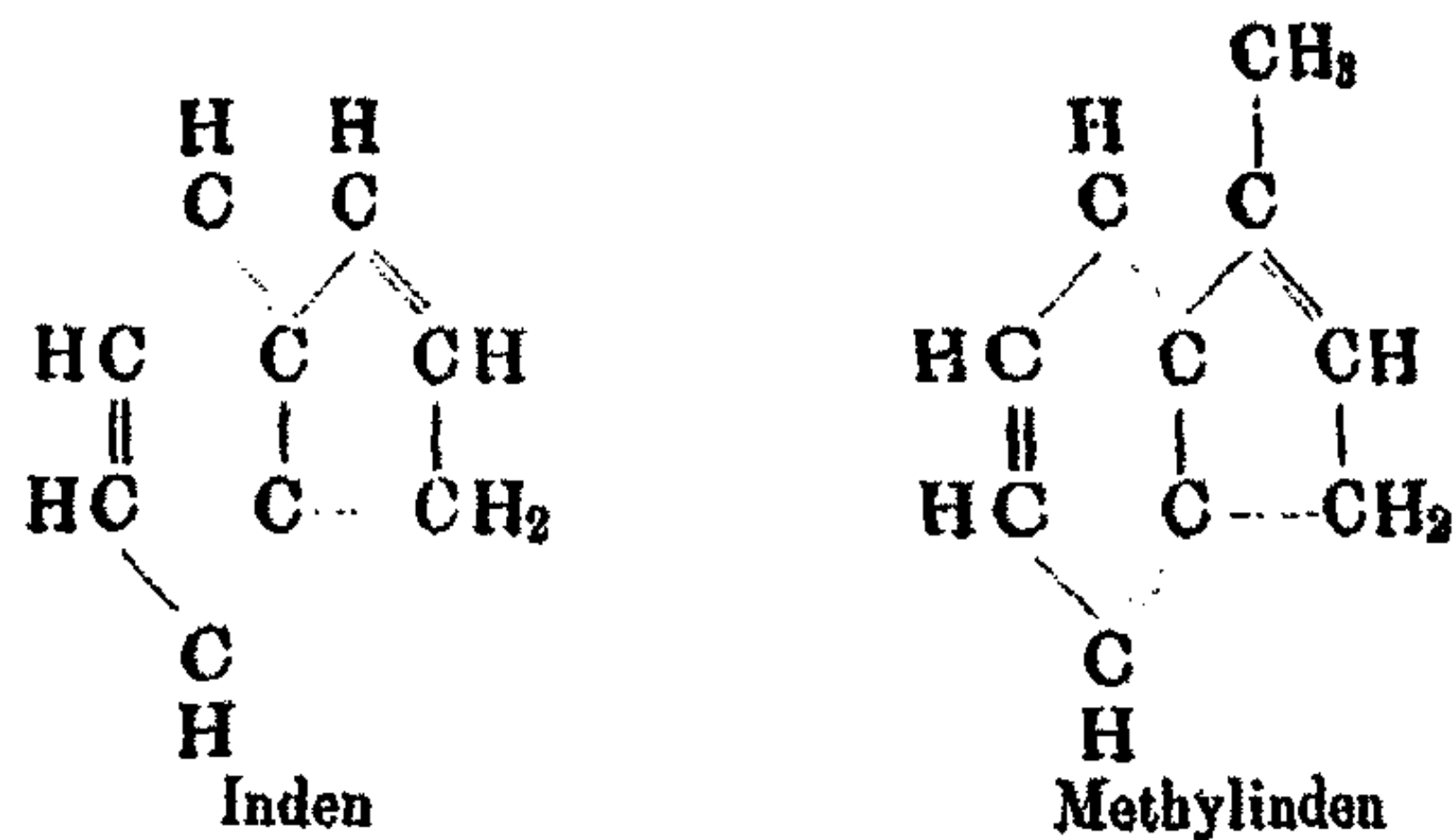
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 310, 323.

²⁾ Gazz. chim. 16, 229.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 3279.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 159.

Betrachtet man die diesen Substanzen zuzuschreibenden Formeln:

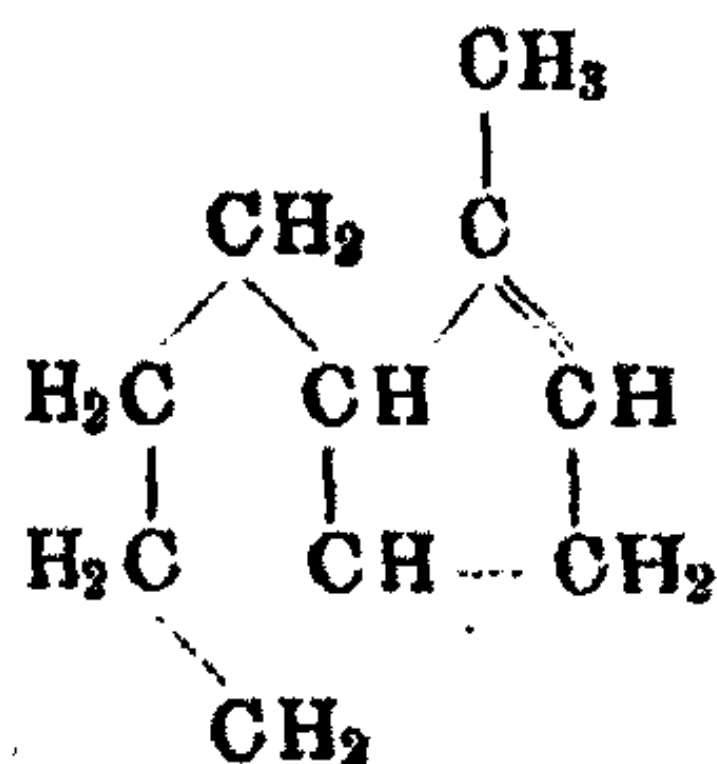


so fällt, namentlich beim Methylinden, sofort eine gewisse Analogie ins Auge, welche zwischen der Art der Bindungen in dem fünf-gliedrigeren Ring mit derjenigen besteht, welche im Pinen von mir angenommen wird, und man kommt zu der Ansicht, dass, wenn solche Aehnlichkeit in der Bindung wirklich vorliegt, das Verhalten der Körper gleichfalls Aehnlichkeit aufweisen müsse.

Das trifft auch vollkommen zu. Hr. Krämer war so gütig, mir ein werthvolles Präparat von Inden zur Verfügung zu stellen, Hr. Roser hat es mir bereitwilligst überlassen, mit Methylinden einige Versuche anzustellen und so konnte ich sehr bald constatiren, dass namentlich im Verhalten gegenüber den Oxyden des Stickstoffs wirklich Aehnlichkeit zwischen den Terpenen und Indenen besteht. Inden vereinigt sich z. B. mit salpetriger Säure unter denselben Bedingungen und mit derselben Leichtigkeit wie Phellandren zu einem weissen, krystallinischen Körper. Noch auffallender ist aber das Verhalten des Methylinden gegenüber dem Nitrosylchlorid. In der Leichtigkeit, mit der Methylinden sich mit NOCl zu einem weissen, grob krystallinischen, schwer löslichen Nitroschlorid verbindet, übertrifft das Methylinden beinahe noch das Pinen.

Die Atomgruppierung $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{C} \end{array}$ scheint der Aufnahme von NOCl ganz besonders günstig zu sein. Das Pinen, das Methylinden, das Amylen, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$ (Trimethyläthylen) weisen dieselbe Neigung auf, jenes Additionsproduct zu bilden.

Stellt man sich nun vor, dass im Methylinden, C₁₀H₁₀, der Benzolkern hydrirt wird, so kommt man zu einer Verbindung



welche die empirische Formel $C_{10}H_{16}$ besitzt und von der man mit Sicherheit voraussagen kann, dass sie im Verhalten mit manchen Terpenen Aehnlichkeit wird zeigen müssen.

Zu einer solchen oder ähnlichen Verbindung auf synthetischem Wege zu gelangen, erscheint ja durchaus möglich. Ob hydrirte Indene vielleicht auch in der Natur vorkommen, lässt sich augenblicklich nicht sagen. Jedenfalls sieht man aber, dass die Geschichte der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ noch lange nicht abgeschlossen, sondern für die Zukunft noch sehr entwicklungsfähig ist.

Aber ich bin, meine Herren, von einem Rückblick auf das, was positiv geleistet ist, unversehens auf hypothetisches Gebiet gerathen und auf das, was die Zukunft bringen mag und muss hier abbrechen.

Ich hoffe, Sie überzeugt zu haben, dass auf dem so lange dunklen Gebiet der Terpene Manches klarer und durchsichtiger geworden ist. Viele Punkte bleiben allerdings immer noch verschleiert und harren der Aufklärung, an der weiter zu arbeiten mein lebhaftes Bestreben bleiben wird.

251. Spencer Umfreville Pickering: Zur Frage, ob in Lösungen Association oder Dissociation stattfindet.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Ansicht, dass bei Elektrolyten in wässerigen Lösungen eine theilweise Dissociation in ihre Ionen stattfindet, gründet sich hauptsächlich auf die richtige Erkennung der Zahl der vorhandenen Moleküle oder wirksamen Einheiten, wie sie sich aus der durch den gelösten Körper hervorgerufenen Gefrierpunktsniedrigung ergibt. Wenn diese Methode zuverlässig ist, so wird sie, in welcher Weise man sie auch anwenden mag, einen folgerechten Beweis liefern.

Wenn z. B. 5 Moleküle Schwefelsäure in 15 Molekülen Wasser gelöst werden, so werden nach der herrschenden physikalischen Theorie der Lösungen einige von den Säuremolekeln dissociirt, so dass die Lösung aus mehr als 20 wirksamen Einheiten besteht. Nach der Hydrattheorie andererseits verbinden sich Säure und Wasser bis zu einem gewissen Grade mit einander, so dass die Lösung aus weniger als 20 wirksamen Einheiten besteht. Fügt man diese Lösung zu einer anderen Flüssigkeit, wie z. B. Essigsäure, so kann man entsprechend der physikalischen Theorie die Zahl der wirksamen Einheiten, aus welchen die Lösung zusammengesetzt ist, bestimmen. Der

Versuch zeigt, dass dieselbe statt aus mehr als 20 wirksamen Einheiten nur aus 6.5 Einheiten besteht. So liefert also diejenige Erscheinung selbst, auf welche die physikalische Theorie basirt ist, den nachdrücklichsten Beweis gegen eben diese Theorie.

Schwefelsäure und Wasser zusammen rufen eine geringere Erniedrigung des Gefrierpunktes der Essigsäure hervor, als es Wasser allein thut, so dass durch Hinzufügen von Schwefelsäure zu verdünnter Essigsäure der Gefrierpunkt der letzteren thatsächlich erhöht wird. Diese Thatsache ist schon von Rüdorff¹⁾ beobachtet worden. Die weiter hinten folgende Tabelle I (s. S. 1589) giebt die Resultate einer Reihe von Bestimmungen wieder, bei welchen verschiedene Mengen Schwefelsäure zu schwacher Essigsäure zugesetzt wurden. In Tabelle A ist die aus diesen Bestimmungen abgeleitete Gefrierpunktserniedrigung verglichen mit derjenigen, welche durch die Schwefelsäure und das Wasser hervorgerufen werden würde, wenn sie ebenso wirkten, wie sie es thun, wenn man sie getrennt anwendet. Diese letzteren Werthe sind aus Bestimmungen abgeleitet, welche später veröffentlicht werden sollen. In dem extremsten Falle beträgt die beobachtete Depression nur ein Drittel vom berechneten Werthe.

Tabelle A.

Gefrierpunktserniedrigung von Essigsäure durch Wasser und Schwefelsäure, getrennt und zusammen angewandt.

Zahl (X) der Moleküle auf 100 C ₂ H ₄ O ₂	Depression für x Mol. H ₂ O	Depression für x Mol. H ₂ SO ₄	Depression für 14.4 H ₂ O + (x - 14.4) H ₂ SO ₄		
			Berechnet	Gefunden	Differenz
14.4	6.48°	—	—	—	—
15	6.72°	7.07°	6.76°	5.65°	- 1.11° = 16 pCt.
17.5	7.55°	8.75°	8.00°	3.77°	- 4.23° = 53 »
20	8.30°	10.75°	9.08°	2.95°	- 6.13° = 68 »
25	9.80°	15.45°	12.53°	3.45°	- 9.08° = 72 »
30	11.30°	22.00°	17.09°	6.00°	- 11.09° = 65 »
35	12.77°	32.75°	24.70°	9.65°	- 15.05° = 61 »
40	14.15°	∞	∞	14.00°	∞
45	15.35°	∞	∞	19.15°	∞
50	16.70°	∞	∞	26.00°	∞
55	17.90°	∞	∞	39.50°	∞

Die berechneten Werthe verlangen einige Erläuterung. Wenn z. B. 15 Moleküle Wasser und 5 Moleküle Schwefelsäure auf je

¹⁾ Diese Berichte III, 393.

100 Moleküle Essigsäure vorhanden sind, so wäre es incorrect, zu behaupten, dass die Depression (vorausgesetzt, dass Schwefelsäure und Wasser keine Wirkung auf einander ausübten) gleich der Summe der Depressionen sein müsse, welche 15 Moleküle Wasser in 100 Molekülen Essigsäure und 5 Moleküle Schwefelsäure in 100 Molekülen Essigsäure hervorrufen würden; denn es sind im Ganzen 20 fremde Moleküle vorhanden, und die Wirkung, welche durch 15 Moleküle Wasser erzeugt wird, wenn die 15 Moleküle allein vorhanden sind, ist verschieden von der, welche diese 15 Moleküle hervorrufen, wenn schon vorher 5 andere Moleküle zugegen waren. Die Berechnungsmethode, welche ich angewandt habe, besteht darin, dass ich die Wirkung der 15 Moleküle Wasser gleich $\frac{15}{20}$ von derjenigen gesetzt habe, welche 20 Moleküle Wasser erzeugen, und diejenige der 5 Moleküle Schwefelsäure gleich $\frac{5}{20}$ von der, welche 20 Moleküle Schwefelsäure hervorrufen. Diese beiden Werthe wurden dann addirt. Ohne Zweifel ist diese Methode nicht streng correct, aber ich sehe bis jetzt kein Mittel, sie zu verbessern. Immerhin sind die Resultate bei dem vorliegenden Beispiel so hervorstechend, dass Einzelheiten in der Berechnungsmethode ihren allgemeinen Inhalt nicht beeinflussen können.

Bei der ersten Bestimmung in Tabelle I ist das Verhältniss von Schwefelsäure zu Wasser dasjenige einer 40procentigen Lösung, und man nimmt an, dass eine solche Lösung sich anomal verhält, was davon herrührt, dass sie zu stark ist für die Anwendung der van t'Hoff'schen Theorie von der Erniedrigung des Gefrierpunktes. Wenn man alle in der Tabelle enthaltenen Resultate durchgeht, so ist es immerhin ersichtlich, dass die Erscheinung, welche durch sie verdeutlicht wird, auch in solchen Lösungen hervortreten muss, welche Schwefelsäure in einem viel geringeren Verhältniss enthalten; um aber jeden Zweifel, dass dies wirklich der Fall ist, zu beseitigen, wurden die folgenden Bestimmungen ausgeführt.

Tabelle B.
Gefrierpunktserniedrigung der Essigsäure durch Wasser und Schwefelsäure.

Zahl der Moleküle Wasser + Schwefelsäure auf 100 (C ₂ H ₄ O ₂)	Summe	Erniedrigung
16.8 + 0	16.8	7.32°
» + 0.017	16.817	7.23°
» + 0.035	16.835	7.18°
» + 0.054	16.854	7.16°
» + 0.097	16.897	7.03°

Bei der zweiten und dritten Bestimmung bilden Schwefelsäure und Wasser Lösungen, welche nur 0.6 bzw. 1.1 pCt. der ersteren enthalten, und von solchen Lösungen behauptet Arrhenius¹⁾, dass sie sich streng übereinstimmend mit den Theorien der Dissociation und des osmotischen Druckes verhalten. Jedes Molekül der Säure wird nach ihm dissociirt zu durchschnittlich 2.14 Ionen, das heisst also, es bilden sich 1.14 wirksame Einheiten mehr als vor der Lösung vorhanden waren; die obigen Bestimmungen hingegen zeigen, dass dies nicht der Fall ist; die Zahl der wirksamen Einheiten wird in diesen zwei Fällen um das 0.21-²⁾ und 0.32fache verringert, statt um das 1.14fache vermehrt zu werden.

Andere Substanzen, welche eine starke Affinität zum Wasser besitzen, verhalten sich ebenso wie die Schwefelsäure und erhöhen thatsächlich den Gefrierpunkt schwacher Essigsäure. Dies ist der Fall bei der Salzsäure und dem Calciumchlorid, wie die folgenden Bestimmungen zeigen:

Zusammensetzung der Flüssigkeit	Depression	Differenz	
		Gefunden	Berechnet
100 C ₂ H ₄ O ₂ + 19.5 H ₂ O	8.22°	—	—
» + 1.3 (HCl)	6.83°	- 1.39°	+ 0.84°
» + 32 H ₂ O	11.90°	—	—
» + 4.4 (HCl)	7.79°	- 4.11°	+ 2.84°
» + 47.5 H ₂ O	16.05°	—	—
» + 8.0 (HCl)	8.96°	- 7.09°	+ 5.16°
100 C ₂ H ₄ O ₂ + 14.4 H ₂ O	6.48°	—	—
» + 4 (CaCl ₂)	6.23°	- 0.25°	+ 0.26°
» + 8 (CaCl ₂)	5.73°	- 0.75°	+ 0.52°

Die hier angeführten Differenzen sind diejenigen, welche zwischen der durch Wasser allein und der durch Wasser zusammen mit der Säure oder dem Salz hervorgerufenen Depression bestehen. Diese Differenzen sind negativ und von beträchtlicher Grösse, während sie, wenn die zugesetzte Säure oder das Salz eine unabhängige Wirkung ausübten und für jedes Molekül eine Depression von 0.645° hervorriefen (Raoult's Constante), positiv und von derjenigen Grösse sein

¹⁾ Chem. News 68, 148.

²⁾ $\frac{7.32 - 7.23}{7.32}$ von 16.8 Molekülen = 0.21 Moleküle verschwinden bei der Addition von $\left(\frac{0.17 \times 100}{16.8} =\right)$ 0.1 Molekülen Schwefelsäure zu 100 Molekülen Wasser.

müssten, welche in der »Berechnet« überschriebenen Columne gegeben ist.

Phosphorsäure ruft bei schwacher Essigsäure von derjenigen Stärke, welche hier angewandt wurde, keine Erhöhung des Gefrierpunktes hervor, aber die dadurch bewirkte Zunahme in der Gefrierpunktserniedrigung ist fast gleich Null; d. h. Wasser und Phosphorsäure erzeugen eine Depression, welche die durch das Wasser allein hervorgerufene kaum übertrifft. Bei der Salpetersäure ist die Zunahme der Depression beträchtlich, aber dennoch merkbar kleiner als diejenige, welche hervorgerufen werden würde, wenn keine Combination von Wasser und Säure stattfände.

Zusammensetzung der Flüssigkeit	Depression	Differenz	
		Gefunden	Berechnet
100 C ₂ H ₄ O ₂ + 14.4 H ₂ O	6.48°	—	—
» » + 1.5 H ₃ PO ₄ .	6.37°	+0.11°	+0.97°
» » + 3.8 » .	6.78°	+0.30°	+2.45°
100 C ₂ H ₄ O ₂ + 15.3 H ₂ O	6.80°	—	—
» » + 2.55 HNO ₃ .	7.86°	+1.06°	+1.64°

Es muss dabei bemerkt werden, dass die vorliegenden Resultate gemäss der Hydrattheorie keine Andeutung über thatsächlich vorhandene Hydrate liefern. Wenn z. B. Schwefelsäure in Wasser gelöst wird, so stellt sich die jetzige Hydrattheorie die ganze Flüssigkeit (ausser, vielleicht, wenn sie sehr verdünnt ist) als aus einem oder mehreren Hydraten bestehend vor; wenn man diese Flüssigkeit abkühlt, so werden die Wassermoleküle, welche sich zur Bildung von festem Wasser zusammenlagern, aus diesen Hydraten abgespalten, indem sich diese letzteren in andere Hydrate zersetzen, welche weniger Wasser enthalten, und der einzige Theil der Flüssigkeit, welcher als »fremde Substanz« wirkt, ist derjenige, von dem nichts von dem Lösungsmittel mehr durch Abkühlen losgetrennt werden kann, d. h. die Schwefelsäure und nicht ihr Hydrat. Es ist die mechanische oder physikalische Wirkung dieser »fremden« Moleküle, welcher man den grössten Theil der die Erniedrigung des Gefrierpunktes bei verdünnten Lösungen zuschreiben muss, denn die chemische Vereinigung der Säure mit dem Wasser kann einen nur geringen Einfluss auf das Resultat haben, da die Wärme, welche bei der Zersetzung eines hohen Hydrats in das nächst niedrigere absorbirt wird, sehr gering ist im Vergleich zu derjenigen Wärmemenge, welche das

Wasser bei seiner Krystallisation ausgiebt¹⁾. Wenn zwei gelöste Substanzen zugegen sind, so werden die Resultate sehr complicirt; Essigsäure und Schwefelsäure z. B. werden beide sich mit einem Theil des Wassers verbinden, dessen Mengenverhältniss abhängig ist von ihrer relativen Affinität zum Wasser und den Mengen, welche von jeder Säure vorhanden sind, und die Moleküle, welche als »fremde« Moleküle wirken und die Depression hervorrufen, werden diejenigen Wassermoleküle sein, welche mit der Essigsäure (dem Lösungsmittel) combinirt sind, und ferner die Moleküle des Hydrats der Schwefelsäure. Der Fall ist offenbar zu complicirt, als dass man irgend welche Schlüsse auf die Zusammensetzung dieses Hydrates daraus ziehen könnte.

In einem Falle, wo die der Essigsäure und dem Wasser zugeetzte Substanz eine viel geringere Affinität für das Wasser hat als die Essigsäure selbst, wird sich die letztere nahezu die ganze Wassermenge aneignen und die andere Substanz wird fast wasserfrei bleiben oder sie wird sich mit der Essigsäure unter Bildung einer den Hydraten analogen Verbindung vereinigen. In einem solchen Falle wird sowohl die ganze Wassermenge (welche ja mit dem Lösungsmittel selbst verbunden ist) als auch die andere Substanz als »fremde Substanz« wirken.

Dies scheint der Fall zu sein, wenn Wasser und Alkohol in Essigsäure gelöst werden, wie die in Tabelle I und C niedergelegten Resultate zeigen. Die beobachtete Depression ist hier thatsächlich etwas grösser als die berechnete, aber dieser Umstand bietet der Dissociationstheorie keine Stütze, da man in Lösungen von Alkohol und Wasser keine bestimmbare Dissociation annimmt und da ferner die Unsicherheit, welche bezüglich der Genauigkeit der Berechnungsmethode besteht, es nicht gestattet, den geringen hier beobachteten Differenzen irgend ein Gewicht beizumessen.

Tabelle C.

Depression des Gefrierpunkts der Essigsäure durch Wasser und Alkohol, getrennt und zusammen angewandt.

Zahl (x) der Moleküle auf 100 C ₂ H ₄ O ₂	Depression für x Mol. H ₂ O	Depression für x Mol. C ₂ H ₆ O	Depression für 14.4 H ₂ O + (x - 14.4) C ₂ H ₆ O		
			Berechnet	Gefunden	Differenz
14.4	6.48°	—	—	—	—
15	6.72°	8.70°	6.80°	6.83°	+ 0.03°
20	8.30°	10.25°	8.91°	9.35°	+ 0.44°

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 1889, 149.

Zahl (x) der Moleküle auf 100 C ₂ H ₄ O ₂	Depression für x Mol. H ₂ O	Depression für x Mol. C ₂ H ₆ O	Depression für 14.4 H ₂ O + (x - 14.4) C ₂ H ₆ O		
			Berechnet	Gefunden	Differenz
25	9.80°	12.45°	10.92°	11.55°	+ 0.63°
30	11.30°	14.55°	12.99°	13.80°	+ 1.19°
40	14.15°	18.65°	17.03°	18.00°	+ 0.97°
50	16.70°	22.50°	20.83°	21.75°	+ 0.92°
60	19.10°	25.95°	24.31°	25.50°	+ 1.19°
80	23.40°	32.35°	30.74°	32.30°	+ 1.56°
100	27.00°	38.00°	36.42°	39.10°	+ 3.32°
150	34.75°	52.55°	50.84°	52.55°	+ 1.71°
200	40.95°	63.40°	61.78°	63.35°	+ 1.57°
250	(45.00)°	74.00°	72.17°	72.10°	+ 0.07°

Tabelle II und D zeigen, dass Wasser und Essigsäure sich ähnlich verhalten in Beziehung auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes der Schwefelsäure; die Schwefelsäure, welche in diesem Falle das Lösungsmittel darstellt, zieht das gesammte Wasser an sich, wie man das ja auch von vorn herein erwarten konnte.

Tabelle D.

Gefrierpunktserniedrigung der Schwefelsäure durch Wasser und Essigsäure, getrennt und zusammen angewandt.

Zahl (x) der Moleküle auf 100 H ₂ SO ₄	Depression für x H ₂ O	Depression für x C ₂ H ₄ O ₂	Depression für 6.53 H ₂ O + (x - 6.53) C ₂ H ₄ O ₂		
			Berechnet	Gefunden	Differenz
6.53	7.037	—	—	—	—
7	7.65	9.55	7.78°	7.75°	- 0.03°
8	8.70	11.00	9.12°	9.18°	+ 0.06°
10	10.77	14.20	11.96°	12.18°	+ 0.22°
12	13.07	17.40	15.04°	15.25°	+ 0.21°
14	15.27	20.85	18.25°	18.65°	+ 0.40°
16	17.57	24.57	21.71°	22.23°	+ 0.52°
18	20.00	28.57	25.46°	26.15°	+ 0.69°

Tabelle III, E und F geben die Resultate wieder, welche man beim Lösen von Alkohol und Calciumchlorid und Alkohol und Calciumnitrat in Wasser erhält. Diese beiden Salze besitzen eine beträcht-

liche Affinität für Alkohol und verbinden sich in Folge dessen mit einem Theil desselben, woraus sich das Resultat ergibt, dass die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers, welche durch das Salz und den Alkohol zusammen hervorgerufen wird, geringer ist, als diejenige, welche die beiden Substanzen erzeugen müssten, wenn sie unabhängig von einander wirkten. Bei Anwendung von Calciumchlorid ist die Verminderung der Depression sehr beträchtlich, beim Calciumnitrat dagegen wird sie erst merkbar, wenn das Verhältniss des Salzes zu der vorhandenen Wassermenge ein grosses ist.

Tabelle E.

Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch Alkohol und Calciumchlorid, getrennt und zusammen angewandt.

Zahl(x) der Moleküle auf 100 H ₂ O	Depression für x C ₂ H ₅ O	Depression für x Ca Cl ₂	Depression für 6.945 C ₂ H ₅ O + (x - 6.945) Ca Cl ₂		
			Berechnet	Gefunden	Differenz
6.945	7.43°	—	—	—	—
7	7.48°	48.8°	7.8°	7.70°	- 0.1°
8	8.75°	(72.5°)	17.16°	12.00°	- 5.2°
9	9.95°	(140.00°)	39.65°	17.05°	- 22.6°
10	11.24°	∞	∞	22.95°	∞
11	12.54°	∞	∞	31.35°	∞
12	13.88°	∞	∞	41.40°	∞
13	15.27°	∞	∞	52.25°	∞

Tabelle F.

Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch Alkohol und Calciumnitrat, getrennt und zusammen angewandt.

Zahl(x) der Moleküle auf 100 H ₂ O	Depression für x C ₂ H ₅ O	Depression für x Ca (NO ₃) ₂	Depression für 6.945 C ₂ H ₅ O + (x - 6.945) Ca (NO ₃) ₂		
			Berechnet	Gefunden	Differenz
6.945	7.43°	—	—	—	—
7	7.48°	21.27°	7.59°	7.70°	+ 0.11°
8	8.75°	25.10°	10.91°	11.05°	+ 0.14°
9	9.95°	30.22°	14.58°	14.37°	- 0.21°
10	11.24°	37.60°	19.29°	17.70°	- 1.59°
11	12.54°	(51.30°)	26.83°	21.05°	- 5.78°

Die in diesen Tabellen in Klammern angeführten Zahlen sind durch Weiterführung der Gefrierpunktscurven abgeleitet, denn die Krystallisation des Wassers aus den in Rede stehenden Lösungen bewirkt, dass ein Theil des Salzes auskrystallisirt, bevor die angegebene Concentration erreicht ist.

Hierauf wurden einige Bestimmungen mit sehr verdünnten Lösungen ausgeführt (Tabelle IV und G); hierzu wurden 6 verschiedene Substanzen in schwachem Alkohol gelöst.

Tabelle G.

Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch Alkohol und andere Substanzen zusammen.

Substanz	Zahl (x) der Moleküle auf 100 H ₂ O	Depression für x C ₂ H ₆ O	Depression für x Moleküle der Substanz	Depression für 0.5279 C ₂ H ₆ O + (x - 0.5279) Moleküle der Substanz		
				Berechnet	Gefunden	Differenz
	0.5279	0.5468°	—	—	—	—
Aceton	0.6	0.6231°	0.6202°	0.6227°	0.6182°	- 0.0045°
»	0.8	0.5680°	0.8225°	0.8235°	0.8246°	+ 0.0029°
»	1.0	1.0298°	1.0162°	1.0233°	1.0283°	+ 0.0050°
Harnstoff . .	0.6	—	0.6269°	0.6237°	0.6240°	+ 0.0003°
» . .	0.8	—	0.8293°	0.8317°	0.8356°	+ 0.0039°
» . .	1.0	—	1.0225°	1.0263°	1.0418°	+ 0.0155°
Pyrogallol . .	0.6	—	0.5965°	0.6199°	0.6240°	+ 0.0041°
» . .	0.8	—	0.7781°	0.8084°	0.8114°	+ 0.0030°
» . .	1.0	—	0.9539°	0.9939°	0.9988°	+ 0.0049°
Rohrzucker .	0.6	—	0.6718°	0.6290°	0.6235°	- 0.0055°
» .	0.8	—	0.9066°	0.8521°	0.8419°	- 0.0102°
» .	1.0	—	1.1437°	1.0836°	1.0596°	- 0.0240°
Kupfersulfat .	0.6	—	0.6206°	0.6228°	0.6429°	+ 0.0201°
» .	0.8	—	0.7883°	0.8057°	0.9124°	+ 0.1067°
» .	1.0	—	0.9563°	0.9551°	1.1322°	+ 0.1371°
Chlornatrium	0.6	—	1.1418°	0.6854°	0.6994°	+ 0.0140°
»	0.8	—	1.5186°	1.0603°	1.0959°	+ 0.0356°

Die ersten drei der in der obigen Tabelle angeführten Substanzen sind in Alkohol löslich, und man hätte daher erwarten sollen, dass die durch dieselben und den Alkohol hervorgerufene Depression ge-

ringer sein würde als die Werthe, welche für Alkohol und die betreffende Substanz als unabhängig von einander wirkend berechnet waren; aber es findet gerade das Gegentheil statt. Beim Zucker andererseits ist, obwohl derselbe in Alkohol unlöslich ist, die beobachtete Depression beträchtlich geringer als die berechnete. Bei den zwei Salzen endlich, welche beide in Alkohol unlöslich sind, trifft das Gegentheil ein, und die beobachteten Differenzen sind ganz bedeutend.

Tabelle H.

Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser und einer Lösung von Alkohol durch verschiedene Substanzen.

Zahl der Moleküle auf 100 H ₂ O	Depression		Differenz	Zahl der Moleküle auf 100 H ₂ O	Depression		Differenz
	für Wasser	für schwachen Alkohol			für Wasser	für schwachen Alkohol	
1 (C ₂ H ₆ O)	0.1077	0.1014°	-0.0063°	1 (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)	0.1101°	0.1077°	-0.0024°
3 »	0.3173	0.3082°	-0.0091°	3 »	0.3313°	0.3250°	-0.0063°
5 »	0.5182	0.5105°	-0.0077°	5 »	0.5578°	0.5443°	-0.0135°
1 (CON ₂ H ₄)	0.1067	0.1072°	+0.0005°	1 (Cu SO ₄)	0.1314°	0.1323°	+0.0009°
3 »	0.3221	0.3159°	-0.0062°	3 »	0.3352°	0.3970°	+0.0618°
5 »	0.5269	0.5236°	-0.0033°	5 »	0.5245°	0.6100°	+0.0855°
1 (C ₆ H ₆ O ₃)	0.1072	0.1024°	-0.0048°	1 (Na ('))	0.1942°	0.2048°	+0.0106°
3 »	0.3106	0.2917°	-0.0189°	3 »	0.5796°	0.6057°	+0.0261°
5 »	0.5023	0.4806°	-0.0217°				

In Tabelle H gebe ich die beobachteten Werthe, abgeleitet aus diesen selben Bestimmungen, zusammen mit den Werthen, welche sich durch einfache Addition der Depressionen berechnen, die durch die Moleküle der Substanz und die Moleküle des Alkohols hervorgerufen werden, wenn jeder Körper für sich allein in 100 Molekülen Wasser gelöst wird, mit andern Worten, die Depression, welche durch die Substanz in reinem Wasser hervorgerufen wird, ist verglichen mit derjenigen, welche dieselbe in schwachem Alkohol bewirkt. Nach dieser Berechnungsmethode erweist sich die Depression, welche durch die 3 löslichen Substanzen hervorgerufen wird, wie zu erwarten war, geringer, wenn Alkohol zugegen ist, als wenn derselbe fehlt; Zucker zeigt eine ähnliche Differenz, während bei den zwei Salzen diese Differenz das entgegengesetzte Zeichen hat. Was das Verhalten des Zuckers betrifft, so mag hier darauf hingewiesen werden, dass Unlös-

lichkeit nicht nothwendig auch das Fehlen jeder Attraction zwischen den Molekülen des festen Körpers und der Flüssigkeit bedingt, sondern diese Attraction ist nur nicht hinreichend, um diejenige, welche zwischen den festen Molekülen unter einander wirkt, zu überwinden. Aber darüber hinaus, dass diejenigen Substanzen, welche in Alkohol löslich sind, im allgemeinen den Gefrierpunkt alkoholhaltigen Wassers in relativ geringerem Maasse erniedrigen als die, welche in Alkohol unlöslich sind, können meines Erachtens aus den gewonnenen Resultaten keine Schlussfolgerungen gezogen werden. Wo die thatsächlichen Differenzen so gering sind, können die Fehler, welche durch die Ungenauigkeit der Berechnungsmethode, die ich anwenden musste, eingeführt werden, leicht die wahre Bedeutung dieser Differenzen verschleiern.

Anders verhält es sich hingegen mit den andern Beispielen, welche im früheren Theil dieser Abhandlung angeführt wurden; hier sind die Differenzen zuweilen sehr gross, und wir haben mehrere Fälle kennen gelernt, wo die Hinzufügung einer Substanz den Gefrierpunkt des Lösungsmittels, welches schon eine andere Substanz gelöst enthält, thatsächlich erhöht. Der einzige Schluss, welcher sich hieraus ziehen lässt, kann der sein, dass weniger wirksame Einheiten vorhanden sind, wenn die zwei Substanzen zusammen gelöst werden, also wenn nur eine von ihnen vorhanden ist, und dass diese zwei Substanzen so aufeinander wirken, dass sie nicht eine Dissociation sondern eine Combination der Moleküle hervorrufen.

Tabelle I.
Erniedrigung des Gefrierpunkts der Essigsäure.

A. Durch Schwefelsäure und Wasser		B. Durch Alkohol und Wasser	
Zahl der Moleküle Wasser + Schwefelsäure = Summe auf 100 Mol. Essigsäure	Depression	Zahl der Moleküle Wasser + Alkohol = Summe auf 100 Mol. Essigsäure	Depression
14.40 + 0 = 14.40	6.48°	14.40 + 1.87 = 15.77	7.31°
» + 1.75 = 16.15	4.66°	» + 4.91 = 19.31	8.90°
» + 3.38 = 17.78	3.64°	» + 7.03 = 21.43	9.91°
» + 5.35 = 19.75	3.00°	» + 8.54 = 22.94	10.53°
» + 7.10 = 21.50	2.87°	» + 17.08 = 31.48	14.29°
» + 9.28 = 23.68	3.08°	» + 28.11 = 42.51	18.90°
» + 13.10 = 27.50	4.60°	» + 38.15 = 52.55	22.81°
» + 18.55 = 32.95	7.97° ¹⁾	» + 40.16 = 54.56	23.39°
» + 24.55 = 38.95	13.24° ¹⁾	» + 60.22 = 74.62	30.63°
» + 30.67 = 45.07	19.14° ¹⁾	» + 82.30 = 96.70	38.85°
» + 37.10 = 51.50	28.63° ¹⁾	» + 117.09 = 131.49	48.10°
—	—	» + 153.39 = 168.29	56.40°
—	—	» + 213.27 = 227.68	68.60°

¹⁾ Schwer zu bestimmen wegen der Zähigkeit der Flüssigkeit.

Tabelle II.
Erniedrigung des Gefrierpunktes der Schwefelsäure
durch Wasser und Essigsäure.

Zahl der Moleküle Wasser + Essigsäure = Summe auf 100 Moleküle Schwefelsäure	Depression
6.53 + 0 = 6.53	7.087°
» + 1.54 = 8.07	9.51°
» + 2.98 = 9.51	11.28°
» + 4.71 = 11.23	13.87°
» + 6.24 = 12.77	17.06°
» + 8.16 = 14.69	19.10°
» + 11.52 = 18.05	26.43° ¹⁾

Tabelle III.
Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers.

A. Durch Alkohol und Calciumchlorid		B. Durch Alkohol und Calciumnitrat	
Zahl der Moleküle Alkohol + Calciumchlorid = Summe auf 100 Moleküle Wasser	Depression	Zahl der Moleküle Alkohol + Calciumnitrat = Summe auf 100 Moleküle Wasser	Depression
6.945 + 0 = 6.945	7.43°	6.945 + 0 = 6.945	7.43°
» + 0.539 = 7.484	9.63°	» + 0.304 = 7.249	8.53°
» + 1.338 = 8.282	13.43°	» + 0.783 = 7.728	10.12°
» + 2.014 = 8.959	16.72°	» + 1.142 = 8.087	11.17°
» + 2.611 = 9.556	20.15°	» + 1.481 = 8.426	12.43°
» + 3.064 = 10.005	22.9°	» + 2.002 = 8.947	14.20°
» + 3.523 = 10.468	26.5°	» + 2.356 = 9.301	15.31°
» + 4.144 = 11.089	32.2°	» + 3.238 = 10.233	18.45°
» + 4.824 = 11.769	39.0°	» + 3.648 = 10.593	19.71°
» + 5.771 = 12.716	49.0°	—	—

¹⁾ Schwer zu bestimmen, wegen der Zähigkeit der Flüssigkeit.

Tabelle IV.
Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers durch
Alkohol und verschiedene Substanzen.

Zahl der Moleküle Alkohol + Substanz = Summe auf 100 Moleküle Wasser	Substanz	Depression
0.5279 + 0 = 0.5279	—	0.5458°
» + 0.742 = 0.6021	Aceton	0.6206°
» + 0.2568 = 0.7847	»	0.8111°
» + 0.5829 = 1.0471	»	1.0765°
» + 0.0730 = 0.6009	Harnstoff	0.6256°
» + 0.2606 = 0.7885	»	0.8229°
» + 0.5237 = 1.0516	»	1.0945°
» + 0.0691 = 0.5970	Pyrogallol	0.6220°
» + 0.2440 = 0.7719	»	0.7853°
» + 0.5043 = 1.0322	»	1.0295°
» + 0.3189 = 0.8468	Rohrzucker	0.8950°
» + 0.4999 = 1.0288	»	1.0912°
» + 0.2704 = 0.7983	Kupfersulfat	0.9103°
» + 0.4165 = 0.9444	»	1.0695°
» + 0.0671 = 0.5950	Natriumchlorid	0.6877°
» + 0.2524 = 0.7803	»	1.0547°

252. E. Noelting und E. Grandmougin: Ueber die Constitution der Hydrazone des β -Naphtochinons.

[Mittheilung aus der Chemieschule zu Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Die Frage, ob dem Phenylazo- β -naphtol und dem mit demselben isomeren Hydrason des β -Naphtochinons die Formeln von Azokörpern



oder von Hydrazonen

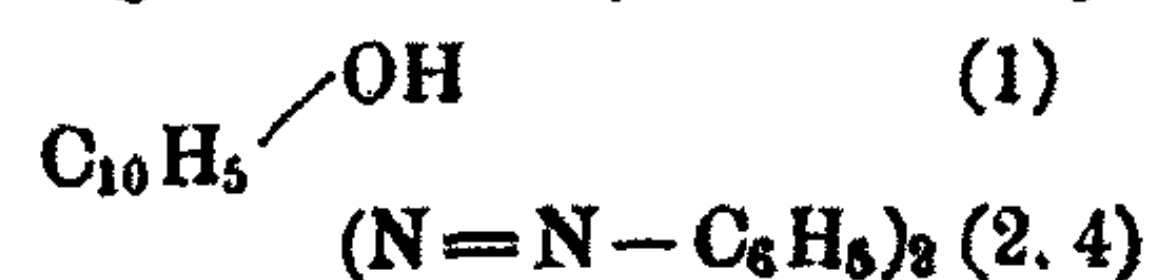


zukommen, ist trotz vielfacher Untersuchungen immer noch eine offene.

In Nachstehendem wollen wir einige Versuche über das β -Naphtochinonhydrason mittheilen, welche uns sämmtlich zu Gunsten der Azoformel zu sprechen scheinen.

Der entscheidendste derselben beruht auf folgenden Erwägungen:

Ist die durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf β -Naphtochinon erhaltene Verbindung in Wirklichkeit ein Hydrason, so sollte sie mit Diazobenzolchlorid nicht weiter reagiren, ist sie dagegen eine Orthoxyazoverbindung, so muss sie sich mit demselben verbinden, und das von Krohn¹⁾ dargestellte Phenyldisazo- α -naphtol liefern



Der Versuch hat im Sinne dieser letzteren Auffassung entschieden.

Phenylhydrason des β -Naphtochinons.

Die Darstellung dieser Verbindung führten wir nach der von Zincke und Bindewald²⁾ gegebenen Vorschrift aus; die Ausbeute liess leider zu wünschen übrig, und betrug nur etwa die Hälfte der theoretischen. Die Reinheit der erhaltenen Verbindung wurde durch den Schmelzpunkt 138° und eine Stickstoffbestimmung controlirt.

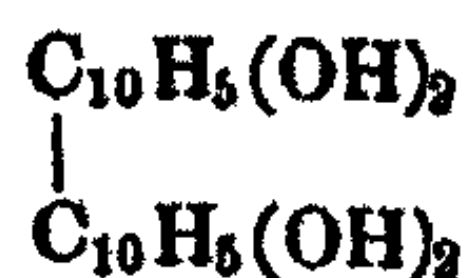
	Berechnet	Gefunden
N	11.29	11.34 pCt.

Die Ursache der mangelhaften Ausbeute ist in der oxydirenden Wirkung des β -Naphtochinons auf das Hydrazin zu suchen, welches

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3240.

²⁾ Diese Berichte XVII, 3026.

wohl in Benzol verwandelt wird, während das Chinon in Dinaphtyl-
dihydrochinon



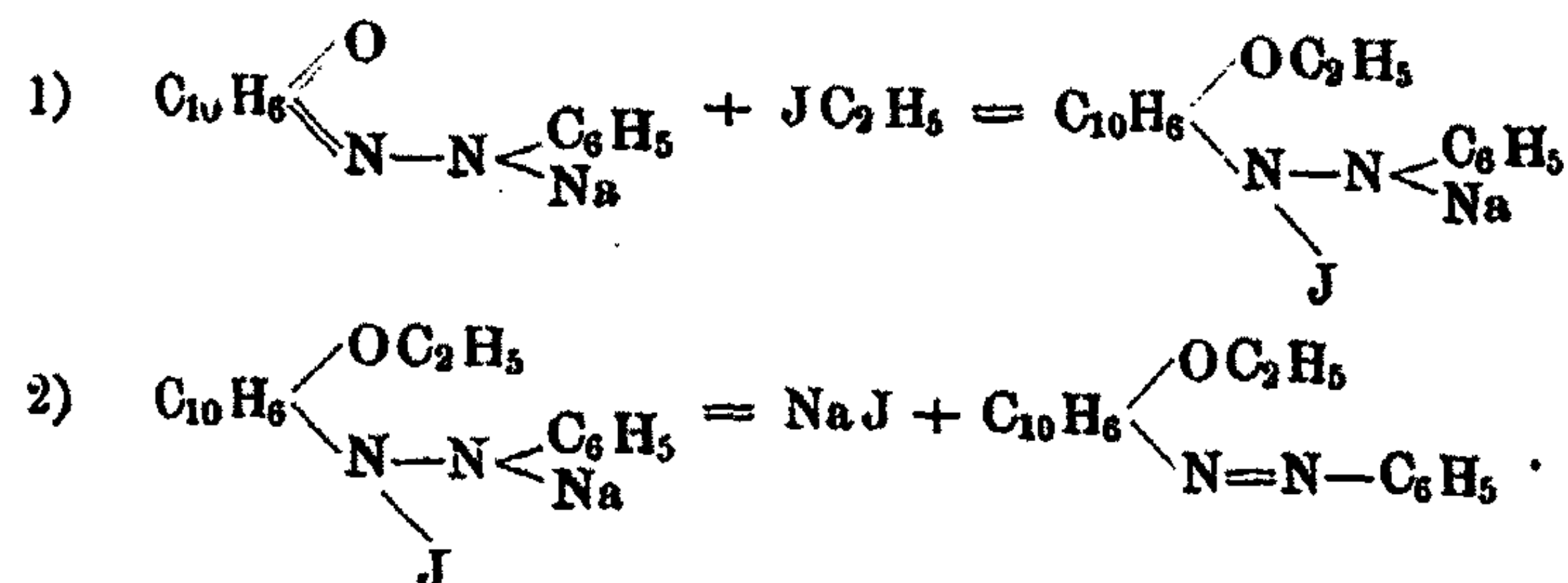
übergeht.

Letzteres krystallisirt auch beim Verdünnen der essigsauen Mutterlaugen in schönen weissen Nadeln in nicht unerheblicher Menge aus. Die Angaben von Zincke und Bindewald können wir nur bestätigen, haben aber denselben noch Einiges hinzuzufügen. Wie das Phenylazo- β -naphtol lässt sich das Hydrazon sublimiren und wird so in schönen orangeröthen Nadeln mit grünem Metallreflex erhalten. In kaltem Alkali ist es unlöslich; es löst sich etwas in der Hitze, scheidet sich aber beim Erkalten zum grössten Theil unverändert wieder aus. Sehr leicht lässt es sich jedoch mit der theoretischen Menge Natrium, gelöst in Methyl- oder Aethylalkohol, in Lösung bringen. Die so erhaltene dunkelrothe Flüssigkeit wird durch Zusatz von Wasser nicht wieder gefällt; Säuren scheiden aus derselben das Hydrazon ab. In der alkoholischen Lösung ist jedenfalls das Natriumsalz enthalten; je nachdem man die Hydrazon- oder die Azoformel annimmt, muss demselben die Formel



zukommen. Wir haben versucht, diese Frage durch die Darstellung des Aethyläthers zu beantworten. Ist die Hydrazonformel die richtige, so musste derselbe bei der Reduction Amidonaphtol und Aethylanilin liefern, bei Annahme der Azoformel hingegen Amidonaphtoläther und Anilin. Der Versuch sprach zu Gunsten der letzteren Hypothese, denn bei der Reduction wurde Anilin, ohne eine Spur Monoäthylanilin, erhalten.

Man könnte diese Thatsache schliesslich auch mit der Hydrazonformel in Einklang bringen und sich folgenden Reactionsmechanismus vorstellen:



Diese Annahme ist doch jedenfalls eine sehr gezwungene.

Ueberführung des β -Phenylazo- α -naphthols (β -Naphtochinonhydrazon) in Phenyldisazo- α -naphthol.

Man löst etwa das Doppelte der theoretischen Menge Natrium (0 g 23) in 10 bis 20 g Alkohol, fügt 1/200 Molekül (1 g 2) des Hydrazons hinzu, welches sich sofort auflöst, giebt einige Stücke Eis in die Lösung, fügt die aus 5 cem Normalanilinsalzlösung bereitete Diazobenzolchloridlösung hinzu, und lässt über Nacht stehen. Die Disazoverbindung scheidet sich vollständig ab, und in der alkalischen Lösung bleibt nur noch eine Spur Hydrazon gelöst. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, in heissem Chloroform gelöst und die Lösung mit siedendem absolutem Alkohol versetzt. Beim Erkalten scheidet sich ein Haufwerk von braunen, feinen Nadeln, mit grünem Flächenschimmer ab.

Die Analyse zeigte, dass Phenyldisazo- α -naphthol vorlag.

Ber. für $C_{10}H_6$	$\begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{(N=N-C}_6\text{H}_5\text{)}_2 \end{array}$	Gefunden
C	75.00	75.14 pCt.
H	4.54	4.69 »
N	15.90	15.82 »

Die Verbindung ist identisch mit derjenigen, welche C. Krohn¹⁾, im hiesigen Laboratorium, durch Einwirkung von 2 Molekülen Diazobenzolchlorid auf α -Naphthol dargestellt hat; gleiches Aussehen, gleiche Löslichkeitsverhältnisse, grüngraue Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure, welche durch wenig Wasser in blau übergeht, während mehr Wasser die Verbindung in rothen Flocken ausfällt.

Krohn giebt für seine Verbindung den Schmelzpunkt 183°, unter Zersetzung, an, während unser Product bei 193° die gleichen Erscheinungen zeigte. Durch nochmaliges Umkrystallisiren des Krohn'schen Präparates wurde dasselbe auf den gleichen Schmelzpunkt 193° gebracht, welcher als der richtige angesehen werden muss.

Die Disazoverbindung löst sich kaum in heissem Alkali oder Baryhydrat und fällt beim Erkalten wieder aus, von einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat wird sie leicht aufgenommen, aber durch Wasserzusatz wieder ausgefällt.

Zur weiteren Identificirung wurden noch aus den beiden Körpern die Acetylverbindungen und die Aethyl- und Methyläther dargestellt.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3240.

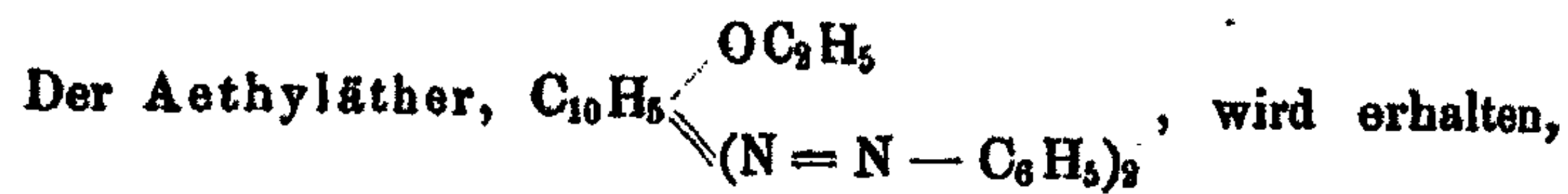
Das



wird erhalten, indem man die Disazoverbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflusskühler erhitzt, bis die Farbe von roth in gelb übergegangen ist, wozu etwa 1 bis 2 Stunden erforderlich sind.

Man giesst hierauf in Wasser; der Niederschlag, welcher zuerst amorph ist, wird bald krystallinisch. Aus Alkohol, worin sie ziemlich leicht löslich ist, erhält man die Acetylverbindung in prachtvollen braunen prismatischen Blättchen mit Metallglanz, welche bei 159 bis 160° schmelzen und sich über 200°, unter Gasentwicklung, zersetzen. In concentrirter Schwefelsäure löste sie sich mit grüner Farbe. Die Analyse bestätigte die vermuthete Zusammensetzung; I ist mit einem Producte aus Krohn'schem Phenyldisazo- α -naphthol, II mit einem solchen aus dem Hydrazon ausgeführt.

für $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup O (C_2 H_3 O) \\ \diagdown (N = N - C_6 H_5)_2 \end{matrix}$	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	73.09	73.29	— pCt.
H	4.56	4.65	— „
N	14.21	14.31	13.92 „



indem man 1.76 g der Diazoverbindung in der theoretischen Menge Natriumäthylat löst, einen Ueberschuss Jodäthyl hinzufügt und etwa 3 Wochen in der Kälte stehen lässt. Nach dieser Zeit hatten sich etwa 0.7 g unveränderter Disazoverbindung abgeschieden, von welcher abfiltrirt wurde. Die Lösung wurde eingedampft und hinterliess schöne, anscheinend rhombische Blättchen, von braunvioletter Farbe und Metallglanz. Dieselben wurden mit Wasser gewaschen, um sie vom Jodnatrium zu befreien, und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Aether bleibt leicht in übersättigter Lösung; schüttelt man die alkoholische Lösung alsdann tüchtig, so krystallisirt sie plötzlich und erscheint der Aether unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von rosettenartig gruppirten Nadeln von rothbrauner Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 121°.

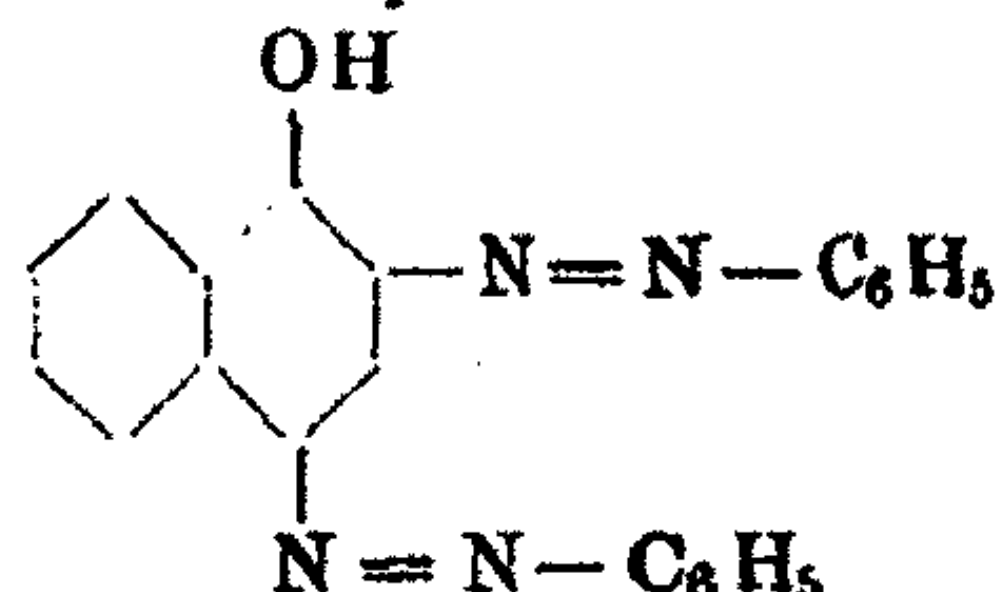
für $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup O C_2 H_5 \\ \diagdown (N = N - C_6 H_5)_2 \end{matrix}$	Berechnet	Gefunden
	N	14.73

In ähnlicher Weise, aber mit viel schlechterer Ausbeute wurde der Methyläther dargestellt.

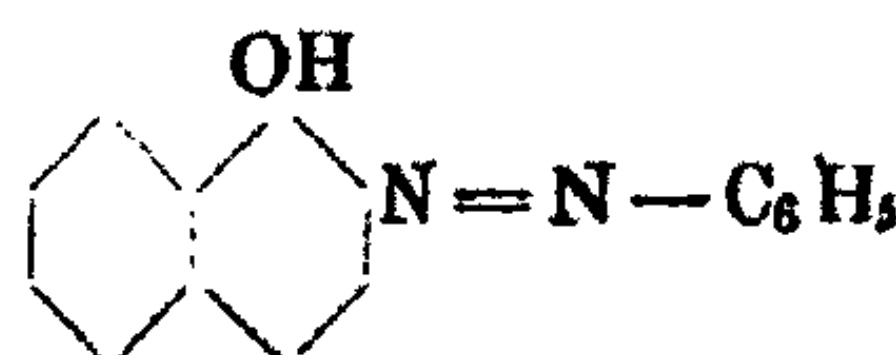
Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man ihn aus der braunen Lösung in Form sehr hübscher, blauschwarzer Nadeln mit Metallglanz, Schmelzpunkt 123°.

	Berechnet	
für $C_{10}H_5$	$\begin{matrix} OCH_3 \\ (N=NC_6H_5)_2 \end{matrix}$	Gefunden
N	15,3	15,62 pCt.

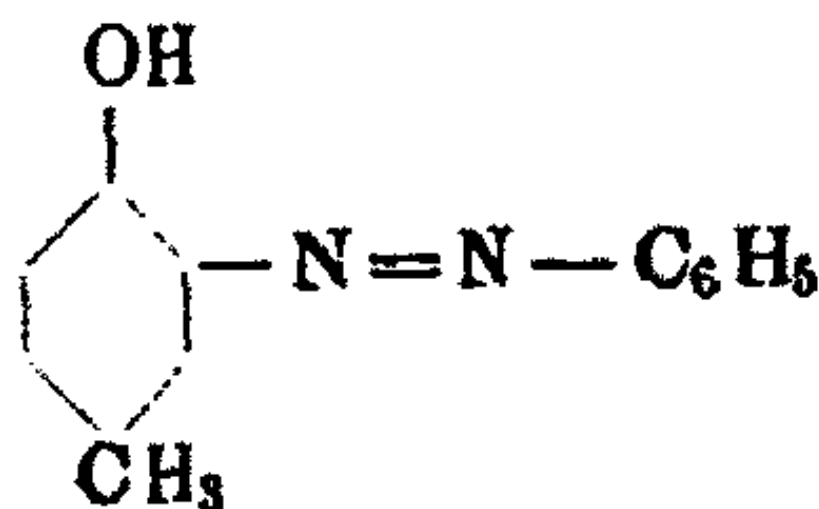
Für das Phenyl-disazo- α -naphthol hat Krohn (loc. cit.) die Formel



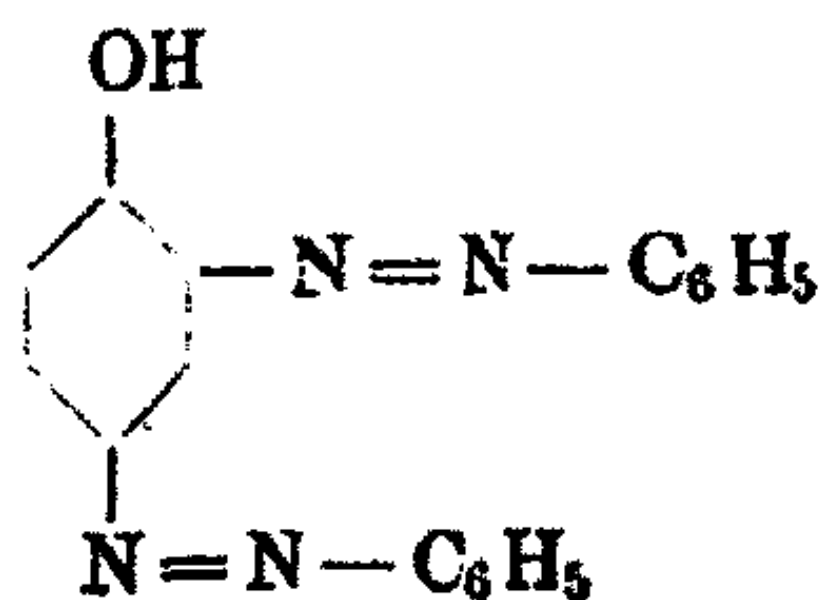
bewiesen. Das Hydrazon des β -Naphthochinons muss demnach die Orthoazoverbindung



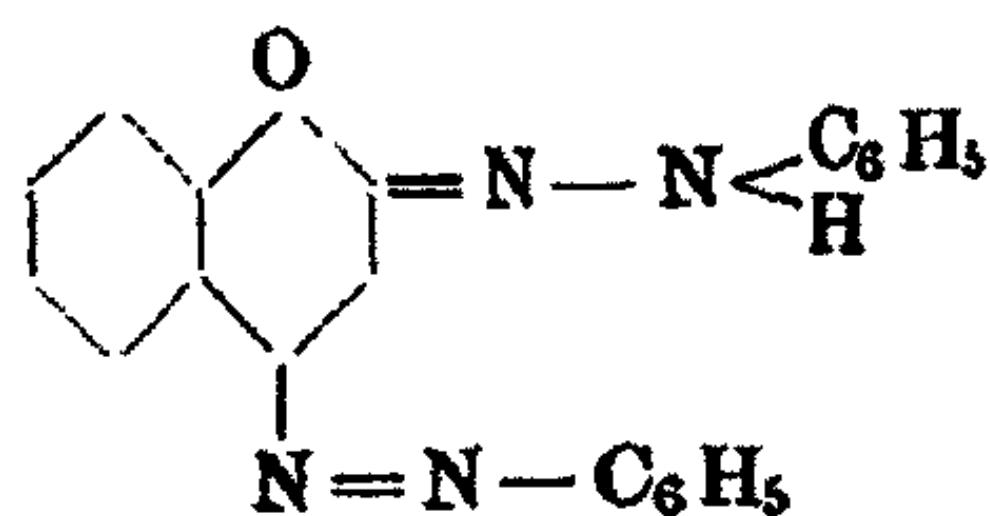
sein. Diese Constitutionsformel steht mit den sehr schwach sauren Eigenschaften der Verbindung ganz im Einklang, denn das Phenyl-azoparakresol.



und das Phenyl-disazophenol

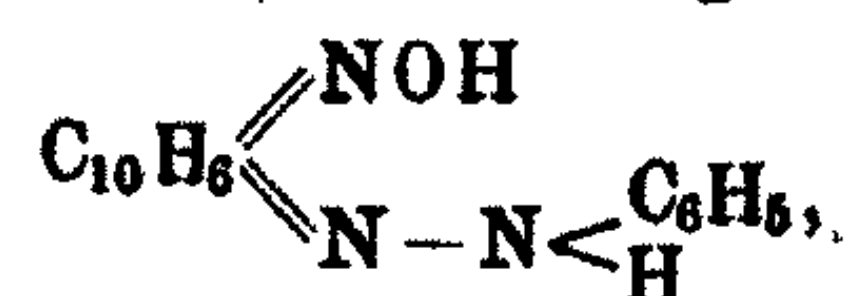


lösen sich ja auch fast nicht in wässrigen Alkalien. Wenn man die Krohn'sche Disazoverbindung als ein Hydrazon betrachtete und ihr die Formel



zuschriebe, so müsste man auch das Phenylazoparakresol als ein Hydrazon betrachten, was mit den Eigenschaften der Aether desselben, unserer Ansicht nach, absolut nicht in Einklang steht (vergl. Noelting und Werner, diese Berichte XXIII, 3262).

Es möge schliesslich noch erwähnt werden, dass wir unter den verschiedensten Bedingungen Hydroxylamin und seine Salze auf das β -Naphtochinonhydrazon haben einwirken lassen. Falls es wirklich ein Hydrazon wäre, hätte man die Bildung eines Hydrazonoxims,



erwarten können. Eine derartige Verbindung konnte aber in keinem Falle erhalten werden. Bei mehrtägigem Kochen des Körpers in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat oder Acetat blieb er unverändert, was durch die Analyse nachgewiesen wurde, ebenso im zugeschmolzenen Rohr; bei 130° endlich trat Verschmierung ein.

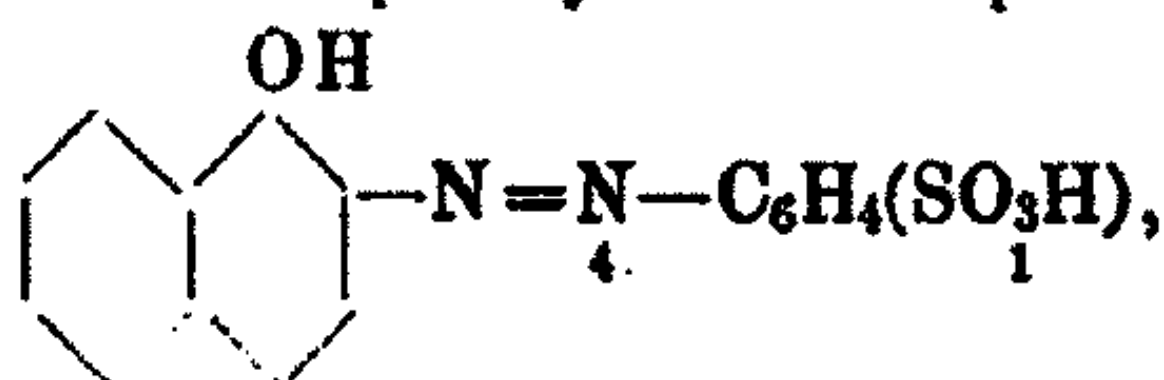
259. E. Noelting und E. Grandmougin: Ueber einige Orthoazoverbindungen des α -Naphtols (β -Naphtochinonhydrazone).

[Mittheilung aus der Chemieschule zu Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Im Folgenden sollen noch einige Orthoazoverbindungen des α -Naphtols beschrieben werden, welche wir hauptsächlich dargestellt haben, um ihre Nüancen mit denjenigen der isomeren Parareihe zu vergleichen.

Parasulfophenylazo- α -naphtol,



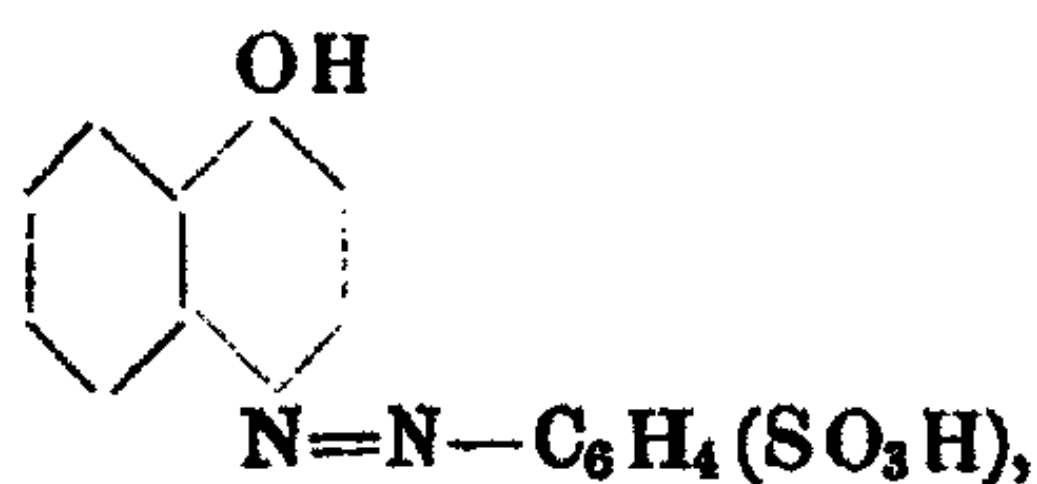
wird erhalten, indem man zu 1 Molekül β -Naphtochinon, in etwa dem zehnfachen Gewichte Eisessig suspendirt, ein Molekül phenylhydrazinparasulfosaures Natron, in concentrirter wässriger Lösung kalt hinzufügt, und das Gemisch häufig umschüttelt. Nach 24 Stunden wird der rothe Niederschlag, das Natriumsalz der Azoverbindung, abfiltrirt. Die Ausbeute an Rohproduct ist mangelhaft, ungefähr das Gewicht des angewandten Naphtochinons, da ein Theil in der essigsauren

Mutterlauge verbleibt. Das Natriumsalz ist in Alkohol und kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser leicht löslich, und scheidet sich beim Erkalten der wässrigen Lösung in schönen rothen Prismen aus. Es ist wasserfrei; selbst bei 200° tritt kein Gewichtsverlust ein.

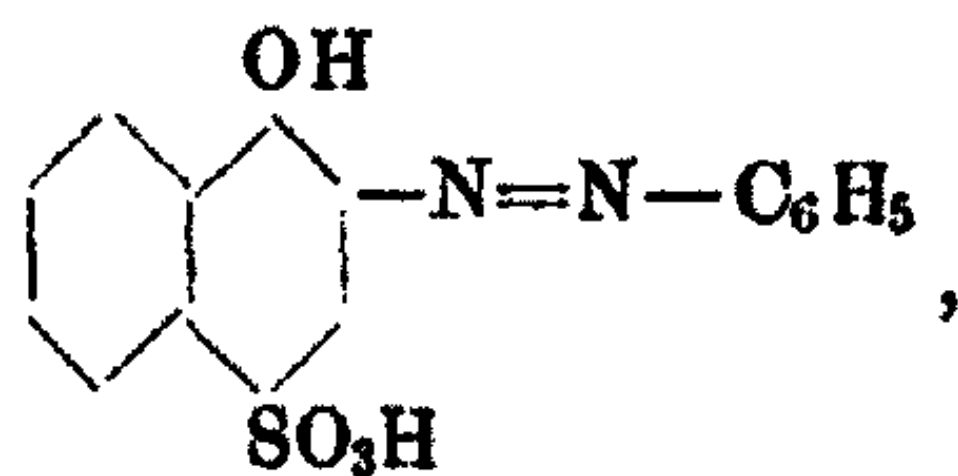
Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{10}H_6$	$\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}_2 \end{matrix}$	Gefunden
N	8.0	7.46 pCt.
S	9.14	9.64 »
Na	6.57	6.47 »

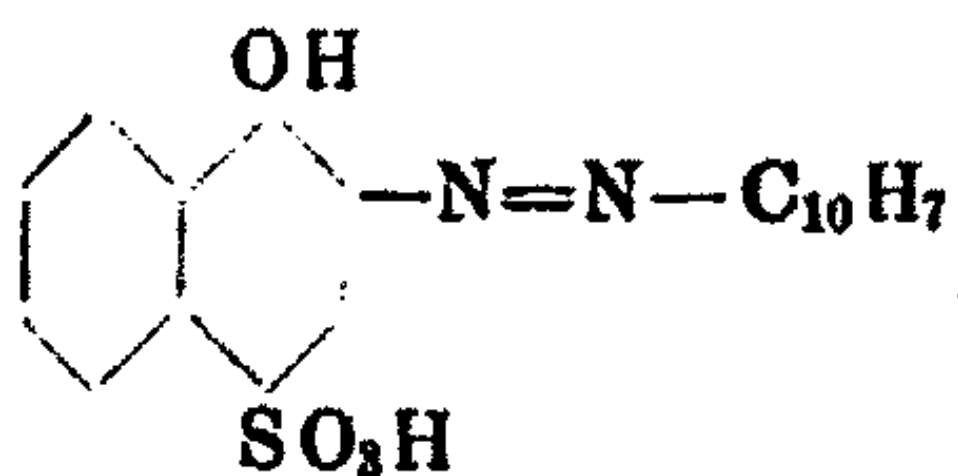
Die freie Säure krystallisiert beim Erkalten, wenn man eine heisse Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure versetzt. Aus saurem Bade färbt die Azoverbindung Seide und Wolle mit schöner Ponceau-Farbe an. Sie ist mit dem Orange Nr. 1 (aus Diazosulfanilsäure und Naph-
tol), stellungsisomer; letztere Verbindung ist bekanntlich



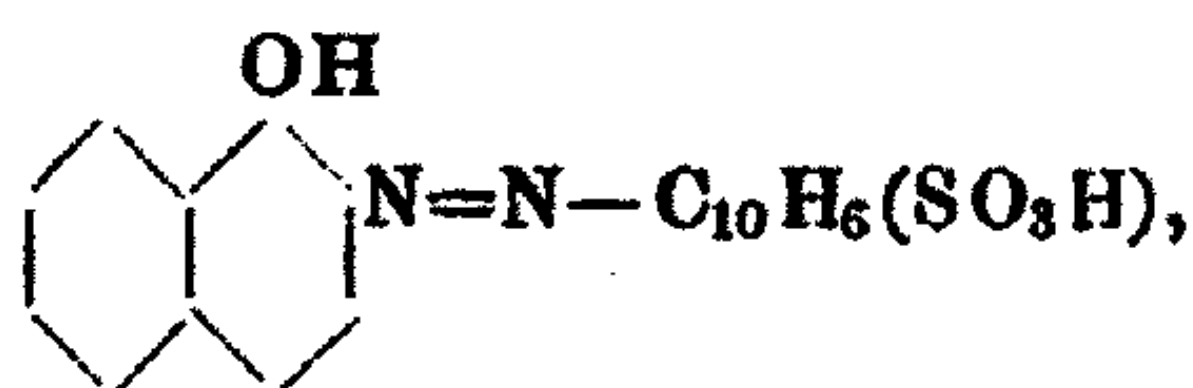
Bemerkt möge sein, dass dieselbe sich auch durch Einwirkung von Phenylhydrazinsulfosäure auf α -Naphtochinon darstellen lässt. Im Allgemeinen scheinen die Orthooxyazofarbstoffe des α -Naph-
tols roth, die Paraazofarbstoffe gelbbraun zu sein.



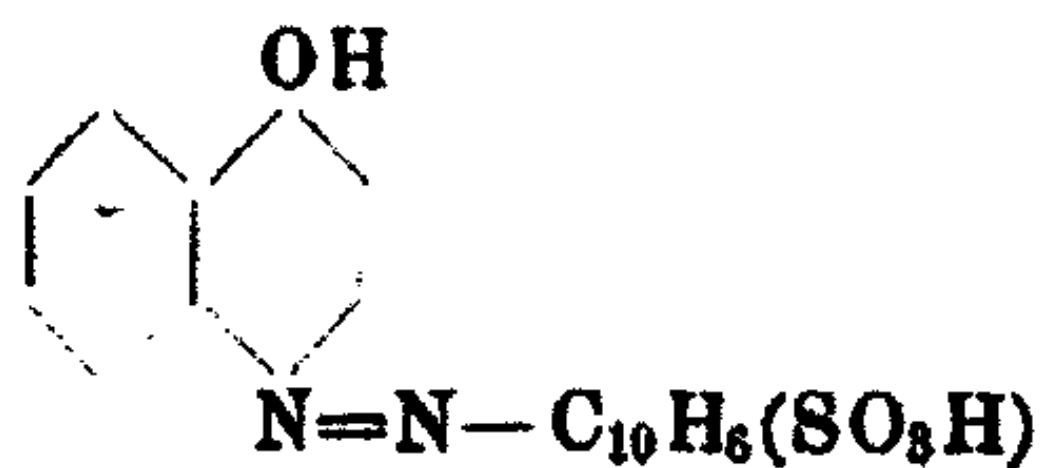
ist ebenfalls ein Ponceau;



mit α - $C_{10}H_7$ ist ein Orseilleroth, mit β - $C_{10}H_7$ ein Ponceau.



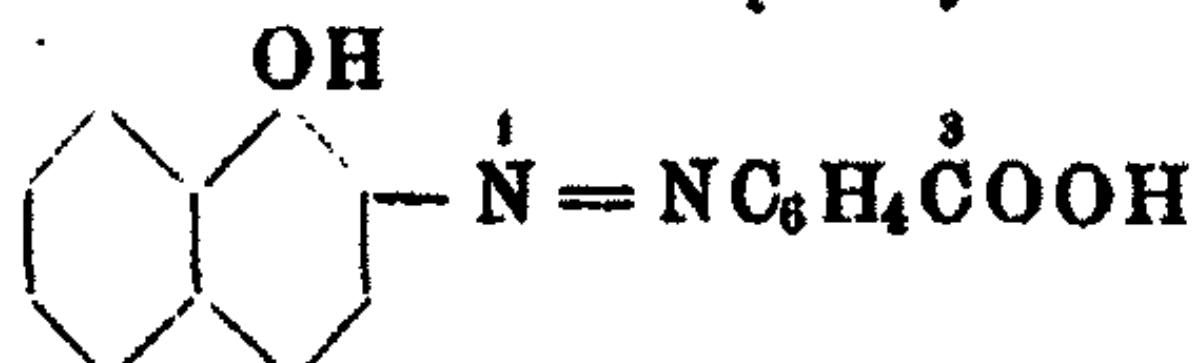
(aus β -Naphtochinon und dem Hydrazin der Naphtionsäure) ein bläuliches Orseilleroth, während



(aus Diazonaphtionsäure und α -Naphtol) ein Braun ist.

(Echtbraun der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, D. R.-P. No. 5411 vom 12. März 1878.)

Metacarbonsäure des Orthophenylazo- α -naphtols.



Dieselbe bildet sich in üblicher Weise, indem man zu dem in der 10—15fachen Gewichtsmenge Eisessig aufgeschlemmten β -Naphtochinon die salzsaure Metahydrazinbenzoësäure, in etwas Wasser aufgeschlämmt, in der Kälte hinzugießt.

Wichtig ist es nun, reine Hydrazinbenzoësäure zu verwenden, anderenfalls tritt Gasentwicklung und Verschmierung ein. (Die Hydrazinverbindung kann man sich entweder nach der Sulfitmethode¹⁾ oder nach der ebenso bequemen Zinnsalzmethode darstellen, die freie Säure ist, selbst wenn sie fast rein dargestellt ist, ziemlich zersetzlich.) Aus der essigsauren Lösung scheidet sich nach und nach eine schön rothe Verbindung ab, welche nach 24 Stunden abfiltrirt wird. Ausbeute ca. 75 pCt. der theoretischen. Die essigsaure Mutterlauge ist fast farblos, sie enthält keinen Farbstoff mehr.

Der *o*-Oxyazokörper ist unlöslich in Wasser, löslich in kaustischen Alkalien und in Barythydrat; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rothbraun, sie wird roth auf Zusatz von wenig Wasser, mehr Wasser fällt den unveränderten Körper wieder aus.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er in der Kälte fast unlöslich, wenig löslich in der Wärme. Zur Analyse wurde aus Anilin umkrystallisirt, aus welchem man es in feinen rothen Nadeln erhält, die durch Waschen mit verdünnter Salzsäure oder Umkrystallisiren aus Alkohol vom überschüssigen Anilin befreit werden.

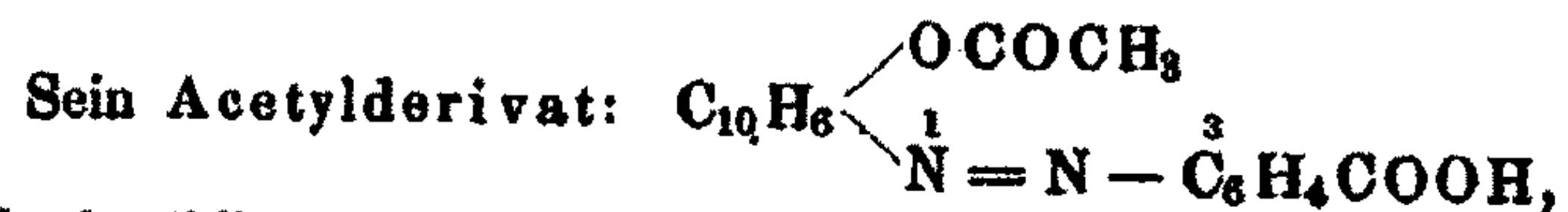
Aus Alkohol bildet es dann Prismen, welche etwas über 200° unter Bräunung zusammensintern, und sich gegen 260° unter Gasentwicklung zersetzen.

¹⁾ Griess, diese Berichte IX, 1647. — A. Roder, Ann. Chem. Pharm. 236, 184.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung:

Ber. für $C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ N = \end{matrix} NC_6H_4COOH$		Gefunden
C	69.86	70.32 pCt.
H	4.11	4.36 >
N	9.59	9.77 >

Das Product giebt auf Seide und Wolle aufgefärbt ein bläuliches Roth, es zieht auch auf mit Chrom gebeiztem Stoff in Folge seiner Carboxylgruppe.



entsteht in üblicher Weise, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat, am Rückflusskühler.

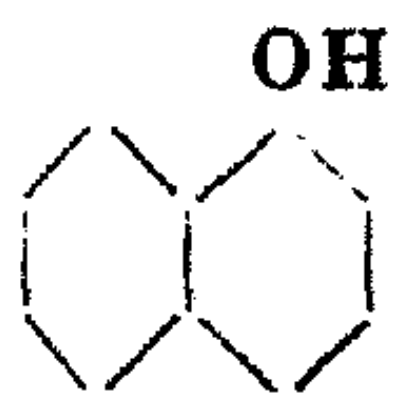
Er ist leicht in Alkohol, schwer in Benzol und Eisessig löslich.

Aus Benzol erhält man es in gelborangenen Krystallmassen oder seltener in gelborangenen Nadeln, die bei 210° unter vorhergehender Erweichung schmelzen.

Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist roth, von Alkalien wird es mit der grössten Leichtigkeit verseift.

Ber. für $C_{10}H_6 \begin{matrix} OC_2H_5O \\ \diagdown \\ N = \end{matrix} NC_6H_4COOH$		Gefunden
C	68.26	67.88 pCt.
H	4.19	4.52 >
N	8.38	8.68 >

Die isomere Verbindung der *p*-Reihe



erhält man sehr leicht durch Einwirkung von diazotirter Amidobenzoësäure auf das α -Naphthol. Das Reactionsproduct, durch Auflösen in Baryhydrat und Fällen gereinigt, bildet ein schwärzliches Pulver mit grünem Metallglanz, welches nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Es löst sich leicht mit brauner Farbe in Alkohol und Anilin; in Benzol und Alkohol ist es unlöslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blauviolett; durch Verdünnen mit Wasser geht die Farbe in Roth über. Wolle und Seide werden im sauren Bade braun gefärbt; ebenso gechromte Baumwolle in neutralem Bade. Es zeigt sich also hier, gerade wie bei den Sulfoderivaten, der charakteristische Unterschied in der Nüance der *o*- und der *p*-Azoverbindungen des α -Naphthols.

254. E. Noelting und E. Grandmougin:
 Ueber Umlagerungen bei der Bildung der Disazoverbindungen
 des α -Naphthols.

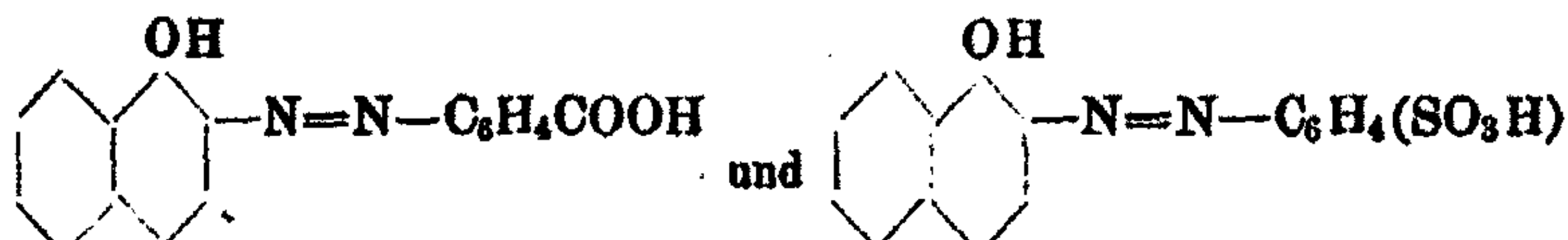
[Mittheilung aus der Chemieschule zu Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

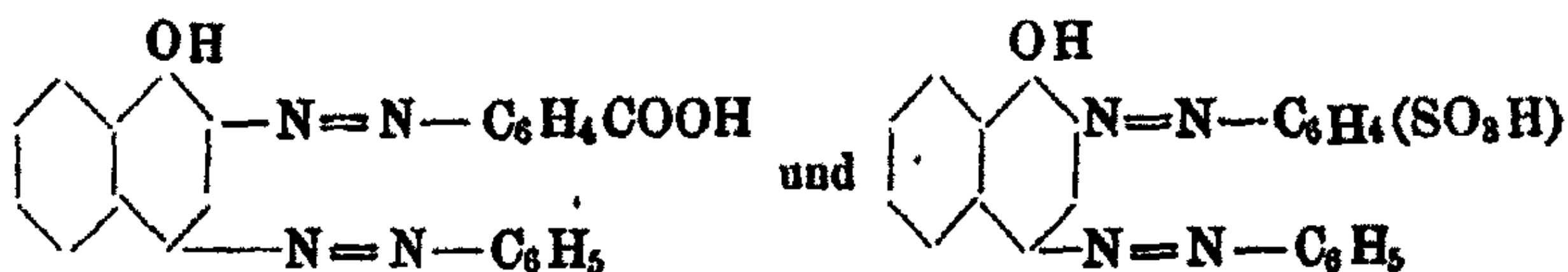
In der ersten der vorhergehenden Abhandlungen haben wir das Einwirkungsproduct von Diazobenzolchlorid auf das sogenannte Hydrazon des β -Naphtochinons studirt und gezeigt, dass dasselbe mit dem Phenyl-disazo- α -naphthol, erhalten aus Diazobenzol und Phenyl-azo- α -naphthol, identisch ist.

Wir beabsichtigten in gleicher Weise die Disazoverbindungen zu vergleichen, welche aus den Naphtochinonhydrazonen der *m*-Amidobenzoësäure und *p*-Amidobenzolsulfosäure und Diazobenzol einerseits und aus Phenylazo- α -naphthol und den Diazoverbindungen der Amidobenzoësäure und der Sulfanilsäure andererseits entstehen.

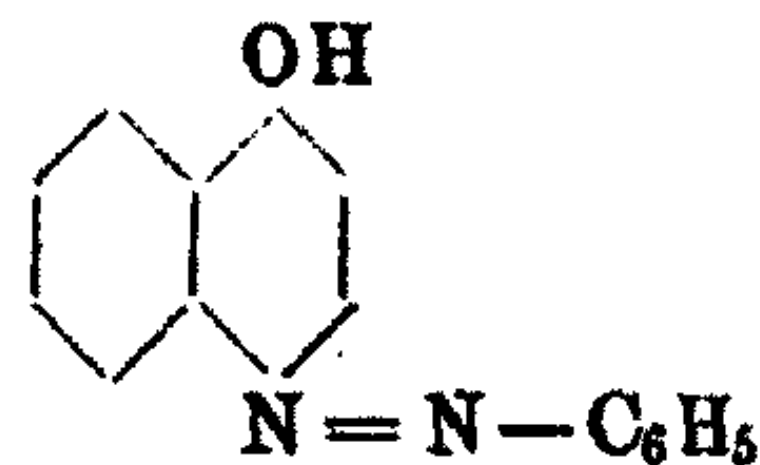
Die Reaction verläuft aber in diesem letzteren Falle in abnormer und unerwarteter Weise. Während sich aus den Naphtochinonhydrazonen, oder unserer Auffassung nach, den *o*-Azoverbindungen des α -Naphthols



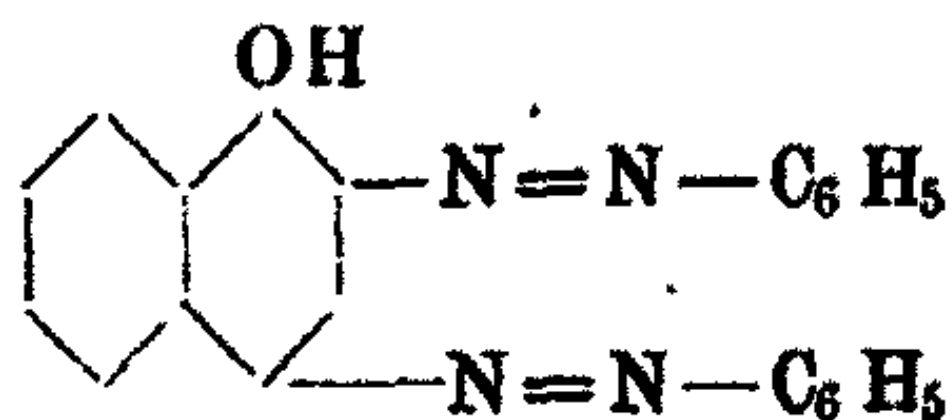
und Diazobenzolchlorid, in normaler Weise die Disazoverbindungen



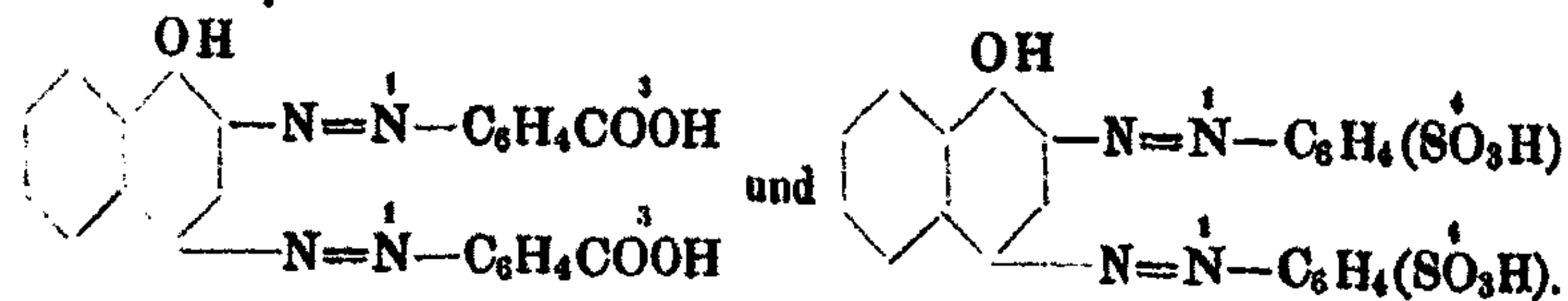
bilden, tritt bei der Einwirkung der diazotirten Amidobenzoësäure und Sulfanilsäure auf Phenylazo- α -naphthol



eine merkwürdige Umlagerung ein. Es bildet sich nämlich einerseits, in beiden Fällen, Phenyl-disazo- α -naphthol



und daneben *m*-Amidobenzoësäure-disazo- α -naphthol resp. Sulfanilsäure-disazo- α -naphthol



Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf α -Naphtochinon-hydrazonbenzoësäure und β -Naphtochinon-hydrazinsulfanilsäure.

I. Man setzt zu einer alkalischen Lösung von einem Molekül β -Naphtochinon-*m*-benzoësäurehydrazon ein Molekül Diazobenzolchlorid. Die orangerothe Färbung geht in braun über. Man beendet die Copulirung durch Erhitzen auf dem Wasserbade, und fällt mit Säure.

Das Reactionsproduct ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich, leichter in Anilin. Es wurde zuerst aus Anilin umkrystallisirt, sodann das zur Analyse bestimmte Präparat noch einmal aus Alkohol, woraus man es in Form eines braunen Pulvers erhält, welches unter dem Mikroskop als ein Haufwerk von Nadeln erscheint. Es schwärzt sich gegen 200° , und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei $245-246^\circ$.

Die Analyse ergab:

Berechnet		
für C_{10}H_5	$\left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$	(1) (2) (4)
N	14.14	Gefunden 14.05 pCt.

Die Verbindung hat nur schwach saure Eigenschaften; sie löst sich in der Wärme in Alkalien und in Barytwasser, scheidet sich aber beim Erkalten grösstentheils wieder ab.

Es ist ein sehr schwacher Farbstoff, seine Unlöslichkeit verhindert ihn, sich mit den Fasern zu verbinden.

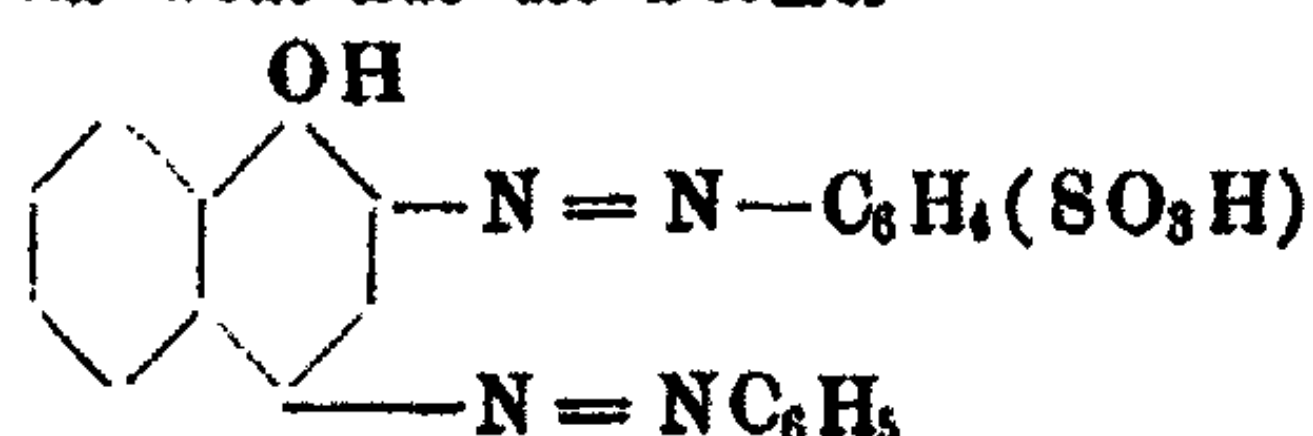
Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist, wie die aller Diazoverbindungen des α -Naphthols grün, mit einem Stich ins Graue.

Durch Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat erhält man eine Acetylverbindung, welche aus siedendem Benzol, in dem sie schwer löslich ist, in feinen gelben Nadeln krystallisirt. Sie bräunt sich gegen 200° und zersetzt sich bei etwa $229-230^\circ$.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Farbe.

Berechnet		
für C_{10}H_5	$\left\{ \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} \\ \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$	Gefunden
N	12.78	12.87 pCt.

II. Die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf β -Naphtochinonhydrazonsulfosäure verläuft in ganz analoger Weise. Die Farbe der Lösung schlägt von roth in braunroth um; die Reaction wird durch Erwärmen beendigt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Natriumsalz des Disazokörpers als gelatinöser, schwer filtrirbarer Niederschlag aus. Durch Ansäuern erhält man die freie Säure, als braunrothen Niederschlag, welcher in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht, mit rother Farbe löslich ist. Wolle und Seide werden im sauren Bade mit granatbrauner Nüance angefärbt. Von einer Analyse wurde Abstand genommen, da sich nur ein einziges Product gebildet hatte, und diesem wohl nur die Formel



zukommen kann.

Einwirkung von Diazosulfanilsäure auf Phenylazo- α -naphthol.

Phenylazo- α -naphthol ist von Typke¹⁾, Liebermann²⁾, und Zincke und Bindewald³⁾ beschrieben worden. Letztere wiesen seine Identität mit dem Hydrason des α -Naphtochinons nach. Man erhält es leicht durch Einwirkung von einem Molekül Diazobenzolchlorid auf eine Lösung von einem Molekül α -Naphthol in zwei Molekülen Natronlauge. Daneben bildet sich aber immer, was bis jetzt noch nicht hervorgehoben worden ist, eine gewisse Menge der Disazoverbindung, während dementsprechend α -Naphthol unverändert bleibt. Hat man ein käufliches α -Naphthol angewendet, welches etwas β -Naphthol enthält, so bildet sich natürlich auch Phenylazo- β -naphthol. Ob auch etwas Phenylazo-ortho- α -naphthol entsteht, haben wir bis jetzt noch nicht mit Sicherheit feststellen können.

Die Disazoverbindung erhält man rein, wenn man nach der Copulirung die alkalische Lösung filtrirt, den unlöslichen Rückstand trocknet, in möglichst wenig heissem Chloroform löst, und mit siedendem Alkohol versetzt; beim Erkalten krystallisirt die Disazoverbindung in reinem Zustande aus. Sie wurde durch ihren Schmelzpunkt, Grünfärbung mit Schwefelsäure, und ihr sonstiges Verhalten mit Sicherheit identificirt. In den Mutterlauge bleibt das Phenylazo- β -naphthol.

Das Phenylazo- α -naphthol wird aus der alkalischen Lösung gefällt, in Barytwasser gelöst, wieder ausgefällt und aus Alkohol oder

¹⁾ Diese Berichte X, 1550.

²⁾ Diese Berichte XXVI, 2851.

³⁾ Diese Berichte XVII, 3026.

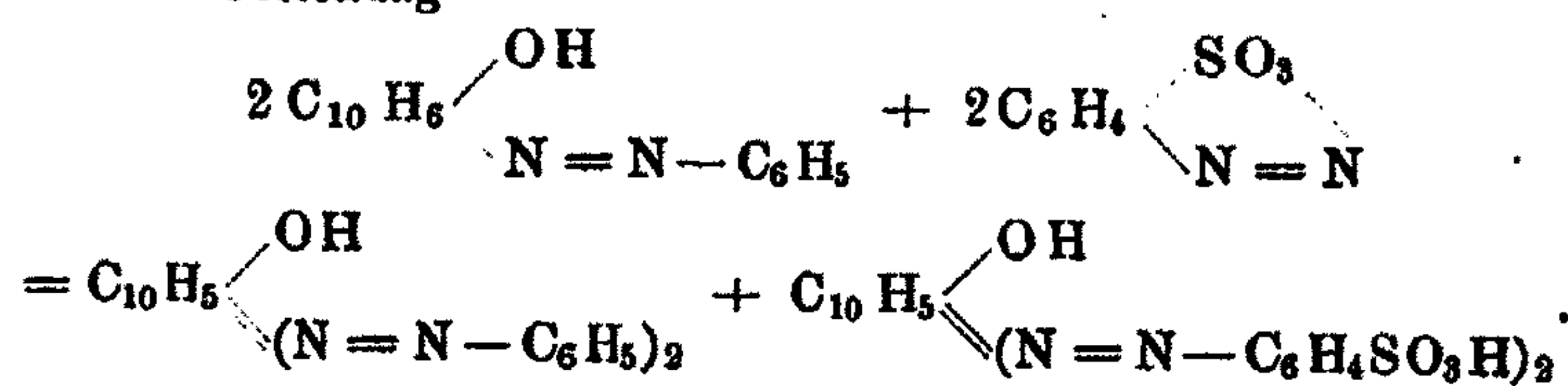
Eisessig umkrystallisirt. Den Schmelzpunkt fanden wir, wie Zincke und Bindewald bei 206° unter Zersetzung; (Liebermann fand 193°). Die Reinheit wurde noch durch eine Stickstoffbestimmung controllirt. (Berechnet N = 11.29 pCt., gefunden 11.41).

Alle weiteren Versuche wurden nur mit absolut reiner Substanz ausgeführt.

Lässt man ein Molekül Diazosulfanilsäure auf ein Molekül Benzolazo- α -naphthol und zwei Moleküle Natronhydrat in wässriger Lösung einwirken, und beendet die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade, so bleibt eine bedeutende Menge Substanz ungelöst, während die alkalische Lösung dunkelrothbraun abläuft. Der Rückstand ist in Alkali unlöslich, er löst sich aber leicht in Chloroform und wird aus dieser letzteren Lösung durch Alkohol in Form von braunen Nadeln abgeschieden. Dieselben lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, schmelzen bei 193° und zeigen alle Eigenschaften, sowie auch die Zusammensetzung des Benzoldisazo- α -naphthols.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_5 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}_2$	Gefunden
N 15.9	15.73 pCt.

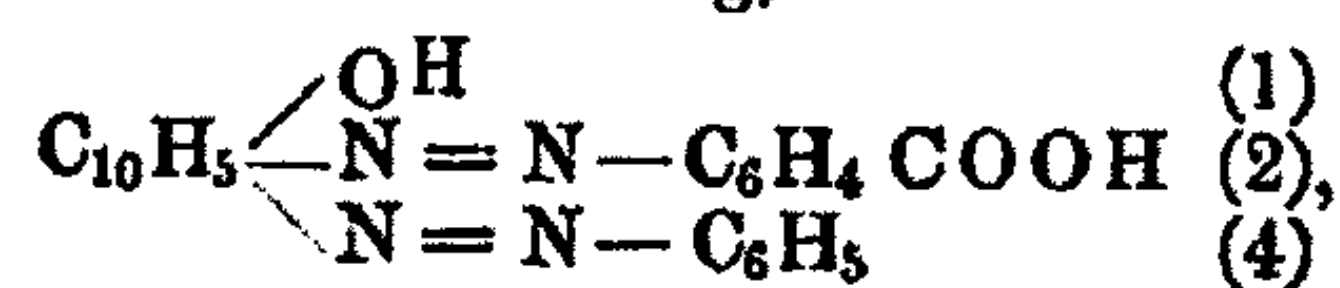
Der in der alkalischen Flüssigkeit enthaltene Körper musste demnach die Disulfosäure des Benzoldisazo- α -naphthols sein, gebildet nach der Gleichung



Durch Säuren wird die Sulfosäure nicht ausgefällt, so dass es nicht möglich war, sie in reinem Zustande zu isoliren, wir haben uns deshalb begnügt, Ausfärbungen auf Seide und Wolle zu machen, und haben andererseits durch Einwirkung von zwei Molekülen Diazobenzolsulfosäure auf α -Naphthol die Disazoverbindung dargestellt und dieselbe mit der vorherigen verglichen. Beide Producte zeigten völlige Uebereinstimmung.

Einwirkung von Metadiazobenzoësäure auf Phenylazo- α -Naphthol.

Die Copulirung der Metadiazobenzoësäure mit Phenylazo- α -naphthol verläuft leicht und glatt; das Product war aber nicht die erwartete gemischte Disazoverbindung,



sondern es verhielt sich wie ein Gemisch von Phenyl-disazonaphtol und Carboxylphenyl-disazonaphtol. Die Trennung und Reindarstellung dieser beiden Körper bietet keine Schwierigkeiten. Nachdem man die Diazoverbindung einige Zeit mit dem alkalischen Phenyl-azo- α -naphtol in Berührung gelassen, erhitzt man die Flüssigkeit, säuert an und filtrirt. Der gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird nun wiederholt mit Chloroform extrahirt. Auf Zusatz von Alkohol zu dieser Lösung krystallisirt Phenyl-disazo- α -naphtol aus, welches durch seine charakteristischen Eigenschaften und die Analyse identificirt wurde.

Ber. für $C_{10}H_7$	$\begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{N}=\text{N}-C_6H_5 \end{array}$	Gefunden
N	15.9	15.53 pCt.

Der in Chloroform unlösliche Antheil löst sich leicht in siedendem Alkohol, konnte aber nicht krystallisirt erhalten werden; er löst sich ebenfalls sehr leicht in Natronlauge mit rother Farbe. Das Einwirkungsproduct von zwei Molekülen Diazobenzoësäure auf ein Molekül α -Naphtol, $C_{10}H_7$ ($\begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{N}=\text{N}-C_6H_4\text{COOH} \end{array}$), welches wir zum

Vergleich darstellten, verhielt sich ebenso und wollte auch nicht krystallisiren. Wir begnügten uns also, das neben dem Phenyl-disazo- α -naphtol gebildete Product durch Auflösen in Natron und Wiederausfällen mit Säure zu reinigen. Der so erhaltene, röthlich schwarze Niederschlag zeigt einen nach dem Trocknen grünen Metallglanz; in Pulverform ist er mehr röthlich. Beim Erhitzen schwärzt sich die Substanz gegen 250° und zersetzt sich bei etwa 264° unter Gasentwicklung. Die Analyse zeigte, dass in der That die Disazoverbindung vorlag.

Ber. für $C_{10}H_7$	$\begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{N}=\text{N}-C_6H_4\text{COOH} \end{array}$	Gefunden
N	12.77	12.44 pCt.

Der directe Vergleich der nach den beiden Methoden erhaltenen carboxylirten Disazoverbindungen zeigte ihre völlige Identität.

Die Färbereigenschaften sind wenig hervorragende. Auf gechromter Baumwolle erhält man ein schwaches, graustichiges Roth, auf Seide und Wolle, in saurem Bade, ein ziemlich hässliches Violettroth.

So viel uns bekannt, sind Umlagerungen bei der Bildung von Disazoverbindungen bislang noch nicht beobachtet worden. Es würde vielleicht der Mühe lohnen, zu untersuchen, ob dieselben allgemeiner auftreten.

255. E. Noelting und Ch. Schwartz: Ueber Trichinylmethan.

[Mittheilung aus der Chemischschule zu Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Man erhält das Trichinylmethan, $\text{CH}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})_3$, sowohl aus Pararosanilin als wie auch aus Paraleukanilin, wenn man dieselben der Skraup'schen Reaction unterwirft. Wir nennen das Radical des Chinolins, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$, Chinyl.

Zur Darstellung der Verbindung aus Pararosanilin erhitzt man 3—4 Stunden auf $140\text{--}150^\circ$, ein Gemisch von 22 g Pararosanilin, 64 g Glycerin, 52 g Schwefelsäure und 7 g 4-Pittrinsäure bis alles Rosanilin verschwunden ist. Man giesst nach dem Erkalten in viel Wasser und neutralisirt mit Soda oder Natron unter Vermeidung von Erwärmung. Der braune Niederschlag wird getrocknet und mit siedendem Benzol wiederholt extrahirt. Die Benzollösung wird sodann mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, die Base unter guter Kühlung mit Eis durch Ammoniak ausgefällt, filtrirt, gut ausgewaschen und getrocknet.

Man erhält so ein grünliches, noch amorphes Pulver. Dasselbe wird in möglichst wenig Benzol gelöst und diese Lösung vorsichtig mit Ligroïn (Sdp. unter 100°)¹⁾ versetzt, so lange der Niederschlag noch harzig und schmierig erscheint. Ist dies nicht mehr der Fall, so filtrirt man schnell ab, setzt noch ein wenig Ligroïn hinzu und lässt im Vacuum über Paraffin und Schwefelsäure krystallisiren, wobei man aus kleinen Nadeln zusammengesetzte Krystalldrusen erhält. Zur Analyse wird nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so weisse Nadeln, welche bei 202° schmelzen. Aus verdünntem Alkohol erhält man weisse Blättchen, welche Krystallwasser (oder Krystallalkohol) enthalten. Dieselben erweichen bei ca. 90° , schmelzen bei $97\text{--}98^\circ$, werden bei höherer Temperatur wieder fest, und schmelzen endlich ebenfalls bei 202° .

Die Aubeute war eine ziemlich mangelhafte, da bei der Krystallisation immer ziemlich viel Substanz harzig abgeschieden wird, dürfte sich aber jedenfalls durch genauere Feststellung der günstigsten Bedingungen verbessern lassen.

Die Darstellung aus Paraleukanilin ist durchaus analog; das erhaltene Product ist das gleiche, und dürfte dieselbe kaum Vortheile

¹⁾ Selbstverständlich muss man Ligroïn anwenden, welches durch Behandeln mit Schwefelsäure und Destilliren gereinigt worden ist. Mit dem gewöhnlichen käuflichen Producte erhält man nur Schmierer.

bieten. Durch die reducirende Wirkung des Glycerins und der Schwefelsäure wird im anderen Falle das Rosanilin in der Schmelze selbst zu Leukanilin reducirt.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Trichinylmethans; I. ist mit einem Producte aus Rosanilin, II. mit einem solchen aus Leukanilin ausgeführt.

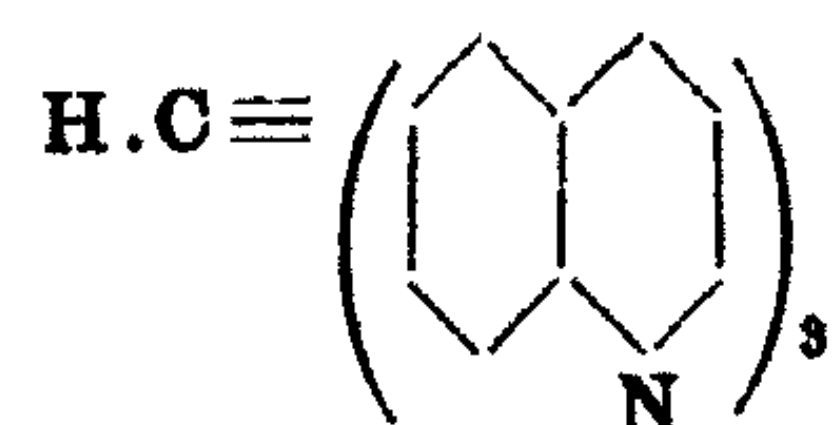
	Berechnet für $\text{CH}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	84.64	84.8	84.35 pCt.
H	4.78	5.2	5.67 »
N	10.58	10.5	10.55 »

Das gewöhnliche Rosanilin liefert ebenfalls ein Chinolinderivat, welches wir aber nicht näher studirt haben.

Das Trichinylmethan ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, schwer in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und siedendem Wasser, leicht in Säuren unter Salzbildung. Die Salze sind leicht löslich, mit Ausnahme des Pikrates und des Chloroplatinates.

Mit Chloranil und Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung giebt es keine Farbenreactionen. Mit Chromsäure und Eisessig erhält man bei Anwendung der theoretischen Menge das Carbinol, in der Hitze, mit einem Ueberschuss, dagegen Producte einer weitergehenden Oxydation, welche nicht untersucht worden sind. Es verbindet sich mit drei Molekülen Jodmethyl. Stark erhitzt zersetzt es sich unter Entwicklung von Dämpfen, die nach Chinolin riechen.

Seiner Bildung aus Pararosanilin nach, kommt dem Trichinylmethan die folgende Constitutionsformel zu



Das Trichlorhydrat erhält man durch Einleiten von Salzsäuregas in die Benzollösung der Base. Weisse Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und absolutem Aether.

Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3, 3\text{HCl}$	Gefunden
HCl 21.62	21.59 pCt.

Das Pikrat $\text{CH}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$ erhält man durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Trichinylmethan und Pikrinsäure; aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in feinen gelben Nadeln.

Berechnet für $\text{CH}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})_3, \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$	Gefunden
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$ 36.58	36.86 pCt.

Das Platindoppelsalz scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung in gelben Krystallen aus. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in siedendem, löslich in Alkohol. Es enthält Krystallwasser, welches bei 120° entweicht.

Berechnet für		Gefunden	
4 (C ₉ H ₇ N ₃ Cl ₃) · 3 PtCl ₄ + 3 H ₂ O			
H ₂ O	2.6	3.0	pCt.
Pt	28.84	28.69	28.5 pCt.

Das Jodmethylat CH (C₉H₅N·CH₃J)₃ wurde dargestellt durch dreistündiges Erhitzen der Base mit überschüssigem Jodmethyl auf ca. 105°, und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Es bildet gelbe Blättchen oder Nadeln, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich. Es schmilzt bei 265—266° unter Zersetzung; es entweicht Jodmethyl und Jod und eine grünliche harzige Masse bleibt zurück.

Ber. für CH (C ₉ H ₅ N·CH ₃ J) ₃		Gefunden	
J	46.2	46.1	pCt.

Das Trichinylcarbinol, C(OH)(C₉H₅N)₃ erhält man durch Oxydation des Trichinylmethans mit Chromsäure in Eisessig. Man kann es auch aus dem noch unreinen Producte erhalten, unter Anwendung von überschüssiger Chromsäure und Erhitzen auf dem Sandbade. Man verdünnt mit Wasser, fällt mit Natronlauge im Ueberschuss in der Kälte, um das Chromoxyd wieder aufzulösen, nimmt mit Benzol auf, fällt partiell mit Ligroïn, lässt verdunsten, und krystallisirt schliesslich aus verdünntem Alkohol um, wodurch man weisse, bei 108° schmelzende Nadeln erhält, welche in Benzol und Alkohol leicht, in Ligroïn schwer löslich sind. Das Carbinol bildet leicht lösliche Salze, und ein gelbes, gut krystallisirendes Chloroplatinat.

Ber. für C(OH)(C ₉ H ₅ N) ₃		Gefunden	
C	81.36	82.07	pCt.
H	4.6	4.84	›
N	10.17	10.23	›

Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, aus dem Trichinylmethan, resp. dem Trichinylcarbinol, Farbstoffe zu erhalten.

Zum Zwecke einer Synthese von Dichinylphenylmethan-derivaten, welche bis jetzt noch nicht geglückt ist, haben wir Dichinylketon, CO(C₉H₅N)₂, dargestellt, dessen Beschreibung wir hier anfügen wollen. Als Ausgangsproduct diente Paradiamidobenzophenon, CO(C₆H₄NH₂)₂, welches wir, nach Wichelhaus¹⁾, aus

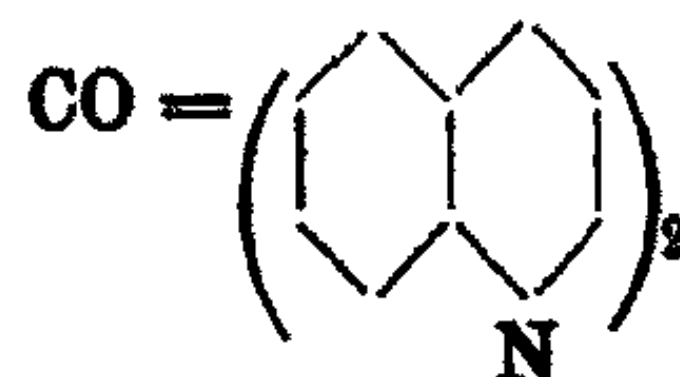
¹⁾ Diese Berichte XIX, 110.

Pararosanilin bereitet, nur fanden wir es zweckmässiger, statt Salzsäure Schwefelsäure anzuwenden. (1 Gewichtstheil Schwefelsäure, 2 Theile Wasser).

Es wurden 10 g Diamidobenzophenon, 29 g Glycerin, 24 g Schwefelsäure und 3 g Pikrinsäure während ca. 4 Stunden im Oelbade auf 140—150° erhitzt. (Das Ende der Reaction erkennt man leicht daran, dass das Gemisch nichts Diazotirbares mehr enthält. (Man giesst nun in Wasser, filtrirt von theerigen Substanzen ab, und fällt in der Kälte mit Ammoniak. Der Niederschlag wird nach dem Abfiltriren und Trocknen mit Alkohol aufgenommen. Nach Zusatz von etwas Wasser und Abkühlen scheidet sich das Keton in langen braunen Nadeln aus und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle, fast farblos erhalten. Dasselbe bildet lange Nadeln, welche in Alkohol leicht, in siedendem Wasser schwer löslich sind.

In Säuren ist es leicht löslich, unter Bildung von Salzen. Es schmilzt bei 174°. Mit Natronkalk erhitzt liefert es Chinolin.

Seiner Bildung nach kommt ihm die Formel



zu, welche durch die Analyse bestätigt wurde.

Ber. für CO (C ₉ H ₆ N) ₂		Gefunden
C	80.28	80.0 pCt.
H	4.23	4.6 „
N	9.86	9.57 „

Das Chlorhydrat wird erhalten, indem man eine Lösung des Ketons in Salzsäure im Exsiccator krystallisiren lässt; es bildet lange, weisse, in Wasser und in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln, welche über 200° schmelzen.

Ber. für CO (C ₉ H ₆ NHCl) ₂		Gefunden
HCl	20.45	20.29 pCt.

Mit Platinchlorid liefert es ein schwer lösliches Doppelsalz.

256. **B. Brasch: Ueber Nitroverbindungen des Alizarins, Purpurins.**

[Mittheilung aus der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Nur 2 der 6 theoretisch möglichen Nitroalizarine scheinen wissenschaftlich näher untersucht zu sein, während in der Litteratur, theils in Patenten, theils in kurzen Notizen, noch eine grössere Zahl von Einwirkungsproducten der Salpetersäure auf das Alizarin erwähnt werden.

In nachstehender Arbeit wurden unter Anderem die von Strecker, Perkin, sowie Schunck und Römer, bei ihren Arbeiten über das Nitrooxyalizarin, das α -Nitroalizarin und das β -Nitroalizarin beobachteten Neben- resp. Zwischenproducte genauer untersucht.

Nachdem schon Strecker¹⁾ das Alizarin mit rauchender Salpetersäure zu nitriren versucht, aber aus einem zuerst entstandenen labilen Zwischenproducte das Nitrooxyalizarin erhalten hatte, gelang es Perkin²⁾, vom acetylrten Alizarin ausgehend, durch rauchende Salpetersäure das erste Nitroalizarin zu gewinnen. Dasselbe bezeichneten Schunck und Römer³⁾ später als α -Nitroalizarin, zum Unterschied vom β -Nitroalizarin, welches zuerst Rosenstiehl⁴⁾ aus trockenem Alizarin durch salpetrige Dämpfe darstellte, nachdem Strobel⁵⁾ vorher gefunden hatte, dass die Farbe von krapprothem Gewebe durch Einwirkung derselben in Orange verwandelt wird. Caro⁶⁾ zeigte dann, wie auch später Schunck und Römer⁷⁾, dass mit Eisessig verdünnte Salpetersäure das Alizarin ebenfalls in die β -Nitroverbindung überführt.

Ein drittes, nur aus Patentschriften⁸⁾ bekanntes Nitroalizarin entsteht beim Nitriren des Alizarins mit Salpeter-Schwefelsäure.

Alizarin liefert, nach dem Patent von Caro nitrirt, ein Product, welches neben einem vom α - und β -Nitroalizarin verschiedenen Nitrokörper, bedeutende Mengen von Purpurin enthält. Beim Reduciren liefert dieses Nitrirungsrohproduct einen Farbstoff, welcher mit dem von der »Badischen Anilin- und Soda-Fabrik« in den Handel gebrachten »Marron«, welches auch theilweise aus Purpurin besteht, identisch zu sein scheint.

¹⁾ Zeitschrift f. Chemie (1868) 4, 264.

²⁾ Journ. of the chem. soc. 1876, II, 578.

³⁾ Diese Berichte (1879) XII, 586.

⁴⁾ Compt. rend. (1876) 82, 1455; 83, 73. Ann. de chim. et de phys. (1877) 12, 519.

⁵⁾ Bulletin de la soc. chim. de Paris (1876) 26, 127.

⁶⁾ Engl. Patent v. 22. März 1876; diese Berichte (1877) X, 1760.

⁷⁾ Diese Berichte (1879) XII, 584.

⁸⁾ Caro: Moniteur scientif. (1879) [3] 9, 422.

I. Ueber Derivate des α -Nitroalizarins.Diacetyl- α -Nitroalizarin.

Wird 1 Gewichtstheil Diacetylalizarin in 2 Gewichtstheile farblose Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.5 so vorsichtig eingetragen, dass die Temperatur der mit Eis und Salz gekühlten Lösung den Nullpunkt nicht überschreitet, hierauf noch 1 Gewichtstheil Salpetersäure hinzugefügt und, sobald eine Probe in alkoholisch alkalischer Lösung das Alizarin-Spectrum nicht mehr zeigt, die Masse in Eiswasser gegossen, so besteht das in guter Ausbeute erhaltene röthlich-gelbe Product ausschliesslich aus schon recht reinem Diacetyl- α -Nitroalizarin. Wird dagegen die Reaction nicht rechtzeitig unterbrochen, bei höherer Temperatur ausgeführt, oder Salpetersäure verwendet, die noch niedere Stickoxyde enthält, so treten leicht grössere Mengen eines hochrothen Nebenproductes auf, dessen nähere Untersuchung weiter unten beschrieben ist.

Das Diacetyl- α -Nitroalizarin lässt sich unzersetzt umkrystallisiren, und wird aus Eisessig in schön hell-goldgelben flachen Nadeln erhalten, die sich unter dem Mikroskop als scharf begrenzte, rechteckige Tafeln darstellen, und manchmal auch eine, anscheinend unter einem Winkel von 45° verlaufende, schräge Endfläche zeigen.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren schmilzt die Verbindung schliesslich bei $194-195.5^\circ$ (uncorrig.).

Die Analysenzahlen stimmten gut auf ein Diacetylnitroalizarin:

Berechnet für $C_{14}H_5(NO_2)(O.O C_2H_3)_2$		Gefunden
C	58.52	58.48 pCt.
H	2.98	2.90 »
N	3.79	4.55 »

Das acetylrte α -Nitroalizarin wird im Gegensatz zum Diacetyl- β -Nitroalizarin¹⁾ durch Sodalösung schon in der Kälte verseift. Kochendes Wasser scheint kaum einzuwirken, doch wird gebeizte Baumwolle auch von ganz reiner Substanz allmählich angefärbt.

 α -Nitroalizarin.

Dieses zuerst von Perkin²⁾ dargestellte Nitroalizarin wurde später noch von Schunck und Römer³⁾ untersucht. Da aber von den Angaben dieser Forscher theilweise abweichende Resultate erhalten wurden, so wurde der Körper nochmals in möglichst reinem Zustande dargestellt.

¹⁾ Schunck u. Römer, diese Berichte XII, 587.

²⁾ Journal of the chim. soc. 1876, II, 578.

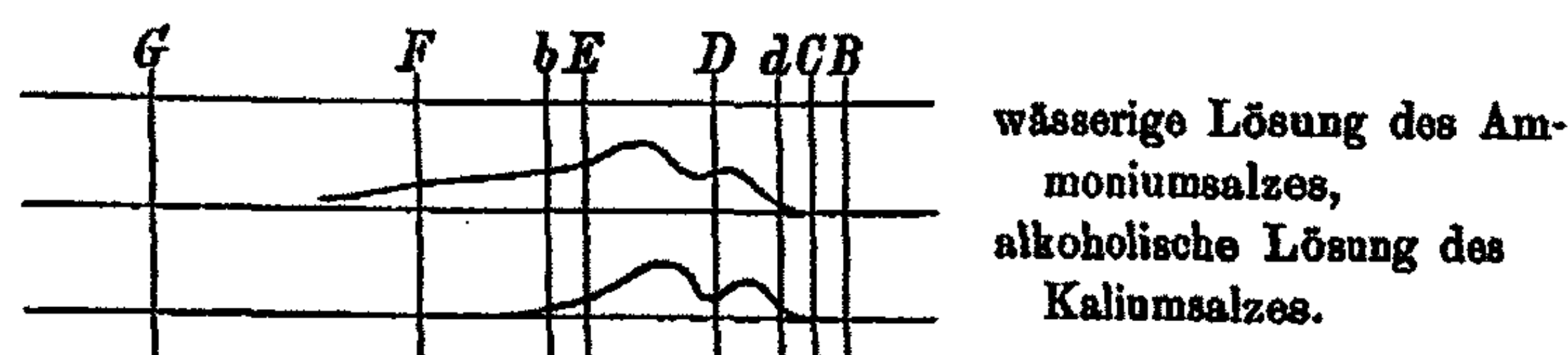
³⁾ Diese Berichte XII, 586.

Das durch Verseifen der Acetylverbindung erhaltene α -Nitroalizarin krystallisirt aus Eisessig in bräunlich gelben, vierseitig prismatischen, gerade abgestutzten Nadeln, und schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 289° (uncorrig.) unter starker Gasentwicklung.

	Ber. für $C_{14}H_7(NO_2)O_4$	Gefunden
C	58.91	59.08 pCt.
H	2.46	2.64 „

Diese Zahlen zeigen, dass hier ein Mononitroalizarin vorlag, welches alle von Perkin und von Schunck und Römer für das α -Nitroalizarin angegebenen Eigenschaften besass, aber um 85° höher schmolz.

Die Spectralreactionen des α -Nitroalizarins sind, wie schon Perkin erwähnte, denen des Alizarins recht ähnlich. Die wässrig ammoniakalische Lösung zeigt 2 verwaschene Absorptions-Streifen, einen auf der D-Linie und einen stärkeren zwischen D und E, beide mehr dem Blau zu als beim Alizarin. Die zwei Absorptionsstreifen der alkoholischen Lösung des α -Nitroalizarinkaliums sind den zwei Hauptabsorptionsstreifen der entsprechenden Alizarinlösung sehr ähnlich, nur sind dieselben etwas verwaschener und auch hier mehr nach dem Blau verschoben, so dass die D-Linie fast genau in der Mitte zwischen beiden Streifen liegt.



Die wässrige Lösung des α -Nitroalizarinnatriums wird wie die des Alizarinnatriums¹⁾ durch Kohlensäure zerlegt.

Perkin²⁾ erhielt beim Nitriren des Diacetylalizarins die besten Ausbeuten durch Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur, während beim Köhlen mit Eis sich die Ausbeuten verringerten und beim Köhlen mit Eis und Salz kaum eine Reaction stattfand. Im letzteren Falle bestand das durch Wasser gefällte Product hauptsächlich aus Monoacetylalizarin³⁾. Da aus Perkin's Angaben nicht hervorgeht, ob mit farbloser Salpetersäure gearbeitet, welches Mengenverhältniss angewendet und wann die Reaction unterbrochen wurde, so konnte die Nitrirenung auch nicht unter den gleichen Bedingungen ausgeführt werden.

¹⁾ Liebermann: Ann. Chem. Pharm. 183, 205.

²⁾ Journ. of the chem. Soc. 1876, II, 578.

³⁾ Diese Verbindung findet sich in Beilstein's Handbuch nicht. Perkin giebt die Beleganalysen.

Im Gegensatz zu Perkin's Beobachtungen wurde aber festgestellt, dass unter den bei der Darstellung des Diacetyl- α -nitroalizarins näher beschriebenen Versuchsbedingungen, also bei Anwendung einer sehr stark gekühlten farblosen Salpetersäure, sich das Diacetylalizarin in kurzer Zeit fast glatt in das Diacetyl- α -nitroalizarin überführen lässt, und dass beim Nitriren bei gewöhnlicher Temperatur sich die Ausbeuten bedeutend verringerten; auch das Auftreten von Monoacetylalizarin wurde nicht beobachtet.

Schunck und Römer¹⁾, die Perkin's Versuche wiederholten und seine Angaben bestätigten, erwähnen neben einem schon von Perkin beobachteten hochrothen Nebenproducte, welches, wie weiter unten gezeigt werden wird, identisch mit dem Nitrooxyalizarin von Strecker ist, einen, sich in den Mutterlaugen des α -Nitroalizarins findenden dritten Körper, welcher nahezu dieselben Eigenschaften wie dieses haben soll. Den Schmelzpunkt dieser Verbindung fanden Schunck und Römer bei 282°, während das α -Nitroalizarin, für welches Perkin keinen Schmelzpunkt angiebt, nach ihnen bei 194° bis 196° schmelzen soll.

Es gelang nun aber trotz sorgfältiger fractionirter Krystallisation des rohen α -Nitroalizarins nicht, den von Schunck und Römer beschriebenen dritten Körper aufzufinden; dagegen zeigte es sich, dass das α -Nitroalizarin nicht, wie Schunck und Römer angeben, bei 194° bis 196°, sondern bei 280 (uncorrig.), also fast genau bei der Temperatur schmilzt, bei welcher der dritte der von ihnen beobachteten Körper schmelzen soll. Dieser dritte Körper war also wahrscheinlich das α -Nitroalizarin selbst, was noch dadurch wahrscheinlicher wird, dass der für das α -Nitroalizarin angegebene Schmelzpunkt (194° bis 196°) fast mit dem des Diacetyl- α -nitroalizarins (189°) zusammenfällt; so dass Schunck und Römer wahrscheinlich bei der Schmelzpunktbestimmung die noch acetylierte Nitroverbindung, welche sie allerdings, wie auch Perkin, nicht erwähnen, in Händen hatten.

α -Amidoalizarin.

Perkin²⁾ erhielt diese Verbindung durch Reduction des α -Nitroalizarins mittelst Natriumamalgam. Da aber, wie Schunck und Römer³⁾ bei der Reduction des β -Nitroalizarins zeigten, Schwefelammonium sich als Reductionsmittel dadurch empfiehlt, dass die Reduction sich stets nur auf die Nitrogruppe erstreckt, so wurde das α -Nitroalizarin in verdünntem Ammoniak suspendirt und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Der noch theilweise gelöste

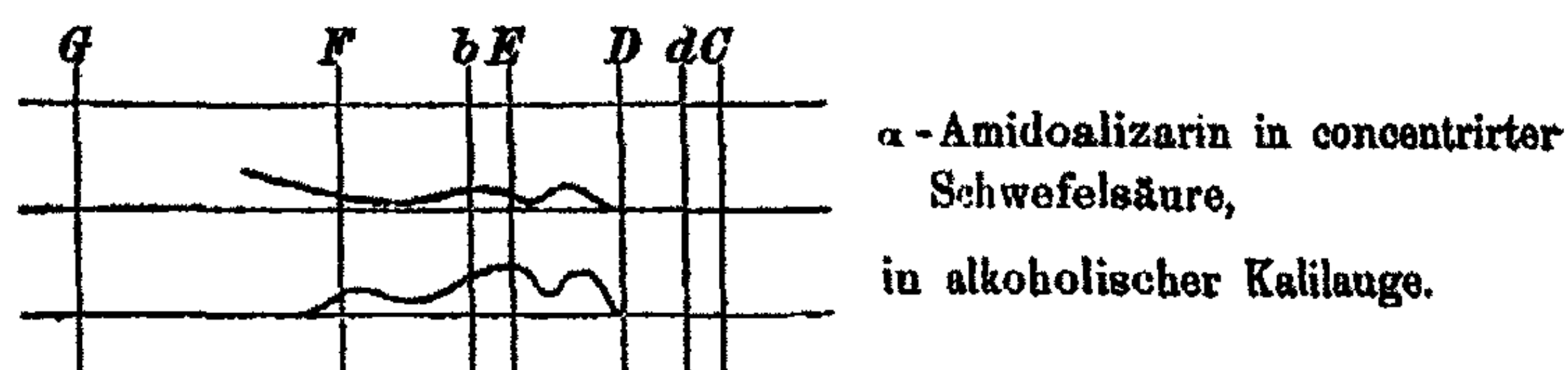
¹⁾ Diese Berichte XII, 586.

²⁾ Journ. of the chem. soc. 1876, II, 579.

³⁾ Diese Berichte XII, 588.

Amidokörper wurde dann mit Salzsäure ausgefällt, abfiltrirt, getrocknet und von beigemengtem Schwefel leicht durch Schwefelkohlenstoff befreit.

Das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer lösliche α -Amidoalizarin, krystallisirt aus Eisessig in dunkelbraunen Schuppen, die einen gelblich-grünen Metallglanz zeigen.



Die Absorptionsspectra des α -Amidoalizarins in verschiedenen Lösungsmitteln sind einander sehr ähnlich. Die gelbrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt eine Auslöschung des Blau und zwei Streifen, die ein wenig weiter nach dem Blau zu liegen, als die der alkoholischen Lösung, welche eine carminrothe Farbe besitzt und noch einen dritten schwächeren Absorptionstreifen zeigt. Ein Zusatz von Kali färbt die alkoholische Lösung blauröth, wobei die Streifen schärfer werden, ohne ihre Lage zu ändern.

Nach Auerbach¹⁾ soll das β -Amidoalizarin, diazotirt und in das betreffende Hydroxyderivat verwandelt, Purpurin liefern. Da nun die Angabe von Caro²⁾, dass gerade das α -Nitroalizarin beim Erwärmen mit Schwefelsäure in Purpurin übergeht, hiermit nicht gut in Einklang zu bringen war, so wurde reines α -Amidoalizarin in das entsprechende Hydroxyderivat übergeführt.

α -Amidoalizarin scheint sich auch durch viel überschüssige salpetrige Säure nicht vollständig in eine Diazoverbindung verwandeln zu lassen. Wird das saure Reaktionsgemisch, ohne Rücksicht auf unveränderten Amidokörper, erwärmt, so bildet sich Purpurin, welches sich leicht durch Ausziehen mit Aether isoliren lässt. Dass hier wirklich Purpurin vorlag, wurde nach dem Sublimiren des Productes durch Ausfärben, durch die Fluorescenz der Alaunlösung und durch die Absorptionsspectren in Alkohol, in Alaunlösung, in concentrirter Schwefelsäure und in alkoholischem Kali und Ammoniak nachgewiesen. Alizarin war spectroscopisch nicht nachweisbar.

Wird das Diazotirungsgemisch dagegen mit Alkali übersättigt, und dann nach dem Erwärmen mit Aether ausgezogen, so besteht das erhaltene Product ausschliesslich aus Alizarin.

Das Diazoalizarin scheint sich nicht mit Phenolen copuliren zu lassen. Aus β -Amidoalizarin wurde durch Diazotiren u. s. w. keine

¹⁾ Auerbach: »Das Anthracen« (1880), S. 152.

²⁾ Caro: Annal. der Chem. und Pharm. 201, 353.

Spur Purpurin, sondern nur Alizarin erhalten. Die Angabe Auerbach's muss also auf einer Verwechslung beruhen.

Ein Versuch, das α -Amidoalizarin direct aus dem Alizarin durch Copuliren mit Diazoverbindungen, und Spalten der betreffenden Azokörper darzustellen, führte nicht zum Ziel. Auch das Desoxyalizarin lässt sich mit Diazoverbindungen nicht zu Azokörpern vereinigen.

II. Ueber das Nitropurpurin.

Alizarin wird nach Strecker¹⁾ durch rauchende Salpetersäure nicht einfach nitriert, sondern zuerst in einen labilen Körper übergeführt, welcher sich dann, in Berührung mit Wasser, leicht in das Nitrooxyalizarin verwandelt. Da das labile Zwischenproduct, wie nachstehend gezeigt wird, auch aus dem Purpurin durch rauchende Salpetersäure entsteht, und auch die gleiche procentische Zusammensetzung wie das Nitrooxyalizarin besitzt, welches ein Nitroderivat des Purpurins ist, so ist hier das Zwischenproduct als Pseudo-Nitropurpurin, und das Nitrooxyalizarin als Nitropurpurin bezeichnet worden.

Pseudo-Nitropurpurin.

Strecker, welcher diese Verbindung ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen nicht analysirte, löste das Alizarin in der rauchenden Salpetersäure. Da aber zum Lösen sehr viel Säure erforderlich ist, so verbrennt stets ein Theil der Substanz, und man verwendet daher vortheilhaft nur soviel Salpetersäure, dass ein dünner Brei entsteht. Das Alizarin wandelt sich dann, ohne sich scheinbar vorher zu lösen, in kurzer Zeit in das heller gelbe, krystallinische Zwischenproduct, in das Pseudo-Nitropurpurin um. Ist in dem Nitrirungsgemisch spectroscopisch kein Alizarin mehr nachweisbar, so giesst man die Masse auf Eis, verdünnt noch mit Wasser, filtrirt, und wäscht mit Eiswasser neutral. Sobald die Säure entfernt ist, beginnt sich der gelbliche Körper zu lösen, und zwar mit der hochrothen Farbe des Nitropurpurins, ein Zeichen, dass in der Lösung sofort die Umlagerung eingetreten ist; auch der ungelöste Theil färbt sich stets etwas dunkelroth und geht in feuchtem Zustande meist sehr bald in das Nitropurpurin über. Um das Pseudonitropurpurin analysenrein zu erhalten, wurde der Filtrerrückstand stark ausgepresst, in dünner Schicht im Vacuum-Exsiccator getrocknet, und mit wasserfreiem Aether das leichter lösliche Nitropurpurin ausgezogen. Die Verbindung wird so als hellgelbe Masse erhalten, die daun auch bei längerem Aufbewahren in trockenem Zustand nur geringe Zersetzung erleidet.

Die Analyse ergab das überraschende Resultat, dass das Pseudo-Nitropurpurin die gleiche procentische Zusammensetzung wie das daraus entstehende Nitropurpurin besitzt.

¹⁾ Zeitschr. für Chemie (1868) 4, 264.

Ber. für $C_{14}H_7NO_7$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	55.82	56.40	—	—
H	2.32	2.22	—	—
N	4.55	—	4.90	4.90

Die Analysen II und III wurden mit Substanzen ausgeführt, die von verschiedenen Darstellungen herrührten. Da bei Analyse II sich die Substanz veränderte, bevor das Gas aufgefangen wurde, so wurde bei Analyse III durch Kühlen des Verbrennungsrohres an der betreffenden Stelle mit Eis die Zersetzung verhindert.

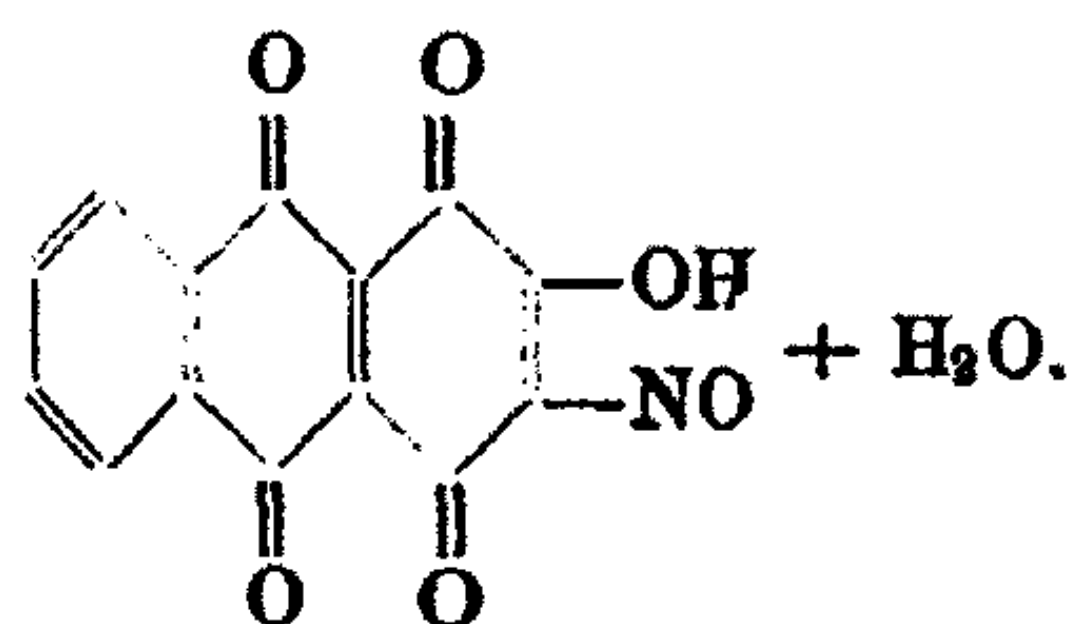
Das Pseudo-Nitropurpurin unterscheidet sich schon äusserlich durch seine helle gelbe Farbe von dem dunkelrothen Nitropurpurin, in welches es, wie schon Strecker¹⁾ angiebt, beim Lösen in heissem Wasser übergeht, oft findet dieser Uebergang bei feuchter Substanz auch schon bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Das Pseudo-Nitropurpurin löst sich in kalter Sodalösung zuerst bräunlich gelb, beim Erwärmen johannisbeerroth, indem es in das Nitropurpurin übergeht. In concentrirter Natronlauge entsteht eine ziemlich beständige grünlichgelbe Lösung, die auf Wasserzusatz sofort johannisbeerroth wird.

In alkoholischer Lösung zeigt die Verbindung eine röthlichgelbe Farbe, die beim Verdünnen rein gelb wird, während die entsprechende Nitropurpurinlösung auch bei starker Verdünnung roth bleibt.

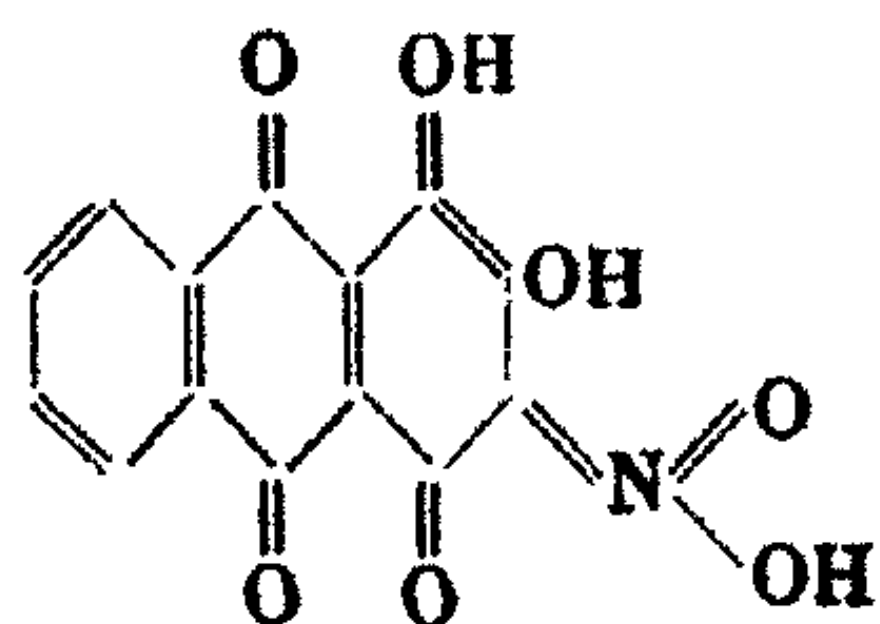
Stark verdünnte kalte Salpetersäure scheint auf den Körper nicht einzuwirken, rauchende Säure verbrennt ihn allmählich, ohne ihn in das Nitropurpurin überzuführen. Dagegen wird das Nitropurpurin durch rauchende Salpetersäure wieder in das Pseudo-Nitropurpurin verwandelt, und auch das Purpurin und das β -Nitroalizarin gehen in diese eigenthümliche Verbindung über, wie beim Nitropurpurin näher ausgeführt ist.

Da das Pseudo-Nitropurpurin in so naher Beziehung zum Nitropurpurin steht, und dieses bei der Oxydation Phtalsäure liefert, so beschränkt sich wahrscheinlich die Substitution auch hier auf den einen Kern. Möglicherweise besitzt die Verbindung nachstehende Constitution:



¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1868, 264.

Möglich wäre ferner eine Formel:



doch ist der Körper zu unbeständig, als dass man für eine dieser Formeln Beweise bringen könnte.

Nitropurpurin.

Die Verbindung entsteht aus dem Pseudo-Nitropurpurin durch Kochen mit Wasser oder Lösen in Alkalien. Strecker beobachtete bei ersterer Bildungsweise das Auftreten einer geringen Menge Stickoxydgas, dasselbe tritt aber nur bei Anwendung nicht vollkommen salpetersäurefreier Substanz auf, während sich sonst nur eine geringe Menge eines farblosen Gases entwickelt, welches wohl von einer Nebenreaction herrührt, da ja der Körper seine procentische Zusammensetzung nicht ändert.

Im Nitropurpurin steht die Nitrogruppe in der Stellung 3 zu den Hydroxylen 1.2.4, denn das Purpurin liefert beim Nitriren das gleiche Nitropurpurin, aus welchem durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in salzsaurer Lösung Phtalsäure entsteht. Zum Nachweis derselben wurde das stickstofffreie Oxydationsproduct sublimirt und durch Schmelzen mit Resorcin in Fluoresceïn übergeführt, welches dann noch spectroscopisch untersucht wurde.

Das Nitropurpurin ist dem Purpurin sehr ähnlich, so färbt es mit Chrom-, Eisen- oder Thonerde-Mordant gebeizten Stoff fast wie Purpurin, und auch die Spectralreactionen sind denen des Purpurins sehr analog. Die Lösung in Alaun zeigt 2 Absorptionsstreifen an der gleichen Stelle wie das Purpurin, doch fluorescirt die Lösung nicht. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Nitropurpurin gelbroth, das Purpurin dagegen carminroth, die alkoholische Lösung ist röthlicher als die des Purpurins, diese Lösungen zeigen, wie auch diejenige in alkoholischer Kalilauge, Absorptionsspectren, deren Streifen genau die gleiche Lage wie die des Purpurins haben, aber viel verwaschener, und daher schwerer wahrnehmbar sind.

Nitrirung des Purpurins.

Trägt man Purpurin vorsichtig in eine grössere Menge gut gekühlter rauchender Salpetersäure ein, so verwandelt es sich, nachdem es grösstentheils in Lösung gegangen, in ein gelbbraunes Pulver, welches durch Eingiessen in Wasser, Abfiltriren und Auswaschen isolirt, die Eigenschaften des beim Nitriren des Alizarins mit rauchender

Salpetersäure auftretenden Pseudo-Nitropurpurins zeigt, und auch eben so leicht wie dieses durch kochendes Wasser in einen hochrothen Körper übergeführt wird, welcher sich ausser durch seine charakteristische Entstehung, auch durch sämtliche Reactionen als identisch mit dem aus dem Alizarin erhaltenen Nitropurpurin erwies.

Nitropurpurin (OH.OH.NO₂.OH = 1.2.3.4) aus β -Nitroalizarin (OH.OH.NO₂ = 1.2.3).

Rauchende Salpetersäure wirkt auf β -Nitroalizarin bei Temperaturen unter 0° nur sehr langsam ein, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen und bei Anwendung von 7 Theilen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 ist die Reaction in kurzer Zeit vollendet, und scheidet sich dann beim Eingiessen in Wasser ein gelbbrauner Körper ab. Derselbe ist identisch mit dem Pseudo-Nitropurpurin, und zeigt beim Behandeln mit heissem Wasser den charakteristischen Uebergang in das hochrothe Nitropurpurin. Dass sich hier kein Dinitroalizarin gebildet hatte, zeigte auch die Analyse:

	Ber. für C ₁₄ H ₇ NO ₇	Gefunden
N	4.65	4.69 pCt.

Nitropurpurin (OH.OH.NO₂.OH = 1.2.3.4) aus α -Nitroalizarin (OH.OH.NO₂ = 1.2.4).

Perkin¹⁾ beobachtete beim Nitriren des Diacetylalizarins mit rauchender Salpetersäure, neben dem als Hauptproduct auftretenden α -Nitroalizarin ein hochrothes Nebenproduct, und Schunck und Römer²⁾, welche Perkin's Versuche wiederholten, erwähnten, dass je nach der Temperatur mehr oder weniger dieses Körpers entsteht.

Die Bildung dieses Nebenproductes, dessen Identität mit dem Nitropurpurin (Nitroxyalizarin von Strecker) nachgewiesen wurde, lässt sich auch ganz vermeiden, wenn man, wie bei der Nitrirung des Diacetylalizarins näher angegeben, mit wenig vollkommen farbloser Salpetersäure bei niederer Temperatur arbeitet, während bei mittlerer Temperatur und längerer Einwirkung einer grösseren Menge gewöhnlicher rauchender Salpetersäure schliesslich nur Nitropurpurin erhalten wird. Da auch reines Diacetyl- α -Nitroalizarin durch rauchende Salpetersäure und nachfolgendes Behandeln mit Wasser vollkommen in das Nitropurpurin übergeführt wird, so erklärt sich die Bildung des von Perkin beschriebenen Nebenproductes aus dem Diacetylalizarin so, dass sich zuerst Diacetyl- α -nitroalizarin bildet, welches sich bei Gegenwart von wenig Salpetersäure isoliren lässt, bei einem grossen Ueberschuss derselben aber unter Abspaltung der Acetylgruppen ein Atom Sauerstoff aufnimmt.

¹⁾ Journ. of the chem. soc. IX, II, 578.

²⁾ Diese Berichte XII, 586.

Um zur Analyse sicher den von Perkin beschriebenen Körper in den Händen zu haben, wurde derselbe aus dem Nitrirungsproducte der Diacetylalizarins mit kochendem Wasser, in dem er einigermaassen löslich ist, ausgezogen, aus dem Filtrate ausgesalzen und aus Alkohol und Eisessig wiederholt umkrystallisirt.

Die Analyse lieferte auf ein Nitropurpurin gut stimmende Zahlen:

Berechnet $C_{14}H_7NO_7$	Gefunden
N 4.65	4.81 pCt.

Da die Verbindung ausserdem in ihren Eigenschaften vollkommen mit dem Nitropurpurin ($OH \cdot OH \cdot NO_2 \cdot OH = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4$) übereinstimmt, so muss sie als mit diesem identisch angesehen werden.

Amidopurpurin ($OH \cdot OH \cdot NO_2 \cdot OH = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4$).

Nitropurpurin liefert bei der Reduction mit Schwefelammonium ein braunrothes, im Aeussern den Amidoalizarinen ähnliches Product, welches gebeizte Stoffe trüb anfärbt, und zwar Eisen- und Chrom-Beizen schwärzlich, Thonerde röthlich.

Der Körper lässt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schlecht umkrystallisiren.

In concentrirter Schwefelsäure löst er sich röthlich gelb, in Alkohol mit derselben Farbe, die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Kali karminroth mit einem Stich ins Gelbe.

257. A. Ladenburg: Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- und Piperidinbasen.

[Zweite Mittheilung.]¹⁾

(Eingegangen am 13. Mai.)

Synthese des Hydrotropins und des Paratropins.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass sich die Aldehyde direct, auch ohne Wasseraustritt mit Picolin vereinigen können. Von den so entstehenden Verbindungen habe ich inzwischen namentlich den aus Formaldehyd und α -Picolin darstellbaren Körper, das α -Picolylalkin genauer studirt und seine Derivate untersucht, worüber ich heute berichten will.

¹⁾ Vgl. diese Berichte XXII, 2583.

I. Das α -Picolyalkin, $C_7H_4(CH_2 \cdot CH_2OH)N$

wird in folgender Weise erhalten: Man erhitzt äquimolekulare Mengen von α -Picolin, das mit der Hälfte seines Gewichts Wasser vermischt ist und Paraformaldehyd etwa 10 Stunden auf 120° . Der Röhreninhalt, der meist ganz farblos ist und nur noch wenig Aldehyd enthält, wird nach Zusatz von Natron durch Destillation im Dampfstrom von Picolin und Formaldehyd befreit, der Rückstand nach dem Erkalten und Zusatz von grösseren Mengen Alkali wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt und dies durch Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Destillation des Chloroforms wird der Rückstand 2 Mal im luftverdünnten Raum destillirt. Die Ausbeute beträgt zwischen 10 und 20 pCt. des Picolins und hängt wesentlich von der Reinheit des angewandten Formaldehyds ab. Der käuflich bezogene Aldehyd lieferte weniger gute Resultate als der selbst dargestellte.

Ueber die Eigenschaften des Picolyalkins ist schon früher berichtet worden, doch ist einiges nachzutragen und zu berichtigen. Der Siedepunkt der Base liegt bei $114-116^\circ$ unter 9 mm Druck¹⁾.

Zum Nachweis der Alkinnatur der Base wurde der Benzoëster (Alkein) dargestellt und zwar durch Erwärmen derselben mit Wasser und Benzoësäureanhydrid auf dem Wasserbade. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird die Benzoësäure durch Aether entfernt, dann das gebildete Alkein durch kohlensaures Kali als Oel ausgefällt und mit Aether aufgenommen. Bisher habe ich dasselbe nicht krystallisirt erhalten und es daher nur durch Platin- und Goldsalz charakterisiren können. Das Benzoylpicolyalkein, $C_7H_4(CH_2 \cdot CH_2OC_7H_5O)N$, ist nämlich eine schwache Base, die sich in verdünnter Salzsäure löst und aus dieser Lösung durch Platinchlorid gefällt wird. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird das Salz in undeutlichen Krystallen erhalten, die bei $164^\circ-168^\circ$ schmelzen und in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Bei der Platinbestimmung wurden folgende Zahlen gefunden:

	Gefunden	Ber. für $(C_{14}H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4$
Pt	22.18	22.53 pCt.

Das Goldsalz fällt ölig, erstarrt aber bald und wird nach Umkrystallisiren aus heisser sehr verdünnter Salzsäure in breiten glänzenden Prismen gewonnen, deren Analyse hier folgt:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}NO_2HClAuCl_2$
Au	34.58	34.68 pCt.
C	29.82	29.69 »
H	2.74	2.47 »

¹⁾ Die frühere Angabe ist unrichtig, und zwar wahrscheinlich in Folge eines Fehlers des Manometers.

Die Oxydation des Picolylalkins wurde nach sehr verschiedenen Methoden ausgeführt, doch wurde stets nur Picolinsäure als Product erhalten, eine Pyridylessigsäure aufzufinden gelang nicht. Die Picolinsäure wurde durch ihr Kupfersalz, durch ihren Schmelzpunkt, durch Krystallform und Analyse ihres Platinsalzes nachgewiesen.

II. Pipecolylalkin, $C_5H_9(CH_2 \cdot CH_2OH)NH$.

Auch diese Base ist früher schon beschrieben worden, doch habe ich auch über ihre Darstellung und Eigenschaften einiges nachzutragen.

Man erhält sie aus Picolylalkin durch Reduction mit Natrium und absolutem Alkohol. Doch ist die Ausbeute sehr ungenügend, wenn man genau nach der früher von mir zur Reduction der Pyridin- in Piperidinbasen angegebenen Vorschrift arbeitet. Weit zweckmässiger ist es hier, die heisse alkoholische Lösung des Alkins auf das feingeschnittene Natrium fliessen zu lassen und dann heissen Alkohol so lange zuzugeben, bis alles Natrium gelöst ist, d. h. also eine Modification meiner Methode anzuwenden, wie sie zuerst von Bamberger vorgeschlagen wurde.

Der Alkohol wird dann durch Destillation und Abdampfen vollständig entfernt und nach Zusatz von Natron die Base durch vielfaches Schütteln mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung durch Kali getrocknet und destillirt.

Obgleich jetzt die Base in grossen Mengen (mehrere hundert Gramm) dargestellt wurde, habe ich doch den früheren Angaben wenig hinzuzufügen.

Der corrig. Siedepunkt ist 234.5° , direct beobachtet wurde 227.5° . Die Analysen finden sich in der ersten Mittheilung. Was die Salze betrifft, so habe ich noch zu bemerken, dass das Chlorhydrat beim Abdampfen auf dem Wasserbad krystallisirt zurückbleibt, aber sehr zerfliesslich ist und dass das Quecksilberdoppelsalz sich in schönen Prismen ausschied, sich aber nicht umkrystallisiren liess und deshalb nicht näher untersucht wurde. Um auch bei diesem Körper die Alkinatur zu erweisen, wurde er durch Erwärmen mit Benzoësäureanhydrid und Wasser in eine Benzoylverbindung verwandelt. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde die überschüssige Benzoësäure durch Aether entfernt. Beim Verdunsten (in der Kälte) krystallisirt dann das Chlorhydrat. Dasselbe wurde zur Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wo es in kleinen farblosen Tafeln erhalten wird, die, um sie von Spuren von Benzoësäure zu befreien, noch mit Aether gewaschen werden. Die Analyse stimmt ziemlich auf die erwartete Formel $C_5H_9(CH_2CH_2OC_7H_5O)NHHCl$.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{19}NO_2HCl$
C	61.87	62.36 pCt.
H	7.69	7.43 >

Dass hier das Chlorhydrat einer secundären Base vorliegt, und dass nicht der Wasserstoff der Imidgruppe durch C_7H_5O vertreten ist, habe ich durch die Bildung eines Nitrosamins erwiesen, das sich beim Erwärmen des Chlorhydrats mit Natriumnitrit sofort ölig abscheidet.

Wird dagegen Pipecolylalkin in verdünnter alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid geschüttelt, so entsteht ein Oel, das sich nicht mehr in Salzsäure löst und sich bei der Analyse als ein Gemenge der Mono- und Dibenzoylverbindung erweist.

n-Methylpipecolylalkin oder Hydrotropin.

Die Darstellung dieses Körpers hat ausserordentliche Schwierigkeiten bereitet. Die Methylierung einer secundären Base ist nach bisher bekannten Methoden eine sehr schwierige Aufgabe, obgleich ihre Lösung meist als selbstverständlich angesehen wird. Die Behandlung mit Jodmethyl liefert nämlich nicht oder nur sehr geringe Mengen der tertiären Base, sondern fast ausschliesslich das Ammoniumjodür, namentlich wenn es sich um so starke Basen handelt wie hier.

Es ist ja auch bekannt, welchen Umweg A. W. v. Hofmann einschlagen musste, um das Piperidin in Methylpiperidin zu verwandeln¹⁾. In directerer Weise habe ich es darzustellen gelehrt, nämlich durch Erhitzen des Piperidinchlorhydrats mit Methylalkohol, und diese Methode liefert auch bei Einhaltung der richtigen Bedingungen sehr gute Ausbeute²⁾. Doch bewährt sie sich schon bei den Homologen des Piperidins weit weniger und ist bei diesen Alkinen so gut wie unbrauchbar.

Es handelte sich also zunächst darum, eine neue Methode der Methylierung aufzufinden, und dies ist mir erst nach vielen, vergeblichen Bemühungen geglückt. Dieselbe besteht im Erwärmen wässriger Lösungen der Base mit methylschwefelsaurem Kali und ist von ziemlich allgemeiner Anwendbarkeit. Ich habe sie zuerst beim Piperidin und beim Anilin geprüft. Das Piperidin kann dadurch ziemlich quantitativ in Methylpiperidin verwandelt werden, aus dem Anilin erhält man meist ein Gemenge von Methyl- und Dimethylanilin. Stud. Passon arbeitet die Methode weiter aus, indem er das Verhalten des Coniins, Diäthylamins, Propylamins u. s. w. gegen methyl- und äthylschwefelsaures Kali studirt und wird darüber nächstens berichten.

Im Fall des Pipecolylalkins verfährt man zweckmässig so, dass man die wässrige Lösung desselben mit einer nicht zu concentrirten Lösung eines grossen Ueberschusses an methylschwefelsaurem Kali

¹⁾ Diese Berichte XIV, 666.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2057.

(für 1 Th. Base 5—6 Th. Salz) 12—24 Stunden auf dem Dampfbad erwärmt, bis die alkalische Reaction ganz verschwunden ist und eine Probe nach Aufkochen mit Salzsäure beim Erwärmen mit Kaliumnitrit, selbst in concentrirter Lösung, kein Nitrosamin mehr abscheidet. (Diese Reaction auf Pipecolylalkin ist ziemlich empfindlich.) Dann wird die ganze Menge mit verdünnter Salzsäure erwärmt und abgedampft, nach dem Erkalten von dem auskrystallisirten Kaliumsulfat abgesaugt und dies gut ausgewaschen. Das Filtrat wird mit viel concentrirter Natronlauge versetzt und dann mit Aether stark und wiederholt ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit Kali getrocknet und destillirt. Obgleich so die Base als eine sehr constant bei 227° siedende (corr. 233.5°) Flüssigkeit erhalten wird, so ist sie doch nicht ganz rein, wie sowohl die nicht scharf stimmenden Analysen, als auch die Thatsache beweist, dass dieselbe in sehr concentrirter salzsaurer Lösung beim Erwärmen mit Natriumnitrit noch immer ein Nitrosamin abscheidet.

Die Versuche, das nicht methyilirte Pipecolylalkin als Nitrosamin abzuscheiden und aus dem Rückstande die methyilirte Base zu gewinnen, scheiterten daran, dass diese dann stets durch eine Salpetrigsäure-Verbindung verunreinigt zurückblieb und bei der Destillation Stickoxyde entliess. Auch die Destillation dieser Salpetrigesäurehaltigen Verbindung über wasserfreiem Baryt im luftverdünnten Raum führte insofern nicht zum Ziel, als dadurch kleine Mengen von Wasser aus dem Alkin abgespalten wurden und die Analysen auch nicht genau zur Formel stimmten.

Schliesslich wurde eine Reinigungsmethode gefunden, indem man die Base in Quecksilbersalz verwandelte und aus diesem wieder abschied. Das Quecksilberdoppelsalz ist sehr schwer löslich und lässt sich aus heissem Wasser sehr gut umkrystallisiren. Man stellt es zweckmässig so dar, dass man zu einer schwach sauren Lösung des Chlorhydrats der Base etwas mehr als die berechnete Menge einer heissen concentrirten Lösung von Sublimat zusetzt und die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Analyse führte zu der merkwürdigen Formel



	Gefunden	Berechnet
C	6.47	6.26 pCt.
H	1.30	1.17 »
Hg	65.37	65.19 »

Das Salz bildet kleine, gut ausgebildete farblose Krystalle und schmilzt ohne Zersetzung bei 214° .

Soll aus dem Quecksilbersalz die Base regenerirt werden, so wird dies zweckmässig in heissem Wasser gelöst und längere Zeit

unter Erwärmen durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Chlorhydrat wird eingedampft, in concentrirter Lösung durch viel Natron zerlegt und sehr energisch mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Kali wird der Aether entfernt und die Base destillirt.

Das *n*-Methyl- α -Pipecolylalkin, $C_8H_{17}(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)NCH_3$, ist eine farblose, syrupöse Flüssigkeit von wenig ausgesprochenem Geruch, deren Siedepunkt bei $225-226^\circ$ (corr. $232,5^\circ$) liegt und die bei niederer Temperatur nur sehr langsam erstarrt. In Wasser und Alkohol ist sie leicht, in Aether etwas schwerer löslich. Ihre Analyse gab genau stimmende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{17}NO$.
C	66,80	67,13 pCt.
H	12,22	11,88 „
N	9,8	9,79 „

Das Platinsalz der Base ist nicht krystallinisch erhalten worden, das Goldsalz ist ziemlich leicht löslich, krystallisirt in kleinen, salmiakähnlichen Krystallen und schmilzt bei $169-170^\circ$. Mit Jodmethyl verbindet sich die Base leicht beim Erwärmen in alkoholischer Lösung. Die entstandene Verbindung, Dimethylpipecolylalkinjodid, krystallisirt in farblosen Prismen, ist in warmem Alkohol leicht löslich, lässt sich aber aus absolutem Alkohol umkrystallisiren und wird so in Prismen gewonnen, die an feuchter Luft etwas zerfliesslich sind. Durch Schütteln mit Chlorsilber erhält man ein entsprechendes Chlorid, das aber nicht im krystallisirten Zustande dargestellt werden konnte. Dieses Chlorid liefert ein leicht lösliches aber gut krystallisirendes Platindoppelsalz, dessen Schmelzpunkt bei 173° liegt. Das entsprechende Golddoppelsalz ist schwer löslich, und krystallisirt aus heissem Wasser in verfilzten seidenglänzenden gelben Nadeln, die bei $211-212^\circ$ schmelzen. Die Goldbestimmung gab zur Formel $C_8H_{17}(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)N(CH_3)_2 ClAuCl_3$ stimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
Au	39,80	39,64 pCt.

Sehr wichtig und charakteristisch ist es, dass diese Base beim Erwärmen mit Tropasäure und Salzsäure ein Alkein liefert, welches nach Versuchen des Hrn. Dr. Heintz, wie das Atropin, mydriatische Wirkungen auf das Auge ausübt. Da die Base auch sonst, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergibt, grosse Aehnlichkeit mit Tropin aufweist, nach meinen früheren Untersuchungen über das Tropin dieselbe Constitution wie dieses und nur 2 Wasserstoffatome im Kerne mehr besitzt, so nenne ich sie Hydrotropin. Die daraus durch Tropasäure und Salzsäure entstehende Base wäre dann Hydroatropin, wobei aber ausdrücklich hervorgehoben wird, dass es mir bisher nicht gelungen ist, diese Basen direct aus Tropin resp. Atropin darzustellen.

	Tropin	Hydrotropin
Siedepunkt	225°, corr. 232°,	225—226°, corr. 232.7°.
Platindoppelsalz	krystallisirt, leicht löslich, Schmp. 197°,	nicht krystallisirt erhalten.
Golddoppelsalz	ziemlich leicht löslich, schöne Tafeln (s. unten), Schmp. 202°,	leichter löslich, krystallisirt in salmiakähnlichen Krystallen, Schmp. 169—172°.
Quecksilberdoppelsalz	schwer löslich, enthält 6 HgCl ₂ und schmilzt bei 246° unter Schwärzung (s. unten).	schwer löslich, enthält 5 HgCl ₂ und schmilzt bei 214° ohne Schwärzung.
Jodcadmiumsalz	dicker krystallisirter Niederschlag, im Ueberschuss etwas löslich,	Niederschlag, im Ueberschuss sehr leicht löslich.
Jodwismuthsalz	krystallisirter Niederschlag, im Ueberschuss etwas löslich,	krystallisirter Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich.
Ferrocyanat	in concentrirter Lösung starker voluminöser Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich,	in concentrirter Lösung Niederschlag, leicht löslich in Ferrocyankalium und in Wasser.
Tropasäureester	mydriatisch wirkend,	ebenso.
Jodmethyladditionsproduct	schwer löslich in absolutem Alkohol, luft- und lichtbeständig,	etwas leichter in Alkohol löslich, färbt sich beim Stehen etwas gelblich.
Chlormethyladditionsproduct	krystallisirt nach längeren Stehen.	ölig.
Platindoppelsalz der methylirten Base	schwer löslich, Schmp. 213° unter Zersetzung,	leicht löslich, Schmp. 173°.
Golddoppelsalz der methylirten Base	schwer löslich, krystallisirt in stark glänzenden Nadeln, Schmp. 218°.	schwer löslich, krystallisirt in stark glänzenden Nadeln, Schmp. 212°.
Beim Erhitzen mit HJ und P	entsteht ein in Wasser sehr schwer lösliches Jodür,	entsteht ein in Wasser leichter lösliches Jodür.

Paratropin, C₈H₁₅NO.

Es handelte sich jetzt, falls meine früheren Ansichten über die Constitution des Tropins richtige waren, zur Ausführung der Synthese desselben nur noch darum, dem Hydrotropin 2 Wasserstoffatome zu entziehen. Freilich war auch diese Aufgabe eine sehr schwierige, da selbst, wenn man nur den Austritt von Wasserstoffatomen des Kerns

in Betracht zieht und annimmt, was ja durchaus nicht bewiesen ist, dass nur in Orthostellung befindliche Wasserstoffatome abgegeben werden, noch 4 Isomere entstehen können. So ist es mir denn auch noch nicht geglückt, Tropin selbst darzustellen, das erhaltene Paratropin steht der Base aus dem Atropin nicht einmal sehr nahe und es kann nicht behauptet werden, dass die ausgetretenen Wasserstoffatome wirklich dem Piperidin entnommen sind.

Von den vielfach variirten Versuchen mit den verschiedensten Oxydationsmitteln begnüge ich mich, hier einen einzigen anzuführen, der einen verhältnissmässig glatten Verlauf zeigte und bei welchem Ferricyankalium zur Oxydation angewandt wurde. Die näheren Bedingungen, unter denen der Versuch ausgeführt wurde, sind im Folgenden angegeben:

1 Theil Hydrotropin wird in etwa 20 Theilen Wasser gelöst und mit 5 Theilen Ferricyankalium, die in der 12 fachen Menge Wasser gelöst sind und 0.75 Theilen Natronhydrat, das auch vorher in Wasser gelöst war, versetzt und die Mischung bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Sie färbte sich sofort dunkel und erst nach 24 Stunden war die Flüssigkeit wieder hellgelb und gab dann keine Reaction mehr auf Ferricyankalium. Dieselbe wurde dann mit einem grossen Ueberschuss an Natron versetzt und so lange mit Aether ausgeschüttelt, als der Auszug noch alkalisch reagirte. Der Aether wurde abdestillirt und der Rückstand, der ein helles Oel darstellt, in Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid versetzt. Es fiel ein derber krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. So werden Tafeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei $179 - 180^{\circ}$ lag und sich auch bei weiterer Krystallisation nicht wesentlich änderte. Das Goldsalz wurde deshalb durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelgold eingedampft. Es hinterblieb ein leicht lösliches krystallinisches Chlorhydrat. Dasselbe wurde in Platindoppelsalz verwandelt, das sehr leicht löslich war, aber sehr gut krystallisirte. Dieses wurde mit Aether-Alkohol gewaschen und dann umkrystallisirt. So wurden ausgezeichnete, durchsichtige, orangegelbe, scharf ausgebildete Prismen gewonnen, die nach dem Trocknen bei $195 - 197^{\circ}$ unter Zersetzung schmolzen. Die Analyse ergab, dass wirklich aus dem Hydrotropin 2 Atome Wasserstoff ausgetreten waren und eine Base von der Zusammensetzung des Tropins vorlag:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $(C_8H_{15}NOHCl)_2PtCl_4$
C	28.46	27.97	—	27.79 pCt.
H	4.91	4.90	—	4.63 »
Pt	—	—	28.11	28.15 »

Die krystallographische Untersuchung dieses Salzes verdanke ich Hrn. Professor Hintze, welchem ich dafür sehr verbunden bin. Ich lasse seine Bestimmungen hier folgen:

Krystalssystem: monosymmetrisch.

$$a : b = 0.90322 : 1$$

$$\beta = 58^\circ 51'$$

$$a(100) \propto P \propto, \quad c(001) \propto P, \quad m(110) \propto P.$$

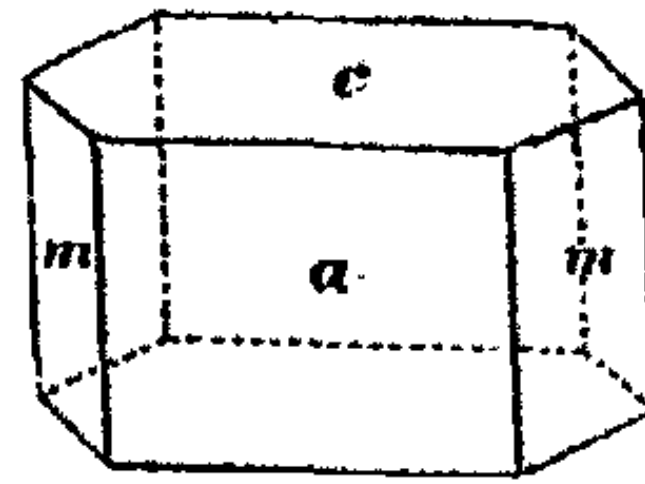
Die hyacinthrothen durchsichtigen Krystalle sind tafelförmig nach $a(100)$ ausgebildet und nur von $c(001)$ und $m(110)$ begrenzt. Aus den Messungen

$$a : m = (100) (110) = 37^\circ 42'$$

$$a : c = (100) (001) = 58^\circ 51'$$

$$\text{folgt } c : m = (001) (110) = 65^\circ 50',$$

gemessen $66^\circ 5'$.



Die Ebene der optischen Axon ist die Symmetrieebene; durch $a(100)$ tritt eine optische Mittellinie, Axe der grössten Elasticität, nach unten geneigt aus.

Die freie Base, das Paratropin, wurde aus sehr concentrirten Lösungen des Chlorhydrats durch Natron abgeschieden und durch vielfaches Ausschütteln mit Aether isolirt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Kali ward der Aether abdestillirt und der Rückstand destillirt. Der Siedepunkt der Base liegt bei $200-203^\circ$, also fast 30° niedriger als der des Tropins. Es ist eine wasserhelle, nicht sehr syrupöse Flüssigkeit, die keine Neigung zur Krystallisation und sehr stark alkalische Eigenschaften besitzt.

Das daraus dargestellte Golddoppelsalz (s. oben) ist selbst in heissem Wasser nicht leicht löslich, krystallisirt in kleinen Tafeln und schmilzt nach dem Trocknen bei $181-182^\circ$. Bei der Analyse gab es stimmende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}NOHClAuCl_3$
C	20.16	19.98 pCt.
H	3.56	3.33 „
Au	40.89	40.96 „

Das Quecksilberdoppelsalz fällt erst bei grossem Ueberschuss an Sublimatlösung, ist in Wasser sehr schwer löslich und lässt sich aus heissem Wasser in hübschen kleinen Krystallen erhalten. Die Quecksilberbestimmung zeigte, dass es dieselbe Zusammensetzung wie Tropinquecksilber besitzt (s. unten):

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}NOHCl, 6HgCl_2$
Hg	66.50	66.58 pCt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 225° unter Zersetzung.

Wird Paratropin mit dem 4fachen Gewicht rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor im zugeschmolzenen Rohr auf 150° 10 Stunden erhitzt, so öffnet sich das Rohr nach dem Erkalten unter starkem Druck und der Röhreninhalt giebt nach Zusatz von etwas Wasser hübsche Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in farblosen Nadeln erhalten wurden und wahrscheinlich eine dem Tropiniodür isomere Verbindung darstellen, bis jetzt aber noch nicht analysirt wurden.

Wird Paratropin mit Tropasäure neutralisirt und dann auf dem Wasserbade längere Zeit mit Salzsäure behandelt, so entstehen Spuren einer schwer löslichen Base, die nach Versuchen des Hrn. Dr. Heintz im hiesigen pharmakologischen Institut wie das Atropin mydriatisch wirken, also vielleicht ein *p*-Atropin darstellen, aber bisher, der zu kleinen Menge wegen, noch nicht näher untersucht wurden.

Die Versuche, synthetisches Tropin und Atropin zu erhalten, werden fortgesetzt.

Meinem Assistenten Hrn. Matzdorff, der diese Untersuchungen durch seinen Eifer und seine Geschicklichkeit wesentlich gefördert hat, spreche ich meinen besten Dank aus. Ebenso auch Hrn. Dr. Ruor, der viele der angegebenen Analysen ausführte und bei der Darstellung des Rohmaterials behülflich war.

258. A. Ladenburg: Ueber Tropin.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Die in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilte Untersuchung verlangte eine genauere Kenntniss des Tropins und seiner Salze, als sie bisher vorliegt. Ich habe mich daher veranlasst gesehen, das Verhalten des Tropins gegen einige Reagentien zu studiren, worüber schon in der vorhergehenden Abhandlung berichtet ist, habe einige Salze des Tropins einer genaueren krystallographischen Untersuchung unterziehen lassen, wofür ich Hrn. Prof. Hintze sehr dankbar bin, unter dessen Leitung die betreffenden Bestimmungen ausgeführt sind, und habe schliesslich noch einige Betrachtungen hinzuzufügen über die Constitution des Tropins, welche doch bei Versuchen, wie sie vorstehend beschrieben worden sind, als Ausgangspunkt maassgebend ist.

Tropinplatin (Schmp. 197°). Ueber die Krystallform dieses Salzes finden sich die widersprechendsten Angaben in der Litteratur¹⁾.

¹⁾ Vergl. z. B. Kraut, Ann. Chem. Pharm. 133, 89 u. 91 und Lossen, ibid. 131, 48.

Ich habe es daher neuerdings in grösseren Mengen dargestellt und aus nicht zu concentrirter Lösung umkrystallisirt, aus welcher man es leicht in grossen, gut ausgebildeten Krystallen erhält. Die Messung derselben rührt von Hrn. Dr. L. Milch her, dem ich dafür bestens danke.

Tropinplatin.

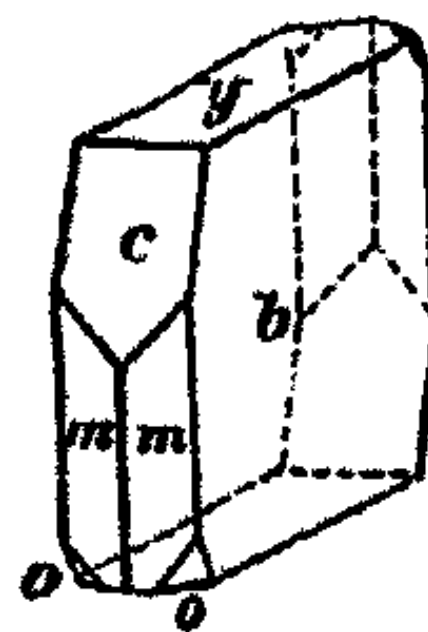
Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1.1425 : 1 : 1.4648.$$

$$\beta = 151^\circ 13'.$$

Fig. 1.



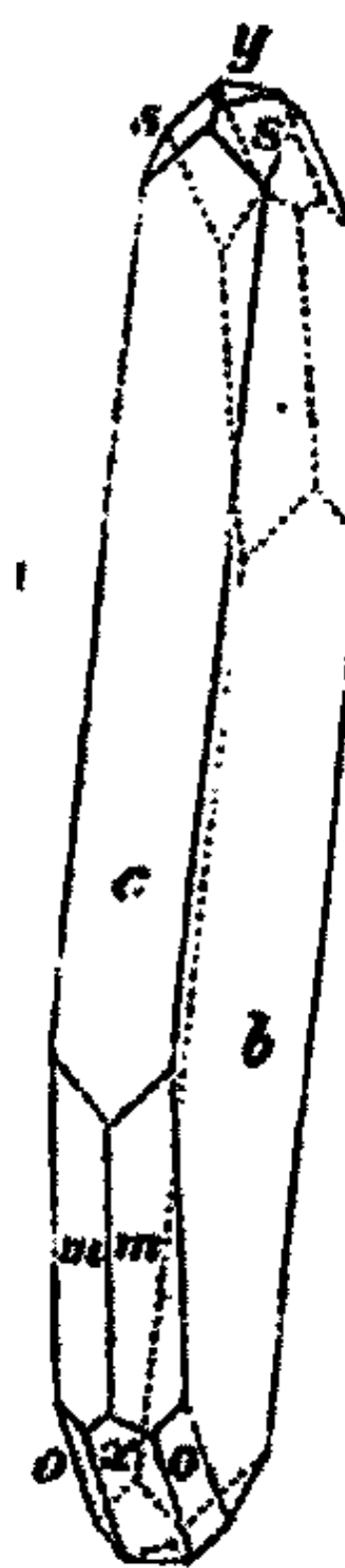
Beobachtete Formen:

$$b = (010) \propto P \propto, \quad c = (001) \circ P, \quad m = (110) \propto P, \quad x = (101) + P \propto, \\ y = (20\bar{3}) + \frac{2}{3} P \propto, \quad o = (11\bar{1}) + P, \quad s = (11\bar{2}) + \frac{1}{2} P.$$

Winkeltabelle:

	Berechnet	Gemessen
$m : b = (110) : (010)$	—	$^*61^\circ 11'$
$m : c = (110) : (001)$	—	$^*39^\circ 50'$
$m : x = (110) : (10\bar{1})$	$55^\circ 33'$	$55^\circ 33'$
$m : y = (110) : (20\bar{3})$	$87^\circ 47\frac{1}{2}'$	$87^\circ 47'$
$m : o = (110) : (11\bar{1})$	—	$^*42^\circ 35'$
$m : s = (110) : (11\bar{2})$	$86^\circ 46'$	$86^\circ 57'$
$x : c = (10\bar{1}) : (001)$	$78^\circ 40'$	$78^\circ 35'$
$x : y = (10\bar{1}) : (20\bar{3})$	$42^\circ 38'$	$42^\circ 35'$
$x : o = (10\bar{1}) : (11\bar{1})$	$47^\circ 48'$	— ¹⁾
$x : s = (10\bar{1}) : (11\bar{2})$	$70^\circ 16\frac{1}{2}'$	— ¹⁾
$y : c = (20\bar{3}) : (001)$	$58^\circ 42\frac{1}{2}'$	$58^\circ 42'$
$y : o = (20\bar{3}) : (11\bar{1})$	$60^\circ 24'$	$60^\circ 32'$
$y : s = (20\bar{3}) : (11\bar{2})$	$40^\circ 11\frac{1}{2}'$	$39^\circ 52'$
$o : b = (11\bar{1}) : (010)$	$42^\circ 12'$	$(41^\circ 45' \text{ appr.})$
$o : c = (11\bar{1}) : (001)$	$82^\circ 35'$	$82^\circ 25'$
$o : s = (11\bar{1}) : (11\bar{2})$	$50^\circ 39'$	$50^\circ 26'$
$s : b = (11\bar{2}) : (010)$	$56^\circ 38\frac{1}{2}'$	$56^\circ 36'$
$s : c = (11\bar{2}) : (001)$	$46^\circ 56'$	$47^\circ 8'$

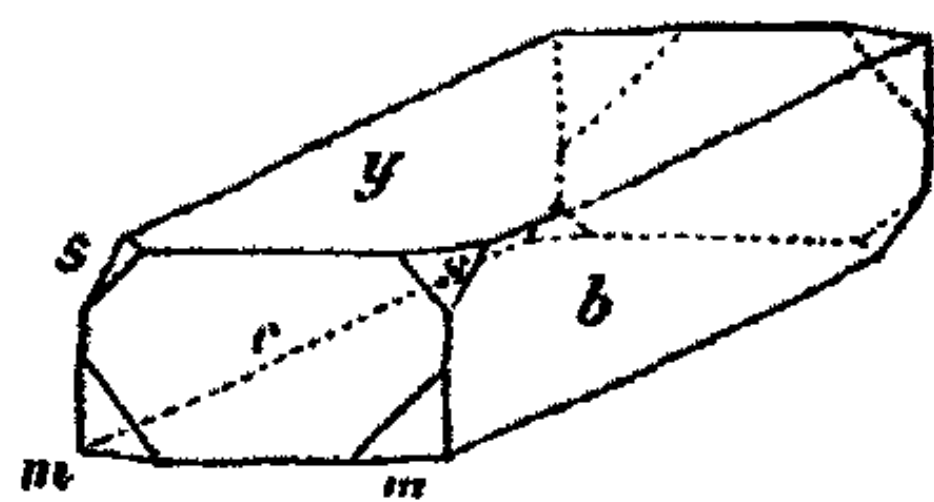
Fig. 2.



¹⁾ Nicht messbar.

Die gelbrothen bis kochenillerothen Krystalle sind nach verschiedenen Typen entwickelt:

Fig. 3.



1. Tafelförmig nach $b(010) \propto P \infty$, begrenzt von $y(\bar{2}03)$ und $c(001) \propto P$ lang aber schmal, $m(110) \propto P$ mässig gross, $o(11\bar{1}) + P$, vergl. Fig. 1.

2. Rectanguläre Säulen, von $b(010)$ und $y(\bar{2}03)$ gebildet, an den Enden mit herrschendem $m(110)$; $c(001)$ tritt mehr zurück, untergeordnet $x(10\bar{1})$ und $o(11\bar{1})$.

3. Durch gleichmässige Ausbildung von b und c sind die Krystalle säulenförmig nach der Klinodiagonale, m ziemlich gross, x, o, s, y untergeordnet, vergl. Fig. 2.

4. Tafelförmig nach $y(\bar{2}03)$, randlich begrenzt durch b und c , m ziemlich gross ausgebildet, s untergeordnet vorhanden; x und o fehlen. Vergl. Fig. 3.

Obwohl der Winkel β bei der gewählten Aufstellung sehr spitz ist, wurde sie wegen der aus ihr resultirenden einfachen Indices gewählt, welche bei allen anderen Aufstellungen viel complicirter werden; beispielsweise für $x = (001)$ und $c = (101)$, also β annähernd 90° , würde $s = (1.3.12)$ werden.

Eine deutliche Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Die optische Axenebene, senkrecht zur Symmetrieebene, ist gegen die Verticale im stumpfen Winkel β um 67° für Natriumlicht geneigt; die Symmetriearche ist die Axe kleinster Elasticität, um welche bei Natriumlicht in Oel von $n = 1.4678$ der scheinbare Axenwinkel $2H = 120^\circ 5'$ gemessen wurde.

Die Dispersion konnte wegen der starken Absorption, die anderes als gelbes Licht erfährt, nicht bestimmt werden.

Tropingold.

Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich, man kann aber doch durch Stehenlassen einer gesättigten salzsauren Lösung grosse, durchsichtige Krystalle erhalten. Der Schmelzpunkt des getrockneten Salzes liegt bei 202° , die Krystallform war Hr. Jander so freundlich festzustellen, und ich lasse seine Angaben hier folgen.

Tropingold.

Krystallsystem: asymmetrisch.

$$a : b : c = 0.69672 : 1 : 0.49669.$$

Winkel der Axen und der Axenebenen im Oktanten vorn oben rechts.

$$\begin{aligned} \alpha &= 112^\circ 28' & A &= 108^\circ 52\frac{1}{2}' \\ \beta &= 107^\circ 34' & B &= 102^\circ 32' \\ \gamma &= 73^\circ 18' & C &= 78^\circ 44\frac{1}{2}'. \end{aligned}$$

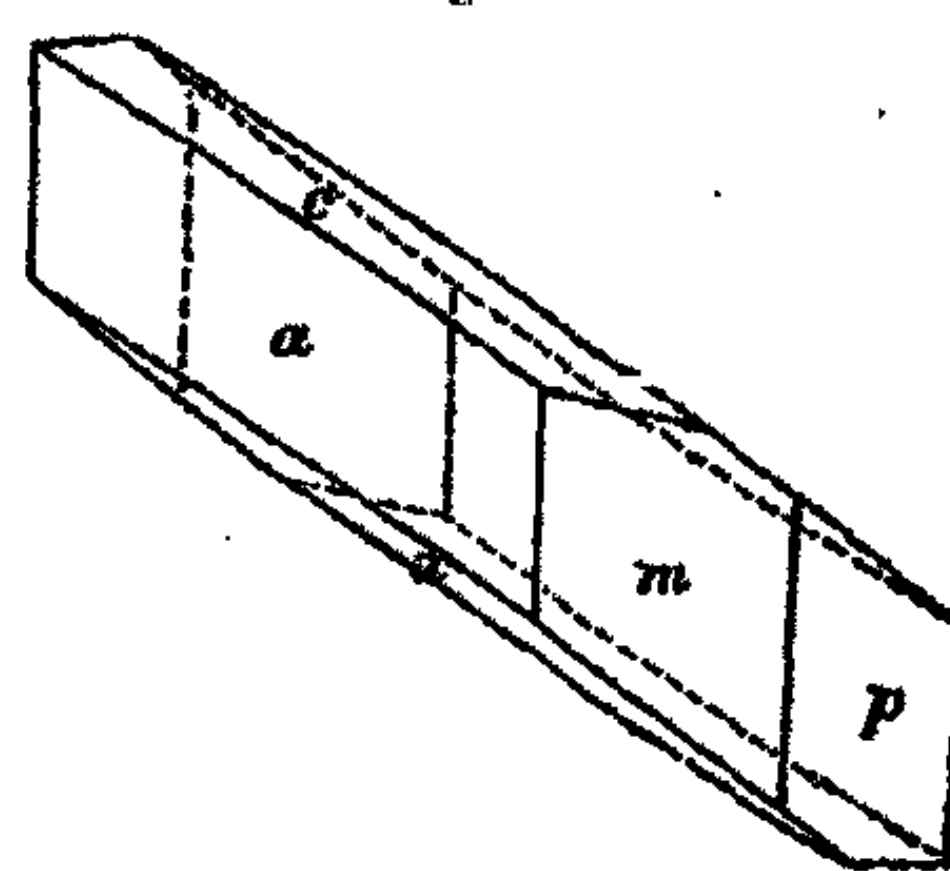


Fig. 4.

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} c &= (001) \text{ oP}, & a &= (100) \text{ xP} \bar{x}, & x &= (\bar{1}01) \bar{P}_1 \bar{\omega}, & m &= (110) \text{ xP}'_1, \\ p &= (120) \text{ xP}'_2, & n &= (2\bar{5}0) \omega'_1 \bar{P}^{3/2}. \end{aligned}$$

	Berechnet	Beobachtet
$a : c = (100) : (001)$	*	$77^\circ 28'$
$c : m = (001) : (110)$	*	$66^\circ 9'$
$a : m = (100) : (110)$	*	$39^\circ 21'$
$a : p = (100) : (120)$	*	$62^\circ 58'$
$a : x = (100) : (\bar{1}01)$	*	$64^\circ 15'$
$m : x = (110) : (\bar{1}01)$	$83^\circ 14\frac{1}{2}'$	$83^\circ 18'$
$p : x = (120) : (\bar{1}01)$	$96^\circ 16'$	$96^\circ 22'$
$a : n = (100) : (2\bar{5}0)$	$52^\circ 32'$	$52^\circ 9' \text{ app.}$

Die honiggelben, durchsichtigen Krystalle sind in der Richtung der Makrodiagonalen gestreckt, meist tafelförmig nach $a = (100)$.

Die Fläche $n = (2\bar{5}0)$ wurde nur an einem Krystall ganz untergeordnet beobachtet.

Eine deutliche Spaltbarkeit ist nicht vorhanden.

Zu optischer Untersuchung waren die Krystalle nicht geeignet.

Tropinquecksilberchlorid.

Ueber dieses Salz enthält die Literatur so gut wie keine Angabe, obgleich dasselbe sich sowohl zur Charakteristik, wie zur Isolierung der Base als sehr nützlich erweist. Versetzt man eine salzsäurere Lösung (selbst eine verdünnte) von Tropin mit einem grossen Ueberschuss von Sublimatlösung, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der sich aus heissem Wasser bequem umkrystallisiren lässt. Zur Gewinnung des Salzes in grösseren Mengen versetzt man eine nicht zu verdünnte Tropinchlorhydratlösung von bekanntem Ge-

halt mit der der Formel $C_8H_{15}NOHCl \cdot 6 HgCl_2$ entsprechenden Menge heisser Sublimatlösung, lässt erkalten und krystallisirt das ausgeschiedene Salz aus heissem Wasser um. Der Schmelzpunkt des getrockneten Salzes liegt bei 246° unter vorheriger Schwärzung. Die Quecksilberbestimmung zeigte, dass das Salz die oben angegebene Formel besitzt.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}NOHCl \cdot 6 HgCl_2$
Hg	66.92	66.58 pCt.

Kurze Zeit, nachdem ich die auf meinen eigenen Untersuchungen beruhende Ansicht über die Constitution des Tropins veröffentlicht hatte, hat Merling eine etwas davon abweichende Formel aufgestellt, die, wie er glaubte, mit der von ihm aufgefundenen zweibasischen Natur der Tropinsäure besser harmoniren sollte. Obgleich ich mich nicht dieser Ansicht anschliessen konnte, so habe ich doch keinen Grund zu einer Erwiderung gesehen. Ich würde die Sache auch heute noch auf sich beruhen lassen, wenn nicht Liebermann¹⁾ kürzlich, nachdem er die zweibasische Natur der Tropinsäure durch neue und eigene Versuche bestimmter nachgewiesen hatte, auf diesen Punkt zurückgekommen wäre mit der Erklärung, »dass nun die Formel, die Ladenburg dem Tropin gegeben habe, verändert werden müsse.« Meiner Ansicht nach steht die von mir angegebene Tropinformel auch im Einklang mit der zweibasischen Tropinsäure, wenn man nur den Thatsachen Rechnung trägt, welche bisher über die Oxydation des Piperidins und seiner Derivate festgestellt sind.

Aus den Untersuchungen von Schotten²⁾, Schotten und Baum³⁾ und Bunzel⁴⁾ folgt, dass das Piperidin bei der Oxydation Amidovaleriansäure, das Pipecolin und Coniin Methyl- und Propyl-Amidovaleriansäuren liefern. Daraus geht hervor, dass jeweils bei der Oxydation eine Sprengung des Piperidinringes stattfindet und ein α -Kohlenstoffatom zu einer Carboxylgruppe oxydirt wird, während die Seitenketten bei dem Pipecolin und Coniin unverändert bleiben. Wenn nun aber ein Körper der Oxydation unterworfen wird, wie das Tropin, welches ein Carbinol, also eine leicht oxydable Gruppe in der Seitenkette enthält, so wird auch daraus eine Carboxylgruppe entstehen. Mithin muss die Oxydation des Tropins bei der von mir angenommenen Constitution eine zweibasische Säure liefern genau von der Zusammensetzung, wie

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 515.

²⁾ Schotten, diese Berichte XVII, 2544.

³⁾ Schotten und Baum, diese Berichte XIX, 1500.

⁴⁾ Bunzel, diese Berichte XXII, 1052.

sie Merling und Liebermann gefunden haben, die allerdings eine offene Kette enthält, was mit den Untersuchungen von Merling¹⁾ übereinstimmt, der aus dieser Säure bei der Destillation mit Kalk keinen piperidinähnlichen Körper gewinnen konnte.

Liebermann nimmt nun an, dass die 2 Carboxylgruppen der Tropinsäure aus der Seitenkette des Tropins entstehen und dass die Tropinsäure ein directer Abkömmling des Piperidins sei. Er setzt sich dadurch in Widerspruch mit den bei der Oxydation anderer Piperidinderivate gefundenen Thatsachen, während ein positiver Beweis zu Gunsten seiner Auffassung, d. h. die Abspaltung von Piperidin aus der Säure, fehlgeschlagen ist.

Wenn so die Gründe²⁾, welche zur Aufstellung einer zweiten Tropin-formel geführt haben, als nicht stichhaltig sich erweisen, so steht für diese Formel die Sache noch schlimmer, wenn man anfängt, sie auf andere für die Constitution des Tropins maassgebende Thatsachen anzuwenden.

Ich will nur eine einzige anführen.

Das Norhydrotropidin geht, wie ich nachgewiesen habe, bei der Destillation seines Chlorhydrates mit Zinkstaub glatt in α -Aethylpyridin über, was mit der von mir für das Norhydrotropidin aufgestellten Formel



in bestem Einklange steht, während man bei der Liebermann'schen Formel



die Bildung eines Aethylenpyridins erwarten müsste, und die gefundene Thatsache nur durch eine Umlagerung zu erklären ist.

Ich sehe daher vorläufig keinen Grund, die von mir gegebene Constitutionsformel zu verändern.

¹⁾ Merling, Ann. Chem. Pharm. 216, 354.

²⁾ Ganz ähnliche Gründe sprechen auch gegen die von Liebermann aufgestellte Ecgoninformel.

259. H. Ost: Die Bestimmung der Zuckerarten mit Kupferkaliumcarbonatlösung. III.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Nachdem in früheren Mittheilungen¹⁾ die Bestimmung des Invertzuckers, der Dextrose, Lävulose, Galactose, Arabinose und des Milchzuckers mit Kupferkaliumcarbonatlösung erörtert worden ist, erübrigt noch die Ermittlung des Reduktionsvermögens der Maltose.

Zu den folgenden Versuchen dienten mehrere Präparate Maltose, welche durch 3—5maliges Umkrystallisiren aus Alkohol-Wasser-Mischungen sorgfältig gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet waren. Beim Trocknen über Schwefelsäure bleibt das Gewicht der Maltose wochenlang constant, das Krystallwasser wird nicht abgegeben, während dies bei 100—110° sehr langsam und schliesslich nicht ganz ohne Zersetzung des Zuckers entweicht. Ueberhaupt ist es nicht rathsam, Zuckerarten bei 100° zu trocknen. Die verschiedenen Präparate besaßen das gleiche mittlere Reduktionsvermögen.

Die Maltose reducirt aus Kupferkaliumcarbonat, wie aus Fehling'scher Lösung, erheblich weniger Kupferoxydul als die Monosaccharide, ungefähr halb so viel wie Invertzucker; die Kupfermenge wird weniger beeinflusst durch die Grösse des gelösten Kupferüberschusses, sodass die Curve der Reduktionsfactoren²⁾ sehr gestreckt verläuft. Wie bei den Monosacchariden wurden je 50 ccm Kupferlösung mit wechselnden Mengen Maltose, zusammen zu 75 ccm Flüssigkeit aufgefüllt, 10 Minuten mässig gekocht, und auch im Uebrigen ganz wie früher angegeben verfahren³⁾. Das Kupfer der 50 ccm Kupferlösung wird durch 195 mg Maltosehydrat gerade ausgefällt, während vom Invertzucker bereits 100 mg, von Dextrose 102.5 und von Galactose 117 mg genügen. Die Analysen fallen hinreichend übereinstimmend aus, wenn auch nicht ganz so scharf wie bei Dextrose und Galactose, aber genauer als bei Milchzucker. So gaben je 100 mg Maltosehydrat bei 10 Minuten langem Kochen: 165.0, 167.0, 169.0, 169.0, 167.7, 168.0, 169.0 und 165.4 mg Kupfer, im Mittel 167.5 mg Kupfer; bei 15 Minuten langem Kochen wurden 169.3, bei 20 Minuten 173.2 mg Kupfer erhalten. Dazu sei besonders bemerkt, dass absichtlich keinerlei subtile Versuchsbedingungen, z. B. in Bezug auf Anwärmzeit und Lebhaftigkeit des Siedens, eingehalten wurden, welche von anderen Chemikern schwer wiederzufinden sind.

Als mittlere Reduktionswerthe für 10 Minuten Kochdauer sind folgende gefunden worden:

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1035 und 3003.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3007.

³⁾ Zeitschr. für analytische Chemie 1890, S. 637.

Maltosehydrat, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	Kupfer	Factor $\frac{Cu}{\text{Maltose}}$
25 mg	40.9 mg	1.636
50 »	82.3 »	1.646
75 »	125.7 »	1.676
100 »	167.5 »	1.675
125 »	207.0 »	1.656
150 »	244.8 »	1.632
160 »	258.7 »	1.617
175 »	278.0 »	1.589
190 »	295.3 »	1.554
195 »	298.6 »	1.531

Daraus ist die Tabelle berechnet:

Kupfer	Maltose- hydrat	Maltose, wasserfrei	Kupfer	Maltose- hydrat	Maltose, wasserfrei
50	30.6	29.1	180	107.7	102.3
55	33.6	31.9	185	110.8	105.3
60	36.5	34.7	190	114.0	108.3
65	39.4	37.5	195	117.1	111.3
70	41.4	39.3	200	120.3	114.3
75	45.3	43.1	205	123.5	117.3
80	48.3	45.9	210	126.7	120.3
85	51.2	48.6	215	129.9	123.3
90	54.1	51.4	220	133.1	126.4
95	57.0	54.2	225	136.4	129.6
100	59.9	57.0	230	139.8	132.8
105	62.9	59.8	235	143.2	136.0
110	65.8	62.6	240	146.7	139.3
115	68.8	65.4	245	150.2	142.6
120	71.7	68.2	250	153.7	146.0
125	74.6	71.0	255	157.3	149.4
130	77.6	73.8	260	161.0	152.9
135	80.6	76.6	265	164.8	156.6
140	83.6	79.4	270	168.7	160.3
145	86.5	82.2	275	172.7	164.1
150	89.5	85.0	280	176.7	167.9
155	92.5	87.9	285	180.7	171.7
160	95.5	90.7	290	184.9	175.7
165	98.5	93.6	295	189.5	180.0
170	101.5	95.5	298.6	195.0	185.2
175	104.6	99.4			

In der Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1890, S. 785 sagt Baumann: »Aus den hier mitgetheilten Versuchen ergibt sich, eine wie subtile Arbeit die Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung ist, dass man nur bei genauester Innehaltung aller gegebenen Vorichtsmaassregeln zu übereinstimmenden Resultaten gelangen kann. Es ist dringend wünschenswerth, nachdem auch die Soldaini'sche Lösung sich nicht der Fehling'schen Lösung überlegen erwiesen hat, ein Reagens aufzufinden, bei welchem die Reaction mit solcher Bestimmtheit verläuft, dass man von der Zeitdauer (des Kochens) in gewissem Maasse unabhängig ist.«

Dieselbe Ansicht habe ich inzwischen in dieser Zeitschrift 1890, S. 3004 und Fres. Zeitschr. f. analyt. Chemie 1880, S. 639, ausgesprochen und gleichzeitig gezeigt, dass in meiner Kupferkaliumcarbonatlösung nunmehr ein Reagens vorliegt, welches ausser anderen Vorzügen vor der Fehling'schen Lösung auch den besitzt, dass die Bestimmungen, namentlich der Dextrose, Galaktose und des Invertzuckers, erheblich genauer ausfallen.

260. H. Ost: Das Drehungsvermögen der Lävulose und des Invertzuckers.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Bei meinen Untersuchungen über das Reductionsvermögen der Zuckerarten ¹⁾ fiel es mir auf, dass die krystallisirte Lävulose ein grösseres Drehungsvermögen besass, als Hönig und Jesser ²⁾ angeben. Wieder andere Zahlen erhielten Jungfleisch und Grimbert ³⁾, sowie Wohl ⁴⁾, sodass manche Chemiker die Existenz verschiedener Lävulosen für wahrscheinlich halten. Folgende Untersuchung wird hoffentlich diese Widersprüche beseitigen.

Die aus Inulin dargestellte, durch 3 bis 4-maliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigte Lävulose war augenscheinlich identisch mit dem von Hönig und Schubert beschriebenen Präparat, von welchem Hr. Hönig mir eine Probe freundlichst zusandte. Sie krystallisirt in compacten, zu Warzen und Krusten vereinigten Prismen,

¹⁾ Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chem. 1890, 637.

²⁾ Zeitschr. für Rübenzuckerindustrie 1888, 1027.

³⁾ Zeitschr. für Rübenzuckerindustrie 1888, 986; Compt. rend. 107, 390.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 2090.

welche über Schwefelsäure getrocknet, stets wasserfrei sind. Die in Nadeln krystallisirte Lävulose von Jungfleisch und Grimbert enthielt dagegen $2\frac{1}{2}$ pCt. Wasser. Mein Präparat ist gar nicht hygroskopisch; 1.5204 g, über Schwefelsäure getrocknet, nahmen bei 24 stündigem Stehen an der Luft noch nicht 1 mg an Gewicht zu. In Liebig's Trockenrohr im trocknen Wasserstoffstrom mittelst des Wasserbades langsam auf 100° erhitzt, schmilzt Lävulose und verliert allmählich an Gewicht, in 10 Stunden bei 100° 0.75 pCt., ohne ein constantes Gewicht zu geben. Jungfleisch und Grimbert sagen, dass eine rein wässerige Lävuloselösung beim Erwärmen bereits von 50° an merklich zersetzt werde, bei 1 stündigem Erhitzen auf 100° unter Verminderung der Linksdrehung um 5 Kreisgrade. Ich fand dies nicht bestätigt, wie aus den unten S. 1638 mitgetheilten Zahlen hervorgeht; man kann eine rein wässerige Lösung der Lävulose zum Syrup eindampfen, ohne erhebliche Aenderung ihres Drehungsvermögens, die Lösung bleibt ganz wasserhell; man braucht daher das Erhitzen neutraler wässriger und alkoholischer Lösungen bei der Darstellung der Lävulose nicht zu fürchten.

Zu meinen Bestimmungen des Drehungsvermögens dienten fünf verschiedene Präparate, sämmtlich vollkommen farblos. No. 1 war viermal aus abs. Alkohol umkrystallisirt, unter steter Entfernung der ersten Ausscheidung; No. 2 bestand aus den letzten Krystallen einer 4. Krystallisation; No. 3 war ein viermal umkrystallisirtes Präparat; No. 4 die Restkrystallisation einer sehr reinen alkoholischen Lösung; No. 5 durch Eindampfen wässriger und alkoholischer Mutterlaugen und dreimaliges Umkrystallisiren gewonnen. Der Uebereinstimmung aller Proben lege ich besondere Beweiskraft für die Richtigkeit meiner Bestimmungen bei. Nirgends habe ich bis jetzt Andeutungen einer krystallisirten Lävulose von anderem Drehungsvermögen gefunden.

Als Polarisationsapparat diente ein neues grosses von Schmidt und Haensch bezogenes Polaristrobometer nach Landolt-Lippich, dessen Kreistheilung ein Ablesen von Hundertstel Grade gestattet, mit Schlittenapparat und mit Wasserkühlung für die Beobachtungsröhren. Das zu den meisten Messungen benutzte 4 dm-Rohr besitzt laut Attest der physikalisch-technischen Reichsanstalt bei 20° eine Länge von 4.0006 dm, eine Abweichung von 4, welche unberücksichtigt bleiben konnte. Die während der Ablesung in die Zuckerlösung eintauchenden Thermometer zeigen, ebenfalls nach Bestimmungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt, bei 20° um 0.17° zu hoch, was berücksichtigt wurde. Sämmtliche Ablesungen wurden bei genau 20° vorgenommen, und zwar nachdem das Thermometer diese Temperatur $\frac{1}{4}$ Stunde gezeigt hatte. Jede Ablesung ist das Mittel mehrerer Einzelablesungen, wobei stets der Nullpunkt neu bestimmt wurde; zwei bis vier innerhalb 24 Stunden wiederholte Ablesungen ergaben den mittleren Drehungswinkel. Die

Wägungen sind nach »Landolt, das optische Drehungsvermögen«, S. 131, auf die Luftleere reducirt, wodurch $(\alpha)^p$ für Lävulose um etwa 0.04° erhöht wird; als spec. Gewicht der Lävulose ist nach Hönig 1.67 angenommen.

In der folgenden Tabelle enthält Spalte 1 das reducirtes Gewicht der angewandten Lävulose, die Ziffer daneben bezeichnet die Nummer des Präparats; Spalte 2 das reducirtes Gewicht der Lösung bei 20° ; Spalte 3 die Gramme Substanz in 100 gr Lösung, p; Spalte 4 das spec. Gewicht der Lösung von 20° , auf Wasser von 4° bezogen, d_4^{20} ; Spalte 5 die Gramme Substanz in 100 ccm Lösung, $c=pd$; Spalte 6 den im 4 dem Rohr bei 20° beobachteten Drehungswinkel α ; Spalte 7 das spec. Drehungsvermögen $(\alpha)^p$ für die betreffende Concentration.

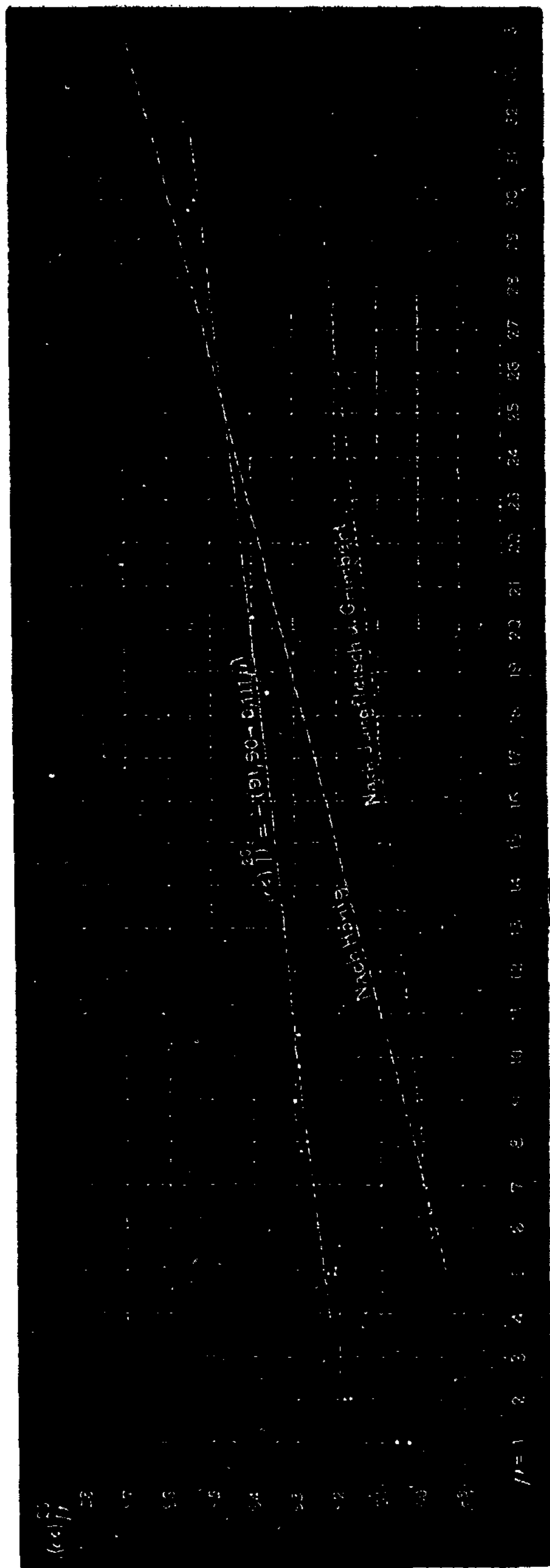
1	2	3	4	5	6	7
Lävulose	Lösung	p	d_4^{20}	c	α	$(\alpha)^p$
0.5088 ¹	50.3261	1.0100	1.0021	1.0121	-3.67	-90.64
0.5191 ¹	50.2788	1.0324	1.0022	1.0347	-3.74	-90.36
1.0068 ²	50.4685	1.9949	1.0062	2.0073	-7.37	-91.79
1.0202 ¹	50.3464	2.0263	1.0062	2.0389	-7.49	-91.84
2.5228 ¹	51.0736	4.9395	1.0177	5.0269	-18.56	-92.80
2.5356 ¹	51.1466	4.9575	1.0178	5.0457	-18.59	-92.11
2.5364 ¹	51.0241	4.9710	1.0178	5.0595	-18.64	-92.10
3.4775 ²	44.5544	7.8051	1.0295	8.0354	-29.86	-92.90
4.6511 ⁴	51.8376	8.9724	1.0341	9.2784	-34.50	-92.96
5.1578 ²	52.5263	9.8195	1.0379	10.1917	-37.88	-92.92
4.9914 ²	47.4476	10.5198	1.0405	10.9459	-40.72	-93.00
10.0169 ¹	54.0984	18.5161	1.0748	19.9011	-74.61	-93.73
11.0137 ¹	54.3517	20.2638	1.0821	21.9275	-82.47	-94.03
10.1258 ²	33.9798	29.7995	1.1263	33.5632	-128.28	-95.51
11.5366 ¹	33.3076	30.1157	1.1279	33.9675	-129.60	-95.39

Die Zunahme des Drehungsvermögens mit p wird durch die graphische Darstellung der Figur (siehe Seite 1639) veranschaulicht; die Werthe für p = 3 bis 30 liegen annähernd auf einer Geraden, welche nach der Formel

$$(\alpha)^p = -(91.90 + 0.111 p)$$

gezogen ist. Für sehr verdünnte Lösungen fällt die Curve stark ab; wie dies ähnlich auch für Dextrose, wenn auch in viel geringerem Maasse, von Tollens beobachtet ist. Gleichzeitig sind in der Figur die Drehungscurven nach Hönig und Jesser: $(\alpha)^p = -113.9635 + 0.25831 (100-p)$, und die von Jungfleisch und Grimbert

$(\alpha)_p = -101.36 - 0.56t + 0.108(p - 10)$ für 20° eingetragen. Die erstere ergibt für $p < 25$ kleinere, für $p > 25$ grössere Werthe als ich sie finde, während die Werthe von Jungfleisch und Grimbert durchweg um 3 pCt. niedriger sind, sodass zu vermuthen ist, ihre Lävulose habe ausser der in Rechnung gezogenen $2\frac{1}{2}$ pCt. Wasser noch 3 pCt. optisch indifferente Beimengungen enthalten.



Mit Hilfe dieser Ergebnisse konnte nun die viel umstrittene und technisch wichtige Frage nach dem wahren Drehungsvermögen des Invertzuckers aufs neue erörtert werden. Besteht der Invertzucker aus gleichen Theilen Dextrose und Lävulose, und kommt den Invertzuckerlösungen vom Procentgehalt p das halbe Drehungsvermögen der Summe der Drehungen von p Lävulose und p Dextrose zu, so ergibt sich aus meiner Formel für Lävulose und derjenigen von Tollens

für Dextrose¹⁾ das Drehungsvermögen des Invertzuckers der Spalte 4 der unten befindlichen Tabelle. Zur experimentellen Prüfung dieser Rechnung habe ich folgende directe Versuche mit Lösungen gleicher Theile Lävulose und Dextrose angestellt. Die Dextrose wurde nach sorgfältiger Reinigung bei 100° entwässert, aus abs. Methylalkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Diese Wägungen sind nicht auf die Luftleere reducirt, weil $(\alpha)_D^{20}$ dadurch nur um etwa 0.01° verändert wird. Die Lösungen wurden 24 Stunden und länger beobachtet.

1	2	3	4	5	6	7
Invertzucker	Lösung	p	d_D^{20}	σ	α	$(\alpha)_D^{20}$
1.0592	50.4006	2.1016	1.0064	2.1151	-1.69	-19.98
5.0000	51.9920	9.6171	1.0364	9.9672	-8.06	-20.22
6.8547	52.5890	13.0350	1.0515	13.7063	-11.12	-20.28
7.8547	52.9588	14.8323	1.0582	15.6955	-12.91	-20.56

Die Werthe $(\alpha)_D^{20}$ dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle, Spalte 5 eingetragen. Aus Spalte 4 und 5 ist die Formel für Invertzucker

$$(\alpha)_D^{20} = -(19.82 + 0.04 p)$$

berechnet, deren Werthe in Spalte 6 aufgeführt sind.

1	2	3	4	5	6
p	Lävulose	Dextrose	Invertzucker berechnet nach 2 u. 3	Invertzucker gefunden (s. vor. Tabelle, Spalte 1)	Invertzucker nach Formel $(\alpha)_D^{20} = -(19.82 + 0.04 p)$
2.1016	-91.33 (gefunden)	+52.27 (gef. T.)	-19.78	-19.98	-19.90
9.6171	-92.97	+52.73	-20.12	-20.22	-20.20
13.0350	-93.33	+52.83	-20.25	-20.28	-20.34
14.8323	-93.54	+52.89	-20.34	-20.56	-20.41
20.0	-94.12	+53.08	-20.52	-	-20.62
30.0	-95.23	+53.53	-20.85	-	-21.02

Die Uebereinstimmung zwischen den von mir gefundenen und den berechneten Werthen (Spalte 4) ist eine recht gute; sie würde

¹⁾ $(\alpha)_D^{20} = +50.50 + 0.0188 p + 0.00052 p^2$, diese Ber. XVII, 2234.

noch besser sein, wenn, wie ich für möglich halte, das Drehungsvermögen der Dextrose von Tollens um $0.1 - 0.2^\circ$ zu hoch bestimmt ist. Tollens hat die Dextrose durch Erhitzen auf $60 - 70^\circ$ entwässert, wobei sie vielleicht schon eine geringe Veränderung erleidet; die bei 100° getrockneten Präparate hatten Tollens früher noch etwas höhere Werthe gegeben. Ich erhielt mit Dextroseanhydrid, über Schwefelsäure getrocknet, für $p = 10 : (\alpha)_D^{20} = 51.54$ (statt 52.74 T.), für $p = 2 : (\alpha)_D^{20} = 52.15$.

Invertirter Rohrzucker besitzt bekanntlich, je nach der Ausführung der Inversion, ein verschiedenes Drehungsvermögen. Wird nach Clerget-Herzfeld das halbe Normalgewicht, 13.024 g, Rohrzucker in 75 ccm Wasser gelöst, mit 5 ccm Salzsäure von 38 pCt. versetzt und $7\frac{1}{2} - 8$ Minuten im Wasserbade auf $68 - 69^\circ$ erwärmt einschliesslich $2\frac{1}{2} - 3$ Minuten Anwärmezeit, dann rasch abgekühlt, auf 100 ccm aufgefüllt und im 2 cm-Rohr bei 20° polarisirt, so erhält man nach Herzfeld eine Drehung von $-\frac{32.66}{2}$ Ventzke-Graden, entsprechend einem specifischen Drehungsvermögen des Invertzuckers $(\alpha)_D^{20} = -20.63^\circ$.

Bei genauer Befolgung dieser Vorschrift erhielt ich bei drei Versuchen $(\alpha)_D^{20} = -20.67, 20.71$ und 20.76 . Die Zahl ist erheblich grösser als die für reinen Invertzucker von gleicher Concentration ($p = 13.035$ Invertzucker) von mir ermittelte 20.28 ; und es ist bekannt, dass dieser Unterschied theils von einer Drehungsverstärkung durch die Anwesenheit der Salzsäure, theils von einer Drehungsverminderung durch weitergehende Zersetzung der Monosaccharide, namentlich der empfindlichen Lävulose, herrührt. Nun hat Gubbe¹⁾ die Drehungsverstärkung der Salzsäure dadurch eliminirt, dass er mit der die Drehung nicht beeinflussenden Oxalsäure invertirt, und er stellt für das Drehungsvermögen des Invertzuckers die Formel $(\alpha)_D^{20} = -(19.657 + 0.03611 \text{ Cal.})$ auf, deren Werthe nun etwa 0.2° niedriger sind, als diejenigen meiner Formel. Andererseits geben Jungfleisch und Grimbert²⁾ an, dass auch Oxalsäure die Drehung des Invertzuckers verstärke (dies sagt auch Wohl³⁾), wogegen Essigsäure z. B. in 5 procentiger Lösung auf das Drehungsvermögen des Invertzuckers ohne Einfluss sei, auch den Rohrzucker bei 100° vollständig invertire.

Zur Klärung dieser Widersprüche stellte ich folgende Versuche an. Gemische gleicher Mengen Dextrose und Lävulose, zusammen 6.8547 g, entsprechend 6.512 g Saccharose, wurden zu 50 ccm gelöst und mit Oxalsäure bzw. Essigsäure behandelt, und zwar:

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2214.

²⁾ Zeitschr. für Rübenzuckerindustrie 1889, 429; Compt. rend. 108, 144.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 2090 Anm.

a) mit 2.86 g Oxalsäure (wasserfrei) auf 100 ccm Lösung, bei Zimmertemperatur; bei viertägiger Beobachtung zeigte sich keine merkliche Abnahme der Drehung:

1	2	3	4	5	6	7	8
Substanz	Lösung	p	d_4^{20}	c	l	a	$(\alpha)_D^{20}$
6.8547	53.257	12.8715	1.0637	13.6914	4	- 11.14	- 20.84

b) mit 1 pCt. Oxalsäure, 3 Stunden auf 50 — 53° erwärmt:

6.8547	52.7890	12.9851	1.0555	13.7057	3	- 8.34	- 20.28
--------	---------	---------	--------	---------	---	--------	---------

c) mit 5 pCt. Essigsäure bei Zimmertemperatur:

6.8547	52.932	12.950	1.0573	13.6920	4	- 10.83	- 19.77
--------	--------	--------	--------	---------	---	---------	---------

d) mit 5 pCt. Essigsäure, $\frac{1}{2}$ Stunde auf 100° erhitzt:

6.8547	52.8175	12.9780	1.0576	13.7255	4	- 10.75	- 19.58
--------	---------	---------	--------	---------	---	---------	---------

Wie sich reine Lävulose gegen heisses Wasser und sehr verdünnte Säuren verhält, zeigen folgende Versuche (Wägungen auf die Luftleere reducirt):

a) in 13procentiger Lösung mit Wasser allein $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade auf 100° erhitzt:

1	2	3	4	5	6	7	8
Substanz	Lösung	p	d_4^{20}	c	l	a	$(\alpha)_D^{20}$
6.8587	52.6286	13.0323	1.0510	13.6969	3	- 38.12	- 92.77

b) mit 200 g Wasser auf siedendem Wasserbade zum Syrup eingedampft, zu 50 ccm gelöst u. s. w.:

6.8587	53.000	12.9409	1.0508	13.5983	4	- 50.39	- 92.64
--------	--------	---------	--------	---------	---	---------	---------

c) mit 0.25 pCt. Oxalsäure (0.125 g in 50 ccm) 15 Minuten auf 100°:

6.8587	52.7112	13.0118	1.0521	13.6897	3	- 37.79	- 92.02
--------	---------	---------	--------	---------	---	---------	---------

d) mit 0.1 pCt. Salzsäure 15 Minuten auf 100°:

6.8587	52.6670	13.0228	1.0514	13.6922	4	- 50.49	- 92.19
--------	---------	---------	--------	---------	---	---------	---------

Diese Versuche bestätigen durchaus die Arbeit Gubbe's; die Anwesenheit der Oxalsäure erhöht die Drehung des Invertzuckers nicht, wie Salz- und Schwefelsäure, sie greift auch, in 1 procentiger Lösung mehrere Stunden bei 50—53° auf die Monosaccharide einwirkend, diese nicht merklich an. Bei 100° dagegen ist schon mit einer 1/4 procentigen Oxalsäure, ebenso mit einer 0.1 procentigen Salzsäure eine beginnende Zersetzung der Lävulose nachweisbar (92.02 und 92.19 statt 93.34). Eine 5procentige Essigsäure drückt schon in der Kälte, also durch blosse Anwesenheit, das Drehungsvermögen des Invertzuckers von 20.3 auf 19.77 herab, entgegen den Angaben von Jungfleisch und Grimbert. Auch darin haben diese Chemiker geirrt, dass durch Erhitzen mit reinem Wasser Lävulose stark an Drehungskraft einbüsse; ich konnte nur die geringe Verminderung um 0,6°, und zwar nur diese bleibende, nachweisen.

Es blieb nun noch die Aufgabe, womöglich eine ganz glatte Inversion des Rohrzuckers zu erzielen. Dazu wurden u. A. die folgenden Inversionsversuche, mit einem Rohrzucker vom Drehungsvermögen $(\alpha)_D^{20} = +66.44$ bis 66.47° angestellt. Die Lösungen blieben sämtlich wasserhell.

a) mit zweiprocentiger Oxalsäure 15 Minuten auf 100° erhitzt:

1	2	3	4	5	6	7	8
Substanz	Lösung	p	d_4^{20}	c	l	α	$(\alpha)_D^{20}$
6.8547	58.0192	12.9287	1.0598	13.7018	4	-10.65	-19.48

b) mit 0.8 pCt. Oxalsäure 15 Minuten auf 100°:

6.8547	52.8054	12.9811	1.0551	13.6963	8	-8.08	-19.66
--------	---------	---------	--------	---------	---	-------	--------

c) mit 0.25 pCt. Oxalsäure 12 Minuten auf 100°:

6.8547	52.7486	12.9950	1.0522	13.6733	8	-8.12	-19.80
--------	---------	---------	--------	---------	---	-------	--------

d) nach Gubbe, mit 2 pCt. Oxalsäure 1 1/2 Stunden bei 60°:

6.8547	53.069	12.9166	1.0604	13.6968	3	-8.27	-20.18
--------	--------	---------	--------	---------	---	-------	--------

e) mit 1 pCt. Oxalsäure 6 Stunden auf 50—53°:

6.8547	52.864	12.9667	1.0555	13.6864	4	-10.72	-19.58
--------	--------	---------	--------	---------	---	--------	--------

f) mit 1 pCt. Oxalsäure 4 Stunden auf 60—63°:

6.8547	52.792	12.9840	1.0555	13.7046	3	-8.29	-20.16
--------	--------	---------	--------	---------	---	-------	--------

g) mit 5 pCt. Essigsäure 1 Stunde auf 100° erhitzt:

1	2	3	4	5	6	7	8
Substanz	Lösung	p	d_4^{20}	c	l	a	$(\alpha)_D^{20}$
6.8547	52.970	12.9407	1.0576	13.6861	3	-7.88	-19.19

h) mit 0.1 pCt. Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stunde auf 100°:

6.8547	52.570	13.0392	1.0509	13.7029	4	-10.71	-19.54
--------	--------	---------	--------	---------	---	--------	--------

(20 Minuten dasselbe Ergebniss, längeres Erhitzen weniger).

Ich habe bessere Inversionsbedingungen als Gabbe somit nicht aufgefunden; bei $1\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen mit 2 procentiger, oder bei 4 stündigem Erhitzen mit 1 procentiger Oxalsäure auf 60° wird das Drehungsvermögen des reinen Invertzuckers (-20.3°) bis auf -20.16° , d. h. bis auf 0.7 pCt. des Werthes, erreicht. Bei niedrigerer Temperatur bezw. mit weniger Oxalsäure bleibt die Inversion leicht unvollständig; die durch 6 stündiges Erhitzen mit 1 procentiger Oxalsäure auf 50° erhaltene Zahl -19.58 ist zu klein in Folge unvollständiger Inversion, denn bei 2 stündigem Erhitzen unter gleichen Bedingungen wurde nur eine sehr schwache, beim Stehen zunehmende Linksdrehung beobachtet. Invertiren mit Essigsäure ist zu verwerfen, ebenso Invertiren bei 100° überhaupt. Auch zeigen diese Versuche wiederum, dass eine 13 procentige Zuckerlösung gerade so leicht von einer 0.1 procentigen Salzsäure invertirt wird, wie eine 1 procentige Zuckerlösung.

Die bislang durch Inversion von Rohrzucker mit Salzsäure dargestellten Invertzuckerlösungen können streng genommen nicht als reine Dextrose-Lävulosegemische angesehen werden; sie enthalten stets mehr oder weniger Zersetzungsproducte von geringerem Drehungsvermögen beigemischt.

Eine nach Soxhlet mit 0.1 procentiger Salzsäure bei 100° hergestellte einprocentige Invertzuckerlösung ist nicht ganz identisch mit einer nach Clerget-Herzfeld invertirten stärkeren Zuckerlösung. In verdünnter Lösung wird die Inversion vermuthlich glatter und übereinstimmender verlaufen. Die Polarisation mehrerer nach Soxhlet invertirter Rohrzuckerlösungen gab mir im 4cm-Rohr Drehungen von -0.77 bis -0.78° , entsprechend $(\alpha)_D^{20} = -19.25$ bis -19.50 ; die Rechnung führt zur Zahl $\frac{-90.5 + 52.1}{2} = -19.2$; indess ist wegen der grossen Verdünnung dies Ergebniss sehr ungenau.

Wiederholte Prüfungen des Soxhlet-Invertzuckers mit Kupferkaliumcarbonatlösung gaben, innerhalb der in der Methode liegenden Fehlergrenzen, dieselbe Menge Kupfer, wie reine Lävulose-Dextrose-

mischungen. Aber wenn auch die Kupferreduction die Genauigkeit der Polarisation nicht erreicht, die Fehling'sche Lösung noch weniger als die Kupferkaliumcarbonatlösung, so ist doch sehr zu rathen, eine Kupferlösung, deren Reduktionsvermögen mit der Soxhlet'schen Invertzuckerlösung bestimmt ist, nicht ohne Weiteres für den Clerget-Herzfeld'schen Invertzucker anzuwenden. Auch führt das Verdünnen concentrirter Zuckerlösungen durch Abmessen mit Pipetten, in Folge der grösseren Adhäsion dieser Lösungen an den Gefässwänden, zu Fehlern, welche $\frac{1}{2}$ pCt. des Werthes und mehr ausmachen können.

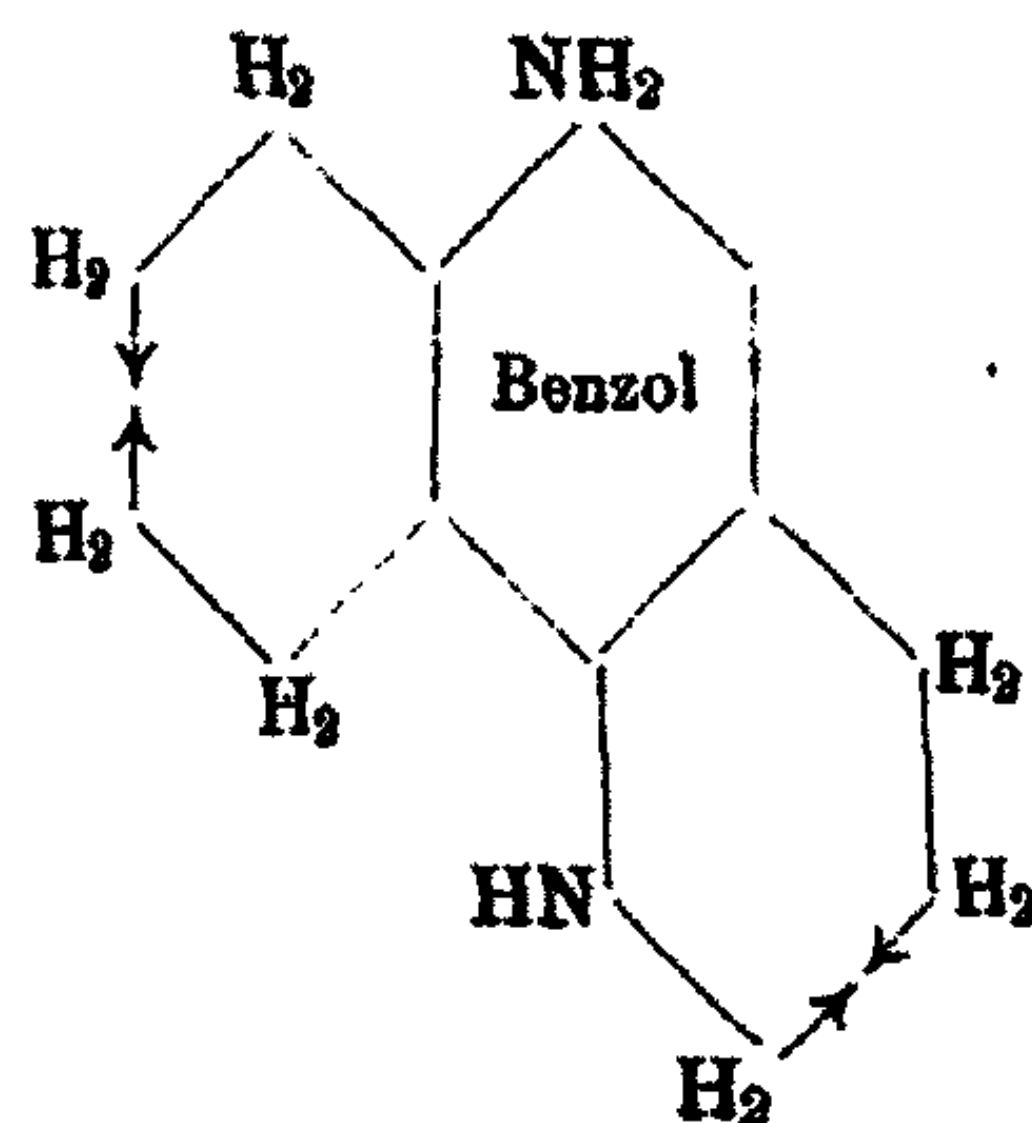
Hannover, technisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

261. Eugen Bamberger: Ueber 1, 2, 4 Trimethyl-*p*-phenylen-diamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 15. Mai.)

Die Veranlassung zur Darstellung dieser Base war die folgende:
Ich habe kürzlich ein paraamidirtes aromatisches Octohydro- α -naphthochinolin erhalten, welchem die Formel



zu geben ist. Eigenschaften und Darstellungsweise dieser Substanz werden demnächst im Zusammenhang mit Anderem ausführlich mitgetheilt werden.

Obwohl der Form nach ein Derivat des Naphtochinolins, gehört dieselbe ihren wesentlichen Functionen nach unzweifelhaft zu den Para-

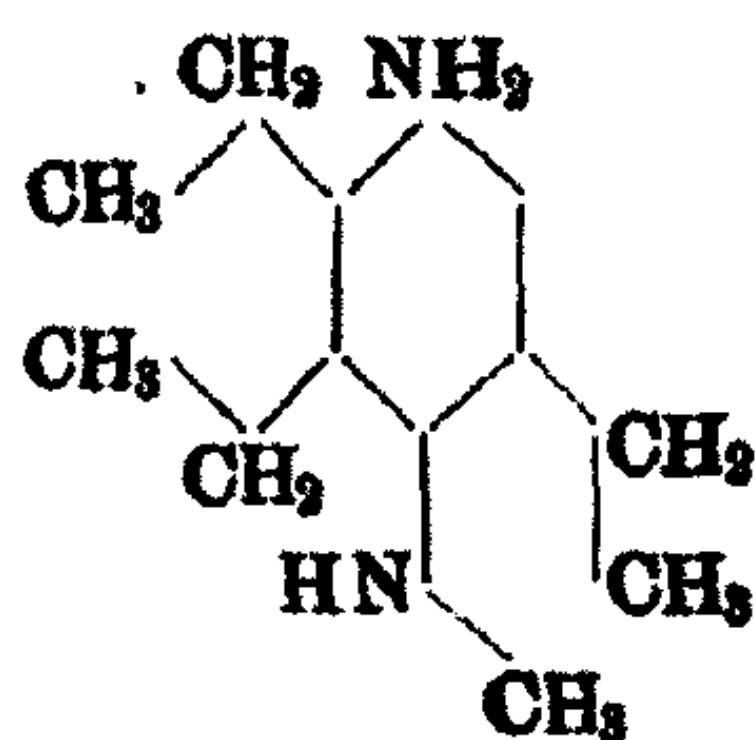
diaminen des Benzols. Die durch Pfeile markirten »Ringe« sind in Wirklichkeit ringförmige (alicyclische) Seitenketten; die Base functionirt daher wie ein vierfach alkylirtes Paraphenyldiamin:



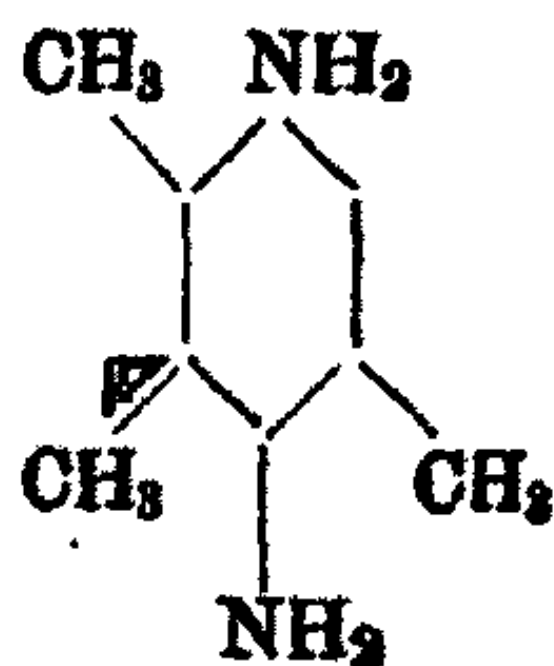
In der That zeigt sie die typische Tolylenblau-, Tolylenroth- und Indophenolreaction. Andere Paradiaminreactionen — wie die Indamin- und Safraninfärbung — blieben aus, wieder andere — wie die Thioninfärbung, welche in diesem Falle tiefcarmoisinroth ist — zeigten sich wesentlich modificirt.

Die Erklärung für diese Abweichungen von der Norm konnte nur in der grossen Zahl (alicyclischer) Seitenketten liegen, mit welchen das Molekül des *p*-Amidooktohydro- α -naphthochinolins belastet ist. Um die Richtigkeit dieser Erklärung zu prüfen, war daher die Darstellung eines stark mit Alkylen beschwerten Paraphenyldiamins nothwendig.

Die Herstellung des rationellsten Vergleichsobjects



ist zur Zeit nicht ausführbar; man musste sich daher mit einem, dem amidirten Hydronaphthochinolin — seinem Bau nach — etwas ferner stehenden Paradiamin begnügen und wählte als solches den in der Ueberschrift bezeichneten Körper, dessen Formel

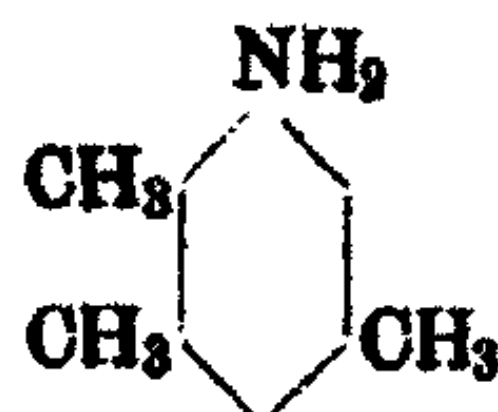


erkennen lässt, dass er für vorliegende Zwecke nicht unbrauchbar ist.

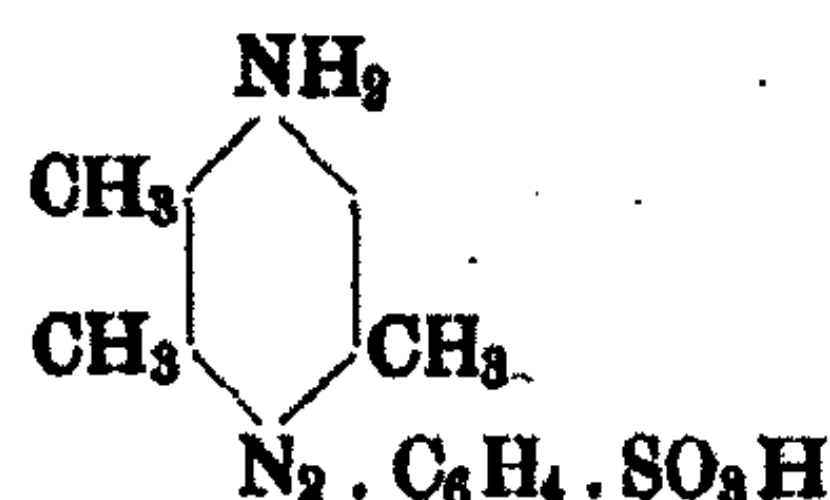
Wie zu erwarten war, zeigte auch diese Base — obwohl unzweifelhaft ein Paradiamin des Benzols — in ihren Farbreactionen

gewisse Abweichungen von der Norm; auch hier erzeugte Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff eine rothe Färbung und auch hier versagte die Saffraninreaction.

Zur Darstellung des trimethylirten *p*-Phenylendiamins ging ich vom sogenannten asymmetrischen Pseudocumidin (Schmelzpunkt 36°) aus,



welches Edler¹⁾ vor längerer Zeit aus gewöhnlichem symmetrischen Pseudocumidin durch Acetyliren, Nitriren etc. dargestellt hat. Von diesem kostbaren Ausgangsmaterial standen mir Dank der Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Michaelis 0.5 g des Originalpräparates zur Verfügung. Ich führte dieselben mit Hülfe von diazotirter Sulfanilsäure in den Azofarbstoff



über und gewann aus diesem auf bekanntem Wege das gesuchte Paradiamin, dessen grosse Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit das Arbeiten mit so geringfügigen Quantitäten, wie sie mir zur Verfügung standen, wesentlich erleichterte.

1, 2, 4 Trimethyl-*p*-phenylendiamin.

0.5 g asymmetrisches Pseudocumidin wurden in stark verdünntem Alkohol gelöst und mit 0.4 g unter Wasser fein verriebener Diazobenzolsulfosäure versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich bald orange-roth und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem krystallinischen Magma. Nach eintägigem Stehen wurde es — zur Entfernung etwa zurückgebliebener Base — mit verdünnter Salpetersäure versetzt, abgesaugt und mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Der Farbstoff stellt nach dem Trocknen eine rothbraune, prächtig bronzeglänzende Krystallmasse dar, welche mit Wasser geschüttelt metallartig flimmernde Blättchen erkennen lässt. Er löst sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol — mit orangerother Farbe; ebenso wird er von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen. Durch Chlornatrium wird er in rothbraunen Flocken ausgesalzen. Alkalien lösen die Farbsäure mit dunkel himbeerrother Farbe auf; die Salze können ebenso wie die

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 630.

freie Säure durch Chlornatrium in krystallinischen Flocken abgeschieden werden.

Zum Zweck der Reduction wurde die Farbsäure — ohne vorher getrocknet zu werden — in kochendem Wasser suspendirt und so lange mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung versetzt, bis die Flüssigkeit klar und farblos war. Die erkaltete Lösung wurde mit Natronlauge vermischt und wiederholt ausgeäthert. Der Aether hinterliess das gesuchte Diamin in glänzenden, wawellitartig angeordneten Nadelgruppen. Zur Reinigung werden sie mit Ligroin ausgekocht und aus einem Gemisch von Aether und Ligroin umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise prachtvoll diamantglänzende, silberweisse flache Nadeln; aus reinem Aether schiessen dendritisch verwachsene, seideglänzende feine Prismen an.

Trimethyl-*p*-phenylendiamin schmilzt bei 78°, ist in Ligroin — selbst kochendem — schwer, ziemlich leicht in Wasser, kaum in Natronlauge, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich. Beim Erwärmen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht äusserst leicht das betreffende Chinon, welches aus erkaltendem Wasser in prächtig glänzenden, goldgelben Nadeln krystallisirt und wie Benzochinon riecht.

Die Reactionen des *p*-Diamins sind folgende:

1. Mit Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid tritt eine intensive, dunkel orangerothe Färbung auf (Thionin).

2. Mit Essigsäure, salzsaurem Anilin und Kaliumbichromat tiefgrüne Indaminfarbe; beim Kochen wird die Lösung grünlich braun, dann rothbraun, und riecht intensiv nach Chinon. (Kaum als Saffraninreaction zu bezeichnen.)

3. Mit Essigsäure, etwas essigsaurem Natrium, salzsaurem *m*-Tolylendiamin und verdünntem Eisenchlorid tiefes Blau (Tolylenblau); versetzt man die Lösung mit Ammoniak, so geht beim Schütteln das (durch Eisenoxydul gebildete) Leukoblau in den Aether und kann demselben durch essigsaures Wasser wieder entzogen werden. Diese essigsaure Lösung färbt sich an der Luft wieder blau; versetzt man sie mit Salzsäure bis zum Verschwinden der blauen Farbe (bis zur Bildung des zweisäurigen, braunen Salzes) und kocht anhaltend, so wird sie intensiv roth (Tolylenroth). Durch Ammoniak fällt die freie Eurhodinbase in gelben Flocken, welche mit blassgelber Farbe und schwacher goldgelber Fluorescenz in Aether aufgenommen werden. Verdünnte Salzsäure entzieht die Base der ätherischen Lösung; die wässrige Schicht ist himbeerfarbig.

4. Die wässrige Lösung der Base scheidet mit einer alkalischen α -Naphtollösung nach einigem Stehen an der Luft einen blauen Niederschlag ab, welcher mit blavioletter Farbe in Aether löslich ist; gleiche Reaction sofort auf Zusatz von Ferridcyankalium (Indophenol).

Hr. Professor Witt hatte die Güte, die angegebenen Farbreactionen ebenfalls anzustellen und zu bestätigen. Eine Stickstoffbestimmung, welche mit dem Trimethylphenylendiamin ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat:

0.1103 g lieferten 19.5 cem Stickstoff. Kohlenstoff = 715 mm. Schmelzpunkt = 17°.

Ber. für $C_6H(CH_3)_2(NH_2)_2$	Gefunden
N 18.66	19.27 pCt.

262. A. Töhl: Synthese des *p*-Propyltoluols und des *p*-Isopropyltoluols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 16. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die überraschende Abhandlung von O. Widman ¹⁾ über die Constitution des Cymols veranlasste mich, die früher von O. Jacobsen im hiesigen Institut ausgeführten Arbeiten, soweit sie für die erwähnte Abhandlung in Betracht kommen, zu wiederholen. Ich hoffte, dass die Differenzen zwischen Jacobsen's und Widman's Angaben ihre experimentelle Erklärung finden würden. Wenn letzteres auch nicht in der erwarteten Weise geschehen ist, so glaube ich doch, bei dem Interesse, welches die Constitution des Cymols in Anspruch nimmt, meine Beobachtungen mittheilen zu dürfen ²⁾.

Wenn Widman in der erwähnten Abhandlung, Seite 445, im Anschluss an die Beschreibung des Baryummethylpropylbenzol- α -sulfonates sagt: »Die Angaben von sowohl Fittig, König und Schaeffer als O. Jacobsen sind somit irrig und es ist ganz unerklärlich, dass jene Forscher bei der Analyse des Baryumsalzes aus dem synthetischen Kohlenwasserstoff 22 pCt. Baryum und 8.65 pCt. Wasser, Jacobsen 8.80 pCt. Wasser haben finden können«, so schien es mir selbstverständlich, dass dieselben eben nicht das von Widman beschriebene Salz mit 23.58 pCt. Baryum und 3.09 pCt. Wasser unter Händen gehabt hatten; entweder konnte es ein Gemenge dieses nur 1 Molekül (3.09 pCt.) Wasser enthaltenden Salzes mit einem wasserreicheren

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 439.

²⁾ Als die Notiz von Richard Meyer: »Zur Geschichte des Cymole« erschien (diese Berichte XXIV, 970), hatte ich bereits die im folgenden mitgetheilten Untersuchungen beendet.

oder ein anderes, wirklich 3 Moleküle (8.75 pCt.) Wasser enthaltendes gewesen sein. Es schien mir nicht ausgeschlossen, dass Jacobsen bei Anwendung von Propyljodid für die Fittig'sche Synthese einen anderen Kohlenwasserstoff erhalten haben könnte, als Widman bei der Verwendung von Propylbromid, zumal nach den Angaben der Verlauf der Reaction in beiden Fällen ein ganz verschiedener war. Während Widman bei Anwendung von 89.4 g Propylbromid ca. 35 g des erwarteten Kohlenwasserstoffes (Siedep. 183—184°) bekam, betrug die Ausbeute Jacobsen's aus 100 g Propyljodid nur 4 g (Siedep. 175—176°). Ich führte deshalb nach Widman's und nach Jacobsen's Angabe die Synthese des *p*-Propyltoluols aus.

I. Synthese des *p*-Propyltoluols mittelst Propylbromid
(nach Widman).

Die mit 100 g aus Alkohol krystallisiertem Parabromtoluol, 90 g Normalpropylbromid (Siedep. 71°) und 41 g Natrium unter Anwendung von Aether als Verdünnungsmittel ausgeführte Reaction ergab übereinstimmend mit Widman's Angaben 32 g Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 183—184°. Auch die Analyse der bei der ersten Krystallisation erhaltenen Fractionen des Baryumsalzes, welches durch Lösen des Kohlenwasserstoffes in warmer concentrirter Schwefelsäure und Sättigen der verdünnten Sulfonsäurelösung mit reinem Baryumcarbonat dargestellt wurde, bestätigte die Angaben Widman's.

Bestimmung des Krystallwassers:

I. Fraction.

1.1644 g lufttrockenes Salz verloren bei 160° 0.0374 g Wasser = 3.2 pCt. Wasser.

II. Fraction.

0.911 g lufttrockenes Salz verloren bei 160° 0.042 g Wasser = 4.6 pCt. Wasser.

III. Fraction.

1.164 g lufttrockenes Salz verloren bei 160° 0.091 g Wasser = 7.82 pCt. Wasser.

IV. Fraction.

0.9162 g lufttrockenes Salz verloren bei 160° 0.0922 g Wasser = 10.06 pCt. Wasser.

Es entsprechen diese Resultate der von Widman festgestellten Thatsache, dass auf die beschriebene Weise zwei Baryumsulfonate erhalten werden, von denen das schwerst lösliche ein Molekül (3.09 pCt.), das leicht lösliche 4 Moleküle (11.34 pCt.) Wasser enthält. Es konnte auch leicht durch Umkrystallisiren eine grössere Menge des völlig reinen Baryum- α -sulfonates erhalten werden, während ich darauf verzichtete, das leicht lösliche in der Mutterlauge enthaltene Salz rein zu gewinnen.

Das reine α -Sulfonat ergab bei der Wasserbestimmung folgendes Resultat:

1.0225 g lufttrockenes Salz gaben bei 160° 0.0315 g Wasser = 3.08 pCt. Wasser.

Berechnet für 1 Molekül 3.09 pCt. Wasser.

Das aus dem reinen α -Sulfonat gewonnene α -Sulfamid krystallisierte aus Benzol in grossen Tafeln, die bei 102—103° schmolzen.

II. Synthese des *p*-Propyltoluols mittelst Propyljodid (nach Jacobsen).

50 g krystallisiertes Parabromtoluol und 50 g Normalpropyljodid wurden nach dem Trocknen über Chlorcalcium in einen in Kältemischung befindlichen Kolben mit 40 g Aether und 25 g Natrium gebracht. Die Reaction begann schon unter 0°. Nach Vollendung derselben wurde abfiltrirt und der Brei von Brom- und Jodnatrium mit absolutem Aether wiederholt nachgewaschen. Die fractionirte Destillation ergab, dass neben viel Toluol und viel hochsiedendem Product (Ditolyl?) nur eine geringe Menge (ca. 4 g) bei 180—186° siedenden Kohlenwasserstoffes gebildet war, wovon die grössere Menge bei 183—184° überging.

Während also die Ausbeute in Uebereinstimmung mit Jacobsen's Beobachtung bei Anwendung von Propyljodid eine sehr geringe ist, widerspricht doch schon der Siedepunkt den Angaben desselben, stimmt dagegen überein mit dem von Widman und auch von mir nach der ersten Synthese gefundenen.

Bei der Auflösung des erhaltenen Kohlenwasserstoffes in Schwefelsäure zeigte sich Entwicklung von schwefliger Säure unter starker Braunfärbung, was auf eine Verunreinigung hindeutete, da der durch Synthese mittelst Propylbromid erhaltene Kohlenwasserstoff diese Erscheinungen nicht zeigte.

Der Trennung des aus der Lösung des Kohlenwasserstoffes in Schwefelsäure erhaltenen Baryumsulfonat-Gemisches stellten sich grosse Schwierigkeiten entgegen. Nur durch fortgesetztes Umkrystallisiren konnte schliesslich eine kleine Quantität (ca. $\frac{1}{2}$ g) des reinen Baryum- α -sulfonates mit 1 Molekül Wasser erhalten werden. Bei der Wasserbestimmung ergab es:

0.5145 g lufttrockenes Salz gaben bei 160° 0.016 g = 3.11 pCt. Wasser.

Berechnet für 1 Molekül 3.09 pCt.

Die Reinheit dieser kleinen Menge des Baryumsalzes ergab sich auch durch die Ueberführung in das Sulfamid. Dieses schmolz bei 102—103° und bildete, aus Benzol krystallisirt, grosse Tafeln.

War so nachgewiesen, dass sich auch bei dieser Synthese mit Propyljodid derselbe Kohlenwasserstoff gebildet hatte, wie mit Propyl-

bromid, wenn er auch nur in ganz geringer Menge erhalten war und von verunreinigenden Producten schwer zu trennen war, so könnte zu Gunsten der Jacobsen'schen Angaben noch der Einwand erhoben werden, dass bei der directen Destillation des Kolbeninhaltes nach der beendeten Synthese durch das starke Erhitzen mit den gebildeten Salzen eine Veränderung des Kohlenwasserstoffes herbeigeführt werden könnte.

Ich führte deshalb noch eine Synthese mit denselben Mengen, wie angegeben, aus und trennte nicht die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffes durch Filtration, sondern destillirte, wie Jacobsen, nach Verjagen des Aethers, alles Flüchtige mit starker Flamme von den gebildeten Salzen und dem überschüssigen Natrium ab. Aber das Resultat war dasselbe wie vorher, nur erhielt ich etwas weniger von dem bei 183—184° siedenden Kohlenwasserstoff. Der schwerst lösliche Antheil [etwa $\frac{1}{2}$ g] des aus diesem dargestellten Baryumsulfonates wurde sofort in das Sulfamid übergeführt, welches nach Krystallisation aus Benzol Tafeln vom Schmelzpunkte 102—103° bildete.

Lag also auch hier das α -Sulfamid des Parapropyltoluols vor, so gelang es nicht wegen der geringen Menge, noch das 1 Molekül (3.09 pCt.) Wasser enthaltende Baryum- α -Sulfonat zu isoliren. Der Wassergehalt der ersten Fraction des Salzgemisches wurde gefunden zu 7.7 pCt. (1.0135 g lufttrockenes Salz lieferten bei 160° getrocknet 0.078 g Wasser). Nach dem Umkrystallisiren dieser ersten Fraction wurde ein Salz als erste Ausscheidung erhalten, von dem 0.7685 g beim Trocknen bei 160° 0.0545 g oder 7.09 pCt. Wasser verloren.

Wenn auch die Reindarstellung des Baryum- α -sulfonates aus den Producten dieser Synthese nicht gelang, so ist doch das Vorhandensein des Parapropyltoluols durch die Gewinnung des bei 102—103° schmelzenden α -Sulfamids aus dem schwerst löslichen Theil des Baryumsulfonates erwiesen. Andererseits erklärt sich auch leicht, dass wegen des ungünstigen Verlaufes der Reaction mittelst Propyljodid Jacobsen zu falschen Resultaten gelangte. Hätte er nur einmal statt Propyljodid das Bromid angewandt, mit welchem die Synthese des Parapropyltoluols so sehr glatt verläuft, so wäre der Irrthum sicher vermieden worden.

III. Synthese des *p*-Isopropyltoluols.

Ich wiederholte die Synthese dieses Kohlenwasserstoffes, genau nach der Vorschrift von Widman verfahrend, und kann nur dessen Angaben bestätigen.

Aus 52 g Parabromisopropylbenzol, 47 g Methyljodid und 18 g Natrium erhielt ich ca. 10 g Kohlenwasserstoff, der bei 170—176° siedete. Durch Lösen desselben in Schwefelsäure und Darstellung

des Baryumsulfonates erhielt ich 16 g eines in schönen Blättern krystallisirenden Salzes, welches bei der Wasserbestimmung genau 3 Moleküle Wasser aufwies. Das in der Mutterlauge vorhandene Salz zeigte einen niedrigeren Wassergehalt. Die durch Eindampfen zuerst ausgeschiedene Menge enthielt 7.31 pCt. die dann folgende 6.83 pCt. Wasser, während 3 Moleküle 8.75 pCt. entsprechen.

Das aus dem reinen Baryumsulfonat des *p*-Isopropyltoluols dargestellte Sulfamid schmolz, wie Widman angiebt, bei 115—116° und bildete aus Benzol krystallisirt grosse rechteckige Tafeln.

268. Richard Bader: Ueber symmetrische Benzoltriderivate.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem erschien in dieser Zeitschrift eine Notiz¹⁾, nach welcher es Lobry de Bruyn gelang, aus dem symmetrischen Trinitrobenzol durch Behandlung mit Natriummethylat das entsprechende Dinitroanisol und aus diesem das symmetrische, noch unbekannte Dinitrophenol darzustellen. Seit längerer Zeit schon beschäftige ich mich gleichfalls mit dem Studium symmetrischer Benzoltriderivate und suchte besonders auch das 1.3.5-Dinitrophenol zu erhalten. Ich schlug zu diesem Zwecke einen anderen Weg ein, als der niederländische Forscher, und möchte in Folgendem kurz die bis jetzt erhaltenen Resultate mittheilen.

Vor Allem erschien es mir wünschenswerth, eine Methode zu finden, nach welcher man leicht grössere Mengen des symmetrischen Dinitranilins darstellen könnte, da ich hoffen durfte, aus diesem sowohl das 1.3.5-Dinitrophenol, als auch noch eine Reihe anderer neuer Körper zu erhalten. Durch Behandlung seines Trinitrobenzols mit Schwefelammon in den verschiedensten Verhältnissen wollte es P. Hepp nicht gelingen, irgend erhebliche Mengen des gesuchten Dinitranilins zu gewinnen²⁾.

Und doch eignet sich, wie ich gefunden habe, dieses bewährte Reductionsmittel vorzüglich auch in dem vorliegenden Falle. Man kann symmetrisches Dinitranilin leicht mit fast quantitativer Ausbeute darstellen, wenn man nach folgender Vorschrift verfährt.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, Ref. 80.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 348.

15 g reines Trinitrobenzol werden mit 450 ccm absolutem Alkohol in einem geräumigen Kolben übergossen und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht, bis sich alles gelöst hat. Alsdann lässt man aus einem Scheidetrichter durch die Kühlröhre tropfenweise ca. 90 ccm Schwefelammonlösung einfließen, wobei jedoch der Kolbeninhalt fortwährend in starkem Sieden erhalten werden muss. Schon durch die ersten Tropfen des Schwefelammons wird die Lösung des Trinitrobenzols braunroth gefärbt; nachdem alles eingetragen ist, resultirt eine tiefkastanienbraune Flüssigkeit. Man lässt dann noch 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunde ruhig sieden, wobei sich kleine Mengen von Schwefel an die Gefässwandung absetzen, und giesst dann unter kräftigem Umrühren in 2—3 Liter eiskalten Wassers. Das Dinitranilin scheidet sich so in Form von voluminösen gelben Flocken aus. Man saugt dieselben ab und krystallisirt aus viel kochendem Wasser um; beim Erkalten schießen gelbe, dem Metanitrilanin ähnliche Nadeln vom Schmelzpunkt 159° C. an. Die Analyse derselben (nach Kopfer) ergab folgende, für die Formel $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$ gut stimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	39.2	39.3 pCt.
H	2.62	2.7 „

Symmetrisches Dinitranilin ist in den meisten der gebräuchlichen Lösungsmittel leicht löslich, so in Alkohol, Aether, schwerer in Benzol. Auch kaltes Wasser nimmt davon geringe Mengen auf. Starke Salzsäure löst es zu einer braungelben Flüssigkeit, aus der es durch viel Wasser in gelben Flocken wieder abgeschieden wird. Ein Fichtenholzspahn, mit salzsaurer Dinitranilinlösung befeuchtet, färbt sich tief orangeroth.

Vom Dinitranilin hoffte ich nun durch Darstellung der Diazoverbindung und Kochen mit Wasser leicht zum 1.3.5-Dinitrophenol zu gelangen. Leider glückte es mir bis jetzt nicht, hiermit günstige Resultate zu erzielen. Trotzdem ich die Versuchsbedingungen in der mannigfachsten Weise abänderte, schied sich beim Zerstören der Diazoverbindungen mit Wasser stets eine Menge braunrother Flocken ab, deren Natur ich noch nicht feststellen konnte.

Aus der davon abfiltrirten Lösung extrahirte Aether nur wenig dunkel gefärbtes Oel, welches vielleicht das Dinitrophenol enthält. Ich werde in einer späteren Mittheilung auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Bessere Resultate, als bei der Darstellung des Dinitrophenols, bekam ich bei der Umwandlung des Dinitranilins in Dinitrochlorbenzol mittelst der sog. Sandmeyer'schen Reaction. Man verfährt am besten folgendermaassen:

4 g Dinitranilin werden in einem Erlenmeyer'schen Kolben in verdünnter Salzsäure (1 : 1) gelöst, bis nahe zum Sieden erhitzt und nach und nach mit 25 g einer 10procentigen Kupferchlorürlösung¹⁾ versetzt. Man steigert dann die Temperatur bis zur Siedehitze und giebt eine nicht zu concentrirte, wässrige Lösung von 2 g Natriumnitrit tropfenweise unter Umschütteln zu. Alsbald scheidet sich das Dinitrochlorbenzol als braunrothes Oel ab, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt, während die überstehende Flüssigkeit noch eine weitere Menge desselben in Form feiner Nadelchen absetzt. Man kann nun entweder filtriren, mit Wasser waschen, in Alkohol lösen und durch Wasser ausfällen, oder direct mit Wasserdampf destilliren, da das Dinitrochlorbenzol damit ziemlich leicht flüchtig ist. Das auf letztere Weise gereinigte Präparat zeigte den Schmelzpunkt 53° C. und ergab bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3(NO_2)_2Cl$.
C	35.6	35.55 pCt.
H	1.95	1.5 »
Cl	17.9	17.5 »

Dinitrochlorbenzol ist leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus in weissen Nadeln. Aus alkoholischer Lösung fällt es durch Zusatz von Wasser erst ölig nieder, erstarrt aber beim Rühren mit einem Glasstabe zu weissen verfilzten Nadelchen. Mit alkalihaltigem Wasser giebt es beim Erwärmen eine blutrothe Färbung.

Mittels der Sandmeyer'schen Reaction lassen sich jedenfalls in gleicher Weise noch darstellen das symmetrische Dinitrobrombenzol, Dinitrojodbenzol und Dinitrobenzotrinitril; letzteres müsste dann beim Verseifen die schon bekannte symmetrische Dinitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 202°) ergeben. Ich hoffe, hierüber, sowie über einige weitere Derivate des symmetrischen Dinitranilins binnen Kurzem ausführlicher berichten zu können, und bitte, mir dies Gebiet einstweilen zur ungestörten Untersuchung zu überlassen.

Hannov. Münden, im Mai 1891.

¹⁾ Sandmeyer, diese Berichte XVII, 1633, 2650.

264. G. Lunge: Zur Messung von Gasen.

(Eingegangen am 21. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nach den »Proceedings of the Chemical Society« vom 16. April 1891, S. 68. hat F. R. Japp unter dem Namen »Gravivolumeter« einen Apparat beschrieben, bei dem man aus einem beobachteten Gasvolum das Gewicht des Gases direct ableiten kann. Er giebt dabei zu, dass sein Apparat nur eine unbedeutende Abänderung (slight modification) des von mir in diesen Berichten XXIII, 440 beschriebenen »Gasvolumeters« sei, nimmt es aber als ein von ihm in der Gasanalyse neu eingeführtes Princip in Anspruch, in der Art abzulesen, dass jeder ccm = 1 mg des Gases ist.

In Wirklichkeit ist Japp's Apparat vollkommen identisch mit meinem Gasvolumeter, und benutzt er auch das von mir zuerst in die Gasanalyse eingeführte Princip, Gasvolumen mittelst eines »Reductionsrohres« u. s. w. auf »Normalbedingungen« gebracht abzulesen.

Ebensowenig ist es neu, dabei so zu verfahren, dass man gleich Gewichte abliest. Dies erreiche ich nicht nur, wie Japp selbst a. a. O. angiebt, durch specielle Eintheilung des Gasmesrohres (für Stickstoffbestimmungen a. a. O., für Dampfdichten, diese Berichte XXIV, 729), sondern auch auf anderem Wege, nämlich durch Abwägung bestimmter Mengen von Substanzen bei in Kubikcentimeter eingetheilten Apparaten (Zeitschr. für angew. Chem. 1890, S. 143 und 1891, S. 234). Ich vermag es deshalb nicht einzusehen, warum Japp meinem Instrumente einen neuen Namen giebt, nur weil er dasselbe in ein wenig abgeänderter Art abliest, wobei auch das Princip der Reduction von Volum auf Gewicht durchaus nicht neu ist.

Das einzige Neue in Japp's Vorschlag ist, dass er das Niveaurohr nicht auf den Punkt 100 des Reductionsrohres einstellt, sondern auf einen anderen Punkt, bei welchem die ccm gleich auf mg eines beliebigen Gases reducirt erscheinen, also z. B. für Stickstoff auf 31.4, weil 25 ccm Stickstoff von 0° und 760 mm = $0.001256 \times 25 = 0.0314$ g. Dies ist eine sinureiche Idee, aber sie involvirt, dass man das Reductionsrohr, statt der ihm von mir gegebenen, oben erweiterten Form, wobei man die Grade von 100—130 ccm leicht auf $\frac{1}{20}$ ablesen kann, von cylindrischer Form und nur 50 ccm haltend macht, sowie auch, dass man als Normalvolum nicht 100 ccm, sondern nur 25 ccm Luft nimmt. Hierdurch wird die Genauigkeit der Beobachtungen von vornherein auf $\frac{1}{4}$, wegen der unbequemen Form des Rohres sogar vermuthlich auf $\frac{1}{8}$ der bei meiner Form des Rohres erreichten verringert. In der That erwartet Japp selbst nur eine für technische Zwecke genügende Genauigkeit, während bei meinem System die für

die meisten wissenschaftlichen Zwecke vollkommen genügende Genauigkeit von $\frac{1}{100 \times 20} = \frac{1}{2000}$ als Unsicherheitsfactor ohne die mindeste Schwierigkeit erreicht wird, und zwar in den oben erwähnten Fällen ebenfalls mit gleichzeitiger Umwandlung von Volum in Gewicht. Bei der eigentlichen Gasanalyse ist ja eine solche Reduction überhaupt nicht erforderlich. Japp's Art der Benutzung meines Gasvolumeters dürfte daher nur in beschränkten Fällen von Vortheil sein.

Zürich, den 18. Mai 1891.

265. W. E. Stone und D. Lotz: Ueber Xylose aus Maiskolben.

(Eingegangen am 21. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Der Eine von uns hat vor Kurzem über die Verbreitung der Urstoffe der Pentosen (kurzweg Pentane zu nennen) in dem Pflanzenreich berichtet¹⁾. Unter anderen zeichneten sich die abgekörnten Maiskolben als besonders reich an diesen Körpern aus, da dieselben nach einer unvollkommenen Behandlungsweise schon 8 pCt. Furfuramid (ca. 12 pCt. Furfurol) lieferten, während nach einer kürzlich vorgeschlagenen Methode von Tollens und de Chalmot²⁾ dasselbe Material 20 pCt. Furfurol gab.

Daraus unternahmen wir nun die Darstellung der entsprechenden Pentose.

Wir verfahren in der Art, dass wir die betreffenden Pentane durch starke Alkalien auszuziehen versuchten. Hierzu wurde schwache Natronlauge verwendet, da Tollens und Allen dieselbe sehr günstig bei einer gleichen Untersuchung des Weizenstrohes fanden³⁾.

2 $\frac{1}{2}$ Kilo fein gemahlene, abgekörnte Maiskolben wurden erst mit 1 procentiger Ammoniaklösung behandelt, abgepresst und dann mit 2 procentiger Natronlauge 8 Stunden gekocht. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit wurde, durch Zusatz von zwei Volumen starken Alkohols, ein brauner voluminöser Niederschlag gefällt. Nachdem er wiederholt mit Alkohol ausgewaschen und danach über Schwefelsäure getrocknet war, wog derselbe ca. 200 g.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 3791.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 694.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 137.

Weitere Versuche, eine kleine Portion dieses Gummis zu reinigen, waren ohne befriedigende Ergebnisse. Es wurde mit Säuren aufgelöst und mit Alkohol wieder gefällt. Dieses Verfahren, öfters wiederholt, entfernte jedoch nicht alle Aschenbestandtheile daraus, von denen schliesslich 0.76 pCt. zurückblieben. Das Gummi wurde durch seine leichte Löslichkeit und auch durch sein Schwarzwerden an der Luft charakterisirt. Durch Destillation mit Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht wurden daraus resp. 48 und 50 pCt. Furfurol erhalten.

Der grösste Theil des Gummis wurde 8 Stunden im Wasserbade mit 8 L 2procentiger Schwefelsäure erhitzt, worauf nach dem Neutralisiren und Eindampfen ein süsser, reducirender Syrup zurückblieb. Nach mehreren Wochen bildeten sich aus demselben Krystalle, die sich in zwei successive Ablagerungen theilten. Nach dem Reinigen zeigten diese resp. folgende specifische Drehungen: No. 1 $(\alpha)_D = 19.4^\circ$; No. 2 $(\alpha)_D = 19.7^\circ$. Danach waren sie identisch. Die Phenylhydrazin-Verbindung schmolz bei $159-160^\circ$ und zeigte starke Linksdrehung.

Diese Eigenschaften sind diejenigen der Xylose, wodurch die Identität des vorhandenen Zuckers festgestellt ist.

Die Ausbeute war gering, weil, wie eine nachträgliche Untersuchung zeigte, der grösste Theil der Furfurol gebenden Substanzen, trotz der ziemlich starken Einwirkung der Natronlauge, in dem Material zurückblieb.

Chemisches Laboratorium, Purdue University, La Fayette,
Indiana, U. S. A.

266. Max Rosenfeld: Notizen über Natrium.

(Eingegangen am 21. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

1. Natrium, welches bei seiner Aufbewahrung unter Steinöl sich mit einer Kruste überzogen und dadurch das bekannte unansehnliche nichtmetallische Aussehen erhalten hat, kann ohne Verlust an Metall auf folgende Weise gereinigt werden: Man bringt das zu reinigende Stück in ein Gemisch von 1 Theil Amylalkohol und 3 Theilen Petroleum, reibt dasselbe darin mit einem mit der Flüssigkeit gut durchtränkten Lappen so lange ab, bis es eine silberweisse Farbe angenommen hat, legt es nachher für kurze Zeit in Petroleum, welches 5 pCt. Amylalkohol enthält, wäscht es sodann mit reinem Petroleum und giebt es schliesslich zur Aufbewahrung in Petroleum, welchem man 0.5 bis 1 pCt. Amylalkohol hinzufügt. Das Natrium erhält durch diese Reinigung ein sehr schönes, metallisch glänzendes Aussehen und

zeigt nach einiger Zeit an der Oberfläche krystallinische Zeichnung. Nach längerem Aufbewahren überzieht sich das Metall mit einer gelblichen durchscheinenden Hülle von Natriumamylat, welche sich jedoch sehr leicht durch Abreiben mit Filtrirpapier entfernen lässt. Auch Kalium und Lithium, auf die hier beschriebene Weise gereinigt und aufbewahrt, behalten lange Zeit ihren Metallglanz.

2. Wird auf die oben beschriebene Weise gereinigtes Natrium mit Quecksilber von gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, so vereinigt es sich mit demselben sofort unter Feuererscheinung. Es empfiehlt sich daher, Natriumamalgam auf folgende Weise darzustellen: Man verwendet zur Bereitung des Amalgams einen Tiegel mit einem durchlochten Deckel, in dessen Oeffnung, durch einen gut schliessenden Pfropfen befestigt, ein unten zugespitzter Draht steckt, welcher bis auf den Boden des Gefässes reicht. Zur Ausführung der Operation bringt man nun die nöthige Menge Quecksilber in den Tiegel, befestigt am unteren Ende des am Deckel befestigten Drahtes das ganze Stück Natrium, welches eingetragen werden soll, und taucht dasselbe in ein Gemisch von 1 Theil Amylalkohol und 9 Theilen Petroleum. Sobald das Natrium die bekannte silberweisse Farbe angenommen hat, entfernt man dasselbe aus der Flüssigkeit und führt es entweder sofort oder nach raschem Abtrocknen durch Filtrirpapier in das Quecksilber ein. Die Vereinigung der beiden Metalle geschieht sofort im Momente des Eintauchens des Natriums unter Zischen und Feuererscheinung; da aber in demselben Momente, in welchem das Natrium eingetragen wird, auch der Tiegel durch den Deckel geschlossen ist, so gelangen nur sehr geringe Mengen von Quecksilberdämpfen in die Luft.

3. Die bei 6° schmelzende Legirung aus gleichen Theilen Kalium und Natrium kann nach William Hallock ¹⁾ bereitet werden, wenn man Stücke der Metalle mit frischen Oberflächen an einander presst. Während jedoch, wie der genannte Forscher angiebt, 1—2 Stunden nothwendig sind, um nach dieser Methode einige Cubikcentimeter der Flüssigkeit darzustellen, kann man in der kürzesten Zeit beliebige Mengen dieser Legirung erhalten, wenn man die beiden Metalle zuerst in der oben beschriebenen Weise reinigt, sodann in ein Gemisch von 1 Theil Amylalkohol und 9 Theilen Petroleum einträgt und sie darin so lange gegeneinander presst, bis sie vollständig in die dem Quecksilber ähnliche Flüssigkeit verwandelt sind. Zur Aufbewahrung giesst man die Flüssigkeit ab und bringt die Legirung in Petroleum oder Petroleumäther.

Noch einfacher lässt sich die Legirung auf die Weise darstellen, dass man ein Stück gereinigtes Natrium unter Petroleum, welchem

¹⁾ Bull. of the U. St. Geol. Survey No. 60; Ch. N. 63, 17.

10 pCt. Amylalkohol zugefügt wurde, mit einem Stück Kalium abreibt; die Legirung fließt sodann während des Verreibens ab und sammelt sich in Form von Tropfen unter dem Petroleum an.

4. Die Darstellung von Natriumsulfid durch Verreiben von Schwefel mit Natrium ist eine schwierige Operation, weil die beiden Elemente sich unter Explosion mit einander verbinden und in Folge dessen brennende Stücke von Natrium und Schwefel weggeschleudert werden. Auf elegante Weise lässt sich die bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende Vereinigung der beiden Elemente auf die Weise demonstrieren, dass man 1 g Natrium mit 3 g Kochsalz möglichst fein verreibt und das entstehende graue Pulver mit 0.7 g Schwefelblumen unter Vermeidung jeglichen Druckes gut vermengt. In dem Momente, in welchem die beiden Substanzen innig mit einander vermischt sind, erfolgt plötzlich unter Feuererscheinung die Vereinigung der beiden Elemente und es entsteht neben gelbem Polysulfur das fleischrothe Natriummonosulfuret. Vermengt man durch Verreiben mit Kochsalz erhaltenes Natriumpulver mit soviel Schwefel, als dem Di- oder Trisulfuret entspricht, so erfolgt die Vereinigung rascher und heftiger.

Diese Art der Darstellung des Natriumsulfids ist besonders dazu geeignet, beim Unterricht den Unterschied zwischen einem mechanischen Gemenge und einer chemischen Verbindung zur Anschauung zu bringen.

Selen und Tellur verhalten sich beim Verreiben mit Natriumpulver wie Schwefel.

Laboratorium der Staatsrealschule in Teschen, im Mai 1891.

267. C. Willgerodt: Ueber das *o*-Chlorphenylhydrazin und einige Derivate desselben.

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von den sechs Monochlor- und Monobromphenylhydrazinen, die unsere Theorie voraussieht, sind bereits fünf dargestellt; es fehlt von ihnen nur noch das *o*-Bromphenylhydrazin. — Die bekannten *o*- und *p*-Verbindungen sind fest, die Metaproducte dagegen sind flüssig. — Das *p*-Chlorphenylhydrazin schmilzt bei 83°, die *p*-Bromverbindung bei 105° und das *o*-Chlorphenylhydrazin bei 47°.

I. *o*-Chlorphenylhydrazin.

Das *o*-Chlorphenylhydrazin wird dadurch erhalten, dass man das salzsaure Salz desselben in heissem Wasser löst und darauf mit einem

Ueberschuss von conc. Ammoniak versetzt; es entsteht zunächst eine Emulsion, aus der sich schon nach kurzer Zeit weisse, aus Blättchen bestehende Massen abscheiden. — Diese Base ist löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol und hinterbleibt beim Verdunsten des letzteren im amorphen Zustande zurück; gegen Licht, Luft und gelinde Wärme ist sie ziemlich beständig, so dass sie sich unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen einige Zeit aufbewahren lässt.

Das salzsaure *o*-Chlorphenylhydrazin wurde nach der V. Meyer-Lecco'schen Methode durch Reduction des *o*-Chlordiazobenzolchlorids mit Zinnchlorür und Salzsäure dargestellt; dasselbe ist weiss, krystallinisch. Sein Zersetzungspunkt liegt bei ungefähr 200°.

II. Pikryl-*o*-chlorphenylhydrazin und einige Kohlenwasserstoffverbindungen desselben.

1. Pikryl-*o*-chlorphenylhydrazin.

Giesst man alkoholische Lösungen von salzsaurem *o*-Chlorphenylhydrazin und Pikrylchlorid heiss zusammen, so färben sich dieselben unter Bildung des Pikryl-*o*-chlorphenylhydrazins sofort roth. — Bei den von mir ausgeführten Versuchen wurden für gewöhnlich 5 g (1 Mol.) salzsaures Salz und 6.9 g (1 Mol.) Pikrylchlorid zur Anwendung gebracht. Nach 12—24stündigem Stehen schieden sich aus der Lösung dicke Prismen von rother Farbe ab, die einen Schmelzpunkt von 160° zeigten. Eine Chlorbestimmung der erhaltenen Verbindung bewies, dass sie das Pikryl-*o*-chlorphenylhydrazin repräsentirt.

Berechnet für $C_{12}H_8ClN_2O_6$	Gefunden
Cl 10.04	10.01 pCt.

2. Pikryl-*o*-chlorphenylhydrazin-Benzol, $C_6H_4Cl.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3, C_6H_6$.

Löst man das Pikryl-*o*-chlorphenylhydrazin in Benzol auf, so krystallisiren aus demselben gelbe, scheinbar dem rhombischen System angehörige Platten, die Benzol enthalten; letzteres lässt sich schon bei 100° vollständig austreiben, wie die folgenden Analysen beweisen:

	Berechnet auf obige Formel	Gefunden	
		I.	II.
Benzol	18.07	18.55	17.54 pCt

Diese Benzolverbindung hält sich bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenen Gefässen ziemlich lange; sie hat keinen eigenen Schmelzpunkt, weil das Benzol beim Erhitzen zu früh entweicht. Der im Rohr verbleibende Benzoldampf drückt indessen den Schmelzpunkt des restirenden Hydrazins immer etwas herunter.

3. Pikryl-*o*-chlorphenylhydrazin-Pseudocumol,
 $C_6H_4Cl.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3, C_6H_3(CH_3)_3$.

Aus Pseudocumol oder auch aus einer alkoholischen Pseudocumollösung krystallisirt das Pikryl-*o*-chlorphenylhydrazin mit 1 Mol. des Kohlenwasserstoffes in gelben, wohlausgebildeten, dicken Säulen, die das Pseudocumol bei 100° verlieren.

	Berechnet auf obige Formel	Gefunden
Pseudocumol	25.55	26.28 pCt.

III. Dinitronitrosophenyl-*o*-chlorazobenzol,
 $C_6H_4Cl.N=N.C_6H_2(NO)(NO_2)_2$.

Kocht man Pikryl-*o*-chlorphenylhydrazin eine längere Zeit mit Eisessig am Rückflusskühler, so verwandelt es sich in das Dinitronitrosophenyl-*o*-chlorazobenzol, das durch Thierkohle vollständig gereinigt werden kann. Aus dem orangefarbigem Filtrat krystalliren gelbrothe, wohlausgebildete Säulen, die bei 244—245° schmelzen.

Diese Verbindung ist in Benzol fast unlöslich, sie vermag keine Benzolverbindung zu bilden. — Eine Verbrennung derselben ergab die folgenden Daten:

	Berechnet für $C_{12}H_6ClN_5O_5$	Gefunden
C	42.85	43.1 pCt.
H	1.95	2.0 >

Freiburg i. B., den 20. Mai 1891.

268. C. Beyer: Ueber den Mechanismus der Hantzsch'schen
 Pyridinsynthesen¹⁾.

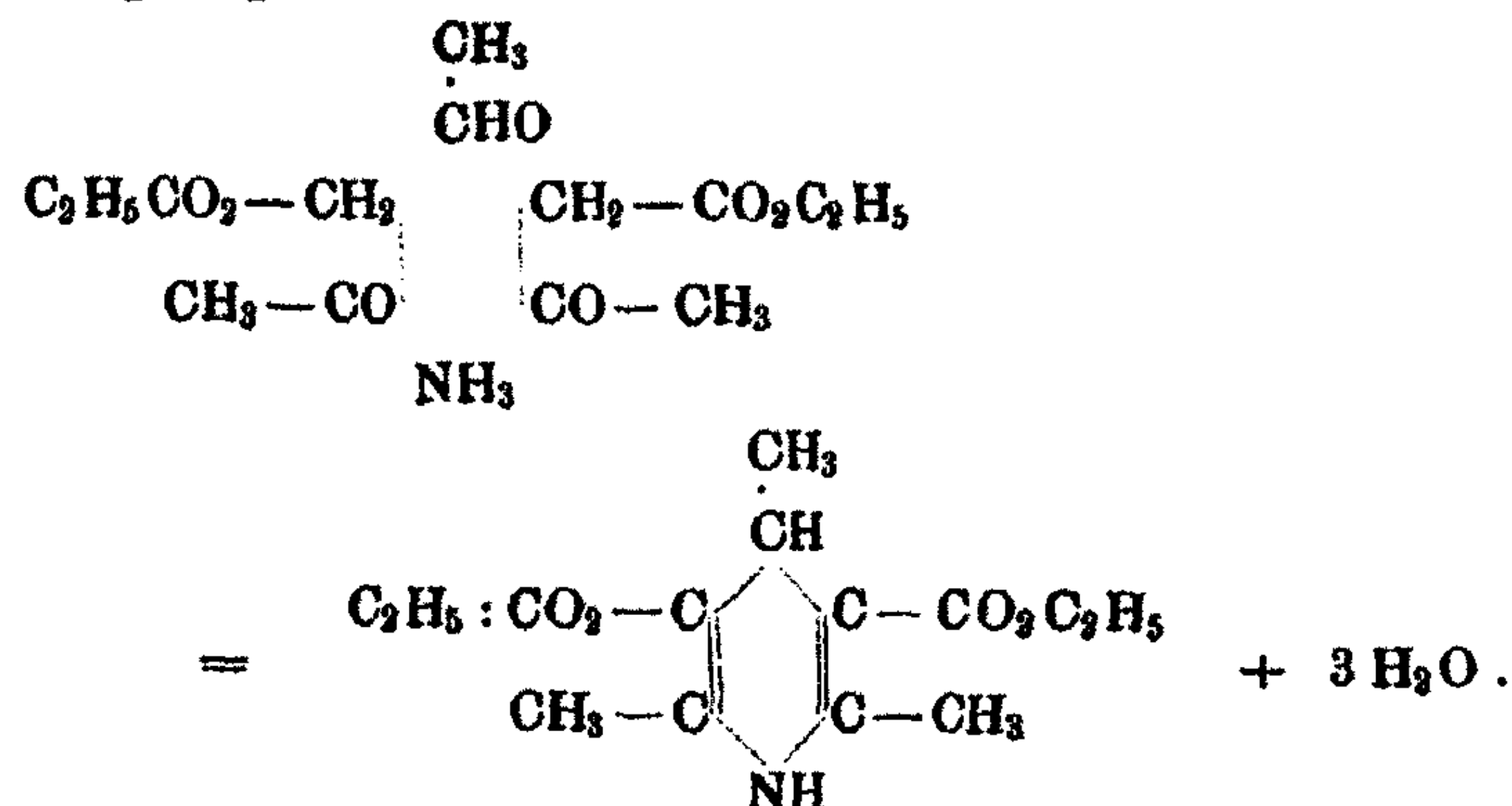
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der
 Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Das Hantzsch'sche Verfahren zur Synthese von Pyridinverbindungen beruht bekanntlich darauf, dass man β -Ketonsäureäther auf Aldehyde bei Gegenwart von Ammoniak einwirken lässt. Aus Acetessigäther, Acetaldehyd und Ammoniak erhält man so den Dihydro-

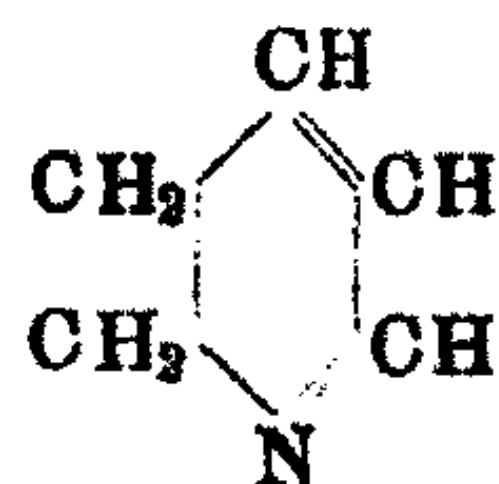
¹⁾ Die vorliegende Arbeit, dem Nachlass meines verstorbenen Freundes C. Beyer entstammend, wurde mir von Herrn Dr. v. Gerichten mit dem Wunsche übergeben, dass ich sie durchsehen und in diesen Berichten veröffentlichen möge. Abgesehen von einigen Kürzungen habe ich geglaubt, ihr

collidindicarbonsäureäther, dessen Bildung gewöhnlich durch die folgende Gleichung dargestellt wird:

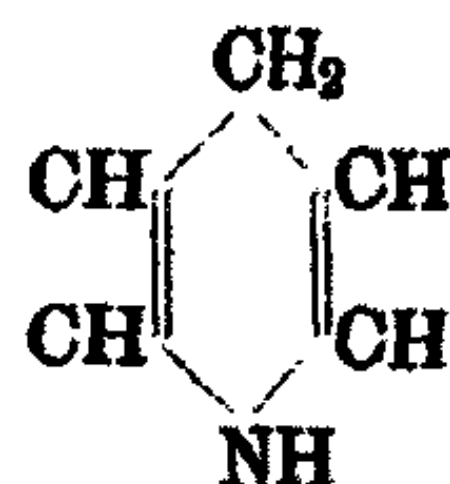


Der Reaction liegen also in erster Linie die von Claisen studirten Condensationsvorgänge zwischen Aldehyden und Ketonsäureäthern zu Grunde. Mit Rücksicht auf eine von Letzterem gemachte Beobachtung schien mir nun noch eine andere Erklärung resp. eine Modification der von Hantzsch gegebenen Erklärung discutirbar, wonach sich die obige Gesamtgleichung in zwei Phasen zerlegen lässt. Vor etwa acht Jahren hat Claisen¹⁾ nämlich auf die eigenthümliche und, wie

die Form belassen zu sollen, in welcher sie (vor etwa 2 Jahren) von Beyer niedergeschrieben wurde, womit ich zu entschuldigen bitte, wenn auf inzwischen vielleicht erschienene Mittheilungen über denselben Gegenstand kein Bezug genommen ist. Die Weglassungen beziehen sich auf den von Beyer versuchten, aber meiner Ansicht nach nicht genügend erbrachten Nachweis, dass der Dihydrocollidindicarbonsäureäther und ähnliche Verbindungen sich von dem Complex



ableiten, während Hantzsch sie auf ein Dihydropyridin

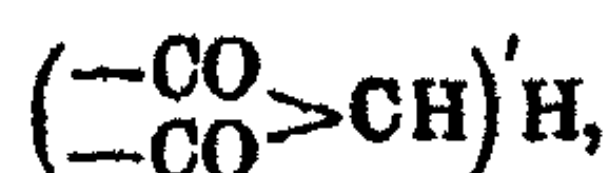


zurückführt. Dementsprechend habe ich die von Beyer gebrauchten Formeln in die von Hantzsch angewandten abgeändert. Claisen.

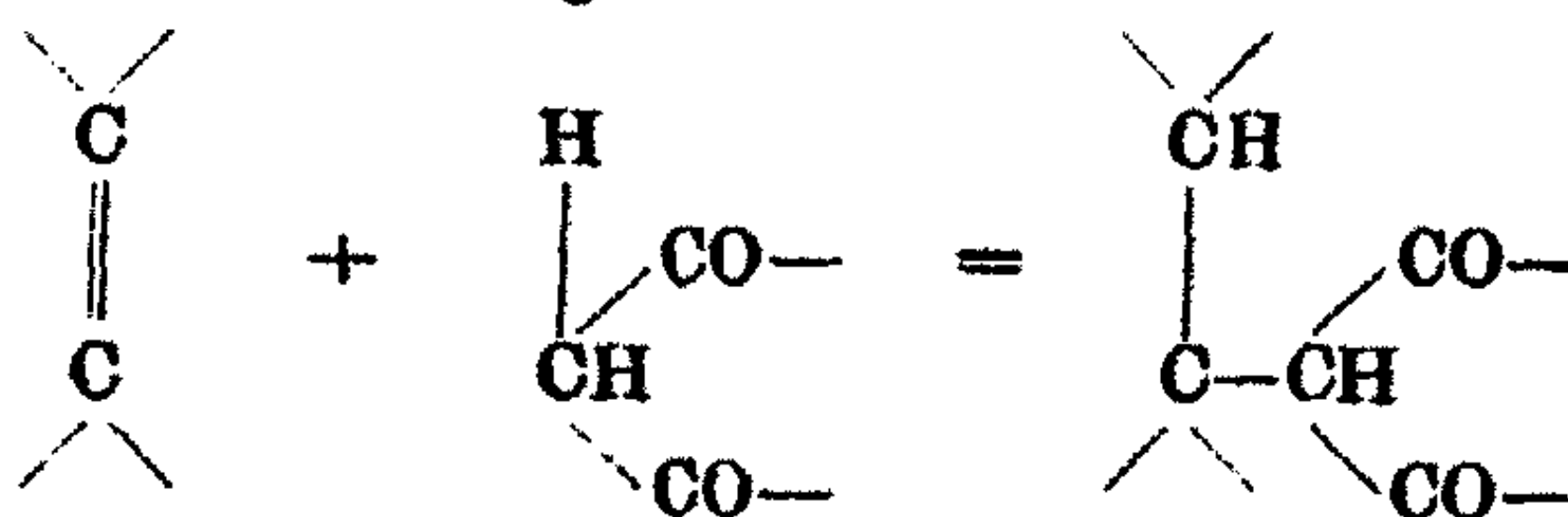
¹⁾ Claisen und Komnenos, Ann. Chem. Pharm. 218, 161; Claisen, Journ. für pract. Chem. 35, 413.

es scheint, wenig beachtete Tatsache hingewiesen, dass die Atomgruppierung $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ die Fähigkeit besitzt, sich an eine Kohlenstoffdoppelbindung so anzulegen, dass ein Wasserstoffatom des

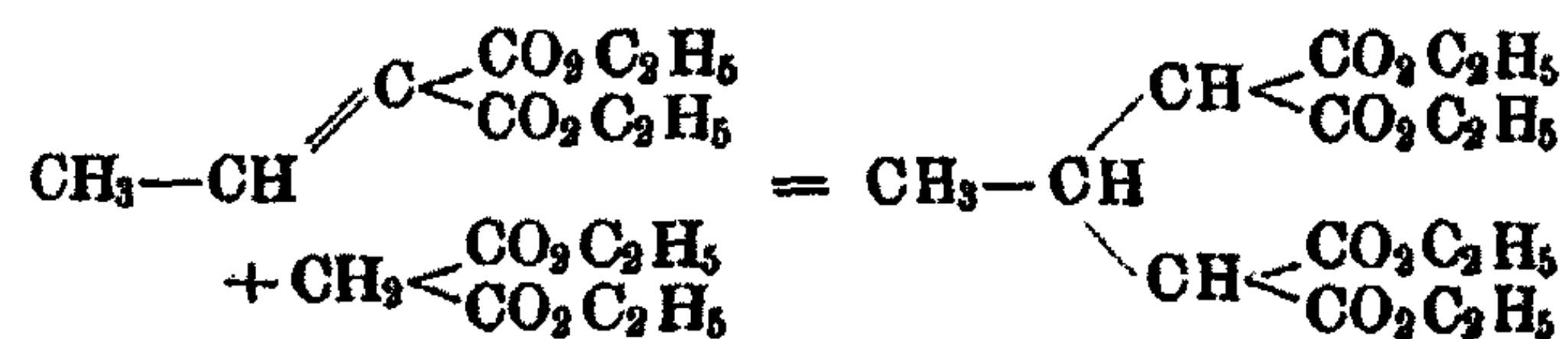
Methylens an das eine und der Rest $-\text{CO}-\overset{\uparrow}{\text{CH}}-\text{CO}-$ an das andere der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome tritt. Der erwähnte Complex verhält sich also in dieser Hinsicht wie eine Wasserstoffsäure



und die nach der Gleichung



erfolgende Addition kann mit der Anlagerung der Halogenwasserstoffsäuren und der Blausäure an doppelte Kohlenstoffbindungen verglichen werden. Eingehender hat Claisen von solchen Additionen nur ein Beispiel studirt, die Anlagerung des Malonsäureäthers an den Aethylidenmalonsäureäther, welche nach folgender Gleichung zu dem Aethylidendimalonsäureäther führt:



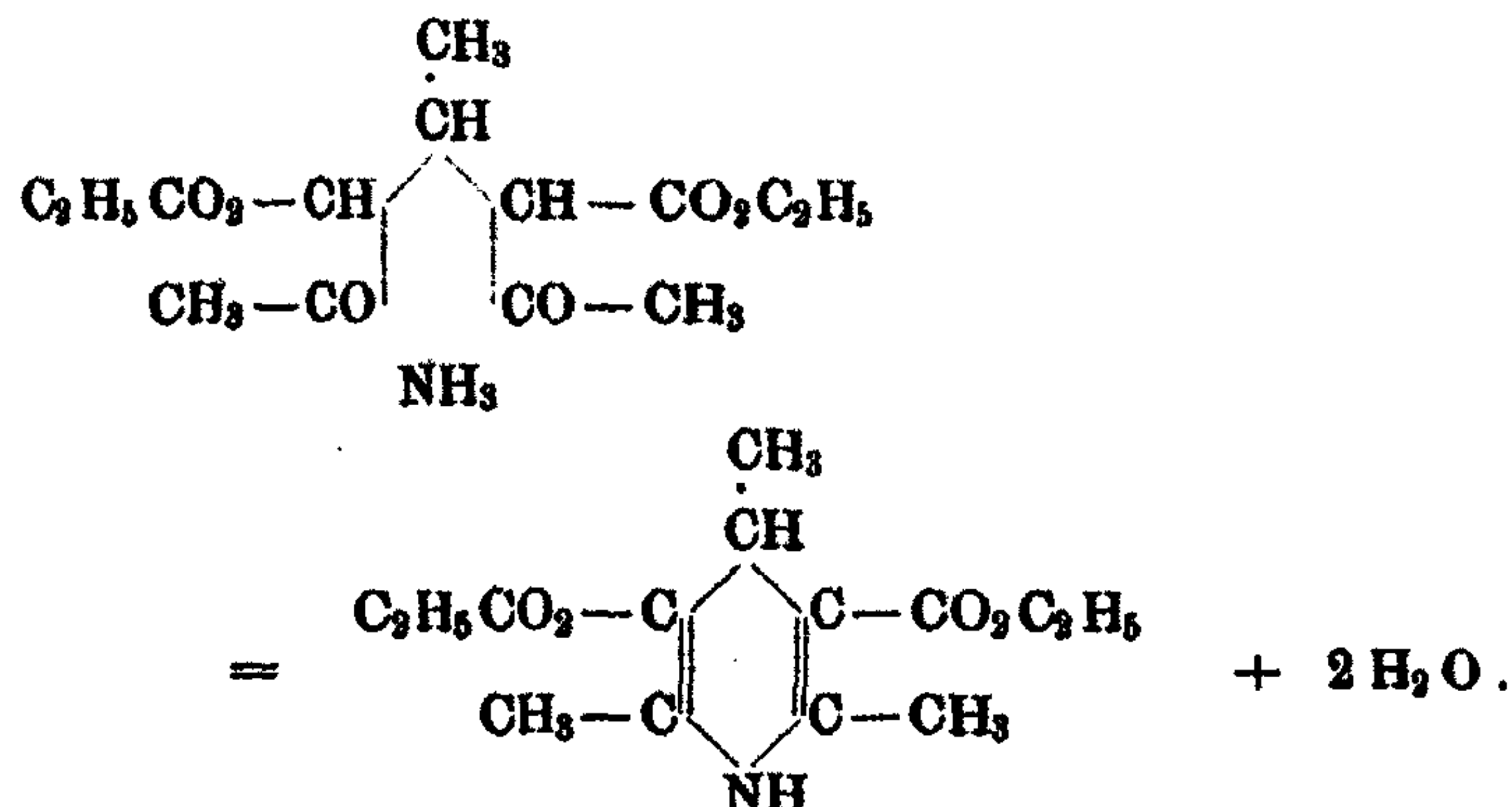
Aehnliche Reactionen sind später von Wislicenus¹⁾ und von Michael²⁾ beschrieben worden, welche auch fanden, dass die Anlagerung leichter stattfindet, wenn die zu addirende Verbindung (Acetessigäther, Malonsäureäther usw.) statt in freiem Zustande als Natriumsalz angewandt wird. Bei den folgenden Versuchen hat sich diese Modification nicht als nothwendig erwiesen, vielmehr habe ich mich des Claisen'schen Verfahrens in seiner ursprünglichen Form bedienen können.

Ich habe nun versucht, die Hantzsch'sche Synthese aus dem Princip dieser Anlagerungsreaction zu erklären und angenommen, dass unter dem Einfluss des Ammoniaks — es ist bekanntlich gleichgiltig, ob man dasselbe als solches oder als Aldehydammoniak oder als Paramidoacetessigäther in die Reaction eintreten lässt — zunächst eine Condensation des Aldehyds mit Acetessigäther zu Aethylidenacetessig-

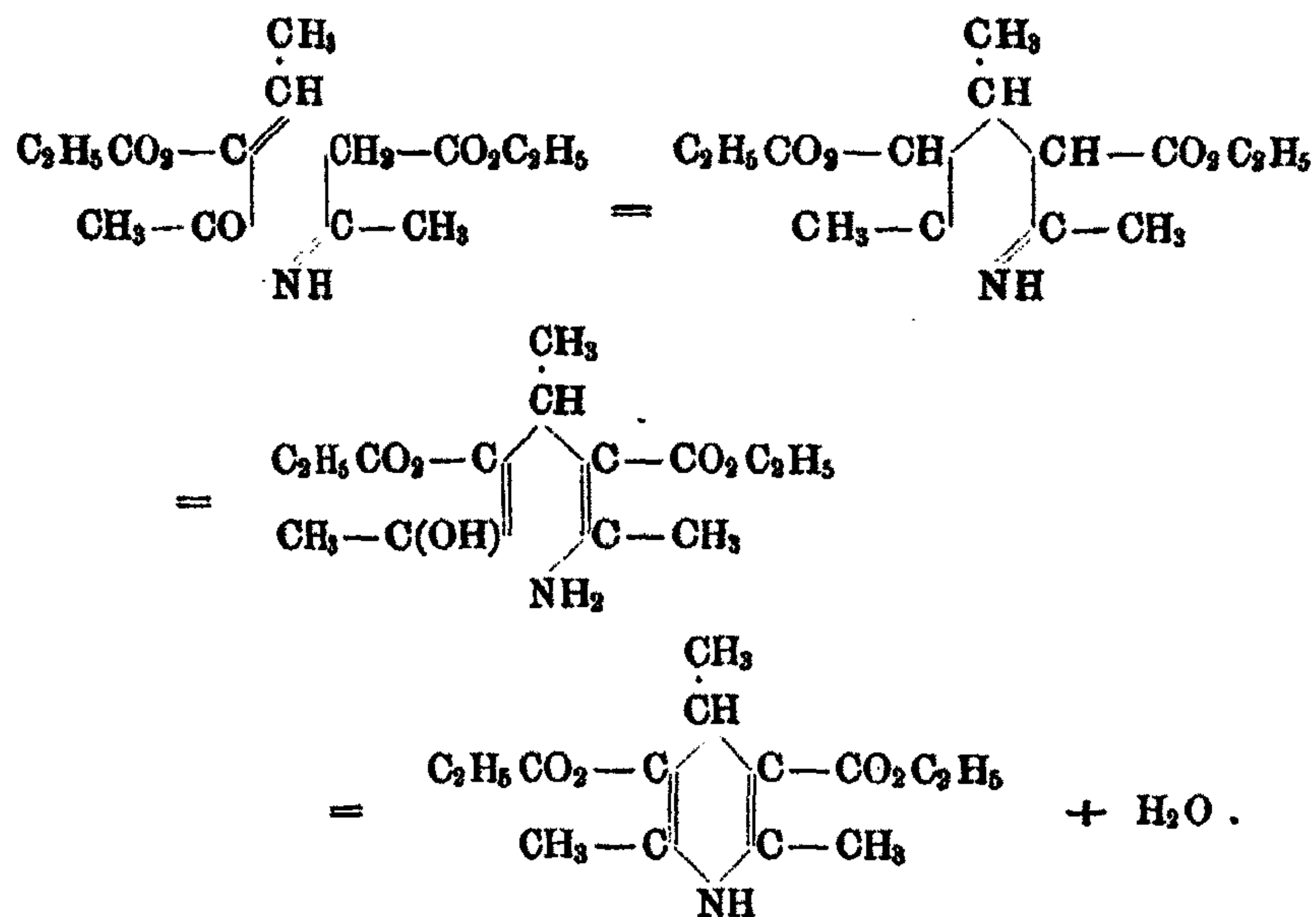
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 67.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 35, 349.

äther erfolgt. Durch Zusammentritt des letzteren mit einem zweiten Molekül des Acetessigäthers würde Aethylidendiacetessigäther entstehen und auf diesen resp. seine labile Form würde schliesslich das Ammoniak unter Bildung des Dihydrocollidindicarbonsäureäthers einwirken:



Dieser Annahme stand nun allerdings die Thatsache entgegen, dass Hantzsch aus dem analog constituirten Benzylidendiacetessigäther durch Ammoniak kein Pyridinderivat zu erhalten vermochte. Es verblieb daher noch zu prüfen, ob nicht eine ähnliche Addition wie die oben angenommene zwischen dem Aethylidenacetessigäther und dem Paramidoacetessigäther erzielt werden könne. Die einzelnen Phasen der Hantzsch'schen Reaction würden dann durch die folgenden Gleichungen auszudrücken sein:



Das Experiment scheint nun die Richtigkeit der Annahme einer Anlagerung des in erster Phase gebildeten Aethylidenacetessigäthers an den Paramidoacetessigäther vollauf zu bestätigen, wenn auch das in obiger Gleichung bezeichnete Zwischenproduct nicht zu isoliren ist.

Bringt man Aethylidenacetessigäther und Paramidoacetessigäther zu gleichen Molekülen zusammen, so findet spontan eine starke Wärmenentwicklung und unter lebhafter Reaction Wasserabscheidung statt. Nach Beendigung derselben erstarrt das Ganze zu einer gelbweissen Krystallmasse, die aus fast reinem Dihydrocollidindicarbonsäureäther besteht. Einmaliges Waschen mit Alkohol genügt, um ihn ganz rein vom Schmelzpunkt 130° zu erhalten. Durch Oxydation mit salpetriger Säure wurde er in den bei 308° siedenden Collidindicarbonsäureäther übergeführt. Die vorzügliche Ausbeute an Dihydroäther — es wurden 81 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten — scheint zu bestätigen, dass in der That die Hantzsch'sche Reaction in der geschilderten Weise verläuft.

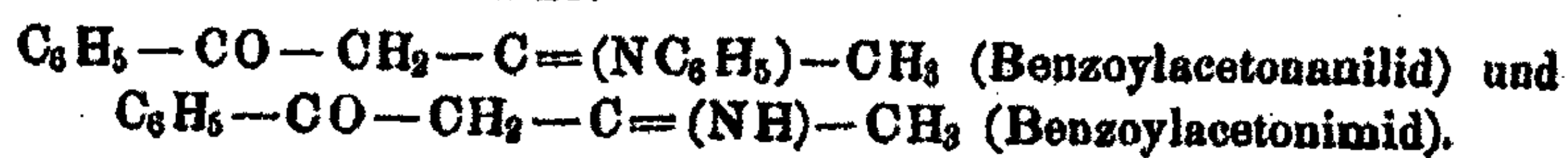
Aus dem Auftreten des Aethylidenacetessigäthers ist auch der stechende Geruch zu erklären, den Hantzsch als stets bei der Ausführung seiner Reaction auftretend anführt und den er der Bildung von Crotonaldehyd zuschreibt. Dieser stechende, die Schleimhäute der Nase und Augen stark reizende Geruch ist eben dem Aethylidenacetessigäther besonders in der Wärme eigenthümlich.

Eine Rückspaltung der beiden Componenten: des Aethylidenacetessigäthers in Aldehyd und Acetessigäther und des Paramidoacetessigäthers in Ammoniak und Acetessigäther ist unter den beschriebenen Versuchsbedingungen kaum anzunehmen.

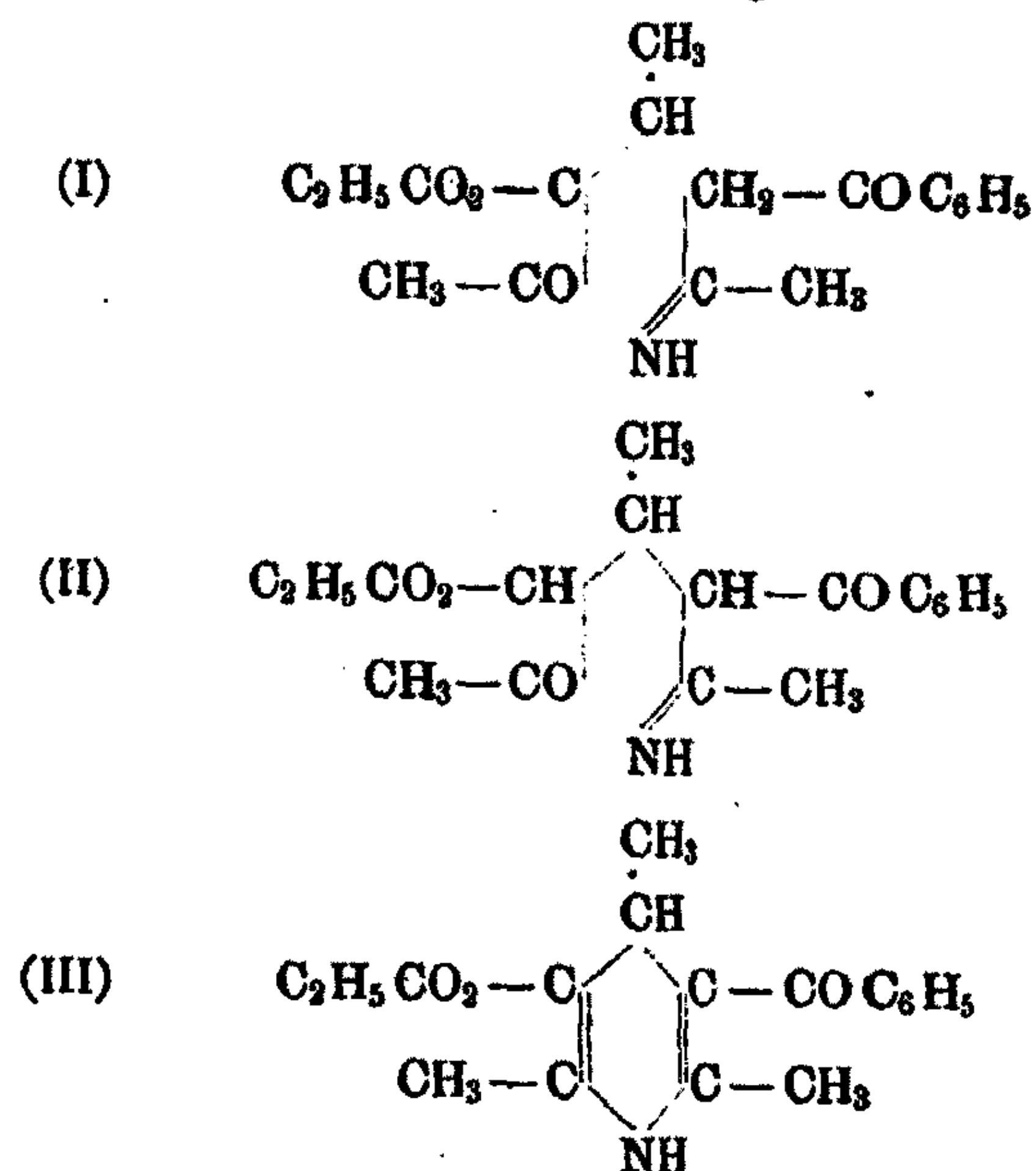
Bei der Einwirkung des Benzalacetessigäthers auf Paramidoacetessigäther erhält man in analoger Weise den Dihydrophenyllutidindicarbonsäureäther.

Bei meinen Versuchen, diese Modification der Hantzsch'schen Reaction auf ihre allgemeine Anwendbarkeit zu prüfen, fasste ich zunächst die dem Paramidoacetessigäther entsprechenden Ammoniakderivate des Benzoylacetons und des Acetylacetons in's Auge, da diese Diketone durch die Claisen'sche Reaction zu leicht und in jeder Menge darstellbaren Körpern geworden sind. Die Ammoniakverbindung des Benzoylacetons, $C_{10}H_{11}ON$, zuerst von Fischer und Kuzel dargestellt, ist eine ziemlich beständige Verbindung; sie siedet unzersetzt, und mit Alkalien gekocht, spaltet sie erst nach längerer Einwirkung Ammoniak ab, während sie allerdings gegen Mineralsäuren sehr empfindlich ist. Bezüglich ihrer Constitution ist die Formel $C_6H_5-CO-CH_2-C(=NH)-CH_3$ als die wahrscheinlichste anzusehen. Das diesem Imid entsprechende Anilid geht mit concentrirter

Schwefelsäure, wie ich früher¹⁾ gezeigt habe, leicht in γ -Phenylchinaldin über, woraus folgt, dass das Sauerstoffatom des Acetyls und nicht das des Benzoyls durch die Phenylimidogruppe ersetzt ist. Mit Monomethylanilin reagiert das Benzoylaceton auch bei längerem Kochen nicht, was doch der Fall sein müsste, wenn das Anilid die Formel $(C_{10}H_9O)NHC_6H_5$ besäße. Aus diesen Gründen glaube ich, dass man das Anilid und die einfache Ammoniakverbindung durch die folgenden Formeln ausdrücken muss:



Erwärmt man äquimolekulare Mengen von Benzoylacetonimid mit Aethylidenacetessigäther, so tritt eine heftige Reaction ein; Wasserdämpfe entweichen und nach Beendigung der Einwirkung erstarrt das Ganze zu einer gelbgefärbten Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Substanz in gelblich gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt $186-187^\circ$. Die Analyse und das Verhalten des Körpers beweisen, dass in ihm ein Analogon zum Dihydrocollidin-dicarbon säureäther, entstanden nach folgender Gleichung, vorliegt:



Das der Formel II entsprechende Zwischenproduct war auch in diesem Falle nicht zu fassen. Der neue Körper wäre als ein β -Benzoyldihydrocollidinmonocarbon säureäther zu bezeichnen.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1767.

Ber. für $C_{18}H_{21}NO_3$		Gefunden	
C	72.24	72.58	72.88 pCt.
H	7.02	7.45	7.44 »
N	4.69	5.84	— »
O	16.05	—	— »
100.00			

Die Verbrennung dieses und der später beschriebenen Dihydrokörper bietet dieselben Schwierigkeiten, wie sie Hantzsch bei der Analyse seiner analogen Körper beobachtete. Nur bei äusserst langsamer Verbrennung erhielt ich für Kohlenstoff und Wasserstoff einigermaßen stimmende Zahlen, während der Stickstoff stets zu hoch gefunden wurde.

Der neue Körper verhält sich indifferent; in concentrirten Mineralsäuren löst er sich zwar auf, wird aber durch Wasser unverändert wieder abgeschieden. Durch salpetrige Säure wird er in einen zwei Wasserstoffatome weniger enthaltenden basischen Körper übergeführt. 5 g der Hydroverbindung wurden mit 10 g Spirit überschichtet und ein Strom salpetriger Säure eingeleitet. Unter Erwärmung tritt Lösung ein und plötzlich erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Durch mehrmaliges Waschen mit Aether werden blendendweisse Blättchen erhalten, die das salpetersaure Salz des β -Benzoylcollidinmonocarbon säureäthers vorstellen und vollständig rein sind. In Wasser ist das Salz unter theilweiser Dissociation löslich.

Die vorsichtig geleitete Analyse gab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{18}H_{19}NO_3 + NO_3H$		Gefunden	
C	60.00	60.00	pCt.
H	5.56	5.68	»
N	7.78	7.89	»
O	26.66	—	»
100.00			

Durch Zersetzen des salpetersauren Salzes mit Kalilauge und Ausschütteln mit Aether wird die freie Base erhalten. Sie bleibt als dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Liquidum nach der Verdunstung des Aethers zurück. Ein constanter Siedepunkt konnte nicht beobachtet werden, selbst im Vacuum trat partielle Zersetzung unter Rothfärbung ein. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist die Base leicht löslich und diese Lösungen geben mit Pikrinsäure, erstere auch mit Platinchlorid, Fällungen von Doppelsalzen. Kaliumbichromat bewirkt harzige Abscheidungen. Aus concentrirter Salzsäure schießt das Hydrochlorat in Prismen vom Schmelzpunkt 192° an. Die Analyse der freien Base ergab folgende Zahlen:

Ber. für $(C_{12}H_{10}NO_2)$		Gefunden	
C	72.73	72.40	72.66 pCt.
H	6.40	6.96	6.80 »

Das Platindoppelsalz, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und daraus in Nadelchen anschliessend, ergab bei der Platinbestimmung 19.72 pCt., während sich 19.57 pCt. berechnen.

Ebenso wie das Benzoylacetimid verhält sich sein am Stickstoff methylirtes Derivat $C_6H_5 - CO - CH_2 - C = (NCH_3) - CH_3$, welches erhalten wird, wenn man Benzoylacetone mit einer concentrirten Methylaminlösung stehen lässt oder unter mässigem Druck erhitzt; die Ausbeute beträgt in beiden Fällen circa 50 pCt. des Benzoylacetons. Aus dem Petroleumäther krystallisirt es in schönen Blättchen vom Schmelzpunkt $74-75^\circ$.

Ber. für $C_{11}H_{13}NO$		Gefunden	
C	75.43	75.41	pCt.
H	7.43	7.98	»

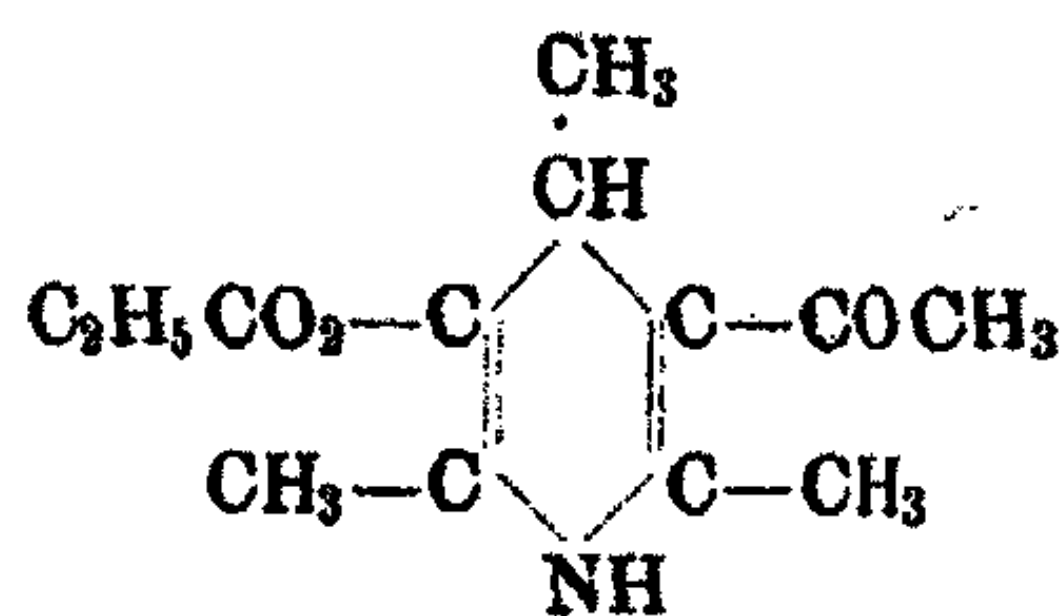
Das Methlimid des Benzoylacetons löst sich, wenn mit Aethylidenacetessigäther zusammengebracht, in demselben auf; beim Erwärmen tritt unter Wasserabscheidung eine Reaction ein, und nach dem Erkalten schiessen aus dem Product Nadeln an, die nach 12stündigem Stehen das ganze Gefäss erfüllen. Aus Petroleumäther umkrystallisirt, werden sie als gelblich-weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 97° erhalten. Die Analyse zeigte, dass die erwartete Verbindung, ein am Stickstoff methylirter Benzoyldihydrocollidinmonocarbonsäureäther entstanden war:

Ber. für $C_{19}H_{23}NO_3$		Gefunden	
C	72.84	73.22	72.52 pCt.
H	7.35	7.88	— »
N	4.47	—	4.63 »

Das chemische Verhalten des Körpers ist noch nicht weiter untersucht worden.

Analog dem Paramidoacetessigäther und dem Benzoylacetimid verhält sich das von Claisen und Zedel dargestellte Acetylacetimid $CH_3 - CO - CH_2 - C(NH) - CH_3$, ein gleichfalls recht beständiger Körper, welcher bei $34-35^\circ$ schmilzt und bei $202-204^\circ$ siedet. Wird derselbe mit Aethylidenacetessigäther zu gleichen Molekülen zusammengebracht, so tritt zunächst klare Lösung, dann spontane Erwärmung und bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade auch Wasserabscheidung ein. Fügt man nachher Alkohol (etwa das gleiche Volumen) zu, kühlt mit einer Kältemischung ab und verreibt das Ganze anhaltend mit einem Glasstab, so erstarrt das Product zu einer gelben Krystallmasse. Aus einem Gemisch von Methylalkohol und Wasser

krystallisirt der neue Körper, der einen β -Acetyldihydrocollidiniummono-carbonsäureäther



darstellt und sich chemisch ganz wie die vorher beschriebenen analogen Verbindungen verhält, in gelbweissen platten Nadeln vom Schmelzpunkt 120° .

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_3$	Gefunden
C	65.82	65.71 pCt.
H	8.01	8.38 »
N	5.91	5.93 »

Wenn auch durch die vorbeschriebenen Versuche das Hauptziel, eine sichere Entscheidung über die Constitution der Hantzsch'schen Dihydropyridinkörper herbeizuführen, nicht erreicht ist, so ergibt sich doch aus ihnen eine wesentliche Erweiterung und Verallgemeinerung dieses synthetischen Verfahrens. Zunächst kann man, statt der 1.3-Ketonsäureäther, auch die 1.3-Diketone in den Bereich dieser Pyridin-synthesen ziehen; ferner gestattet die Zerlegung der Reaction in zwei nacheinander verlaufende Phasen, die Componenten in beliebigster Weise mit einander zu paaren. Von irgend einem Aldehyd ausgehend, wird man denselben zunächst nach dem Claisen'schen Verfahren mit einem 1.3-Ketonsäureäther oder 1.3-Diketon verbinden; auf dieses Condensationsproduct wird man dann die Ammoniakverbindung eines (gleichen oder verschiedenen) Ketonsäureäthers oder Diketons einwirken lassen, wobei zunächst Anlagerung und dann Ringschliessung unter Wasseraustritt stattfindet. Es ist einleuchtend, dass man auf diese Weise zu zahlreichen Combinationen gelangen kann, die nach dem früheren Verfahren nicht zu erhalten waren.

269. A. Ladenburg und G. Adam: Ueber ein neues Alkaloid aus *Conium maculatum*, seine Constitution und Versuche zu seiner Synthese.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die durch ihre ausgezeichneten Alkaloidpräparate bekannte Fabrik E. Merck in Darmstadt hat kürzlich ein neues Alkaloid im *Conium maculatum* entdeckt, hat dasselbe isolirt und uns zur Untersuchung übersandt, über welche hier berichtet werden soll.

Das uns vorliegende Präparat stellte ein weisses Pulver dar, das in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich ist und mit Säuren Salze bildet. Zur Reinigung ward die Base einerseits der Destillation unterworfen, andererseits aus Toluol umkrystallisirt. Die in beiden Fällen erhaltenen Präparate hatten etwa den gleichen Schmelzpunkt und wurden daher der Analyse unterworfen. Diese führte zur Formel $C_8H_{17}NO$ des Conhydrins und stimmt damit sehr gut überein, namentlich wenn man in Betracht zieht, dass die Base sehr hygroskopisch ist.

	Gefunden			Ber. für $C_8H_{17}NO$
	I.	II.	III.	
C	66.66	67.14	—	67.09 pCt.
H	12.33	12.35	—	11.91 >
N	—	—	9.88	9.81 >

Da die neue Base dem Conhydrin auch sehr ähnlich ist und offenbar eine ähnliche Constitution besitzt, so ist ihr der Name Pseudoconhydrin beigelegt worden.

Das Pseudoconhydrin ist eine starke Base, die alkalisch reagirt und mit Säuren sehr leicht lösliche Salze liefert. Der Siedepunkt liegt bei $229-231^\circ$ (nicht corrigirt), das Destillat erstarrt sofort krystallinisch. Der Schmelzpunkt liegt bei $100-102^\circ$, doch sublimirt es schon vorher in feinen Nadeln. Die Base ist optisch activ und zwar beträgt ihr Drehungsvermögen $\alpha_D = 4.30^\circ$ (aus einer 8procentigen Lösung unter der Voraussetzung berechnet, dass dasselbe von der Concentration unabhängig sei).

Sie ist wie das Conhydrin eine secundäre Base, da ihr Chlorhydrat mit Natriumnitrit beim Erwärmen ein in Wasser schwer lösliches, öliges Nitrosamin abscheidet.

Das Chlorhydrat bildet farblose, etwas hygroskopische Krystalle, die in Wasser und Alkohol sehr leicht und auch in Aether löslich sind.

	Gefunden		Ber. für $C_8H_{17}NOHCl$
C	53.01	—	53.47 pCt.
H	10.45	—	10.04 »
Cl	—	19.25 19.61	19.75 »

Das Bromhydrat krystallisirt in luftbeständigen Tafeln und ergab der Theorie entsprechende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{17}NOHBr$
Br	35.62	35.68 pCt.

Auch mit Jodwasserstoffsäure ward ein dem Bromhydrat ähnliches, gut krystallisirtes Salz erhalten. Dasselbe färbt sich aber an der Luft braun und scheidet beim Abdampfen der sauren Lösung ein schwarzes Perjodid ab. — Platin und Golddoppelsalz wurden nicht krystallisirt erhalten.

Bekanntlich hat der Eine von uns den Nachweis einer Hydroxylgruppe im Tropin durch Bildung einer jodhaltigen Base beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor und durch Wasserabspaltung beim Erhitzen mit Salzsäure und Schwefelsäure geführt¹⁾. Später hat Hofmann in ähnlicher Weise auch im Conhydrin eine Hydroxylgruppe festgestellt²⁾. Für solche Körper ist durch Ladenburg der Name Alkine eingeführt worden. Auch das Pseudoconhydrin gehört zu dieser Körperklasse, obgleich der Nachweis, der geringen, uns zur Verfügung stehenden Menge wegen, nicht so bestimmt hat geführt werden können.

Wird Pseudoconhydrin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor 8 Stunden auf 150° erhitzt, so verschwindet der Phosphor fast vollständig und die Röhre ist mit einer weissen, schön krystallisirten Masse erfüllt. Beim Oeffnen entweichen grosse Mengen von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff. Der Röhreninhalt wurde in wenig heissem Wasser gelöst, und vom Phosphor filtrirt. Beim Erkalten scheiden sich farblose warzenförmige Krystalle ab, die sich an der Luft etwas gelblich färben. Die Jodbestimmung ergab ein auf die Formel $C_8H_{16}NJ \cdot HJ$ annähernd stimmende Zahl:

	Gefunden	Berechnet
J	65.8	66.4 pCt.

Dieses Jodür beginnt bei 143° sich dunkler zu färben und schmilzt bei 155° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Beim Kochen unter Wasser schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit. Der Versuch, aus diesem Jodür durch Reduction zum Coniin oder einer isomeren Base zu gelangen, führte wegen mangelnden Materials nicht zum Ziel, doch wurde constatirt, dass so eine flüchtige Base entstand.

¹⁾ Vergl. Ladenburg, diese Berichte XII, 944; XIII, 252; XIV, 227.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2314; XVIII, 109.

Auch beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure bildet sich eine leicht flüchtige, mit Wasserdämpfen übergehende Base, doch war auch hier die Menge sehr gering, da zu dem Versuch nur 1 g benutzt werden konnte. Diesem Umstand ist es auch wohl zuzuschreiben, dass wir keine charakteristischen krystallisirten Salze haben darstellen können.

Immerhin glauben wir danach auch das Pseudoconhydrin zu den Alkinen rechnen zu dürfen, und ihm, der Aehnlichkeit mit dem Conhydrin wegen, eine diesem analoge Constitution geben zu dürfen. Nun hat der Eine von uns aus der Aehnlichkeit des letztern mit dem Pipecolylmethylalkin $C_8H_9(CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3)NH$ geschlossen, dass jenem eine der beiden Formeln:

$C_8H_9(CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3)NH$ oder $C_8H_9(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH)NH$ zukomme¹⁾. Jetzt, nachdem ein weiteres Isomeres, der Formel $C_8H_{17}NO$ entsprechend, in dem Pseudoconhydrin aufgefunden war, durfte man annehmen, dass die 2 Formeln den 2 neben dem Coniin im Conium maculatum vorkommenden Basen entsprechen. Jedenfalls war ein neues Interesse vorhanden, Körper der angegebenen Formeln synthetisch darzustellen. Da der Versuch von Alexander²⁾, aus α -Picolin und Glycolchlorhydrin das α -Lupetidylalkin zu erhalten, ohne Erfolg geblieben war, so versuchten wir den Körper durch Condensation von α -Aethylpyridin und Formaldehyd und Reduction des so entstehenden Productes darzustellen.

α -Lutidylalkin, $C_8H_9(CH_2CH_2CH_2OH)N$.

Das α -Aethylpyridin wurde nach der Methode von Ladenburg dargestellt³⁾. Eine vollständige Reinigung der Base schien nach früheren Erfahrungen nicht nothwendig. Es wurde daher das Product nur in die Fractionen 145—155° und 155—165° getrennt und beide, allerdings gesondert, auf Formaldehyd zur Einwirkung gebracht, indem die zwei Verbindungen in molecularen Mengen und mit der Hälfte des Gewichtes an Wasser vermischt, 8 Stunden auf 160° erhitzt wurden. Der Röhreninhalt wurde dann durch Destillation mit Wasser von Aethylpyridin befreit, dies gereinigt und von Neuem der Einwirkung des Formaldehyds unterworfen. Der Destillationsrückstand ward mit Chloroform wiederholt ausgeschüttelt, die Lösung nach dem Trocknen durch Kaliumcarbonat von Chloroform befreit und der Rückstand im luftverdünnten Raum destillirt. Beide Fractionen des α -Aethylpyridins lieferten ein Product von nahezu demselben Siedepunkt, die vereinigt und von Neuem destillirt wurden.

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte XXII, 2584.

²⁾ Alexander, diese Berichte XXIII, 2713.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 1.

Schliesslich wurden aus 38 g α -Aethylpyridin 16 g Base erhalten, die unter einem Druck von 17 mm bei 128—131° destillirte. Die Analyse bestätigte die erwartete Formel $C_8H_{11}NO$ des Lutidylalkins:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}NO$
C	70.15	70.04 pCt.
H	8.39	8.05 »
N	10.89	10.25 »

In Wasser und Alkohol ist das Lutidylalkin leicht, in Aether schwer löslich. Von den Salzen haben wir das Platin- und Gold-doppelsalz kryallisirt erhalten.

Das erstere ist ein leicht lösliches, in undeutlich ausgebildeten Formen krystallisirendes Salz, dessen Schmelzpunkt bei 142° liegt, Die Analyse bestätigte die Formel $(C_8H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$.

	Gefunden	Berechnet
C	27.92	28.04 pCt.
H	4.06	3.51 »

Das Goldsalz ist schwer löslich, fällt ölig, erstarrt aber bald und krystallisirt aus heissem Wasser in gelben, nicht charakteristischen Formen. Der Schmelzpunkt liegt bei 71°.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}NOHCl$
Au	41.48	41.29 pCt.

α -Lupetidylalkin, $C_8H_{17}NO = C_5H_9(CH_2CH_2CH_2OH)NH$.

Zur Reduction wurden 50 g Natrium, welches in einem geräumigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt wurde, mit der heissen Lösung von 13 g Base in der 10 fachen Menge absoluten Alkohols übergossen und sobald die Reaction träge wurde, heisser absoluter Alkohol zugegeben. Nachdem alles Natrium verschwunden war, ward der durch Wasser zerlegte Kolbeninhalt von Alkohol vollständig befreit, mit Aether mehrfach ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und der Aether abdestillirt. Der zurückgebliebene braune Syrup ward der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen, wobei fast Alles zwischen 230 und 237° überging. Bei nochmaliger Destillation ging die Base ziemlich vollständig zwischen 232—234° über. Die Analyse führte zu der erwarteten Zusammensetzung des Conhydrins, $C_8H_{17}NO$.

	Gefunden	Berechnet
C	66.64	67.09 pCt.
H	12.31	11.91 »
N	10.14	9.81 »

Geruch, Siedepunkt und Löslichkeitsverhältnisse der neuen Base erinnern sehr an das Pseudoconhydrin. Sie unterscheidet sich aber davon durch ihren viel niedrigeren Schmelzpunkt und die Unfähigkeit

ihrer Salze, zu krystallisiren. Weder durch Zusatz eines Körnchens Conhydrin, noch durch Pseudoconhydrin konnte das Lupetidylalkin zum Erstarren gebracht werden. Es krystallisirte erst in einem Bade von fester Kohlensäure und Aether, schmolz aber weit unter 0° . Von den Salzen wurde weder das Chlorhydrat, noch das Jodhydrat krystallinisch erhalten, das Bromhydrat krystallisirte nach längerem Stehen im Exsiccator in kleinen, federförmigen Krystallen, die aber an der Luft sofort wieder zerflossen.

Schliesslich wurde versucht, wie beim Pseudoconhydrin, ein dem Tropiniodür entsprechendes Jodür zu erhalten und zu diesem Zweck die neue Base mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich wieder starker Druck, von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff herrührend, doch war kein krystallisiertes Jodür entstanden und es zeigten sich auch keine Krystalle, als der Röhreninhalt mit wenig Wasser verdünnt an der Luft sich selbst überlassen wurde. Deshalb wurde jetzt das Product mit Kali der Destillation unterworfen, wobei mit den Wasserdämpfen eine intensive, aber nicht unangenehm riechende Base überging. Diese lieferte, nach Neutralisation mit Salzsäure, durch Goldchlorid einen schwer löslichen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in seidenglänzenden, goldgelben Nadeln krystallisirte und nach dem Trocknen bei $118-119^{\circ}$ schmolz. Die Analyse führte zur Formel eines Allylpiperidins oder Coniceins $C_8H_{15}N$.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}NHClAuCl_3$
C	20.75	20.67 pCt.
H	3.80	3.45 »

Aus diesen Versuchen folgt, dass das Lupetidylalkin weder mit dem Conhydrin noch mit dem Pseudoconhydrin identisch ist, dass es diesen aber nahe steht, wenn auch nicht so sehr, wie das früher beschriebene Pipecolylmethylalkin. Wahrscheinlich sind aber alle 4 isomeren Verbindungen von der Formel $C_8H_{17}NO$ Alkine und stehen sich in ihrer Constitution sehr nahe.

Man hat:

1. Pipecolylmethylalkin (Siedepkt. $224-226^{\circ}$, Ladenburg)
 $C_8H_9(CH_2 \cdot CH_2OH \cdot CH_3)NH$.
2. Conhydrin (Sdp. 226° , Wertheim).
3. Pseudoconhydrin (Sdp. $229-231^{\circ}$, Ladenburg und Adam).
4. Lupetidylalkin (Sdp. $232-234^{\circ}$, Ladenburg und Adam)
 $C_8H_9(CH_2CH_2CH_2OH)NH$ (?).

Die Constitution des Conhydrins und des Pseudoconhydrins bleibt also immer noch unbestimmt. Vielleicht könnte man annehmen, dass

das Conhydrin, wie der Eine von uns schon früher glaubte aussprechen zu dürfen, Piperidyläthylalkin $C_8H_{13} \cdot (CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2)NH$ sei, das Pseudoconhydrin sich aber von einem Isopropylpiperidin ableitet. Doch könnte auch, was uns allerdings weniger wahrscheinlich erscheint, das Lupetidylalkin der Isoreihe angehören und folgende Formel besitzen $C_8H_{13}CH \cdot (CH_2OH) \cdot CH_2NH$. Dann müsste es allerdings als β -Methylpipercolylalkin bezeichnet werden.

270. Paul Schwarz: Ueber reines β -Picolin.

[Aus dem chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Will.)

Nachdem es Herrn Prof. Ladenburg und mir gelungen war, Zanonis Methode der Darstellung von β -Picolin wesentlich zu verbessern¹⁾, hat ersterer mich beauftragt, grössere Mengen dieser Base darzustellen, um ihr Verhalten gegen Aldehyde zu studiren.

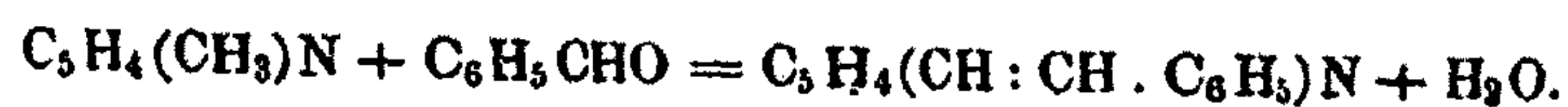
Zur Darstellung werden 200 g Phosphorsäureanhydrid in einem, mehrere Liter fassenden Kolben mit 100 g scharf getrocknetem Ammoniumphosphat gleichmässig überschichtet und darauf 250 g entwässertes Glycerin zugegeben, und das Ganze im Sandbade am Rückflusskühler erhitzt. Wenn die Masse sich sehr stark aufbläht, entfernt man die Flamme, lässt das Gemisch zusammenfallen und erhitzt dann weiter. Nach 50 Stunden etwa wird der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, unter starker Kühlung nach und nach mit Natronlauge übersättigt, und der Destillation unterworfen, bis das Destillat nur noch schwach alkalisch reagirt. Da dieses die Base in starker Verdünnung enthält, so empfiehlt es sich, dasselbe mit festem Natron zu versetzen und nochmals zu destilliren, wodurch man das β -Picolin schon in den ersten Antheilen fast vollständig erhält. Aus diesem wird die Base durch Kali abgeschieden und über Kali getrocknet. Man gewinnt so etwa 20 g Rohproduct. Die Ausbeuten aus mehreren solchen Darstellungen werden vereinigt und dann einer zweimaligen Destillation unterworfen. Man erhält etwa 80 pCt. der Rohbase vom Siedepunkt $140.5 - 143^\circ$ und davon das meiste zwischen 141 und 142° siedend. Vor- und Nachlauf sind so gering, dass sie vernachlässigt werden konnten.

β -Picolin wurde nun in verschiedener Weise der Einwirkung von Benzaldehyd ausgesetzt. Am zweckmässigsten erwies es sich, äqui-

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte XXIII, 2688.

moleculare Mengen der Base und des Benzaldehyds mit kleinen Mengen von Chlorzink zu versetzen und längere Zeit auf 230° zu erhitzen. Der Röhreninhalt war nach dem Erkalten zu einer braunen, krystallinischen Masse erstarrt. Derselbe wurde angesäuert und durch Destillation der unangegriffene Aldehyd entfernt, dann wurde in alkalischer Lösung destillirt und das β -Picolin übergetrieben. Sobald sich das Destillat zu trüben beginnt, wird die Vorlage gewechselt und die Destillation mit überhitztem Wasserdampf fortgesetzt. Es geht nun eine meist schon im Kühlrohr krystallisirende, schwerflüchtige Base über, die einen angenehmen, süßlichen Geruch besitzt. Nach 6–8 Stunden ist die Destillation beendet, man lässt dann längere Zeit stehen und filtrirt.

Von dieser krystallinischen Base bildet sich allerdings sehr wenig, nur etwa 5 pCt. des angewandten Picolins. Zur Reinigung ward die Rohbase in heissem Alkohol gelöst und dann mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Man erhält so harte Krystallmassen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 91 – 92° schmelzen. Die Analyse bestätigte die erwartete Formel $C_{13}H_{11}N$ des Stilbazols von Baurath ¹⁾:



	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{11}N$
C	86.00	86.19 pCt.
H	6.17	6.08 »
N	7.91	7.73 »

Die erhaltene Base hat aber nicht nur die Zusammensetzung des α -Stilbazols, sondern auch seine Eigenschaften. Schon der Schmelzpunkt 91 – 92° liegt dem von Baurath angegebenen 90.5 – 91° so nahe, dass die Identität beider Körper in Betracht gezogen werden musste, und diese hat sich in der Folge durch Untersuchung der Salze durchaus bestätigt. Diese haben dasselbe Aussehen und nahezu dieselben Schmelzpunkte. Das Chlorhydrat schmolz bei 175 – 176° während Baurath 177° angiebt, das Quecksilberdoppelsalz schmolz bei 184 – 185° , nach Baurath 181 – 183° , das Perjodid schmolz bei 160 – 162° , nach Baurath bei 159° . Das Platindoppelsalz zersetzte sich unter Aufschäumen bei 178° , nach Baurath beginnt es bei 181° zu schmelzen. Das Golddoppelsalz schmolz unter Aufschäumen bei 179° , während Baurath den Schmelzpunkt 185° angiebt.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass das aus Glycerin dargestellte β -Picolin kleine Mengen von α -Picolin enthält, und dass das erstere sich mit Benzaldehyd nicht zu condensiren vermag. Diese Schlüsse habe ich dadurch controlirt und erweitert, dass ich das bei

¹⁾ Diese Berichte XX, 2719 und XXI, 818.

der Einwirkung von Benzaldehyd wiedergewonnene β -Picolin von Neuem mit Benzaldehyd und Chlorzink erhitzte, wodurch nur noch Spuren von Stilbazol entstanden, und dass ich es auch mit Chloral erhitzte, wobei gar kein dem α -Pyridylmilchsäuretrichlorid entsprechender Körper erhalten wurde.

Danach darf man wohl annehmen, dass β -Picolin mit Aldehyden nicht in Reaction tritt.

Damit war aber auch ein Weg gegeben, β -Picolin vollständig von α -Picolin zu trennen. Das aus dem Glycerin nach der oben beschriebenen Methode dargestellte β -Picolin wurde in das Quecksilbersalz verwandelt, und dieses nach dem Umkrystallisiren zerlegt. Das so gewonnene, bei $141.5-142^\circ$ siedende β -Picolin wurde mit Benzaldehyd und Chlorzink auf $225-230^\circ$ erhitzt. Es war wieder Stilbazol entstanden, wenn auch nur in sehr geringer Menge. Die dabei unangegriffene Base ward regenerirt und in das Quecksilberdoppelsalz verwandelt. Dasselbe schmolz nach dem Umkrystallisiren bei $147-149^\circ$, also wesentlich höher als früher angegeben worden war. Die daraus dargestellte Base, die wohl als chemisch rein angesehen werden darf, sott constant bei 141.5° (uncorr.) corrigirt bei 143.5° . Das spec. Gewicht auf Wasser von 4° bezogen ward bei 0° zu 0.97256 gefunden. Der Schmelzpunkt des Platinsalzes liegt bei $201-202^\circ$ der des Goldsalzes bei 186° , während das Pikrat bei $149-150^\circ$ schmilzt.

271. Max Passon: Ueber Alkytirungen secundärer und primärer Basen mit alkylschwefelsaurem Kalium.

[Aus dem chemischen Institut der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Neuerdings hat Hr. Geheimrath Ladenburg gefunden, dass in secundären und primären Basen der an den Stickstoff gebundene Wasserstoff sich leicht durch Alkyle ersetzen lässt, wenn man auf sie alkylschwefelsaures Kalium einwirken lässt. Auf seine Veranlassung nun habe ich mehrere Basen auf diese Weise alkylirt und bringe in Folgendem die Resultate der Arbeit.

n-Methylconiin.

9 g Coniin vom Siedepunkt $166-167^\circ$ wurden in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und mit einer ziemlich concentrirten Lösung von 25 g methylschwefelsaurem Kalium auf dem Wasserbade

erwärmt, bis die Lösung neutral reagirte, was etwa nach 19 Stunden eintrat. Dann wurde angesäuert und etwas eingeengt. Das der Reaction entgangene Coniin wurde durch Natriumnitrit in die Nitrosoverbindung verwandelt, die sich als Oel abschied, und mit Aether ausgeschüttelt. Dann wurde alkalisch gemacht und die in Freiheit gesetzte tertiäre Base abdestillirt. Aus dem Destillat wurde durch Aetzkali die Base vollends abgeschieden, getrennt, über Kali getrocknet und destillirt. Es zeigte sich, dass fast die gesammte Menge constant bei $175\frac{1}{2}^{\circ}$ übergang, und ich erhielt etwa 2 g des analysereinen Materials. Die reine Base ist ein vollständig farbloses, leicht bewegliches Oel, das sich auch bei längerem Stehen in zertrentem Tageslicht nicht färbt. Sie schwimmt auf dem Wasser und siedet, wie schon erwähnt, bei 175.5° . Der Geruch erinnert an den des Coniins und ist etwas faulig. Die Elementaranalyse ergab:

	Ber. für $C_9H_{19}N$	Gefunden		
		I.	II.	
C	76.59	76.49	—	pCt.
H	13.48	13.49	—	„
N	9.93	—	10.31	„

Das salzsaure Salz: Die Base mit Salzsäure zur Trockne eingedampft giebt ein weisses Salz, das mit dem salzsauren Coniin die Eigenschaft theilt, dass auch bei ihm, wenn man es zwischen den Fingern reibt, der Geruch nach freier Base auftritt.

Den am meisten charakteristischen Unterschied beider Salze geben ihre Schmelzpunkte. Das Methylconiinchlorhydrat schmilzt glatt bei $188-189^{\circ}$, während das salzsaure Coniin, wie Ladenburg angiebt, bei $202-203^{\circ}$ schmilzt. Ueber 240° erhitzt, sublimirt es und schießt an den kälteren Theilen des Gefässes in weissen Nadeln an. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus letzterem in schönen weissen Nadeln. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_9H_{19}N \cdot HCl$	Gefunden		
		I.	II.	
Cl	19.95	19.74	—	pCt.
C	60.88	—	61.13	„
H	11.28	—	11.38	„

Die physiologische Wirkung des Salzes, welche H. Dr. Heintz im hiesigen pharmakologischen Institut untersucht hat, gleicht durchaus der des Coniinchlorhydrats.

Das Golddoppelsalz. Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchlorid, so fällt das Golddoppelsalz zuerst als Oel aus, es setzt sich jedoch bald in feinen, krystallinischen, gelben Körnern ab. Es ist fast unlöslich in kaltem und sehr schwer löslich in heissem Wasser, aus dessen Lösung es sich wieder zuerst als Oel, dann aber in langen feinen Nadeln abscheidet.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 78°. Die Goldbestimmung ergab:

Ber. für $C_9H_{19}NHCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 40.89	40.93 pCt.

Das Platindoppelsalz, ist sehr leicht löslich, unlöslich jedoch in Aetheralkohol. Es wurde das zur Trockne eingedampfte Salz mit Aetheralkohol gewaschen und analysirt.

Ber. für $(C_9H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 28.14	28.16 pCt.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt zwischen 158—160°.

Dipropylmethylamin.

Normales Dipropylamin vom Siedepunkt 109—111° wurde ebenso wie Coniin mit grossem Ueberschuss von methylschwefelsaurem Kalium auf dem Wasserbade erwärmt. Es resultirte schliesslich nach der gleichen Behandlung eine farblose auf dem Wasser schwimmende Base. Diese fängt schon bei 80° an zu sieden, bei weitem der grösste Theil siedet jedoch constant bei 117°. Der bei 117° siedende Theil wurde gesondert aufgefangen und für die Analyse verwendet; dieselbe ergab:

Ber. für $(C_3H_7)_2NCH_3$	Gefunden
C 73.04	72.96 pCt.
H 14.78	14.41 »

Der Geruch der Base ist ähnlich dem des Dipropylamins, jedoch nicht so unangenehm.

Das Platindoppelsalz. Der Theil, der vor 117° übergang, wurde mit Salzsäure eingedampft und daraus ein Platindoppelsalz gewonnen, das aus Wasser in 2 cm langen schönen orangeröthen Nadeln krystallisirt und bei 200° noch nicht schmilzt. Die gut stimmende Analyse desselben spricht dafür, dass auch diese früher siedende Fraction Dipropylmethylamin ist.

Berechnet für $[(C_3H_7)_2NCH_3HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 30.41	30.42 pCt.

Das salzsaure Salz des Dipropylmethylamins ist ein weisses hygroskopisches Salz. Die Analyse ergab:

Ber. für $(C_3H_7)_2N \cdot CH_3 \cdot HCl$	Gefunden
Cl 23.38	23.43 pCt.

Dipropyläthylamin.

In gleicher Weise wie die Methylirung geht die Aethylirung vor sich, doch ist die Reaction bedeutend träger, und man muss sehr lauge und mit grossem Ueberschuss von äthylschwefelsaurem Kalium erwärmen, bis neutrale Reaction eintritt. Die schliesslich erhaltene

tertiäre Base fängt ebenfalls schon unter 100° zu sieden an, bei weitem der grösste Theil geht jedoch constant bei $132-134^{\circ}$ über. Dieser Theil wurde für die Analyse verwendet. Der Geruch ist ähnlich wie der der anderen Basen dieser Reihe. Die Elementaranalyse ergab:

Ber. für $(C_2H_7)_2NC_2H_5$	Gefunden
C 74.42	74.29 pCt.
H 14.73	14.84 »

Das Dipropyläthylamin ist schwer löslich in Wasser.

Das Platindoppelsalz ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in Aetheralkohol. Es wurde gefällt, gewaschen und analysirt.

Berechnet für $[(C_2H_7)_2NC_2H_5HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 29.14	29.14 pCt.

Das Golddoppelsalz krystallisirt in schönen Nadeln, die sich zu farnartigen Gebilden vereinigen. Es ist in Wasser ziemlich löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 96° . Die Analyse ergab:

Ber. für $(C_2H_7)_2NC_2H_5HCl.AuCl_3$	Gefunden
Au 41.93	41.87 pCt.

Diäthylmethylamin.

Diäthylamin wurde in gleicher Weise mit methylschwefelsaurem Kalium behandelt. Die Nitroverbindung schied sich nicht als Oel ab, wurde jedoch ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt. Die schliesslich resultirende tertiäre Base ist eine farblose, nach Trimethylamin riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei $63-65^{\circ}$ siedet. Sie löst sich leicht in Wasser. Die Analyse ergab:

Ber. für $(C_2H_5)_2NCH_3$	Gefunden
C 68.97	68.66 pCt.
H 14.94	15.16 »

Das salzsaure Salz bildet farblose, grosse, farnartig gezeichnete Blätter von ausserordentlicher Zerfliesslichkeit. Die Analyse ergab:

Ber. für $(C_2H_5)_2NCH_3.HCl$	Gefunden
Cl 28.69	28.53 pCt.

Das Golddoppelsalz krystallisirt in kurzen gelben, starken Nadeln. Es ist ziemlich löslich in Wasser. Die Analyse ergab:

Ber. für $(C_2H_5)_2NCH_3HCl.AuCl_3$	Gefunden
Au 46.08	46.14 pCt.

Einen damit gleich zusammengesetzten und wahrscheinlich identischen Körper, das Methyläthylamin, habe ich, von dem Methylamin ausgehend, dargestellt, indem ich dieses mit einem Ueberschuss von äthylschwefelsaurem Kalium im zugeschmolzenen Rohr ca. 40 Stunden auf $70-80^{\circ}$ erhitzte. Das Reactionsproduct wurde wie die oben erwähnten

behandelt, und schliesslich die tertiären Basen fractionirt. Der bei 63–66° siedende Theil wurde zur Herstellung des Goldsalzes verwendet. Auch dieses Salz krystallisirt in kurzen starken Nadeln, und ist ziemlich löslich in Wasser. Die Goldbestimmung ergab:

Ber. für $(C_2H_5)_3NCH_3HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 46.08	46.03 pCt.

Ich bin damit beschäftigt, weitere Identitätsnachweise für die beiden, auf verschiedenem Wege gewonnenen Basen beizubringen, und denke dies besonders durch die krystallographischen Eigenschaften der Platinsalze zu erreichen.

272. G. Wagner: Entgegnung auf Hrn. W. Markownikoff's Bemerkungen zur Mittheilung von G. Wagner.

(Eingegangen am 9. Mai.)

In dem ersten Hefte der Berichte dieses Jahrganges, S. 67, ist ein gegen mich gerichteter Aufsatz von Hrn. W. Markownikoff erschienen. In diesem Aufsätze werden mir verschiedene Vorwürfe gemacht und wird mir jede Betheiligung an der Ausarbeitung der Anschauungen betreffs der Oxydation ungesättigter Verbindungen abgesprochen.

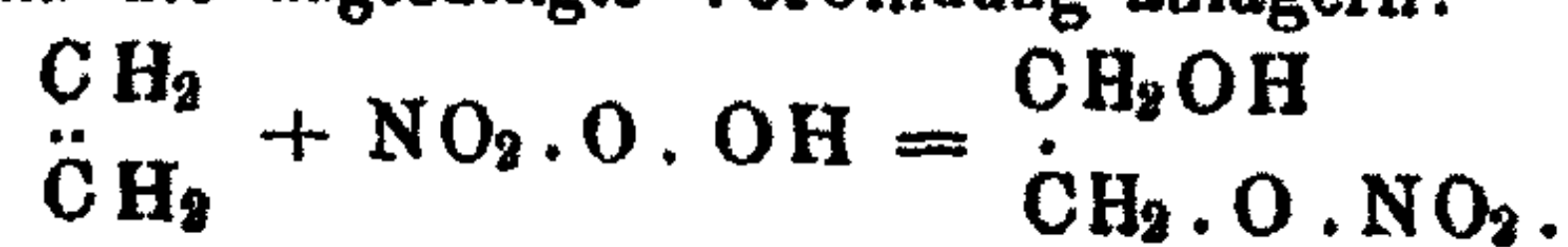
Vor Allem wird mir von Hrn. W. Markownikoff vorgeworfen, seine Publication, die im Journal der R. Phys. Chem. Gesellschaft erschienen ist, unrichtig aufgefasst zu haben. Zur Bestätigung dieses Vorwurfs führt er verschiedene Citate aus der betreffenden Publication an, welche die Unrichtigkeit meiner Aeusserung: »Hr. Markownikoff nimmt im Camphen und überhaupt in allen Terpenen sogar zwei Aethylenbindungen an, motivirt aber seine Meinung durch keine thatsächlichen Beweise«, beweisen sollen. Merkwürdiger Weise übergeht er aber mit Stillschweigen gerade diejenige Stelle, welche mich zu jener Aeusserung veranlasst hat. Dieselbe lautet in wörtlicher Uebersetzung wie folgt: »Indem Markownikoff in den genauer untersuchten Terpenen den Kern C_8 annimmt, hält er es für wissenschaftlich strenger, in denselben die Existenz von zwei Paaren doppelter Kohlenstoffbindungen anzuerkennen. Die Unfähigkeit einiger Terpene, mehr als zwei einatomige Gruppen oder Atome zu addiren, ist noch einer Prüfung für alle möglichen Fälle bedürftig. Aber selbst, wenn man diese Erscheinung für eine streng bewiesene Thatsache anerkennt, ist es nicht schwer, dieselbe zu erklären, da es unter den

Isologen der Paraffine Verbindungen giebt, welche Halofide in Mengenverhältnissen, die ihrer ungesättigten Natur entsprechen, nur schwer und, unter gewissen Bedingungen, gleichsam sogar garnicht addiren. Mit einem Wort: Die scheinbare Atomigkeit der Terpene ist nicht nur von der Anzahl der doppelten Bindungen, sondern auch von der Structur des Moleküls abhängig. Der Autor hält es nicht für möglich, das Gesetz von Brühl sich zur Richtschnur zu nehmen. So erscheinen die Terpene oder Camphene als die Repräsentanten der dritten isologen Reihe der Naphtene, in welche sie bei der Reduction leicht übergehen.

Aus diesen Citaten ist zu ersehen, dass Markownikoff selbst in solchen Terpenen, von denen man für bewiesen hält, dass sie nur zwei einatomige Gruppen addiren können, und deren specifisches Brechungsvermögen mit dem Vorhandensein nur einer Aethylenbindung übereinstimmt, zwei solche Bindungen annimmt. Zu den genauer untersuchten Terpenen dieser Art gehört aber vor Allem Camphen, folglich konnte es selbst dann, wenn Hr. Markownikoff den Namen »Camphene« nicht gebraucht hätte, keinem Zweifel unterliegen, dass er unter den von ihm besprochenen Terpenen auch das krystallinische Camphen gemeint hatte.

Was die Auffassung des Reactionsanges der Oxydation ungesättigter Verbindungen anbetriift, so sollen sich nach Markownikoff an der Ausarbeitung derselben bloss die HH. Saytzeff und Lwoff betheiligt haben, während der wirkliche Entwicklungsgang derselben der folgende war. Hr. Saytzeff nahm bekanntlich an, der Entstehung der Dioxystearinsäuren bei der Oxydation der Oel- und Elaïdinsäure gehe die Bildung der entsprechenden Glycidsäuren voran. In meinen Abhandlungen wurde aber als wahrscheinlich hingestellt, dass bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen eine directe Anlagerung von Sauerstoff nicht stattfindet, und dass als erste Oxydationsproducte die Hydroxylverbindungen selbst oder deren Ester zu betrachten sind¹⁾.

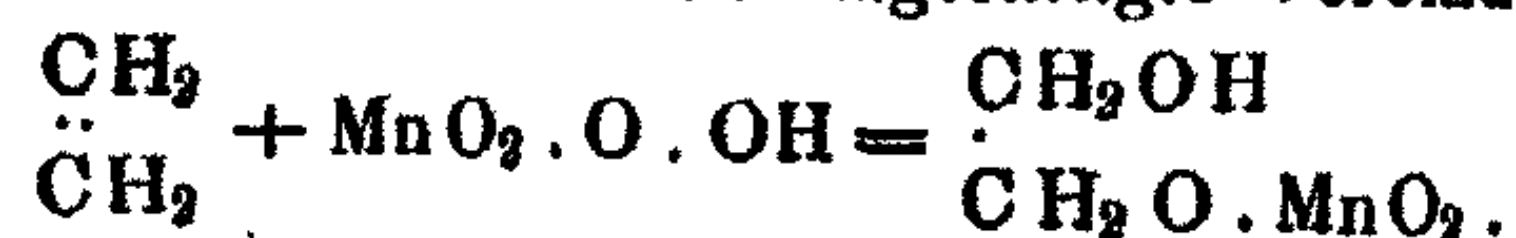
Die Entstehung der bei Oxydationen mit Salpetersäure beobachteten Ester, welche vor mir, ebenso wie diejenige der Hydroxylverbindungen für einen secundären Process gehalten wurde²⁾, interpretirte ich durch die Voraussetzung, dass aus der Salpetersäure die Elemente der Uebersalpetersäure $\text{NO}_2 \cdot \text{O}$ und OH entstehen, welche sich sodann an die ungesättigte Verbindung anlagern:



¹⁾ Diese Berichte XXI, 3358–3360.

²⁾ Balitsch, Journ. für prakt. Chem, N. F., 39, 87.

Hr. Lwoff hat dann in einer kurzen Notiz sich dafür ausgesprochen¹⁾, dass auch bei Oxydationen mit Kaliumpermanganat direct Ester gebildet werden. Die Bildung der letzteren erklärt er in der Weise, dass aus dem Permanganat unter dem Einflusse des Wassers Permangansäure, welche nach ihm die Constitution $\text{MnO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$ haben soll, entsteht und sich dann an die ungesättigte Verbindung anlagert:



Die Gründe, welche meiner Ansicht nach gegen diese Auffassung, deren nahe Verwandtschaft mit der meinigen, die Oxydation mit Salpetersäure betreffenden wohl jedem unbefangenen Leser unverkennbar erscheint, sprechen, habe ich in diesen Berichten XXIII, 2307, bereits dargelegt. Ebendasselbst sind auch kurz die Motive angeführt, welche mich zu der jetzigen Annahme, die Oxydation werde nicht durch Untersalpetersäure, sondern durch die Salpetersäure selbst bewirkt, veranlasst haben. Es würde unnöthig sein, auf dieselben zurückzugehen, wenn Hr. Markownikoff aus ihnen nicht den folgenden Schluss gezogen hätte: »Wagner nimmt für Salpetersäure allem Anschein nach $\text{NO} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$ an«. Diese Aeusserung Markownikoff's klingt sehr sonderbar, denn, wenn ich der von Lwoff aufgestellten Formel der Permangansäure entgegentrat, konnte ich doch wohl nicht eine gleiche Formel der Salpetersäure beilegen. Ich nahm ganz im Gegentheil an, dass der Salpetersäure die normale Structur $\text{NO}_2 \cdot \text{OH}$ zukommt, dass aber der Rest NO_2 im Entstehungsmoment sich entweder als $\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$ oder NO_2 verhalten kann. Zu Gunsten der Möglichkeit dieses zweifachen Verhaltens können verschiedene Thatsachen angeführt werden: so entstehen bei der Einwirkung von Silbernitrit auf Alkyljodüre Nitroverbindungen und Salpetrigsäureester; die Salpetersäure liefert gleichfalls nicht nur Nitroverbindungen, sondern auch solche Körper, in denen die Gruppe $\text{NO} \cdot \text{O}$ enthalten ist, es wird nämlich bei dem Bleikammerprocesse nach Lunge Nitrosylschwefelsäure gebildet



und ebenso nach Kekulé²⁾ aus Aethylen-Aethylnitritnitrat $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONO})(\text{ONO}_2)$; Stickstoffperoxyd NO_2 geht leicht in die Verbindung N_2O_4 , welcher, da sie mit Wasser (in der Kälte) salpetrige Säure und Salpetersäure liefert, bekanntlich die Constitution $\text{NO} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ beigelegt wird, über und wird ebenso leicht aus derselben regenerirt.

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys. Chem. Gesellsch. 21, 350. Experimentaluntersuchungen zur Stütze von Lwoff's Hypothese, von denen Hr. Markownikoff spricht, sind bis jetzt, obwohl seit der Publication bereits 2 Jahre verstrichen sind, noch nicht erschienen.

²⁾ Diese Berichte II, 329.

278. W. Vaubel: Ueber das vorwiegende Auftreten von Aethern statt der Allenkohlenwasserstoffe aus den entsprechenden Halogenverbindungen und alkoholischer Kalilauge.

[Mittheilung aus dem Univ.-Laboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Fettkohlenwasserstoffe, welche dem Allen homolog sind, wie auch dieses selbst, waren bisher wenig untersucht. Zum Theil liegt wohl der Grund dafür in der verhältnissmässig schwierigen Darstellung dieser Kohlenwasserstoffe.

In vorliegender Arbeit sind nur das Allen und das Tetramethylallen einer eingehenderen Untersuchung unterzogen worden, weil sich die übrigen Homologen des Allens ähnlich wie dieses selbst verhalten, dagegen das Tetramethylallen eine fast alleinstehende Ausnahme bildet.

I. Das Allen, $\text{CH}_2 : \text{C} : \text{CH}_2$.

Das Allen kann nach drei verschiedenen Methoden dargestellt werden. Aarland¹⁾ erhielt es durch Zersetzung von itaconsaurem Kali durch den elektrischen Strom und Hartenstein²⁾ durch Einwirkung von Natrium auf β -Chlorallylchlorid.

Beide Verfahren sind wegen der schwierigen Darstellung des Ausgangsmaterials nicht zu empfehlen. Im Uebrigen sind die Versuche der beiden obenerwähnten Forscher nicht vollkommen einwandfrei, wie dies die Entdecker der dritten Darstellungsweise des Allens, Gustavson und Demjanoff³⁾ dargethan haben. Aarland und Hartenstein behaupteten ein festes Tetrabromid aus ihrem Allen erhalten zu haben, während Gustavson und Demjanoff nachwiesen, dass das Allentetrabromid bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sei. Diese Forscher stellten das Allen dar durch Einwirkung von mit Alkohol vermischem Zinkstaub auf das Dibrompropylen, $\text{CH}_2 : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Diese Methode scheint auch mir die empfehlenswertheste zu sein.

Sehr naheliegend ist es, das Allen aus den Allylhalogenverbindungen durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge darstellen zu wollen. Wie jedoch für das Allylbromid bekannt ist, entsteht hierbei Allyläthyläther. Jedoch theilt Brühl⁴⁾ schon mit, dass sich dabei auch zum Theil Allen bilde.

Da dieses Verhalten des Allylbromids, welches bei seiner Umsetzung mit alkoholischer Kalilauge zwei verschiedene Körper liefert,

¹⁾ Aarland, Journ. für prakt. Chem. [2] 1872, 6, 256.

²⁾ Hartenstein, Journ. für prakt. Chem. [2] 1873, 7, 310.

³⁾ Gustavson u. Demjanoff, Journ. für prakt. Chem. [2] 1888. 88, 201.

⁴⁾ Brühl, Ann. Chem. Pharm. 200, 177.

von besonderem Interesse ist und manche Aufschlüsse über die Eigenschaften des Allens zu erwarten waren, so wurden die Allylhalogenverbindungen hinsichtlich ihres Verhaltens gegen alkoholische Kalilösung einer eingehenderen Untersuchung unterworfen.

a) Verhalten des Allylbromids gegen alkoholische Kalilösung.

Wendet man zur Zersetzung des Allylbromids concentrirte alkoholische Kalilösung an, so scheidet sich kurz nach dem Zusatze des Bromids eine geringe Menge von Kaliumbromid aus, wodurch die Mischung schwach getrübt wird. Nach Verlauf von fünf Minuten tritt gewöhnlich eine sehr starke Reaction ein. Es entwickeln sich viele Gasblasen, und eine so grosse Wärmemenge wird frei, dass die Flüssigkeit ins Sieden geräth. Während dieser lebhaften Einwirkung findet eine stärkere Ausscheidung von Kaliumbromid statt. Nach einiger Zeit ist die Umsetzung vollendet, und es hinterbleibt ein dicker Brei, welcher aus Kaliumbromid, alkoholischer Kalilösung und Allyläthyläther besteht.

Das entweichende Gas wurde als Allen erkannt. Es war möglich, ein Tetrabromid darzustellen, welches in allen seinen Eigenschaften mit dem von Gustavson und Demjanoff erhaltenen Bromid übereinstimmte. In vorgelegter ammoniakalischer Kupferlösung konnte keine Ausscheidung erhalten werden, dagegen wurde in einer Sublimatlösung ein weisser Niederschlag hervorgerufen, welcher nach Gustavson und Demjanoff für das Allen charakteristisch ist.

Nachdem auf diese Weise das Entstehen von Allen bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Allylbromid bestätigt worden war, wurden Versuche zur Ermittlung der Bedingungen einer möglichst grossen Ausbeute an Allen angestellt.

Es wurde probirt, ob sich durch Zusatz von weiterem Allylbromid zu der nach der Hauptreaction zurückbleibenden Masse bei Anwendung von überschüssiger alkoholischer Kalilösung mehr Allen bilde. Es entstand jedoch im Gegentheile fast nur Allyläthyläther. Andererseits ergab das Hinzubringen von weiterer alkoholischer Kalilösung zu dem im Ueberschusse angewandten Allylbromid nach der Hauptreaction ebenfalls nur eine ganz geringe Bildung von Allen.

Zur genaueren Ermittlung wurden mehrere Versuche bei verschiedenen Mengenverhältnissen und verschiedenen Temperaturen angestellt. Die alkoholische Kalilösung wurde durch einen Tropftrichter zu dem in einem Rundkolben befindlichen Allylbromid eingeführt. Die entweichenden Gase gingen durch einen Rückflusskühler, um die Dämpfe von Allylbromid und Alkohol wieder zu verdichten, und wurden alsdann, nachdem sie mit wenig Wasser gewaschen worden waren,

aufgefangen. Nach Beendigung der Umsetzung wurde ausserdem noch Luft durch den ganzen Apparat geleitet. Die so erhaltene Gasmenge wurde auf ihren Allengehalt untersucht, indem mittelst einer Hempel'schen Bürette eine bestimmte Gasmenge abgemessen und in eine mit concentrirter wässeriger Bromlösung gefüllte Gaspipette eingeführt wurde. Die Untersuchung auf Allen geschah sofort nach Beendigung des Versuchs, da das Gas von dem Wasser, über welchem es aufgefangen wurde, sehr stark absorbirt wird, was besonders deswegen unangenehm war, weil immer verhältnissmässig nur kleine Mengen von Allen erhalten wurden. Auch Anwendung von Vaselineöl als Sperrflüssigkeit nutzte nichts, weil es ebenfalls Allen absorbirt.

Eine Bestimmung des Allyläthyläthers erschien nicht thunlich, da derselbe sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure zersetzte, welche zum Zurücktitriren des nicht umgesetzten Theils der alkoholischen Kalilösung benutzt wurde.

Die näheren Versuchsumstände und entsprechenden Ergebnisse waren folgende:

1. Es wurden äquivalente Mengen von Allylbromid und alkoholischer Kalilösung bei einer Anfangstemperatur von 18° C. so lange auf einander einwirken lassen, bis anscheinend keine Entwicklung mehr stattfand.

Angewandt: 10 g Allylbromid und äquivalente Menge alkoholischer Kalilösung. Heftigste Umsetzung nach 10 Minuten.

Erhalten: 66.5 ccm Allen. Unzersetzt waren: 1.9 g Allylbromid.

2. Anfangstemperatur 18° C.

Angewandt: Dieselben Mengen wie vorher. Heftigste Umsetzung nach 5 Minuten.

Erhalten: 42 ccm Allen. Unzersetzt waren: 1.7 g Allylbromid.

3. Anfangstemperatur 50° C.

Angewandt: Dieselben Mengen. Heftigste Umsetzung nach 1 Minute.

Erhalten: 28 ccm Allen. Unzersetzt waren: 1.5 g Allylbromid.

4. Anfangstemperatur 70° C.

Angewandt: Dieselben Mengen. Heftigste Umsetzung nach 1 Minute.

Erhalten: 20 ccm Allen. Unzersetzt waren: 1.3 g Allylbromid.

5. Anfangstemperatur 17° C.

Angewandt: 10 g Allylbromid und zweimal soviel concentrirte alkoholische Kalilauge, als diesen 10 g entspricht. Heftigste Umsetzung nach 5—6 Minuten. Gasentwicklung scheinbar nicht so stark wie vorher.

Erhalten: 9 ccm Allen. Unzersetzt waren trotz des Ueberschusses an alkoholischer Kalilösung: 1.5 g Allylbromid.

6. Anfangstemperatur 17° C.

Angewandt: 10 g Allylbromid und entsprechende Menge alkoholischer Kalilösung, welche aber auf das Doppelte ihres Volums mit Alkohol verdünnt war. Die Umsetzung war, wie zu erwarten, sehr verlangsamt; die Flüssigkeit gerieth nicht ins Sieden.

Erhalten: 26 ccm Allen. Nach einer Einwirkungsdauer von einer Stunde waren noch unzersetzt vorhanden oder vielleicht in geringer Menge durch die durchgesaugte Luft fortgeführt: 2.0 g Allylbromid.

Die Menge des gebildeten Allens wird also anscheinend durch folgende Einflüsse vermindert:

1. Durch Erhöhung der Temperatur unter sonst gleichen Umständen.

- a) Bei 13° C. wurden erhalten: 66.5 ccm Allen.
- β) Bei 18° C. wurden erhalten: 42.0 ccm Allen.
- γ) Bei 50° C. wurden erhalten: 28.0 ccm Allen.
- δ) Bei 70° C. wurden erhalten: 20.0 ccm Allen.

2. Durch Ueberschuss an alkoholischer Kalilauge bei gleicher Temperatur.

- α) Bei äquivalenten Mengen wurden erhalten: 42 ccm Allen.
- β) Bei doppelter Menge alkoholischer Kalilösung wurden erhalten: 9 ccm Allen.

3. Durch Vermehrung der Alkoholmenge bei gleicher Temperatur.

- a) Bei Anwendung der gewöhnlich benutzten äquivalenten Mengen wurden erhalten: 42.0 ccm Allen.
- β) Bei einer auf das doppelte Volum mit Alkohol verdünnten Lösung wurden erhalten: 26.0 ccm Allen.

b) Verhalten von Allylchlorid gegen alkoholische Kalilösung.

Nach den bei der Untersuchung des Allylbromids erhaltenen Ergebnissen schien es wahrscheinlich, dass sich aus dem Allylchlorid ebenfalls Allen bilden würde. Die darüber angestellten Versuche haben dies bestätigt.

Das zur Untersuchung benutzte Allylchlorid wurde nach dem Verfahren von Eltekow¹⁾ aus Allylalkohol durch Behandeln mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 100° dargestellt und recht befriedigende Ausbeute erhalten.

Die Versuche wurden in derselben Weise angestellt wie beim Allylbromid unter Anwendung von 10 g Allylchlorid und der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge, welche dieselbe Concentration besaß, wie die zu den Versuchen mit Allylbromid angewandte. Die beiden Flüssigkeiten wurden bei gewöhnlicher Temperatur (16°) zusammengebracht, jedoch ging die Zersetzung so langsam vor sich, dass nach einviertelstündiger Einwirkungsdauer im Wasserbade erhitzt wurde. Dabei wurden 56 ccm Allen erhalten, und es blieben unzersetzt oder wurden von der durch die Flüssigkeit geleiteten Luft mit-

¹⁾ Eltekow, Journal der russischen chemischen Gesellschaft 1872, 4, 394.

gerissen: 6.1 g Allylchlorid. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass von den 56 ccm, welche durch Bromlauge absorbiert wurden, ein gewisser Theil auf Rechnung von Allylchloriddämpfen zu setzen ist, welche trotz vorherigen Waschens mit Wasser mit in das Gasometer gelangten.

Will man die Menge Allen, welche aus Allylchlorid erhalten wurde, mit der aus Allylbromid erhaltenen vergleichen, so ist es nothwendig, beide auf die Moleculargewichte von Allylchlorid und -bromid zu beziehen. Nehmen wir an, dass die 56 ccm durch Bromlauge absorbierten Gases nur aus Allen bestanden hätten, so würden wir aus 1 Grammmolekül Allylchlorid 428.4 ccm erhalten haben, während aus 1 Grammmolekül Allylbromid 605 ccm Allen entstanden wären, wenn man das Mittel aus den oben erwähnten für eine Anfangstemperatur von 13 und 18° angestellten Versuchen nimmt.

c) Verhalten von Allyljodid gegen alkoholische Kalilösung.

Bei Einwirkung von concentrirter alkoholischer Kalilösung auf Allyljodid scheint die Umsetzung eine langsamere zu sein, als die des Bromids und Chlorids. Nach dem Zusammenbringen bei gewöhnlicher Temperatur entsteht wie in den früheren Fällen gelinde Trübung, nach etwa vier Minuten wird die Umsetzung stärker. Zu einem eigentlichen Sieden, wie beim Allylbromid, kommt es jedoch nicht, weil der Siedepunkt des Allyljodides so viel höher liegt, als der des Bromids. Ueberhaupt scheint die Gasentwicklung verhältnissmässig gering zu sein.

Es wurden folgende Versuche angestellt:

1. Versuch bei einer Anfangstemperatur von 18°.

Angewandt: 10 g Allyljodid und äquivalente Menge alkoholischer Kalilösung. Versuch wurde beendet nach einer Stunde.

Erhalten: 19 ccm Allen. Nicht zersetzt waren: 4.3 g Allyljodid.

2. Anfangstemperatur 100°.

Angewandt: Dieselben Mengen.

Erhalten: 115 ccm Allen. Nicht zersetzt waren: 3.2 g Allyljodid.

Es wird also beim Allyljodid mehr Allen bei höherer Temperatur erhalten.

Vergleicht man nun die so erhaltenen Zahlen in der Weise, wie es beim Allylchlorid und -bromid geschehen ist, so erhalten wir folgende Verhältnisszahlen:

- a) 1 Grammmolekül Allylchlorid liefert bei gewöhnlicher Temperatur 428.4 ccm Allen.
- b) 1 Grammmolekül Allylbromid liefert bei gewöhnlicher Temperatur 605 ccm Allen.
- c) 1 Grammmolekül Allyljodid liefert bei gewöhnlicher Temperatur 319.2 ccm Allen.

Die verhältnissmässig geringe Ausbeute an Allen aus dem Allyljodid hat wohl ihren Grund darin, dass ein so grosser Theil des Allyljodides unzersetzt bleibt. Ausserdem trat nicht eine so heftige Einwirkung ein, wie beim Allylbromid, wodurch die Allenmoleküle rascher dem Einflusse der alkoholischen Kalilösung entzogen worden wären.

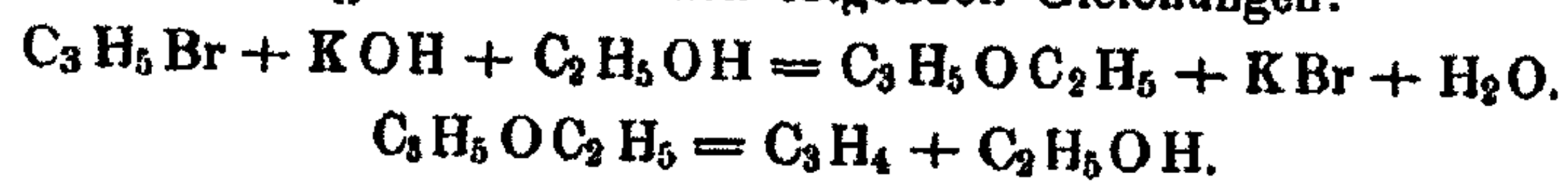
Bei den entsprechenden Siedetemperaturen von Allylbromid und -jodid wurden folgende Mengen von Allen erhalten:

- α) 1 Grammmolekül Allylbromid lieferte bei 70° C. 242 ccm Allen.
β) 1 Grammmolekül Allyljodid lieferte bei 100° C. 1982 ccm Allen.

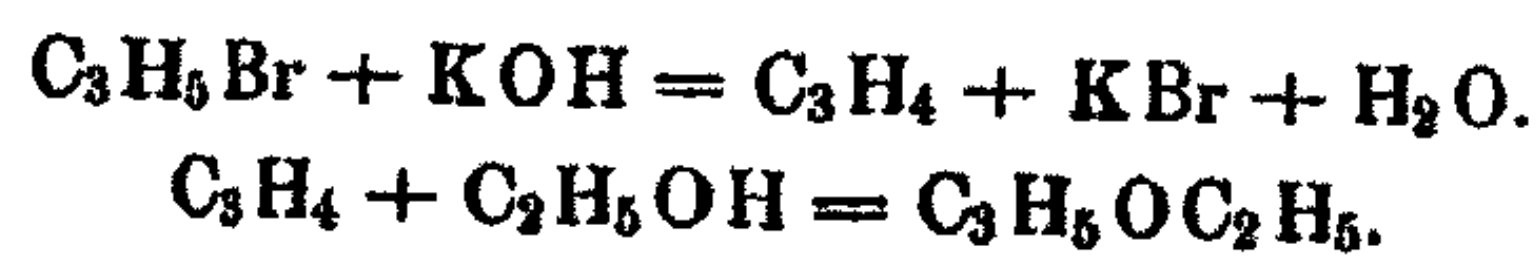
Allyljodid liefert also bei dieser Temperatur am meisten Allen. Trotzdem sind vorstehende Umsetzungen nicht geeignet zur Darstellung von Allen, da nur 1 pCt. des Allylbromids und 9 pCt. des Allyljodids in Allen umgewandelt werden, während Allyläthyläther das Hauptproduct der Umsetzung bildet.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse vorstehender Versuche fällt vor allen Dingen auf, dass sich bei der Umsetzung der Allylhalogenverbindungen mit alkoholischer Kalilauge oder mit Natriumalkoholat zwei verschiedene Körper bilden, nämlich in geringer Menge Allen und als Hauptproduct Allyläthyläther.

Man könnte nun annehmen, dass die Umsetzung in der Weise stattfände, dass sich zuerst der Allyläthyläther bildet und aus diesem durch Zersetzung das Allen nach folgenden Gleichungen:



Oder es kann erst das Allen entstanden sein und dieses sich darauf mit Alkohol zu Allyläthyläther vereinigt haben nach folgenden Gleichungen:



Gegen die Annahme der Bildung des Allens aus dem zuerst entstandenen Allyläthyläther sprechen jedoch gewichtige Gründe. Nach den oben angeführten Versuchen bildet sich bei Anwendung der gleichen Mengen von Kaliumhydroxyd um so weniger Allen, je mehr Alkohol vorhanden ist. Man ist also zu der Annahme berechtigt, dass sich erst das Allen bildet, und dieses, da mehr Alkohol vorhanden ist, wie im ersteren Falle, auch um so mehr Gelegenheit hat, sich mit dem Alkohol zu verbinden.

Ausserdem müsste die Zersetzbarkeit des Allyläthyläthers, falls er sich zuerst bilden sollte, zu erweisen sein. Dieser Aether zerfällt nun allerdings unter Umständen, so durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, in Aethylalkohol und Allylalkohol. Im vorliegenden

Falle könnte man vermuthen, dass die Kalilauge die zersetzende Wirkung ausübe. Dies ist jedoch nach unmittelbaren Versuchen, die ich mit Aethylallylätber und alkoholischer Kalilauge anstellte, nicht der Fall. Selbst beim Kochen des Aethers mit der alkoholischen Kalilösung fand keine Einwirkung statt.

Deshalb ist wohl die Annahme berechtigt, dass sich hier und in allen ähnlichen Fällen erst der Kohlenwasserstoff und dann durch Addition von Alkohol der entsprechende Aether bildet.

Nach dieser Ansicht war aus Allen und Alkohol bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd unter geeigneten Umständen die Bildung von Allyläthylätber zu erwarten, wie dies wirklich durch folgenden Versuch nachgewiesen wurde. Es wurde Allen in unter 0° abgekühlten Alkohol eingeleitet. Nach vollständiger Sättigung des letzteren mit Allen wurde diese Lösung mit Aetzkalistückchen im zugeschmolzenen Rohre zuerst auf 100° C. und dann mehrere Stunden auf 150—170° C. erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser schied sich auf der Oberfläche der Lösung eine gelbliche Flüssigkeit ab, welche aus Allyläthylätber bestand. Durch verdünnte Schwefelsäure fand dem Verhalten des Allyläthylätbers entsprechend eine Zersetzung statt.

Aus dem Allyläthylätber habe ich durch Schütteln mit Mercurichloridlösung eine weisse Quecksilberverbindung erhalten, welche vielleicht identisch ist mit der aus Allen dargestellten. Auch diese Verbindung konnte erhalten werden mittelst des Körpers, welcher sich aus Allen und alkoholischer Kalilösung gebildet hatte.

Anscheinend ist zur Bildung des Allyläthylätbers aus Allen und Aethylalkohol unbedingt Aetzkali bzw. Aetznatron erforderlich, da sich der Aether nicht bildet, wenn Allen und Alkohol allein vorhanden sind. In diesem Falle entsteht vielmehr eine stark nach der Wurzel von *Daucus Carota* riechende Flüssigkeit, wahrscheinlich polymerisiertes Allen. Dieser Körper verharzt rasch an der Luft, besonders leicht aber bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure, und giebt mit Sublimatlösung eine weisse Fällung.

Durch vorstehende Untersuchungen ist wohl zur Genüge erwiesen, dass sich bei der Zersetzung der Allylhalogenverbindungen mit alkoholischer Kalilösung bei vorwiegendem Auftreten von Allyläthylätber doch erst das Allen bildet.

Diese dem Entstehen von Allyläthylätber vorangehende Bildung von Allen wirft einiges Licht auf das auffallende Verhältniss, in welchem einige von Hecht, Conrad und Brückner¹⁾ bestimmte und umgerechnete Werthe zu einander stehen.

¹⁾ Hecht, Conrad und Brückner, Zeitschrift für phys. Chemie 1889, 3, 450; 1890, 4, 237 und 631.

Diese Forscher fanden, dass die Geschwindigkeitsconstanten, welche für gewisse Halogenalkylverbindungen bei der Umsetzung mit alkoholischer Kalilösung erhalten wurden, sich in folgender Weise zu einander verhalten:

Halogen	Propyl	Aethyl	Allyl	Benzyl
Cl	1	—	65.70	126.5
Br	1	3.24	61.34	120.1
J	1	2.85	54.34	93.95

Es ist also die Reaktionsgeschwindigkeit der Allylhalogenverbindungen gegen alkoholische Kalilösung eine viel grössere als die der ebenfalls drei Atome Kohlenstoff enthaltenden Propylverbindungen und auch der Aethylverbindungen.

Bei der Zersetzung der Allylhalogenverbindungen gehen zwei Umsetzungen nacheinander vor sich, wobei die zweite beginnen wird, sobald die erste eingeleitet ist. In diesem Falle wird die zweite Umsetzung durch die Beseitigung des ursprünglichen Umsetzungsproducte eine beschleunigende Wirkung auf die erste ausüben. Alsdann dürfen aber die für die Allylhalogenverbindungen gefundenen Zahlen nicht mit denjenigen verglichen werden, welche für die Aethyl- und Propylhalogenverbindungen gelten.

II. Das Tetramethylallen, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde zuerst von Henry¹⁾ dargestellt durch Zersetzung des aus Isobutyron erhaltenen Chlorids $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CCl}_2.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ mit alkoholischer Kalilösung. Henry giebt an, dass der Kohlenwasserstoff in ammoniakalischer Kupfer- und Silberlösung keine Fällung hervorruft, was ich bestätigen kann. Durch Schütteln des Tetramethylallens mit Sublimatlösung konnte ich eine weisse Quecksilberverbindung erhalten, so dass es den Anschein gewinnt, als ob diese Reaction eine für das Allen und seine Homologen allgemein zutreffende sei. Uebrigens geben Acetylen und Homologe ebenfalls weisse Quecksilberverbindungen.

III. Allgemeine Ergebnisse.

Das Allen und seine Homologen zeigen die auffallende Thatsache, dass sie sich mit wenigen Ausnahmen nicht aus den entsprechenden Alkylhalogenverbindungen durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge darstellen lassen. Anstatt der Kohlenwasserstoffe erhält man fast immer weitaus vorwiegend die betreffenden Aether.

¹⁾ Henry, Diese Berichte VIII, 400.

Es gilt dies für folgende Kohlenwasserstoffe:

- | | |
|-----------------|---|
| 1. Allen | $\text{CH}_2 : \text{C} : \text{CH}_2$ |
| 2. Vinyläthylen | $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH} . \text{CH}_2$ |
| 3. Piperylen | $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH}_2 . \text{CH} : \text{CH}_2$ |
| 4. das Hexin | $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH}_2 . \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} : \text{CH}_2$ |
| 5. das Octin | $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH}_2 . \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}} : \text{CH} . \text{CH}_2$ |
| 6. das Dekin | $\text{CH}_2 : \text{CH} . \text{CH}_2 . \underset{\text{C}_3\text{H}_7}{\text{C}} : \text{CH} . \text{CH}_2 \text{CH}_3$ |

Eine Ausnahme bilden das Hexin $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} . \text{CH} : \text{CH}_2$, welches aus Dimethylallylcarbinolchlorid von Saytzev¹⁾ dargestellt wurde, und das oben erwähnte Tetramethylallen. Dieses Hexin ist nicht näher untersucht und kann deshalb, da die angeführte Constitutionsformel fraglich ist, hier nicht berücksichtigt werden.

Das Tetramethylallen ist aus dem Chlorid $(\text{CH}_3)_2\text{CH} . \text{CCl}_2 . \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ dargestellt worden. Es ist hier durch die Constitution dieser Verbindung ganz ausgeschlossen, dass bei der Umsetzung mit alkoholischer Kalilösung, wie es vielfach geschieht, ein Kohlenwasserstoff der Acetylenreihe anstatt eines solchen mit zweimaliger doppelter Bindung der Kohlenstoffatome entstehen könnte. Die Bildung eines Aethers, und zwar in diesem Falle eines tertiären, wäre allerdings möglich gewesen. Da diese Aether jedoch fast völlig unbekannt sind²⁾, so ist auch kaum anzunehmen, dass sie sich besonders leicht bilden werden.

Nach dem Vorhergehenden dürfte es also schwierig oder mitunter auch vollkommen unmöglich sein, die Allenkohlenwasserstoffe aus den entsprechenden Halogenverbindungen mit alkoholischer Kalilösung darzustellen, da dieselben im Falle ihrer Bildung sich zum grössten Theile mit dem Alkohole zu einem Aether vereinigen. Es muss also angenommen werden, dass die Doppelbindungen eine gewisse Wirkung auf einander ausüben und mithin auch auf die Beständigkeit der betreffenden Kohlenwasserstoffe. Eine dreifache Bindung ist anscheinend bevorzugt vor zwei doppelten, da sich immer bei der Umsetzung der betreffenden Halogenverbindungen mit alkoholischer Kalilösung ein Acetylenkohlenwasserstoff bildet in dem Falle, wo auch ein Allenkohlenwasserstoff der Constitutionsformel nach hätte entstehen können. Ebenso scheinen die Verbindungen von grösserer Beständigkeit zu sein, welche eine doppelte und eine dreifache Bindung enthalten. Ihre Dar-

¹⁾ Saytzev, Ann. Chem. Pharm. 185, 157.

²⁾ Vergl. Faworsky, Journ. für prakt. Chem. [2] 1888, 37, 531.

stellung geschieht gewöhnlich aus den entsprechenden Halogenverbindungen mit alkoholischer Kalilösung. Eine Aetherbildung findet hier nicht oder nur selten statt, da dadurch Verbindungen sich bilden würden, welche wiederum zweimal eine doppelte Bindung enthalten würden.

Vielleicht liesse sich diese schwächende Wirkung, welche zwei doppelte Bindungen auf die Beständigkeit der betreffenden Körper ausüben, durch folgende Betrachtung erklären. Es sei angenommen, dass dem Kohlenstoffatom die Form eines regulären Tetraeders, durch die Anordnung der Bindungsrichtungen bedingt, zukomme und dass bei einer Doppelbindung eine Tetraederkante die Bindungsstelle sei. Bei der Annahme einer Bewegung der Kohlenstoffatome um diese Kante als Axe liesse sich vielleicht vermuthen, dass beim Allen etwa die an einer Kante ausgeführte Bewegung einen schwächenden Einfluss auf die andere Doppelbindung ausübte, da sie in entgegengesetzter Richtung erfolgt, wie die Bewegung an der Stelle der zweiten Doppelbindung. Umgekehrt würde diese wiederum eine gewisse schwächende Wirkung auf die erste Doppelbindung hervorbringen. In ähnlicher Weise würde sich das Verhalten der übrigen Allenkohlenwasserstoffe erklären lassen, da sie durch Drehungen an der Stelle von einfachen Bindungen leicht in eine Lage gebracht werden können, bei welcher die Bewegungen an der Stelle der Doppelbindungen in entgegengesetztem Sinne erfolgen.

Wie die Erfahrung in der That lehrt, müssen hiernach die Kohlenwasserstoffe mit einmal dreifacher oder einmal dreifacher und einmal doppelter oder zweimal dreifacher Bindung viel beständiger sein, da ja an der Stelle der dreifachen Bindung, also an einer Tetraederfläche, keine Bewegung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen stattfinden kann.

Vorstehende Untersuchungen führen uns also zu folgenden kurz zusammengefassten Ergebnissen:

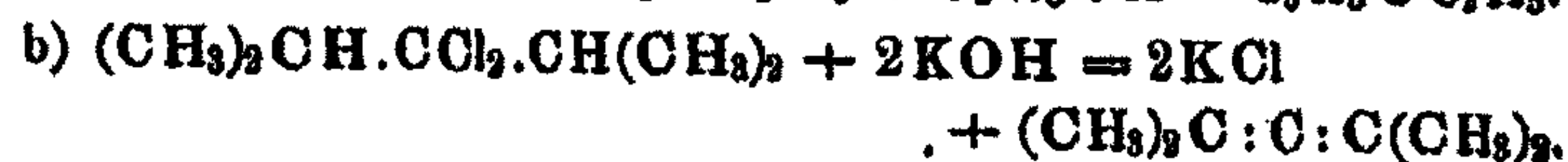
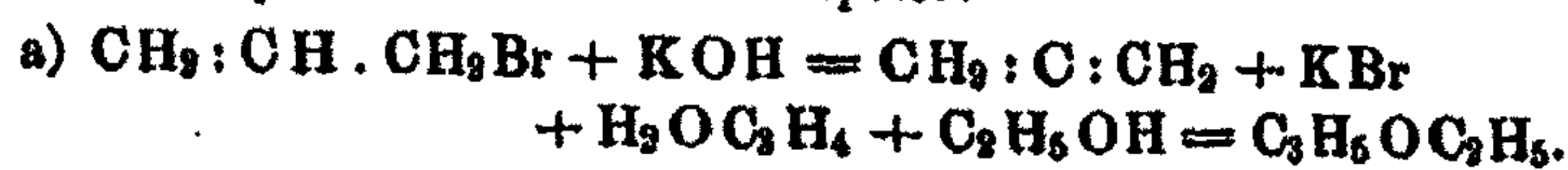
1. Bei der Zersetzung von Alkylhalogenverbindungen mit alkoholischer Kalilösung oder Natriumalkoholat entsteht immer erst ein Kohlenwasserstoff und daraus unter Umständen ein Aether.

2. Bei der Zersetzung von Alkylhalogenverbindungen mit schon vorhandener doppelter Bindung zweier Kohlenstoffatome durch alkoholische Kalilauge wird immer ein Kohlenwasserstoff mit dreifacher Bindung entstehen, wenn auch die Bildung eines solchen mit zweimaliger Doppelbindung möglich gewesen wäre, z. B.:



3. Bei der Zersetzung von solchen Halogenverbindungen mit schon vorhandener doppelter Bindung zweier Kohlenstoffatome, welche einen Kohlenwasserstoff mit zweimaliger doppelter Bindung erwarten lassen,

entsteht dieser zwar zunächst, setzt sich aber sofort zum weitaus grössten Theile mit der alkoholischen Kalilösung zu einem Aether um. Ausgenommen ist der Fall, dass der Aether zur Klasse der tertiären Aether gehört. Dann bleibt der gesammte Kohlenwasserstoff unverändert bestehen, wie dies die Versuche bezüglich der Darstellung des Tetramethylallens lehren. — Beispiele:



4. Zur Bildung eines Aethers genügt es nicht, dass ein ungesättigter Kohlenwasserstoff und ein Alkohol vorhanden sind; hierzu ist unbedingt alkoholische Kalilösung erforderlich, z. B. Allen und Aethylalkohol geben im zugeschmolzenen Rohre erhitzt Allyläthyläther nur dann, wenn Aetzkali vorhanden ist.

5. Das Allen und seine Homologen, sowie diejenigen Aether, welche sich aus denselben durch Anlagerung von Alkohol bilden können, geben mit Mercurisalzen eine weisse Fällung. Dies ist nachgewiesen für das Allen, das Tetramethylallen und den Aethylallyläther.

274. St. v. Kostanecki und J. D. Zibell: Zur Geschichte der Orthooxyazofarbstoffe.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Die uns soeben zugegangene Arbeit des Hrn. Limpricht¹⁾: »Ueber einige Azofarbstoffe« veranlasst uns zu folgender Mittheilung, die wir bereits Mitte April d. J. in der hiesigen chemischen Gesellschaft vorgetragen haben²⁾.

Im Anschluss an die Untersuchungen des Einen von uns über beizenziehende Farbstoffe³⁾ haben wir das Stadium der von den Oxybenzoësäuren derivirenden Azofarbstoffe aufgenommen in der Hoffnung, auch bei den Farbstoffen mit den salzbildenden Gruppen $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{matrix} \text{O} \text{H}$ eine ähnliche Gesetzmässigkeit zu finden, wie sie sich bei den phenol-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 224.

²⁾ Schweizerische Wochenschrift für Pharmacie 1891, No. 20.

³⁾ Diese Berichte XX, 3147 und XXII, 1847.

artigen Farbstoffen, den Dioximen, den Nitrosophenolen u. a. nachweisen liess.

Die Vermuthung, dass eine ganz analoge Gesetzmässigkeit bei den Azofarbstoffen der Oxybenzoësauren thatsächlich vorhanden ist, hat bereits Nietzki in seiner »Chemie der organischen Farbstoffe« (Seite 56) ausgesprochen¹⁾; indessen hat er nur die Azofarbstoffe der Salicylsäure auf ihr Färbevermögen eingehend untersucht²⁾. Eine genaue Charakterisirung der aus den drei isomeren Oxybenzoësauren darstellbaren Azofarbstoffe erschien uns aber um so wünschenswerther, als wir bei einem gelegentlichen Versuche die Beobachtung gemacht hatten, dass bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Paraoxybenzoësaure Producte resultiren, welche sich von den Azofarbstoffen der Salicyl- und der Metaoxybenzoësaure in mehreren Eigenschaften wesentlich unterscheiden.

Was zunächst die Phenylazo-Salicylsäure und die Phenylazo-*m*-Oxybenzoësaure betrifft, so erhält man diese Verbindungen am reinsten, wenn man Diazobenzolchlorid mit den Oxybenzoësauren bei Gegenwart von Natriumcarbonat paart. Die entstehenden Farbstoffe werden aus der Sodalösung mit einer Säure ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Phenylazo-Salicylsäure zersetzt sich, im Capillarröhrchen erhitzt, bei 211°, die Phenylazo-*m*-oxybenzoësaure bei 205°. Der Analyse unterworfen, gaben beide Verbindungen die erwarteten Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	Phenylazo- salicylsäure	Phenylazo- <i>m</i> -oxybenzoësaure	für $C_6H_5N_2C_6H_3$ $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$
N	11.94	11.78	11.57 pCt.

Mit diesen beiden Farbstoffen stellten wir nun den Färbeversuch an, welcher ergab, dass die Phenylazo-*m*-oxybenzoësaure im Gegensatz zu der Phenylazosalicylsäure keine Färbungen auf gebeizter Baumwolle erzeugt.

Während, wie bereits erwähnt, die beschriebenen Azosäuren in Soda leicht löslich waren, war das mittelst Paraoxybenzoësaure erhaltene Reactionsproduct zum grössten Theile in Sodalösung unlöslich. Durch heisse Sodalösung liess es sich scharf in zwei Fractionen trennen, welche auch verschiedene Löslichkeit im Alkohol besaßen: Der in Soda lösliche Theil war in Alkohol leicht löslich, krystallisirte aus verdünntem Alkohol in orangefarbenen Tafeln vom Schmelz-

¹⁾ Vergl. auch Nietzki, D. R.-P. No. 46203, vom 25. Februar 1888.

²⁾ D. R.-P. No. 44170, vom 16. November 1887.

punkte 150° und ergab bei der Analyse Zahlen, die keinen Zweifel übrig liessen, dass hier das Phenylazophenol (Oxyazobenzol) vorlag:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5N_2C_6H_4OH$
C	72.86	72.72 pCt.
H	5.08	5.05 „
N	14.12	14.14 „

Derjenige Theil, welcher in Natriumcarbonat unlöslich war, löste sich leicht in Alkali und krystallisirte aus Alkohol in bräunlichrothen Blättchen, welche bei 131° schmolzen. Durch diese Eigenschaften charakterisirte sich die Verbindung als das von Griess¹⁾ beschriebene Phenylbisazophenol, was auch durch die Analyse bestätigt wurde:

	Gefunden		Ber. für $(C_6H_5N_2)_2C_6H_3OH$
N	18.22	18.29	18.65 18.54 pCt.

Die Paraoxybenzoësäure lieferte also dieselben Verbindungen, welche bei Anwendung des Phenols entstehen. Sie verhält sich bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid wie die β -Naphtolcarbonsäure vom Schmelzpunkte 157°, in welcher nach Nietzki und Guitermann²⁾ die Carboxylgruppe bei dieser Reaction gleichfalls abgespalten wird.

Die Verdrängung des Carboxyls durch die Azogruppe erfolgte stets, wie wir auch die Versuchsbedingungen (durch Vornahme der Paarung in Kali-, Soda- oder Natriumacetalösung) modificiren mochten.

Dieser Befund musste uns um so mehr überraschen, als ein Azofarbstoff der Paraoxybenzoësäure — die Sulfanilsäureazo-*p*-oxybenzoësäure — vor einigen Jahren Griess³⁾ Veranlassung gab, seine Prioritätsrechte auf den experimentellen Nachweis der Existenz der Orthoazofarbstoffe gegenüber den Arbeiten von Noelting und Witt⁴⁾ und von Liebermann und dem Einen⁵⁾ von uns geltend zu machen. Griess berief sich hierbei auf seine zwei Jahre früher gemachte Angabe⁶⁾, »dass sich die Paraoxybenzoësäure der Paradiazobenzolsulfonsäure (Diazosulfanilsäure) gegenüber genau ebenso verhält, wie die Salicylsäure und Metaoxybenzoësäure.«

¹⁾ Diese Berichte IX, 628.

²⁾ Diese Berichte XX, 1274.

³⁾ Diese Berichte XVII, 338.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 77.

⁵⁾ Diese Berichte XVII, 130.

⁶⁾ Diese Berichte XV, 2190.

Da es uns immerhin möglich schien, dass die Diazosulfanilsäure anders als das Diazobenzol auf Paraoxybenzoesäure reagiren könnte, so haben wir den Versuch von Griess wiederholt. Beim Eintragen der diazotirten Sulfanilsäure in eine Paraoxybenzoesäure enthaltende Sodalösung erhielten wir einen in goldgelben Blättchen krystallisierenden Körper, so wie auch Griess seine Verbindung beschreibt. Der Krystallwassergehalt und die bei der Kohlenwasserstoffbestimmung erhaltenen Zahlen stimmten gleichfalls mit den Angaben von Griess überein, wie die folgende Zusammenstellung zeigt; indessen erwies sich diese gelbe Substanz als ein Natriumsalz, und zwar als Natriumsulfanilsäureazophenol.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4(SO_3Na)N_2C_6H_4OH + 2H_2O$
	Kostanecki und Zibell	Griess	
H ₂ O	10.22	10.68	10.71 pCt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_4(SO_3Na)N_2C_6H_4OH$
	Kostanecki und Zibell	Griess	
C	48.46	48.12	48.00 pCt.
H	3.65	3.36	3.00 »
N	9.24	—	9.33 »
S	10.73	—	10.66 »
Na	7.79	—	7.66 »

Es war also auch bei der Einwirkung der Diazosulfanilsäure auf Paraoxybenzoesäure die Abspaltung der Carboxylgruppe eingetreten. Um dies noch schärfer nachzuweisen, stellten wir das oben beschriebene Natriumsalz aus Sulfanilsäure und Phenol dar. Am besten erhält man die Verbindung, wenn man in eine alkalische Phenollösung Diazosulfanilsäure einträgt und die erhaltene Lösung mit Essigsäure (nicht, wie Limpricht nun vorschlägt, mit Salzsäure) ansäuert. Es fällt alsdann sofort das gelbe Natriumsalz, welches denselben Krystallwassergehalt besitzt:

	Gefunden		Berechnet
			für $C_6H_4(SO_3Na)N_2C_6H_4OH + 2H_2O$
H ₂ O	10.47		10.71 pCt.

Die Natriumbestimmung in der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden		Berechnet
			für $C_6H_4(SO_3Na)N_2C_6H_4OH$
Na	7.48		7.66 pCt.

Zum Ueberfluss wurde aus beiden Natriumsalzen durch Salzsäure das freie Sulfanilsäureazophenol dargestellt, welches aus verdünnter

Salzsäure in orangefarbenen Prismen mit dem charakteristischen, stark violetten Flächenschimmer krystallisirte.

Alle Versuche, durch Veränderung der Copulationsbedingungen doch zu dem Azofarbstoffe der Paraoxybenzoesäure zu gelangen, schlugen auch hier fehl, so dass wir bestimmt behaupten zu können glauben, dass durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid und von Diazosulfanilsäure auf die Paraoxybenzoesäure unter den gewöhnlich eingehaltenen Bedingungen keine Farbstoffe der Paraoxybenzoesäure darstellbar sind. Wir halten es auch, gestützt auf die von Griess angeführten Daten, für höchst wahrscheinlich, dass die Griess'sche Verbindung nichts anderes war, als das von uns erhaltene Natriumsulfanilsäureazophenol, dessen Natriumgehalt von Griess unbemerkt geblieben ist. Da die für dieses Natriumsalz berechneten Zahlen mit denjenigen für die Sulfanilsäureazo-*p*-oxybenzoesäure fast zusammenfallen, so hat er durch die Krystallwasser- und die Kohlenwasserstoffbestimmung die von ihm vermuthete Formel bestätigt gefunden. Als sicher bewiesen möchten wir aber diese Behauptung doch nicht hinstellen, da die Geschichte der Azofarbstoffe mehrere Fälle von ganz verschiedenem Reactionsverlaufe unter nur wenig modificirten Copulationsbedingungen aufweist. Ein einwurfsfreier Beweis könnte nur durch Prüfung des Analysenpräparates von Griess oder durch den Vergleich der etwa auf einem Umwege dargestellten Sulfanilsäureazo-*p*-oxybenzoesäure mit der von Griess beschriebenen Verbindung erbracht werden.

Wenn man aber auch annehmen wollte, dass die Azofarbstoffe der Paraoxybenzoesäure unter abnormen Bedingungen in der That zu erhalten sind, so sind jedenfalls die Versuchsbedingungen in den Griess'schen Arbeiten nicht angegeben; auch fehlen darin jegliche Anhaltspunkte für die Constitution des beschriebenen Körpers. Wenn also Griess die Thesis vertheidigte, dass auch parasubstituirte Phenole Azofarbstoffe zu liefern im Stande sind, so hat er damals nur durch Zufall das Richtige behauptet. Sichere experimentelle Belege hierfür hatte er nicht in den Händen.

Bern. Universitätslaboratorium.

276. W. v. Miller und J. Plöchl: Ueber Aldehydgrün.

[Mittheilung aus dem Laborat. der königl. techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt von Hrn. W. Will.)

Zu den historischen Farbstoffen, die in den fünfziger und sechziger Jahren die Anfänge der nachmals so grossartigen Farben-Industrie bildeten, gehört auch das sogenannte Aldehydgrün, welches im Jahre 1862 von Cherpin in der Usèbe'schen Färberei in Paris dargestellt wurde.

Was die genauere Geschichte dieses hochinteressanten Farbstoffes anlangt, so verweisen wir in dieser Beziehung auf die ausführlichen Mittheilungen der Herrn L. Gattermann und J. G. Wichmann¹⁾; nur so viel sei erwähnt, dass es der erste grüne Anilinfarbstoff war und dass er dargestellt wurde, indem man auf schwefelsaures Fuchsin Aldehyd einwirken liess, wodurch ein unbeständiger blauer Farbstoff entstand, der dann durch unterschwefligsaures Natrium in ein beständiges Grün übergeführt wurde. Die Darstellung des Farbstoffes hat ein glücklicher Zufall dem Erfinder in den Schooss geworfen, ein Einblick in die Reaction selbst war aber trotz mannigfacher Anstrengungen den Forschern, die sich mit der Frage beschäftigten, nicht gegönnt.

Soviel schien ausgemacht, dass das Grün eine schwefelhaltige Verbindung sei und A. W. v. Hofmann²⁾, der die erste wissenschaftliche Untersuchung desselben ausführte, gab ihm unter Reserve die Formel $C_{22}H_{27}N_3S_2O$. Obwohl A. W. v. Hofmann über 14 pCt. Schwefel nachgewiesen hatte, so sprach sich Eug. Lucius³⁾ doch dahin aus, dass Aldehydgrün gar keinen Schwefel als wesentlichen Bestandtheil enthalte, dass vielmehr das Grün schon beim Vermischen von Rosanilin, Säure und Aldehyd entstehe und das unterschwefligsaure Natron nur die Abscheidung der mitgebildeten blauen und violetten Substanzen vom Grün bewirke. Diese Abscheidung könne man aber auch durch andere Mittel wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Schwefelblumen etc. besorgen lassen. In seinem englischen Patent⁴⁾ hat Lucius auch in der That das unterschwefligsaure Natron durch Schwefelwasserstoff und schweflige Säure ersetzt.

Nach der Analyse eines A. W. v. Hofmann konnte nicht gezweifelt werden, dass das Aldehydgrün schwefelhaltig sei. Ueber die Zusammensetzung des Farbstoffs wurde damals noch keine Vermuthung ausgesprochen. — Als nun im Jahre 1884 das Chinaldin

¹⁾ Diese Berichte XXII, 227.

²⁾ Diese Berichte III, 761.

³⁾ Wurtz, Dictionnaire d. Chim., p. 234, Bd. I.

⁴⁾ Dingl. Journ. CLXXIV, p. 59.

durch Erhitzen von Anilin mit Aldehyd und Salzsäure dargestellt wurde, da war die Analogie zwischen dieser Chinaldinsynthese und dem Aldehydgrünproceß in die Augen springend. Es überraschte daher nicht, als O. Fischer¹⁾ gelegentlich der mit Fränkel publicirten Abhandlung »über Diphenylchinolylmethan« die Ansicht aussprach, dass das Aldehydgrün vielleicht der älteste Chinaldinabkömmling sei. Die beabsichtigte Untersuchung des Grüns scheint indess O. Fischer wieder aufgegeben zu haben. Einige Jahre später beschäftigten sich L. Gattermann und Wichmann²⁾ mit demselben Gegenstande und berichteten 1889 ausführlich über ihre Resultate.

Diese beiden Forscher kamen im Gegensatz zu Lucius zu dem Ergebniss, dass das Aldehydgrün ein schwefelhaltiger Farbstoff sei, dass aber beim Zusammentreffen von Aldehyd, Rosanilin und Säure zunächst Blau entstehe, das erst beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure in Grün übergehe. Sie konnten die Vermuthung O. Fischer's bestätigen, dass das Aldehydgrün ein Chinaldinabkömmling sei, denn das Aldehydblau, wie sie das erste Einwirkungsproduct und die vermeintliche Muttersubstanz des Aldehydgrüns nennen, war nach ihren Untersuchungen das salzsaure Salz eines Trichinaldylcarbinols. Damit stimmten ihre Analysen, wenn auch der zu hohe Wasserstoffgehalt die Möglichkeit des Vorhandenseins von Hydrochinaldinresten zuließ, damit stimmten auch die Ergebnisse bei der trockenen Destillation des Blaus, wobei unter Auftreten von Chinolingeruch ein polymeres Chinaldin ein Trichinaldin resultirte. Die Ueberführung dieses Blaus in Grün machte Schwierigkeiten und zwang zur Annahme, dass zwei Blau's entständen, von denen nur eines und zwar das mit Kochsalz nicht aussalzbare durch Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in Grün übergehe. Welche Veränderung hierbei vorgehe und welche Zusammensetzung dem Grün zukomme, davon ist in dieser Abhandlung nichts gesagt.

Bei diesen sich widersprechenden Angaben und bei der mangelnden Krystallisationsfähigkeit aller auftretenden Verbindungen haben wir mit nicht zu grosser Hoffnung aber mit desto grösserem Interesse die Untersuchung des Aldehydgrüns unsererseits aufgenommen und glauben heute in der Lage zu sein, unsere Fachgenossen von der Lösung der Aldehydgrünfrage überzeugen zu können.

Wir haben gefunden, dass:

1. das Aldehydgrün sowohl das Usèbe'sche als das nach Lucius dargestellte, ein schwefelhaltiger Farbstoff ist.
2. Dass das Usèbe'sche Grün anders zusammengesetzt ist, als das nach Lucius dargestellte.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 749.

²⁾ Diese Berichte XXII, 227.

3. Dass, wie Lucius annahm, schon vor dem Zusatz der Schwefelagentien beim blossen Erwärmen von Rosanilin, Aldehyd und Säure Grün entsteht und zwar von der typischen Zusammensetzung des nachmaligen schwefelhaltigen Aldehydgrüns.
4. Dass bei dem Behandeln des schwefelfreien Grüns mit Hyposulfit oder mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure diese Agentien zwar einerseits die Function ausüben, das Grün von beigemengtem Blau durch Abscheidung des letzteren zu trennen, dass sie aber andererseits Schwefel als wesentlichen Bestandtheil an das Grün abgeben und so das schwefelhaltige Aldehydgrün bilden.
5. Dass das Aldehydgrün allerdings ein Chinaldinderivat ist, aber nur eine Amidogruppe des Rosanilins mit Aldehyd sich zum Chinaldinring geschlossen hat, während die beiden anderen Amidogruppen Aldolreste nach Art der Schiff'schen Basen aufgenommen haben, welche beide offene Ketten beim Usèbe'schen Grün durch ein, beim Lucius'schen durch zwei Schwefelatome untereinander verbunden sind.
6. Dass das Aldehydblau von L. Gattermann und G. Wichmann kein Chinaldinderivat ist, wie diese Forscher glauben, sondern einfach Anhydrotrialdolpararosanilin, welches sich allerdings beim Erhitzen mit Salzsäure in die Leukobase eines Grüns überführen lässt, das aber nicht zum Typus des Aldehydgrüns gehört, sondern das Salz eines Chinaldylbidihydrochinaldylcarbinols darstellt.

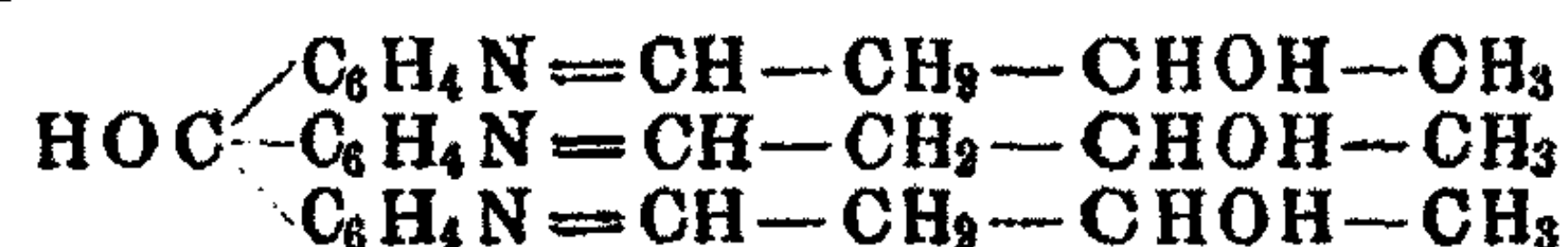
Wir haben nun zunächst die Arbeit von Gattermann u. Wichmann wiederholt. Das Aldehydblau entsteht ganz ihren Angaben entsprechend, während aber genannte Forscher nach dem Aussalzen des Blau's ein intensiv blaues Filtrat erhielten wohl in Folge ungenügender Zugabe von Kochsalz, war bei unseren wiederholten Versuchen die vom völlig ausgesalzten Blau filtrirte Lösung dunkel gefärbt. Bei längerem Stehen oder rascher beim Aufkochen dieser dunklen Lösung findet Harzabscheidung statt und ein schönes Saftgrün kommt zum Vorschein, das offenbar schon in der dunklen Lösung vorhanden, aber durch mitgelöste Harztheilchen verdeckt war.

Dasselbe Grün erhielten nun Gattermann und Wichmann, als sie ihr intensiv blaues Filtrat mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure behandelten. Durch diese Procedur wurde nämlich der noch vorhandene blaue Farbstoff nicht, wie Gattermann und Wichmann meinen, in Grün übergeführt, sondern mit dem ausfallenden Schwefel niedergerissen. Dadurch kam aber der durch das Blau verdeckte grüne Farbstoff, welcher weder mit Kochsalz ausgesalzen noch durch

Schwefel niedergeschlagen werden kann, zum Vorschein. Dieses Grün tritt indess in so geringer Menge auf, dass eine Untersuchung unmöglich war. Wahrscheinlich ist es identisch mit dem später zu beschreibenden nach Lucius' Methode erhaltenen schwefelfreien Aldehydgrün.

Unsere langjährige Erfahrung über die Chinaldinreaction erregte in uns den Verdacht, dass das Aldehydblau von Gattermann und Wichmann gar kein Chinaldinabkömmling sei. Die so niedrige Temperatur, bei der sich dieser Farbstoff aus Pararosanilin und Aldehyd bei Gegenwart von Salzsäure bildet, drängte vielmehr die Vermuthung auf, dass sich der Aldehyd oder sein Condensationsproduct das Aldol einfach mit den Amidogruppen der Anilinreste ganz im Sinne der Schiff'schen Basenbildung anhydritificirt habe, so dass keine Ringschliessung im Molekül dieses Blau eingetreten sei.

Die Analysen der Herren Gattermann und Wichmann stimmen auf das salzsaure Salz eines Anhydroaldolpararosanilins von der Formel



ganz gut, im Wasserstoffgehalt sogar besser als auf die von genannten Forschern befürwortete Formel des salzsauren Salzes eines Trichinaldylcarbinols + 3H₂O.

	Berechnet		Gef. von G. u. W.	
	für C ₃₁ H ₃₇ N ₃ O ₃ Cl ₂ Adolformel	für C ₃₁ H ₃₁ N ₃ O ₃ Cl ₂ Trichinaldylcarb.		
C	65.2	65.96	65.46	65.96 pCt.
H	6.49	5.50	6.89	6.90 »
N	7.36	7.45	7.55	6.64 »
Cl	12.45	12.59	11.87	11.95 »

Unsere Auffassung wurde noch weiter dadurch bestätigt, dass uns die Darstellung eines ebenso schönen Blau's durch Einwirkung von Isobutylaldehyd auf Pararosanilin unter gleichen Verhältnissen gelang, also mit einem Aldehyd, bei dem die Möglichkeit einer Chinolinderivatbildung von vorne herein ausgeschlossen war.

Dass eine Verbindung von der Formel, wie wir sie dem Aldehydblau zuschreiben, bei der trockenen Destillation zur Ringschliessung gebracht werden und Chinaldin liefern kann, liegt auf der Hand.

Es war also augenscheinlich, dass bei Temperaturen, wie sie Gattermann und Wichmann anwendeten, eine Chinaldinisirung des Pararosanilins nicht oder doch nur spurenweise stattfand. Wir liessen daher die Einwirkung bei 100° vor sich gehen, d. i. im Sinne der üblichen Chinaldinreaction. 50 g Pararosanilin, 200 g concentrirte Salzsäure und 100 g Paraldehyd wurden bei Wasserbadtemperatur condensirt. Die Mischung hatte nach dreistündigem Erhitzen eine

bräunliche Farbe angenommen. Die Reinigung, welche anfangs grosse Schwierigkeiten bot, gelang schliesslich leicht, als man in die auf 4 Liter verdünnte braune Lösung erst Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einleitete und dann eine gesättigte wässrige Lösung von schwefliger Säure im Ueberschusse zusetzte. Mit dem ausfallenden Schwefel fielen auch die Harzmassen aus, während die gesuchte Basis in der nun bedeutend helleren Flüssigkeit gelöst blieb. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, aus der nun fast farblosen salzsauren Lösung die schweflige Säure durch Kochen verjagt, von abgetrenntem Schwefel nochmals filtrirt und nun mit Ammoniak versetzt. Es schied sich eine fast weisse Basis ab, die aber allmählich eine lichtgrüne Färbung annahm. Es wurden so aus 50 g Pararosanilin etwa 35–45 g Basis gewonnen, die erst auf Thontellern und dann in einer Liebig'schen Trockenröhre in einem trockenen Wasserstoffstrome bei 65° getrocknet wurde.

Wir hatten erwartet, dass eine Farbbase entstehen würde von der Zusammensetzung, wie sie Gattermann und Wichmann irrthümlich dem Aldehydblau zuschrieben. In der That ist aber eine Leucobase entstanden, die überdies um vier Wasserstoffatome mehr enthielt als einem Trichinaldylmethan zukommt.

0.1892 g Substanz	gaben	0.1152 g H ₂ O	und	0.5694 g CO ₂
0.1973 »	»	»	»	0.5966
0.1895 »	»	»	16.7 cc. N bei 20°	und 707 mm B.
0.1531 »	»	»	13.5 » »	» 18° und 713 » »
Ber. für C ₃₁ H ₃₉ N ₃ + ½ H ₂ O		Gefunden		
C	82.30	82.08	82.46	pCt.
H	6.64	6.76	6.87	»
N	9.29	9.41	9.55	»

ein anderer Theil der in Benzol gelöst und durch Ligroin von etwas harzigen Verunreinigungen getrennt worden war, gab nach dem Verjagen des Benzol-Ligroins und Trocknen bei der Analyse:

C	82.28
H	6.68

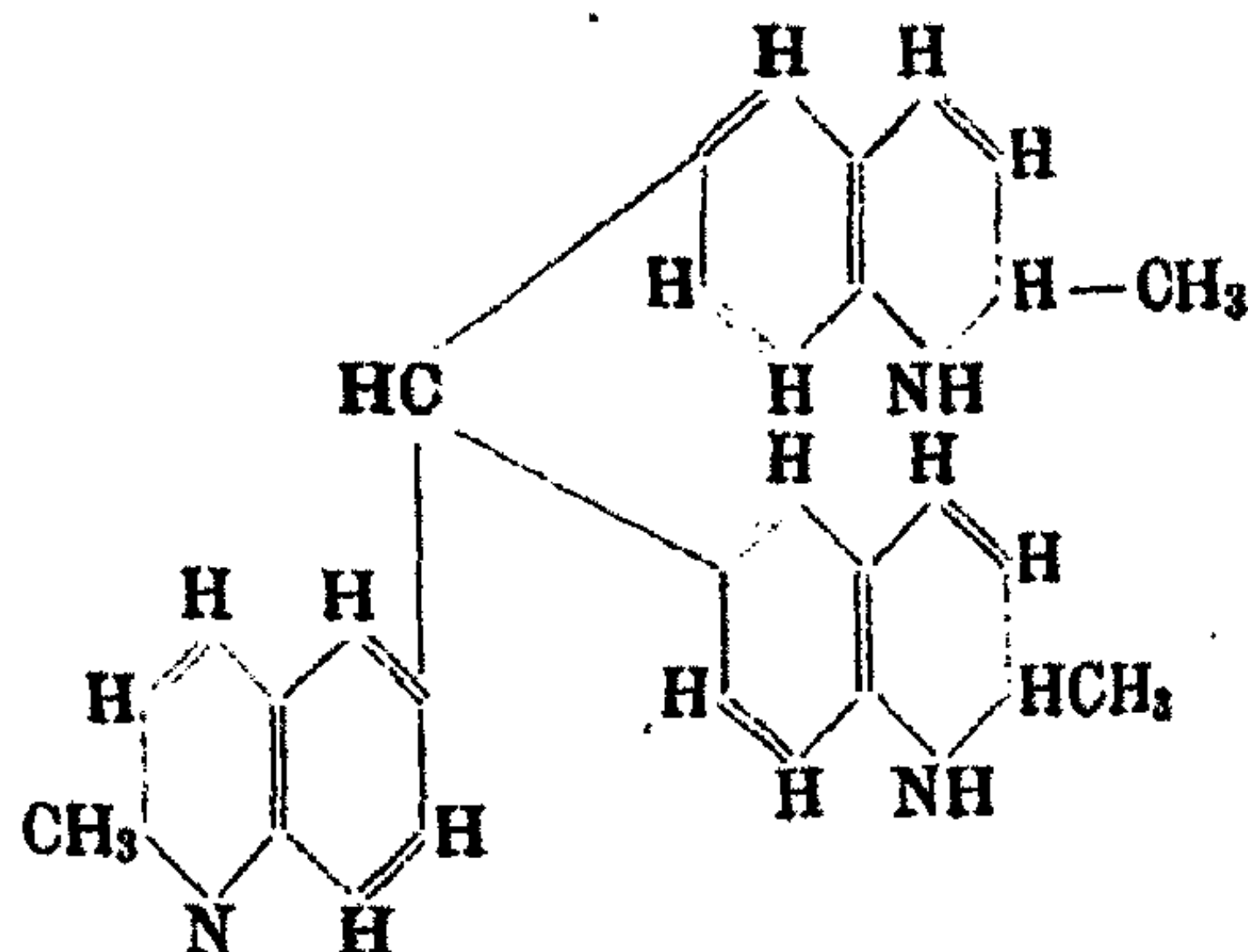
Die Wasserbestimmung gab keine guten Resultate, da bei 65° das Wasser noch nicht entwichen war, beim allmählichen Steigern der Temperatur auf 110° aber die Substanz verharzte. Es wurden bei dieser Temperatur 3.1 pCt. Wasser statt 2 pCt. gefunden.

Die Verbindung erweist sich als Leucobase, denn schon an der Luft, rascher aber beim Oxydiren mit Bleisuperoxyd in saurer oder mit Chloranil in alkoholischer Lösung geht sie in einen prächtig grünen Farbstoff über.

Die Base wird beim Reiben stark elektrisch, löst sich in Säuren, in Aether, Alkohol, Benzol und wird aus Benzollösung, wenn nicht zu concentrirt, durch Ligroin nicht gefällt.

Weder diese Substanz, noch eine der übrigen in dieser Abhandlung beschriebenen, liess sich krystallisiert erhalten.

Die Constitution dieser Leukobase nehmen wir wie nachfolgend an:



Es sind demnach zwei Dihydrochinaldinreste und ein Chinaldinrest mit Methankohlenstoff verbunden.

Die secundären Ammoniakreste verrathen sich durch das Verhalten der Substanz gegen salpetrige Säure, wie auch gegen Benzoylchlorid. Bei Zusatz der salpetrigen Säure zur wässrig salzsauren Lösung scheidet sich ein gelber harziger Körper aus, der in Aether löslich ist. Bei der Oxydation giebt dieser Körper kein Grün mehr.

Die Benzoylirung wurde nach Schotten-Baumann in folgender Weise vorgenommen: 2 g Leukobase in Benzol gelöst, wurden mit 3 g Benzoylchlorid allmählich versetzt und unter Zugabe von verdünnter Natronlauge tüchtig durchgeschüttelt. Die gelbgefärbte Benzolschicht hinterliess beim Verdunsten eine schmierige Masse, die wieder in möglichst wenig Benzol gelöst und so lange mit Ligroin versetzt wurde, bis sich (nachdem reichlich Harzmassen sich abgeschieden hatten) nichts mehr abschied. Aus der nun farblosen Benzol-Ligroinlösung hinterblieb ein weisses Product, das auf Thonellern getrocknet wurde. Eine Spur Chlor, die dem Körper noch anhing, musste durch wiederholtes Schütteln mit Natronlauge entfernt werden, worauf die Verbindung im Wasserstoffstrom getrocknet wurde.

Eine Stickstoffanalyse ergab:

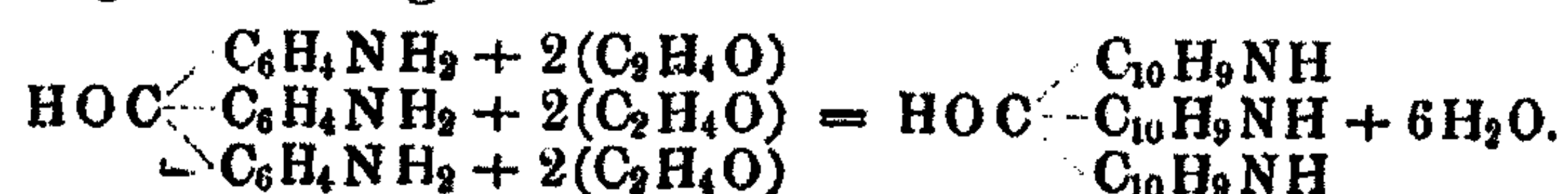
0.1608 g Substanz gaben 11.7 ccm Stickstoff bei 21.3° und 722 ccm B.

Ber. für C ₂₃ H ₃₃ N ₃ O	für C ₄₅ H ₃₇ N ₃ O ₂	Gefunden
7.68	6.45	7.88 pCt.
Monobenzoyl	Dibenzoyl	

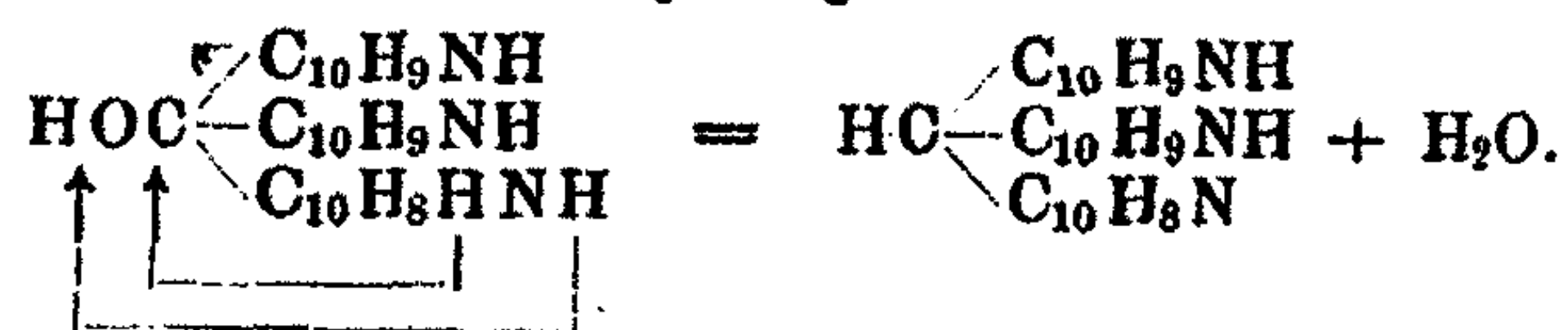
Es war demnach nur ein Benzoylradical eingetreten und die zweite Imidgruppe noch erhalten. In der That reagirte auch die Verbindung noch mit salpetriger Säure.

Die Spaltung der Benzoylverbindung durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 120° ergab Benzoësäure vom Schmelzpunkt 120°.

Die von uns vorgeschlagene Formel der Leukobase wird also durch Verhalten und Analysen gestützt. Es lässt sich aber auch die Bildung einer solchen Verbindung sehr ungezwungen erklären. Nehmen wir den Verlauf der Chinaldinsynthese in der üblichen Weise an, nur mit dem Unterschiede, dass die sonst in Folge der geringen Beständigkeit bihydrischer Chinolinderivate sich abspaltenden Wasserstoffatome in diesem Falle am Trichinaldylmethancomplex haften bleiben, so ergibt sich folgendes Schema:



Es entsteht also zunächst ein Trihydrochinaldylcarbinol. Aber einer dieser Bihydrochinaldinreste führt durch intramoleculare Redaction das Carbinol unter Wasserabspaltung in die Leukobase über



Solche intramoleculare Reductionen bei Hydrochinolinderivaten haben auch schon E. Lellmann und H. Boye¹⁾ beschrieben. Viel merkwürdiger ist, dass die beiden anderen Dihydrochinaldinreste beständig sind und nicht Wasserstoff abgeben. Offenbar trägt hierzu die Verbindung mit dem Methankohlenstoff bei; bisher ist es noch nicht gelungen, ein Bihydrochinolinderivat zu fassen.

Dass eine solche Basis bei der Oxydation einen grünen Farbstoff liefern kann, ist leicht begreiflich, wenn man mit Bamberger²⁾ annimmt, dass ein Hydrochinaldin einem alkylirten Anilin vergleichbar ist. Beispiele hierfür finden sich bereits in der Litteratur³⁾. Der Chinaldinrest verhält sich indifferent wie Phenylradical und wir können daher obige Basis mit der Leukobase des Malachitgrüns vergleichen.

Dass sich der Chinaldinrest wie Phenylrest verhält, hat Herr Raschkowitz nachgewiesen, indem er die Leukobase des Nitro-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1876.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 21.

³⁾ Doebner und v. Miller, diese Berichte XVI, 2468. Es dürfte vielleicht bemerkt werden, dass schon hier und nicht erst in den nachfolgenden von Lellmann und Boye citirten Abhandlungen auf die ähnliche Reaction eines Hydrochinolinderivates mit Dimethylanilin aufmerksam gemacht wurde. Königs und Feer, diese Berichte XVIII, 2389; Einhorn, diese Berichte XIX, 1243.

bittermandelölgrüns darstellte, dieselbe reducirte und nun die Amidogruppe chinaldinisirte, worauf die Verbindung bei der Oxydation Grün gab.

Ein zweiter Versuch, der sich uns unwillkürlich aufdrängte, war der, ob durch Ueberführung der Hydroverbindung in das Trichinaldylmethan, das jetzt mit Triphenylmethan vergleichbar wäre, die Fähigkeit, Farbstoff zu bilden, verloren gehe.

Die naheliegenden Oxydationsmittel, wie Bleisuperoxyd (bei längerer Einwirkung), concentrirte Schwefelsäure (Königs, diese Berichte XII, 2341) gaben unerquickliche Producte. Es wurde daher die Abspaltung der Wasserstoffatome durch Brom versucht¹⁾, welches man zur Eisessiglösung der Basis gab. Es schied sich ein grünlich gefärbter Körper ab, der mit Wasser gewaschen, mit Alkohol übergossen und mit alkoholischem Kali geschüttelt wurde. Unter Abscheidung von Bromkalium ging er in Lösung und konnte trotz mannigfacher Reinigungsversuche durch Ammoniak nur als brauner amorpher Körper erhalten werden, der aber nun mit Oxydationsmitteln in der That nicht nur kein Grün, sondern überhaupt keinen Farbstoff mehr gab. Reducirte man ihn kurze Zeit mit Zinn und Salzsäure, so entstand wieder eine Leukobase, die bei der Oxydation wieder Grün gab. Wenn man das Erhitzen mit Zinn und Salzsäure lange Zeit fortsetzte, so entstand eine Leukobase, die bei der Oxydation einen blauen Farbstoff gab. Wie später gezeigt werden soll, musste hierbei ein Trihydrochinaldylmethan entstanden sein.

Wir haben den Versuch nicht unterlassen aus der Leukobase uns das Grün in grösserer Menge und in einer analysereinen Form zu verschaffen. Aber man weiss, wie schwer für diese Oxydationen das richtige Oxydationsmittel zu finden ist. Wir können daher vorläufig brauchbare analytische Zahlen nicht anführen, aber es hat sich bei der Oxydation ein anderes interessantes Factum ergeben, dass nämlich dem Bidihydrotrichinaldylmethan augenscheinlich dessen Muttersubstanz das Tridihydrotrichinaldylmethan, wenn auch nur in so geringer Menge beigemischt war, dass die Analyse es nicht mehr andeutete. Eine solche Substanz musste nämlich bei der Oxydation Blau geben.

Als nämlich die ätherische Lösung der Leukobase mit einer ätherischen Chloranillösung versetzt wurde, entstand alsbald eine tiefblaue Färbung und nach einiger Zeit schieden sich kupferglänzende Flocken aus, während das Filtrat davon grünen Farbstoff enthielt, der beim Verdunsten des Aethers in schön grünen Krusten zurückblieb.

Der blaue Farbstoff sah sehr einheitlich und rein aus und reichte eben zu einer Analyse. Leider hat dieselbe einen zu niedrigen Kohlen-

¹⁾ Bamberger und Lodter, diese Berichte XXI, 836.

stoffgehalt ergeben, da dem Farbstoff, wie eine qualitative Untersuchung ergab, noch Chlor vom Chloranil anhang.

Wir fügen schliesslich noch an, dass wir das Aldehydblau durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 70° in eine dunkelbraune Lösung überführen konnten, die viel Harz ausgeschieden enthält. Beim Verdünnen mit Alkohol wurde die Lösung (wenn auch schwach) grün gefärbt, intensiv wurde die grüne Färbung durch energische Oxydation. Das Isobutylaldehydblau gab bei gleicher Behandlung kein Grün.

Es muss auffallen, dass während ein Gemisch von Pararosanilin, Aldehyd und Salzsäure beim Erhitzen auf 100° , wie wir gezeigt haben, annehmbare Ausbeuten an der Leukobase giebt, dies beim Erhitzen von Aldehydblau mit Salzsäure nicht der Fall ist. Demnach scheint es, dass das Blau keine nothwendige Zwischenphase zur Leukobase bildet (s. sp.).

Endlich ergibt sich, dass die Schwefelreagentien bei der Bildung unserer Leukobase und deren Oxydation nichts zu thun haben.

Man wird sich erinnern, dass dieses Lucius auch für das nach seiner Methode dargestellte Aldehydgrün behauptet; und zwar bildet sich hier beim Zusammenbringen von Rosanilin, Aldehyd und Schwefelsäure sofort ein grüner Farbstoff, also nicht eine Leukobase. Der Unterschied in der Reaction konnte hier nur in der Anwendung der Schwefelsäure statt der Salzsäure, wie sie Gattermann und Wichmann angewendet haben, liegen, und wir konnten uns in der That überzeugen, dass in diesem Falle die Reaction einen ganz anderen Verlauf nimmt.

Wir operirten nun nach den Angaben von Lucius:

Es wurden 8 g Pararosanilin in einem Gemisch von 22 g concentrirter Schwefelsäure und 30 g Wasser gelöst, hierzu 40 g Aldehyd gegeben und längere Zeit auf 50° unter häufigem Umschütteln erhitzt; sobald ein Tropfen der Mischung mit Alkohol eine grünblaue Färbung gab, wurde auf $1\frac{1}{2}$ Liter verdünnt. Nach Lucius hätte man nun in diese Lösung Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure einleiten müssen. Da aber diese Reagentien nach seinen Angaben nur den Zweck haben, die Nebenproducte des Grüns niederzuschlagen, dieses aber in Lösung zu halten, so wendeten wir, um jede Einwirkung des Schwefels ferne zu halten, Kochsalz an.

Es fiel in der That ein Blau aus, während das Grün in Lösung blieb und nach der Filtration vom Blau durch essigsames Natron niedergeschlagen werden konnte. Dieses Grün wurde an der Luft getrocknet, dann durch Waschen mit Wasser von den Salzen getrennt, hierauf in Alkohol gelöst und mit Aether wieder ausgefällt. Dieses Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether wurde einige Male wieder-

holt, dann das Grün zur Entfernung anhaftender Säure längere Zeit mit verdünntem Ammoniak geschüttelt, abfiltrirt und gut ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde die Alkoholreinigung nochmals wiederholt und die so resultirende Farbstoffbasis bei 55° im Wasserstoffstrome getrocknet.

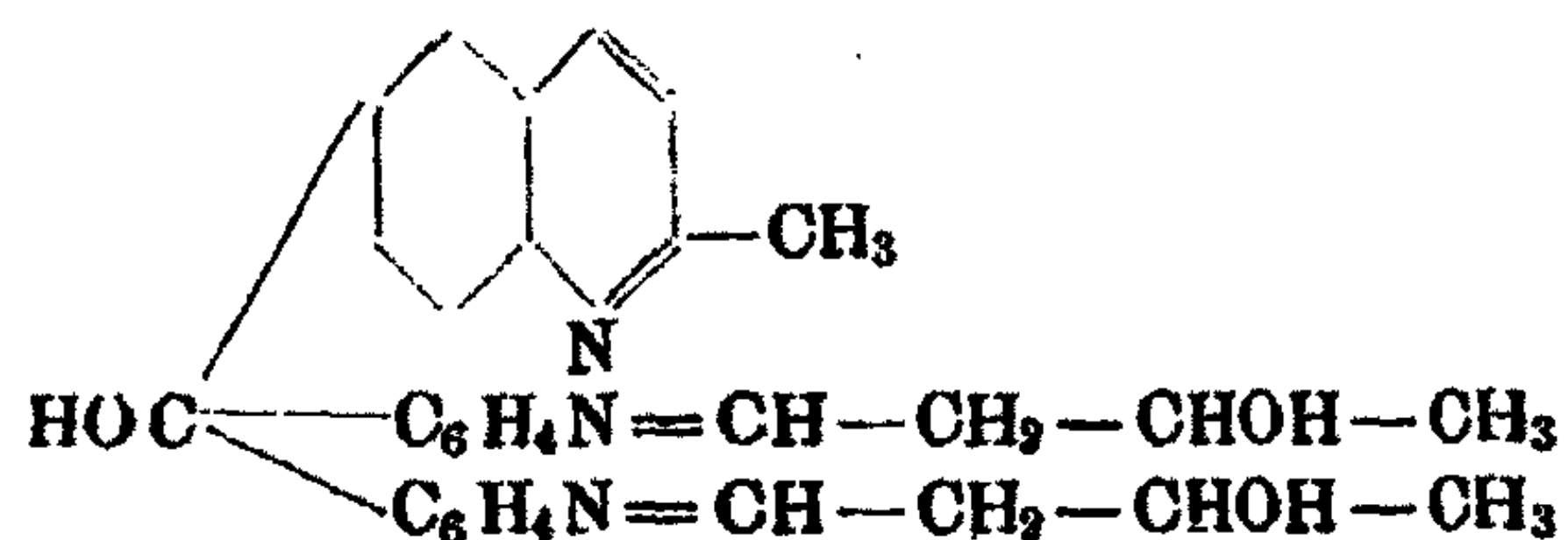
Die Analyse ergab:

0.1992 g Substanz gaben 0.1252 g Wasser und 0.5482 g Kohlensäure.

0.1806 g Substanz gaben 13.2 ccm Stickstoff bei $19^{\circ}/_4$ und 727 mm B.

In Procenten:	C	75.06
	H	6.97
	N	8.04.

Diese Zahlen würden mit einer Substanz stimmen, die aus Pararosanilinbase dadurch entstanden ist, dass 2 Anilinreste sich je mit einem Aldol unter Wasseraustritt condensirt haben, während der dritte Anilinrest in Chinaldin übergegangen ist, wie es folgende Formel veranschaulicht:



Für diese Formel $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_3$ berechnen sich die Zahlen zu:

		Gefunden
C	75.15	75.06 pCt.
H	6.67	6.97 >
N	8.48	8.04 >

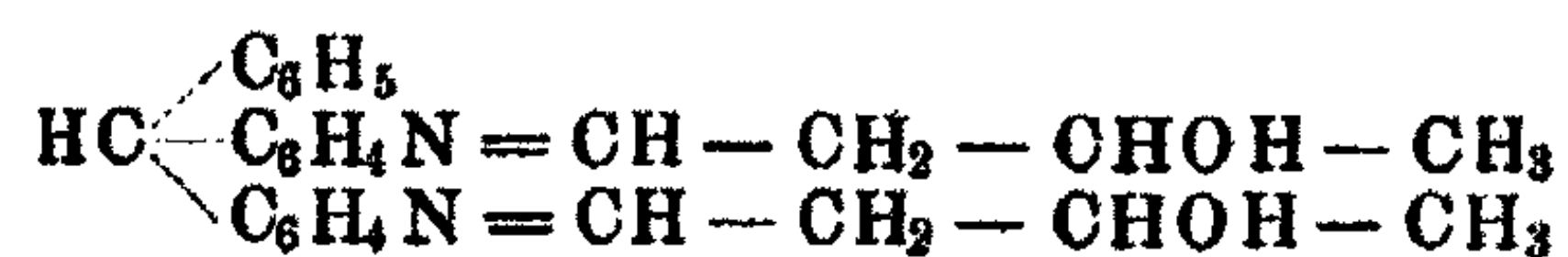
Dieses Grün ist weder so schön noch so lichteucht wie das technische schwefelhaltige Aldehydgrün, immerhin aber zeigt es sich, dass zur Bildung eines Aldehydgrüns der Schwefel thatsächlich nicht nöthig ist. Wir haben sogar einen Augenblick geglaubt, dass am Ende der im technischen Aldehydgrün gefundene Schwefel von Verunreinigungen, von Thioverbindungen herrühren könnte. Es ist klar, dass unter den Verhältnissen der Aldehydgrünbildung nach Lucius, wo Aldehyd mit Schwefelwasserstoff zusammenkommt, sich Mercaptane bilden müssen; aber selbst beim Zusammenbringen von Aldehyd mit unterschwefligsaurem Natron ¹⁾ in salzsaurer Lösung konnten wir deutlich die Bildung von Thioverbindungen bemerken.

Wir waren also allerdings berechtigt, derartige Schwefelverbindungen als Verunreinigungen im technischen Aldehydgrün anzunehmen,

¹⁾ Nach Vortmann, diese Berichte XXII, S. 2307 zersetzt sich ja unterschwefligsaures Natron in Schwefelwasserstoff, Sauerstoff und schweflige Säure.

aber die Analyse Hofmann's gab einen so hohen Schwefelgehalt an, dass es nicht möglich war, den Schwefelgehalt lediglich auf Rechnung dieser Verunreinigungen zu setzen.

Zunächst war festzustellen, ob ein Triphenylmethanabkömmling mit 2 Aldolanilinresten einen grünen Farbstoff liefert. Durch den folgenden Versuch wurde diese Frage in bejahendem Sinne gelöst. Hr. Moog liess auf Diamidotriphenylmethan Aldol in der Kälte einwirken und bekam so eine Leukobase, der man wohl die Formel



zuschreiben durfte. Diese gab bei der Oxydation ein dem obigen Grün fast gleiches Grün. Da aber das Phenylradical unbeschadet der tinctoriellen Eigenschaften des Complexes durch einen Chinidinrest ersetzt werden kann, so ergibt sich die analoge Zusammensetzung für das schwefelfreie typische Aldehydgrün, wie sie in der angeführten Structurformel ihren Ausdruck findet.

Im weiteren Verfolg drängt sich nun die Frage auf, wie soll dieses typische Aldehydgrün, wenn es mit Schwefel liefernden oder Schwefel enthaltenden Ingredienzien behandelt wird, Schwefel aufnehmen, um ins technische Aldehydgrün überzugehen, dessen Schwefelgehalt nach A. W. Hofmann's Analysen zweifellos feststand?

Unseres Erachtens kommt zunächst wohl die doppelt gebundene Stickstoffkohlenstoffgruppe in Betracht, wie sie hier in den Anilinaldolresten, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$, vorliegt.

Dass solche Gruppen anlagerungsfähig sind, ersehen wir aus der Ueberführung des Benzylidenanilins in Benzylanilin¹⁾; dass sie aber auch andere Moleküle als Wasserstoff, beispielsweise Blausäure anlagern würden, war zu erwarten, wenn man das Verhalten ganz analog zusammengesetzter Körper, wie der Hydramide²⁾, berücksichtigt.

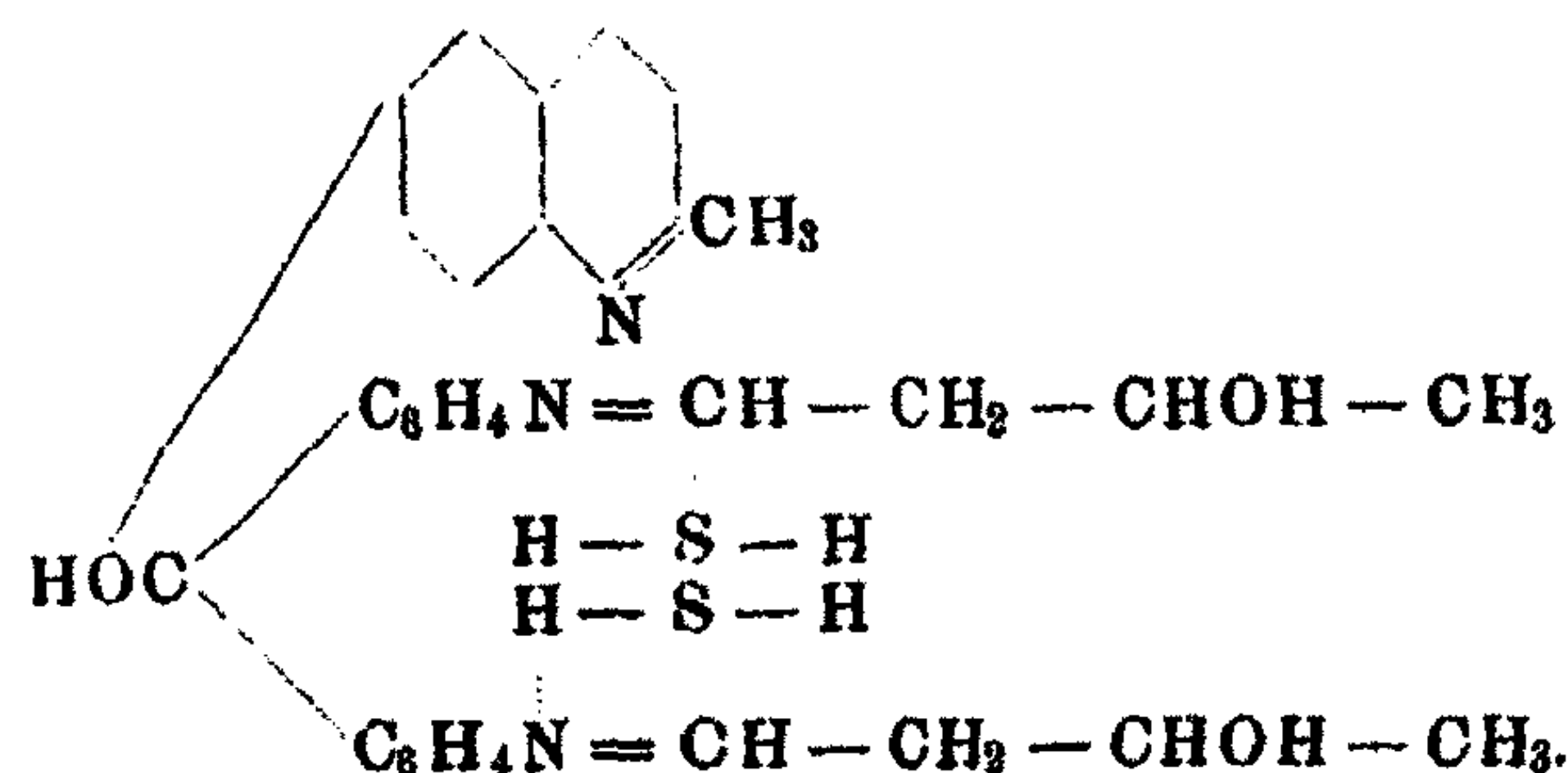
Wir haben an einfacher konstituirten Schiff'schen Basen Schwefelwasserstoff, ferner Blausäure anzulagern versucht, und dabei unsere Vermuthung bestätigt gefunden, interessante Derivate erhalten zu können, die in Kurzem beschrieben werden sollen. Diese bisher noch kaum beachtete Anlagerungsfähigkeit Schiff'scher Basen soll in grösserem Umfange geprüft werden und wird hiermit die Bitte gestellt, dieses Gebiet unserer Schule kurze Zeit zu überlassen.

Bei diesem Verhalten der Aldehydanilinverbindungen (Schiff'schen Basen) durfte man also annehmen, dass, wenn z. B. Schwefelwasser-

¹⁾ O. Fischer, diese Berichte XIX, 748.

²⁾ Erlenmeyer, diese Berichte XI, 149 und Plöchl, Bd. XIII, 2118.

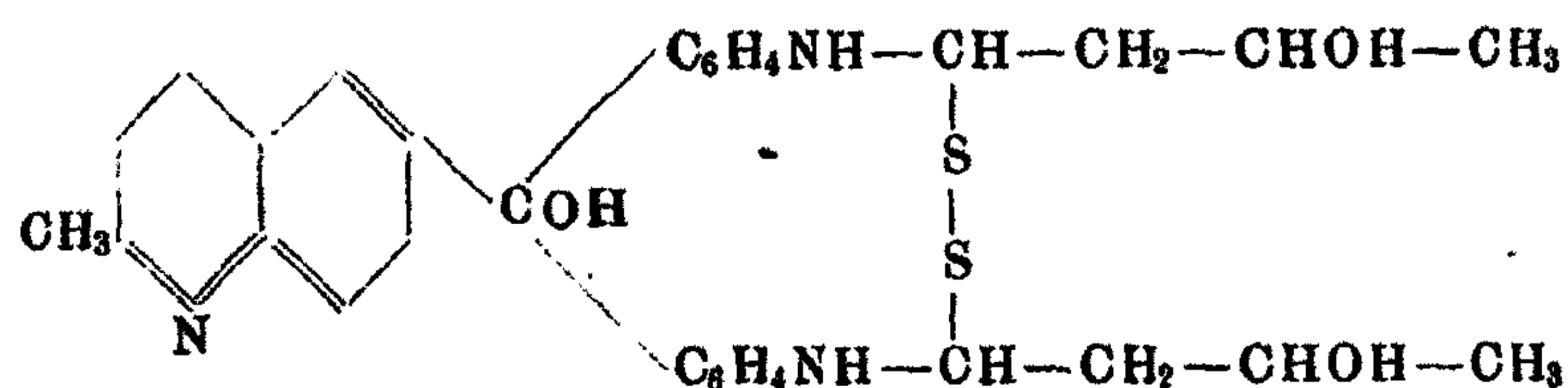
stoff auf unsere Basis reagirte, ein Körper entstehen musste von der Formel



Welche Function kommt aber der schwefligen Säure zu, welche nach Lucius der Schwefelwasserstoffbehandlung folgen muss.

Wir glauben ihr wie auch dem Sauerstoff der Luft eine oxydirende Wirkung zuschreiben zu müssen, wie wir es ja in ihrem Verhalten gegen Schwefelwasserstoff sehen. Sie würde in unserem Falle die beiden Schwefelatome und weiterhin die beiden Aldolreste verbinden und durch diese innigere Verknüpfung zu einem Disulfid die grössere Beständigkeit des Lucius'schen Grün gegenüber dem schwefelfreien Grün erklären.

Wir erwarteten daher, dass das Lucius'sche Grün, welches dargestellt wird, indem man das Gemisch von Rosanilin, Paraldehyd und Schwefelsäure, nachdem man es vorher einige Stunden auf 50° erwärmt (wobei sich bereits Grün gebildet hat) in Schwefelwasserstoffwasser giesst und dann in der Wärme mit schwefliger Säure behandelt, die Zusammensetzung habe



Wir stellten nun diesmal das Aldehydgrün genau nach den Angaben von Lucius unter Anwendung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure dar:

Je 8 g Pararosanilin gelöst in einem erkalteten Gemisch von 22 g concentrirter Schwefelsäure und 30 g Wasser wurden mit 40 g Aldehyd versetzt und etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade auf 50° erhitzt; dann wurde die Reactionsflüssigkeit in 3 Liter gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser gegeben, im Wasserbad auf etwa 90° erhitzt, dann 200 g Schwefligsäurelösung zugegeben und noch einige Zeit gekocht.

Dann wurde erkaltet gelassen und die völlige Abscheidung des noch suspendirt gebliebenen Blaus durch Zusatz von 300 g Kochsalz bewirkt. Aus dem schön grünen Filtrat wurde das Grün mit essigsaurem Natron ausgefällt.

Ein Theil des so erhaltenen, dann auf Thontellern getrockneten Grüns, das einen widerlichen Geruch nach Thioaldehyden besass, wurde zur Reinigung mit Alkohol behandelt, der aber nur einen Theil des Farbstoffs zugleich mit den schwefelhaltigen Verunreinigungen aufnahm.

Dieser Theil des Grüns wurde nicht weiter berücksichtigt; zur Untersuchung diente der in Alkohol unlösliche Theil. Dieser wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Ammoniak daraus das Grün gefällt, filtrirt und diese Operation noch einigemal wiederholt. Nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom bei 60° ergab diese Grünbase folgende Resultate:

0.2174 g Substanz gaben 0.1259 g Wasser und 0.5376 g Kohlensäure.

0.2122 g Substanz gaben 0.1615 g Baryumsulfat.

0.2445 g Substanz gaben 13.6 ccm Stickstoff bei 14° und 17 mm B.

	Ber. für $C_{31}H_{35}N_3S_2O_3$	Gefunden
C	66.31	67.44 pCt.
H	6.24	6.43 „
N	7.48	6.12 „
S	11.40	10.46 „

Diese Zahlen stimmen zwar auf die oben befürwortete Formel nicht so exact, wie man es gewöhnlich von Analysen verlangt, aber bei derartigen nicht krystallisirenden Körpern ist eine völlige Reinigung meist unmöglich und leicht begreiflich, dass geringe Mengen noch nicht geschwefelter Base dem Farbstoff anhängen konnten. Der zu geringe Stickstoffgehalt muss auf die aussergewöhnliche Schwerverbrennlichkeit des Körpers zurückgeführt werden.

In dem vorliegenden Falle tritt übrigens die Entstehung des Körpers für den Einblick in dessen Constitution gegenüber den analytischen Beweiswerthen so in den Vordergrund, dass die erhaltenen Zahlen als Bestätigung genügend sein dürften.

Diese Schwefelung des typischen Aldehydgrüns verlief nach unserer Ansicht in 2 Phasen, deren erste vom Schwefelwasserstoff, die zweite von der schwefligen Säure bewirkt wurde. Es war demnach zu beweisen, dass nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff der Schwefeintritt in das Molekül schon erfolgt sei.

Es wurde demnach in eine schwefelsaure, verdünnte Lösung des schwefelfreien Aldehydgrüns Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach längerem Stehen wurde der Farbstoff mit essigsaurem Natron ausgesalzen, etwas gewaschen und dann in Schwefelsäure gelöst. Der ausgeschiedene Schwefel wurde mit Schwefelkohlen-

stoff, dieser aber mit Aether entfernt, dann die wässrige Lösung mit Ammoniak gefällt und die Farbbase gut ausgewaschen. Hierauf wurde dieselbe in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, gut ausgewaschen und diese Operation öfters wiederholt, so dass die Waschwässer keine Spur Schwefelsäure mehr zeigten. Dieser Körper, der das erste Schwefelwasserstoffanlagerungsproduct sein müsste, konnte nicht analysenrein erhalten werden, aber das, was uns interessirte, ob die Schwefelung bereits vor sich gegangen sei, konnten wir durch den Schwefelgehalt, den wir beim Zersetzen der Körpers mit rauchender Salpetersäure in Form von Schwefelsäure resp. schwefelsaurem Baryum bekamen, zweifellos konstatiren.

Diese nach Lucius durchgeführte Methode der Aldehydgrün-darstellung unterscheidet sich von der Cherpín'schen Darstellung des Usèbe'schen Grüns dadurch, dass bei ihr als Schwefelagentien Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure, bei der Cherpín'schen Methode aber unterschwefligsaures Natron zur Anwendung kommen.

Bei diesem Unterschied der Agentien war es durchaus nicht selbstverständlich, dass das Lucius'sche und Usèbe'sche Grün identisch seien und wir haben daher schliesslich auch noch die Cherpín'sche Methode, nach welcher das Aldehydgrün oder Usèbe'sche Grün zuerst dargestellt wurde und bei welcher die Anwendung von unterschwefligsaurem Natron eine so bedeutsame Rolle spielte, wiederholt.

Hrn. Dr. H. Buff in Crefeld, der seiner Zeit das Aldehydgrün mit unterschwefligsaurem Natron im Grossen darstellte, verdanken wir die genaue Vorschrift dieser Darstellung. Buff schreibt uns: »30 kg concentrirte Schwefelsäure werden mit 10 kg Wasser verdünnt und nach dem Erkalten 20 kg Fuchsin eingeührt und bis zur vollständigen Lösung in einen warmen Raum gestellt. Von dieser Lösung werden je 3 kg in einen grossen Glaskolben gebracht und mit 4 kg Aldehyd vorsichtig vermischt und dabei fortwährend umgeschüttelt. Um eine zu starke Erwärmung zu vermeiden, wird die Flasche von Zeit zu Zeit in kaltes Wasser getaucht. Die Farbe der Mischung wird allmählich blaugrün und die Reaction als beendet angesehen, wenn ein Tropfen der Masse saures Wasser rein blau färbt. Man giesst nun den Inhalt des Kolbens in eine siedende verdünnte Lösung von 2 kg unterschwefligsaurem Natron und kocht nochmals durch. Es scheidet sich ein graublauer Körper aus, der von der grünen Lösung abfiltrirt wird. Das Filtrat wird mit 4 kg essigsauren Natrons ausgefällt. Der Niederschlag wird filtrirt, gewaschen und sehr vorsichtig getrocknet, wenn Letzteres überhaupt verlangt wurde, was meistens nicht der Fall war«.

Wie aus dieser Vorschrift ersichtlich, bildet sich auch hier das Grün schon vor dem Zusatz des unterschwefligsauren Natrons, und

zwar muss es, da bis hierher die Bedingungen der Darstellung dieselben sind, wie bei der Lucius'schen Methode, auch dieselbe Zusammensetzung haben wie das typische (schwefelfreie) Aldehydgrün. Eine Abweichung konnte erst bei der Schwefelung auftreten.

Wir haben genau nach der Buff'schen Methode gearbeitet, hatten aber hier ebenso wie bei der Darstellung nach Lucius unter dem Mangel grösserer Gefässe zu leiden, sodass nur recht mässige Quantitäten des Farbstoffes erhalten wurden, deren völlige Reindarstellung eben deshalb sehr erschwert wurde. Das Grün, das wir erhielten und das wir in früher beschriebener Weise reinigten, liess zwar bei der Analyse, deren wir eine ganze Menge machten, leicht erkennen, dass hier nur halb so viel Schwefel vorlag, als beim Lucius'schen Grün, aber die analytischen Resultate waren im Allgemeinen noch bedeutend schlechter als beim Lucius'schen Grün.

In dieser Noth wurden wir aufs Freudigste überrascht durch die Zusendung einer respectablen Quantität technischen Aldehydgrüns, die Hr. Dr. Buff in höchst liebenswürdiger Weise speciell für unsere Zwecke nach der Hyposulfitmethode, also nach der ehemals Cherpia'schen Methode, in seinen Werkstätten hat darstellen und uns übersenden lassen. Wir möchten diesem Herrn und auch dem Chemiker der Fabrik, Hrn. Dr. Blümlein, an dieser Stelle unseren wärmsten Dank aussprechen.

Dieses Grün, dessen Ausfärbungen ausserordentlich schön waren, haben wir in folgender Weise gereinigt:

Es wurde ein Theil mit Alkohol ausgezogen, der in Alkohol unlösliche Theil in Schwefelsäure gelöst und die Lösung von ungelösten Beimengungen filtrirt. Auf Ammoniakzusatz fiel die Farbbase in schön grünen Flocken aus, die filtrirt, gut ausgewaschen und noch mehrmals auf dieselbe Weise behandelt wurden.

Getrocknet wurde wie gewöhnlich zuerst auf dem Thonteller und dann in der Liebig'schen Trockenröhre bei 65° im Wasserstoffstrom.

Jetzt stimmten die analytischen Zahlen in erwünschter Weise mit einer Formel, wie sie für das Lucius'sche schwefelfreie Aldehydgrün aufgestellt wurde, in der aber die zwei Anilinaldolreste nur durch ein Schwefelatom verbunden waren.

0.1767 g Substanz gaben 0.1058 g Wasser und 0.4584 g Kohlensäure.

0.2322 g Substanz gaben 0.1410 g Wasser und 0.6064 g Kohlensäure.

0.2059 g Substanz gaben 15.4 ccm Stickstoff bei 24° und 717 mm B.

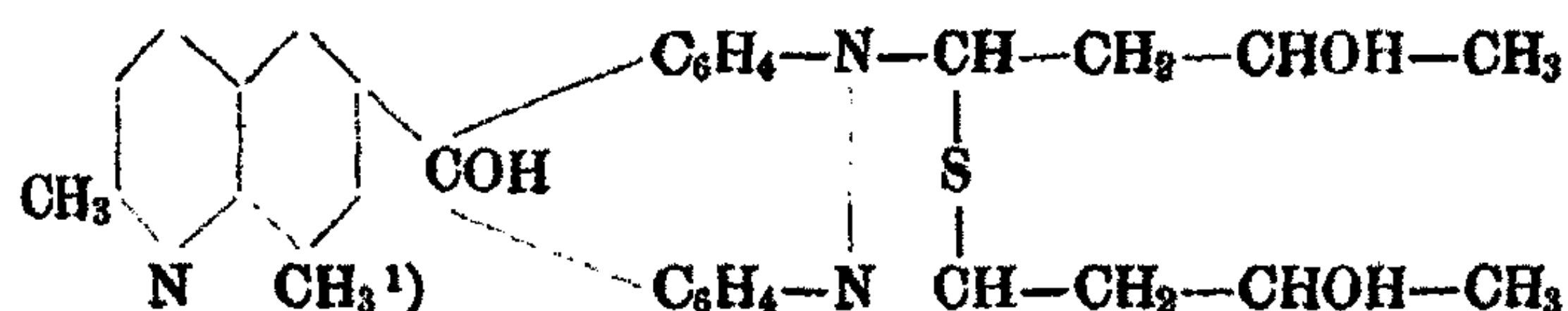
0.2141 g Substanz gaben 0.1022 g Barymsulfat.

Ber. für $C_{32}H_{35}N_3O_3S$		Gefunden	
C	70.97	70.75	71.23 pCt.
H	6.47	6.65	6.72 „
N	7.76	7.96	— „
S	5.91	6.55	— „

Es zeigt sich also die interessante Thatsache, dass beim Behandeln des typischen Aldehydgrüns mit unterschwefligsaurem Natron ein beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure aber zwei Schwefelatome aufgenommen werden.

Offenbar hat sich hier der nascente Schwefel an die zwei Aldolreste angelagert, denn wäre es der aus der Zersetzung des unterschwefligsauren Natrons hervorgehende Schwefelwasserstoff gewesen, so wäre nicht einzusehen, warum hier nicht dieseibe Verbindung entstehen sollte, wie nach der Methode von Lucius, wo Schwefelwasserstoff zur Anwendung kommt.

Es ergibt sich demnach für das technische Aldehydgrün von Cherpin oder das Usèbe'sche Grün die Formel:



Wir sind bei dieser langwierigen und mühsamen Arbeit von Hrn. J. Hofer mit ebenso grossem Fleiss als Geschick unterstützt worden und sprechen demselben unseren verbindlichsten Dank aus.

276. W. v. Miller und J. Plöchl: Farbstoffe aus Hydrochinaldin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Unter den mancherlei Möglichkeiten, die wir für die Formel des Aldehydgrüns bei Beginn der vorhergehend beschriebenen Untersuchung ins Auge fassten, war auch folgende:

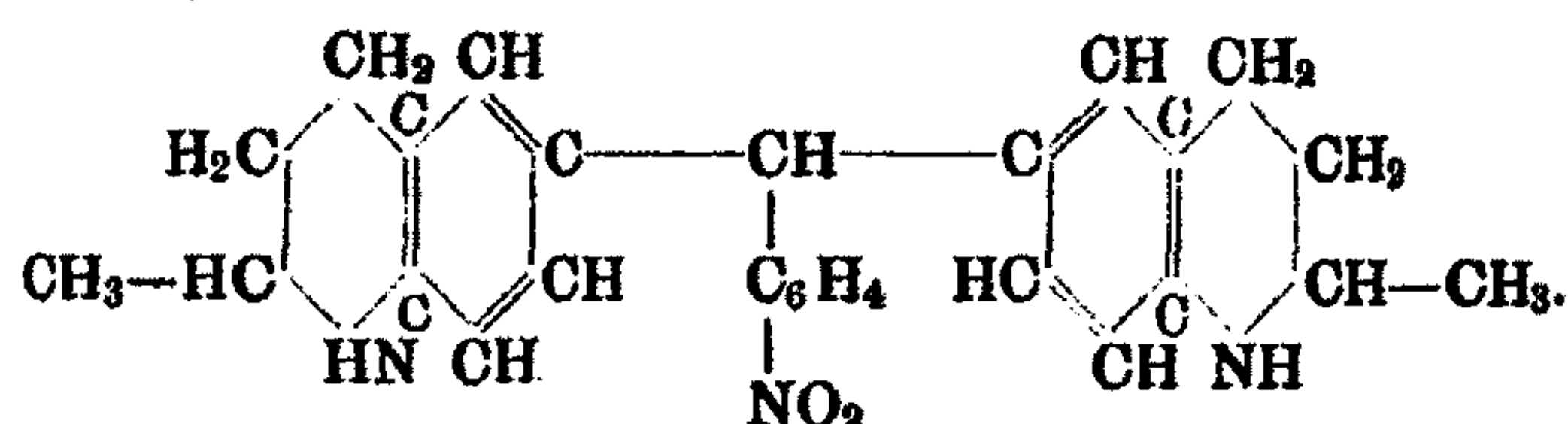
Gattermann und Wichmann, welche, wie erwähnt, ihr Aldehydblau als ein Trichinaldylcarbinol auffassen, lassen mit Rücksicht auf den hierfür zu hoch gefundenen Wasserstoffgehalt die Möglichkeit zu, dass in ihrem Aldehydblau hydrirte Chinolinreste vor-

¹⁾ Im technischen Aldehydgrün liegt natürlich ein Homologes des aus Pararosanilin dargestellten Grüns vor. Ob aber das Methyl im Chinaldin- oder Anilinaldolrest ist, muss vorläufig offene Frage bleiben.

kommen.¹⁾ War nun das Blau in der That ein hydrirtes Trichinaldylcarbinol, so war dessen Synthese in folgender Weise gegeben:

Tetrahydrochinaldin giebt mit Benzotrichlorid einen malachitartigen Farbstoff²⁾. Wie Bamberger³⁾ ausführlich auseinander gesetzt hat, beruht dies darauf, dass sich Hydrochinoline wie Alkylaniline verhalten. Dafür sprachen auch die Versuche von Königs und Feer⁴⁾, von Einhorn⁵⁾, von Lellmann und Boye⁶⁾.

Das Tetrahydrochinaldin konnte daher voraussichtlich mit Benzaldehyd in eine der Leucobase des Bittermandelölgrüns analoge Basis und mit Nitrobenzaldehyd demnach in eine Verbindung folgender Formel übergeführt werden:



Diese Base entsprach der Leucobase des Nitrobittermandelölgrüns und musste sich auch wie diese verhalten.

Wenn man nun diese Basis zur Amidoverbindung reducirt und dann chinaldinirt, so musste ein Product entstehen, das bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure die Leucobase des Gattermann-Wichmann'schen Aldehydblaus das hydrirte Trichinaldylmethan darstellte. Diese Base wollten wir dann zum Aldehydblau oxydiren und dieses mit Schwefelreagentien in Grün überführen. Wir dachten, dass sich die Schwefelverbindungen an einen Ammoniakrest anlagern würden, diesen in eine quartäre Ammoniumgruppe verwandelnd, so dass das Grün in analoger Weise entstehe, wie das Methylgrün⁷⁾ durch Anlagerung von Chlormethyl an Methylviolett.

Diese vorläufigen theoretischen Auseinandersetzungen wurden durch das Experiment geprüft. Die Ergebnisse der zu diesem Behufe angestellten Versuche zeigen aber zur Genüge, dass man auf dem angedeuteten Wege weder zum Gattermann-Wichmann'schen Aldehydblau noch zu einem hieraus derivirenden schwefelhaltigen Aldehydgrün gelangen kann; die erhaltenen Körper haben ganz andere Zusammensetzung und andere Eigenschaften, stehen also in keiner

¹⁾ Diese Berichte XXII, 233.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2463.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 21.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 2389.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 1243.

⁶⁾ Diese Berichte XXIII, 1375.

⁷⁾ E. und O. Fischer, diese Berichte XII, 2351.

näheren Beziehung zu den genannten Farbstoffen; sie bieten jedoch soviel Interesse, dass ihnen im Nachfolgenden eine kurze Beschreibung gewidmet sein soll.

Einwirkung von *p*-Nitrobenzaldehyd auf Tetrahydrochinaldin.

Das zur Verwendung gekommene Hydrochinaldin wurde in sorgfältiger Weise dargestellt und mit Hilfe der Acetylverbindung gereinigt. Oefteres Destilliren der Hydrobase ist nicht zu empfehlen, weil hierbei wieder ein allmählicher Uebergang in die nicht hydrirte Base einzutreten scheint.

Auf 17 g so gereinigten Tetrahydrochinaldinchlorhydrats wurden 8 g *p*-Nitrobenzaldehyd gegeben, die Mischung mit absolutem Alkohol eben in Lösung gebracht und nach Zusatz von 20 g Chlorzink zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung des Reactionproductes geschah in ähnlicher Weise wie bei der Darstellung von Bittermandelölgrün. Es war nur wenig Hydrochinaldin unangegriffen geblieben. Die Trennung vom Zink geschah durch concentrirte Natronlauge und der hierbei bleibende feste Rückstand wurde nach dem Abfiltriren, Waschen und Trocknen mit salzsaurem Alkohol in der Hitze in Lösung gebracht. Beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz des Condensationsproductes in gelben Flocken aus. Die Base, welche man aus diesem Salz durch Ammoniak bekommt, ist amorph, löst sich in Benzol, Alkohol und Aether leicht auf und wird aus der Benzollösung durch Ligroïn wieder in gelben amorphen Flocken abgeschieden. Aus der Mutterlauge des obigen salzsauren Salzes konnten noch erhebliche Mengen der Basis gewonnen werden. Dieser Substanz sollte die Zusammensetzung eines Mononitrophenylbitetrahydrochinaldylmethans zukommen und da sie mit der Leucobase des Bittermandelölgrüns zu vergleichen war, so musste sie bei der Oxydation Grün geben. Diese Reaction traf auch in der That zu, es entstand durch Chloranil in alkoholischer Lösung ein prachtvolles Grün. Von einer Analyse dieser Substanz musste ihrer schwierigen Reinigung wegen abgestanden werden.

Amidophenylbitetrahydrochinaldylmethan. Die Reduction der vorbeschriebenen Nitrobase wurde mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade durchgeführt. Das Zinn der anfangs braunen, dann hellgelben Reductionsflüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und aus der eingeengten salzsauren Lösung mit Ammoniak die Amidobase gefällt. Dieselbe hielt anorganische Bestandtheile zurück, konnte aber nach dem Trocknen durch Lösen in Alkohol davon getrennt werden. Die nach dem Verdampfen des Alkohols wieder in salzsaure Lösung gebrachte Basis wurde mit

Ammoniak gefällt, nach dem Trocknen in Benzol gelöst und durch Ligroïn erst harzige Bestandtheile, dann weisse amorphe Flocken gefällt. Diese wurden abfiltrirt, getrocknet und durch wiederholte Lösung in Benzol und Fällen mit Ligroïn allmählich in anscheinend reinem Zustande erhalten. Eine Stickstoffbestimmung lieferte in der That Zahlen, welche auf die erwartete Formel stimmten.

0.0992 g Substanz gaben 9.6 ccm Stickstoff bei 19° und 713.5 mm B.

Ber. für $C_{37}H_{31}N_3$	Gefunden
N 10.58	10.56 pCt.

Diese Base musste ihrer Zusammensetzung nach bei der Oxydation Violett geben. Man erhält auch wirklich, wenn man ihre alkoholische Lösung mit Chloranil oxydirt, einen prächtigen rothvioletten Farbstoff.

Die Leucobase löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, nicht aber in Ligroïn. In Wasser ist sie unlöslich. Ihre salzsaure Lösung giebt mit Platin- oder Quecksilberchlorid amorphe Niederschläge, die beim Erhitzen sich rasch färben. Der Amidorest verräth sich durch die Isonitrilreaction, erlaubte aber auch die Darstellung einer Benzoylverbindung.

Benzoylverbindung. Dieselbe wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode in der Weise dargestellt, dass zu der benzolischen Lösung der Base nach und nach Benzoylchlorid und Natronlauge gegeben und dieselbe ordentlich durchgeschüttelt wurde. Nach beendigter Reaction wurde die benzolische Lösung verdampft, der Rückstand wieder in Benzol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Ligroïn von harzigen Beimengungen getrennt. Beim Eindampfen der Benzolligroïnlösung schieden sich weisse, warzige Krystallaggregate aus, welche aus Benzolligroïn umkrystallisirt in Form seidenglänzender Wäzchen von deutlich krystallinischer Structur erhalten wurden.

Eine Stickstoffanalyse ergab:

0.0804 g Substanz gaben 6.6 ccm Stickstoff bei 26° C. und 711 mm B.

Ber. für $C_{34}H_{35}N_3O$	Gefunden
N 8.38	8.57 pCt.

Es liegt demnach ein Monobenzoylproduct vor.

Ueberführung des Amidokörpers in das Chinaldinproduct. 40 g des Amidokörpers wurden in 100 g concentrirter Salzsäure gelöst und allmählich bei Wasserbadtemperatur 25 g Aldehyd eingetragen. Nach dreistündigem Erhitzen hatte sich aus der braunen Flüssigkeit etwas Harz ausgeschieden; sie wurde nun stark verdünnt und in früher beschriebener Weise mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure behandelt. So resultirte schliesslich durch Abscheidung der Harzsubstanzen eine gelb gefärbte Lösung, aus der das gesuchte Product durch Ammoniak als bräunlich gefärbter amor-

pher Körper gefällt wurde. Derselbe ist leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroin. In analysenreine Form konnte er nicht gebracht werden. Bei der Oxydation gab er ein bläulich-grünes Grün, woraus sich ergibt, dass ein Chinaldinrest in tinktorieller Beziehung ebenso indifferent ist wie ein Phenylrest. Die Leukobase entspricht demnach der Leukobase des Bittermandelölgrüns.

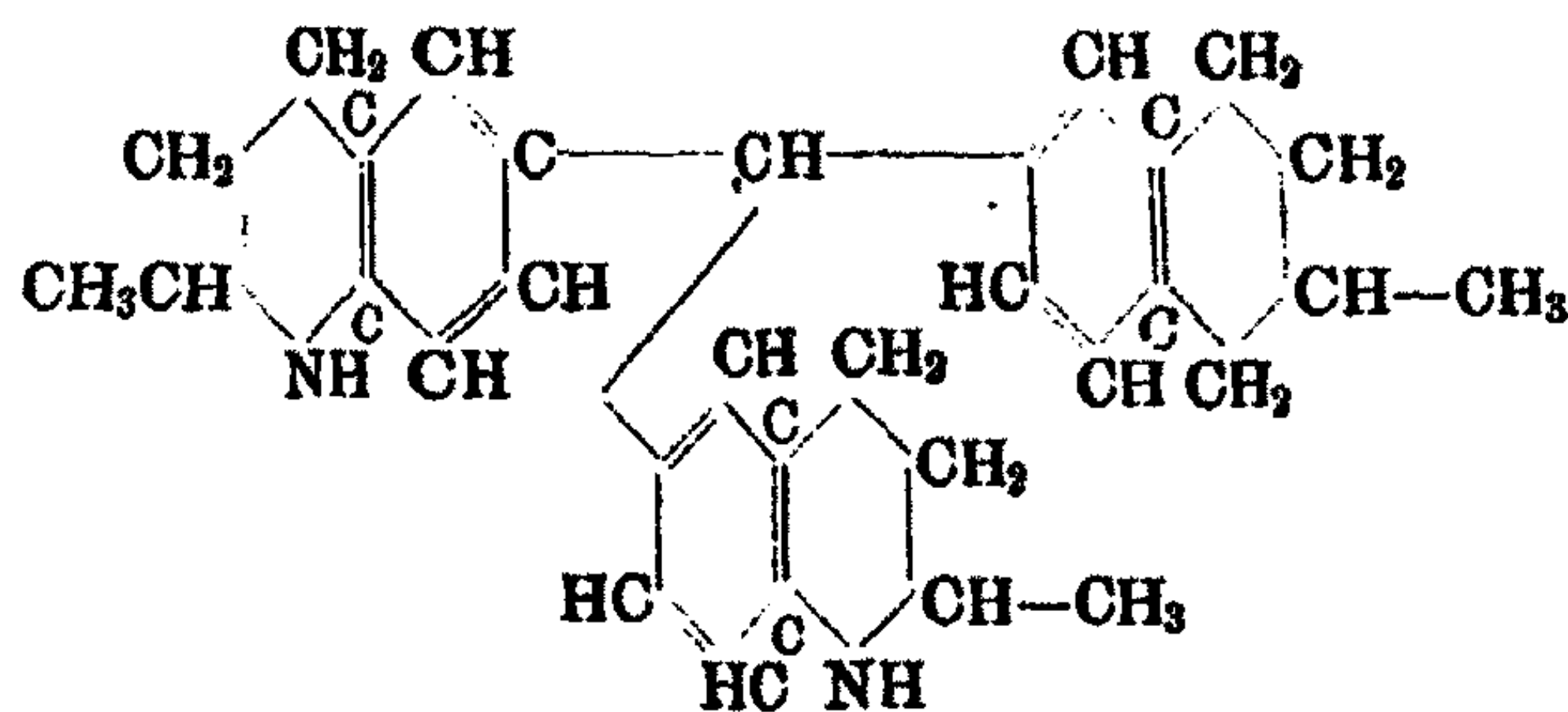
Bei Oxydation der Leukobase in ätherischer Lösung mit Chloranil zeigte es sich, dass neben dem Grün sich auch in geringer Menge ein blauvioletter Farbstoff bildet; wahrscheinlich entstammte derselbe einem Methanderivat, das neben zwei Tetrahydrochinaldinresten auch einen dihydrischen enthält (s. Aldehydgrünabhandlung).

Reduction des Chinaldinproducts.

20 g des rohen Chinaldinproducts wurden mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Nach beendeter Reaction hatte sich am Boden des Kolbens ein harziges Zinndoppelsalz des Reductionsproductes abgeschieden. Aus der überstehenden Lösung konnte nach Zusatz von Natronlauge durch Aether etwas Basis ausgezogen werden.

Die Hauptmenge der hydrirten Substanz war aber im abgeschiedenen Zinndoppelsalz enthalten. Dieses wurde nun wiederholt mit Natronlauge in der Wärme behandelt, um das Zinn möglichst zu entfernen. Den trockenen Harzkuchen nahm man mit Aether auf, filtrirte von ungelösten Bestandtheilen und liess das Lösungsmittel wieder verdampfen. Der Rückstand wurde jetzt in verdünnter Salzsäure gelöst, stark verdünnt, von ausgefallenen harzigen Antheilen filtrirt und die Basis mit Ammoniak ausgefällt. Auf diese Weise erhielt man die Substanz zunächst in Form gelblich gefärbter amorpher Flocken, welche auf Thontellern getrocknet wurden. Zur weiteren Reinigung wurde dieselbe in Benzol gelöst und durch Zusatz von Ligroin die Abscheidung von harzigen und gefärbten Verunreinigungen bewirkt. Als das Benzolligroingemisch bei weiterem Zusatz von Ligroin nichts mehr ausschied, wurde es verdampfen gelassen, wobei die Basis in fast weissen Flocken zurückblieb.

Dieser Basis musste die Formel eines Tritetrahydrochinaldylmethans zukommen:



Damit stimmten auch die analytischen Zahlen:

0.2238 g Substanz gaben 0.1660 g Wasser und 0.6731 g Kohlensäure.
0.1822 g Substanz gaben 15.4 ccm Stickstoff bei 20° und 714 mm Barom.

	Ber. für $C_{31}H_{37}N_3$	Gefunden
C	82.48	82.03 pCt.
H	8.20	8.24 »
N	9.31	9.12 »

Diese Basis löst sich in Alkohol, Aether und Benzol und wird aus nicht zu concentrirten Benzollösungen durch Ligroin nicht ausgefällt.

Bei der Oxydation mit Chloranil in ätherischer Lösung liefert sie einen schönen blauvioletten Farbstoff, der sich in kupferglänzenden Flocken erhalten lässt.

Dieses Blau konnte mit unterschwefligsaurem Natron oder mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure nicht in Grün übergeführt werden, wohl aber durch Erhitzen mit Jodmethyl. Schon Salzsäure allein bewirkt den Umschlag von blau in grün, das aber in letzterem Falle beim Verdünnen mit Wasser wieder in blau übergeht. Die Analogie dieses blauen Farbstoffes mit dem Methylviolett, aus welchem durch Anlagerung von Chlormethyl Methylgrün entsteht, ist unverkennbar.

Auch bei dieser Arbeit wurden wir von Hrn. Hofer aufs Thatkräftigste unterstützt.

277. W. v. Miller: Zur Chinaldinsynthese.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen technischen Hochschule zu München.]

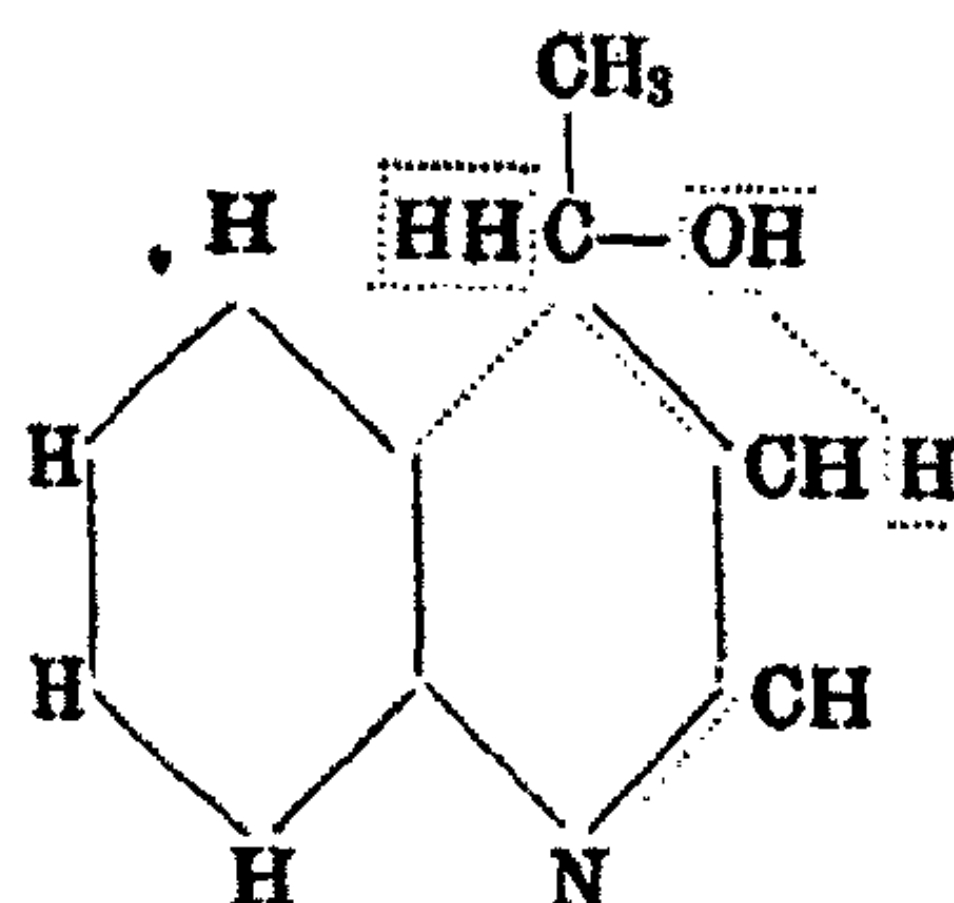
(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

So viele Chinolinderivate auf dem Wege der Chinaldinsynthese auch schon dargestellt worden sind, so ist doch der Verlauf derselben immer noch in Dunkel gehüllt und zwar wird die Erklärung dadurch erschwert, dass im Chinaldin das Methyl nicht in der γ -Stellung, sondern in der α -Stellung des Pyridinkerns sich befindet.

Wenn man sich die Frage vorlegt, in welcher einzelnen Phasen die Chinaldinsynthese verläuft, so ist für deren Beantwortung die Thatsache wichtig, dass bei der Darstellung des α -Phenylchinolins aus

Anilin und Zimmtaldehyd Döbner und ich ¹⁾ als erstes Einwirkungsproduct Zimmtanilid $C_6H_5-N=CH-CH=CH-C_6H_5$ haben fassen können. Es würde also aus Analogiegründen bei der Chinaldinbildung die Annahme eines Anilids des Crotonaldehyds $C_6H_5N=CH-CH=CH-CH_3$ oder der entsprechenden aldolartigen Verbindung $C_6H_5N=CH-CH_2-CHOH-CH_3$ als Zwischenproduct wohl statthaft sein.

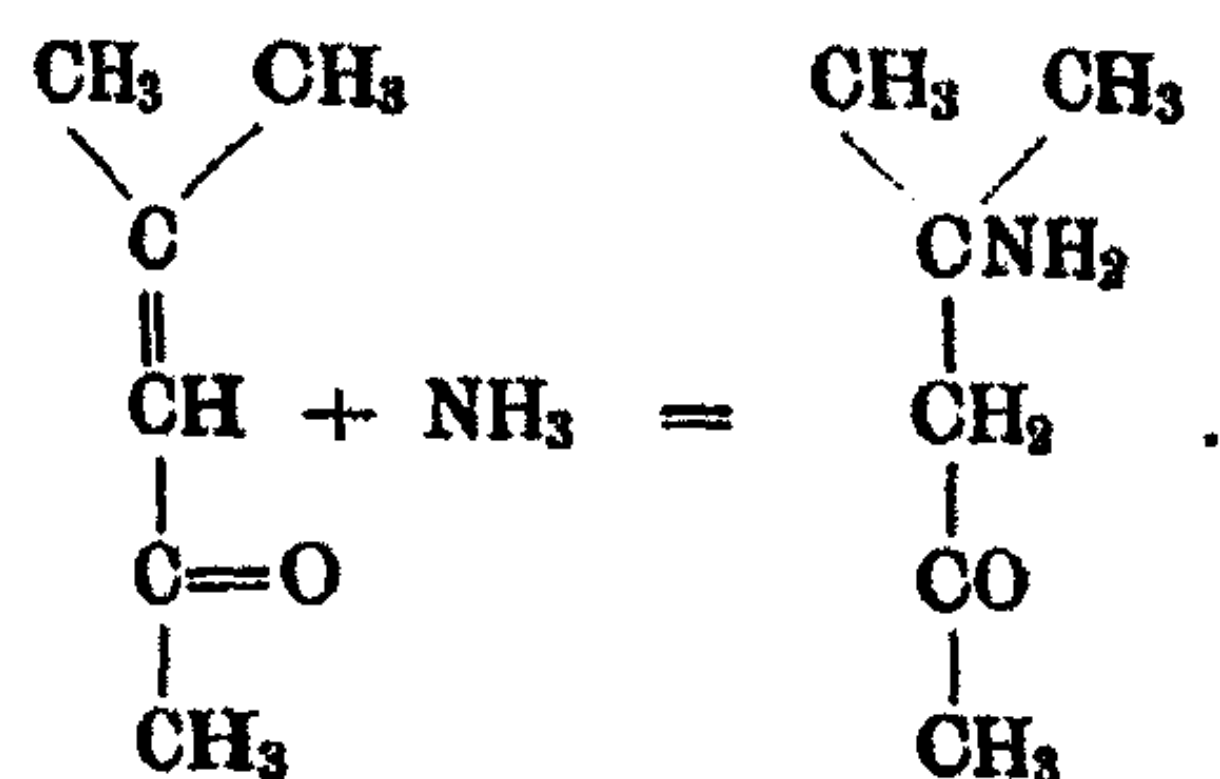
Es wäre nun nichts natürlicher als die Annahme, dass wenn diese Aldolseitenkette mit dem Anilinrest zum Pyridinring sich schliesst, dieses in der Weise geschähe, dass das Methyl in die γ -Stelle träte.



Diesen Verlauf der Chinaldinsynthesen nehmen in der That neuerdings Hugo Schiff und Vanni ²⁾ an, ohne zu beachten, dass die α -Stellung des Methyls im Chinaldin von Döbner und mir ³⁾ auf das Bestimmteste nachgewiesen worden ist.

Die Annahme Schiff's hat demnach trotz ihrer Einfachheit keine Berechtigung, wogegen die Erklärung der Chinaldinsynthese durch C. Beyer ⁴⁾ alle Beachtung verdient.

C. Beyer vergleicht dieselbe mit der Bildung des Diacetonamins aus Mesityloxyd und Ammoniak:



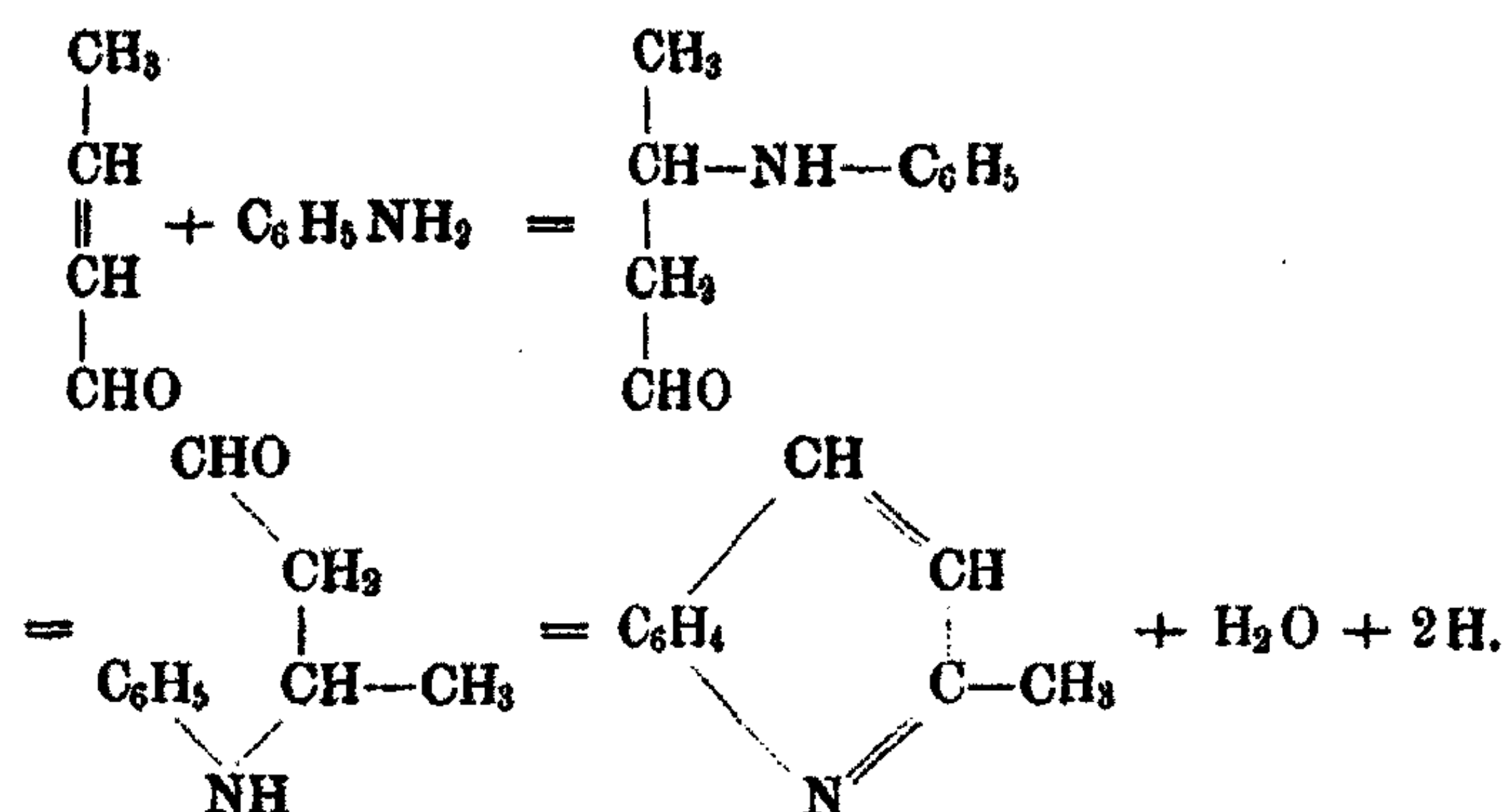
Indem er nun für Mesityloxyd Crotonaldehyd, für Ammoniak Anilin setzt, kommt er zu folgendem Aufbau:

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1665.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 319.

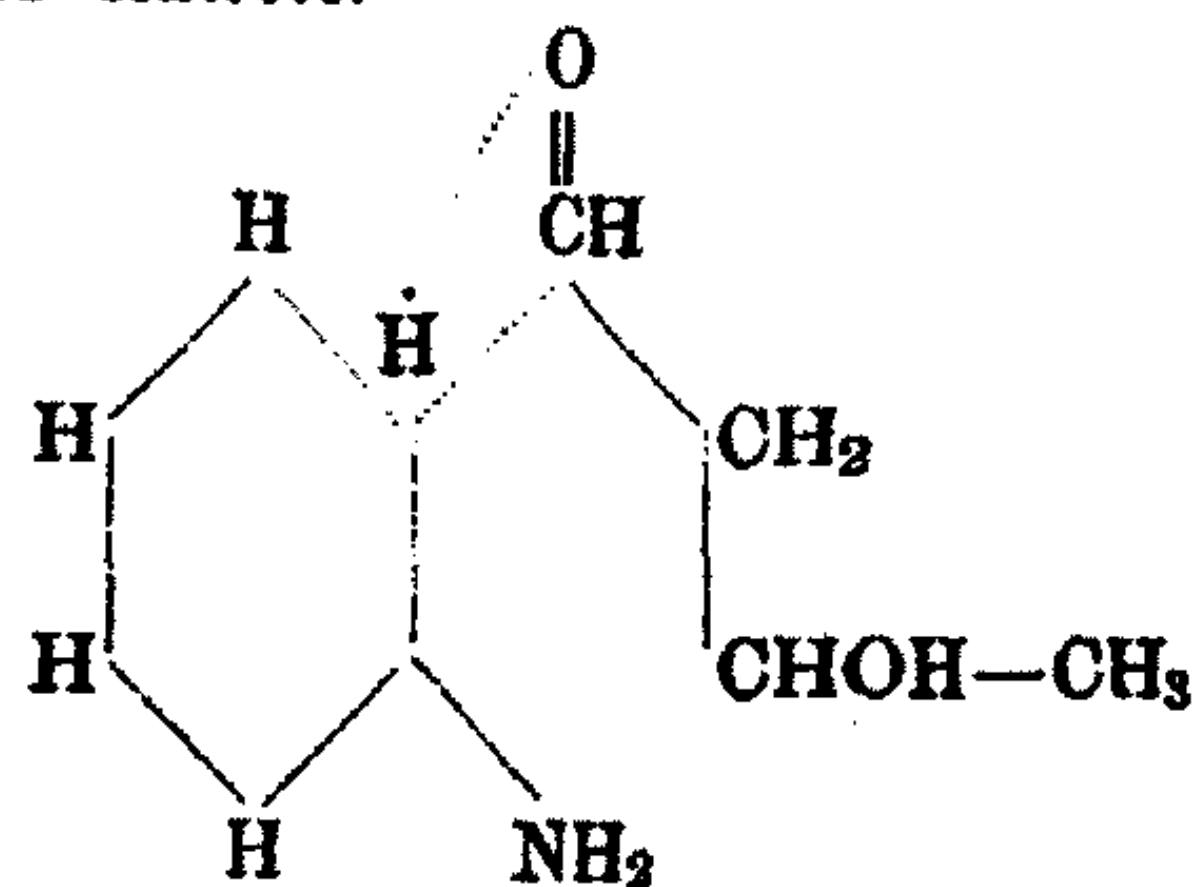
³⁾ Diese Berichte XV, 3077.

⁴⁾ Journ. für praktische Chemie, N. F., XXXIII, 423.



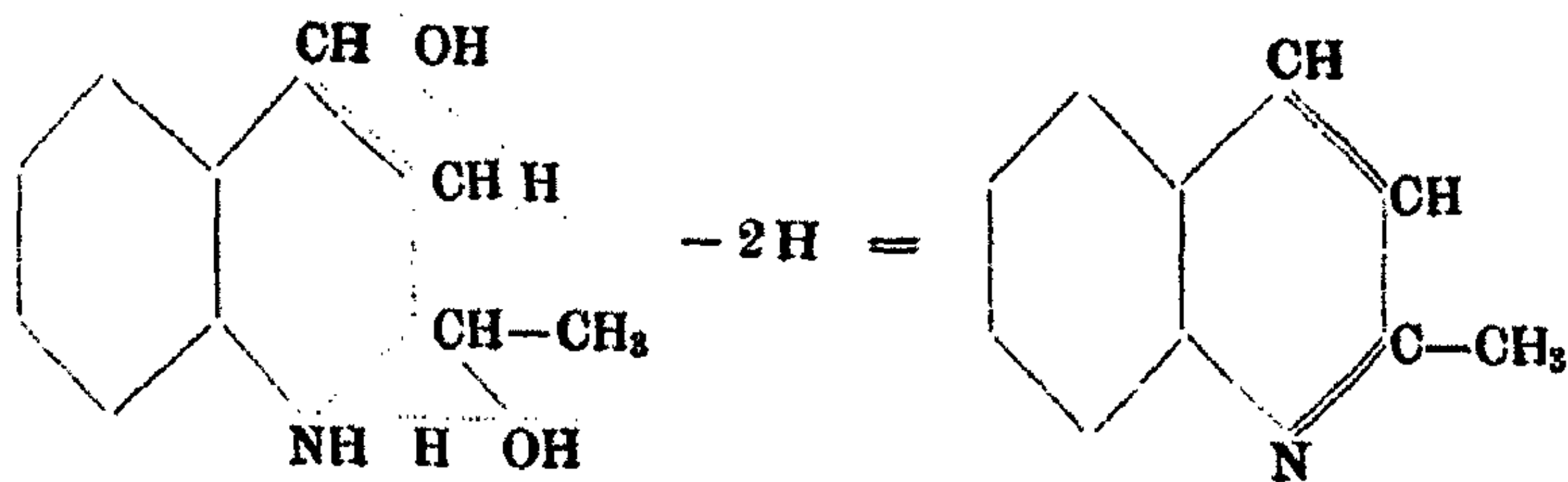
Wie bei der Bildung des Diacetonamins das Ammoniak nicht an das Carbonyl, sondern an eine doppelte Kohlenstoffbindung tritt, so setzt sich auch bei der Chinaldinsynthese der Ammoniakrest des Anilins nicht mit dem Aldehydsauerstoff in Reaction, sondern lagert sich an die doppelte Kohlenstoffbindung an, wodurch bei der Ringschliessung das Methyl in die α -Stellung zu stehen kommt. Die Annahme C. Beyer's, so verlockend sie ist, hat aber abgesehen davon, dass sie dem primären Auftreten Schiff'scher Basen keine Rechnung trägt, das Bedenken gegen sich, dass die Bedingungen der Chinaldinbildung ganz andere sind, als die bei der Diacetonamin-darstellung. Hier wirkt Ammoniak in der Kälte bei Abwesenheit von Salzsäure¹⁾ ein, dort Anilin in der Wärme bei Gegenwart von Salzsäure.

Wenn wir die Bildung von Aldolanilin nicht als eine Phase der Chinaldinsynthese betrachten wollen, so liesse sich am einfachsten annehmen, dass beim Kochen mit Salzsäure das Aldolanilin wieder in Anilin und Aldol (oder dessen Chlorderivat) gespalten und dieses nun unter dem Einfluss der höheren Temperatur mit dem Aldehydsauerstoff in den Benzolkern und zwar in Orthostellung zur Amidogruppe in folgender Weise eintrete.



¹⁾ Lässt man statt Ammoniak Chlorammonium in der Kälte auf Aceton einwirken, so entsteht kein Diacetonamin; erhitzt man aber auf sehr hohe Temperaturen, so entstehen sehr allmählich Pyridinbasen; siehe Riehm, Ann. Chem. Pharm. 238, 1.

Unter Wasserabspaltung würde sich dann die Ringschliessung zum Dihydrochinaldin vollziehen, welches letzteres unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen in Chinaldin überginge.

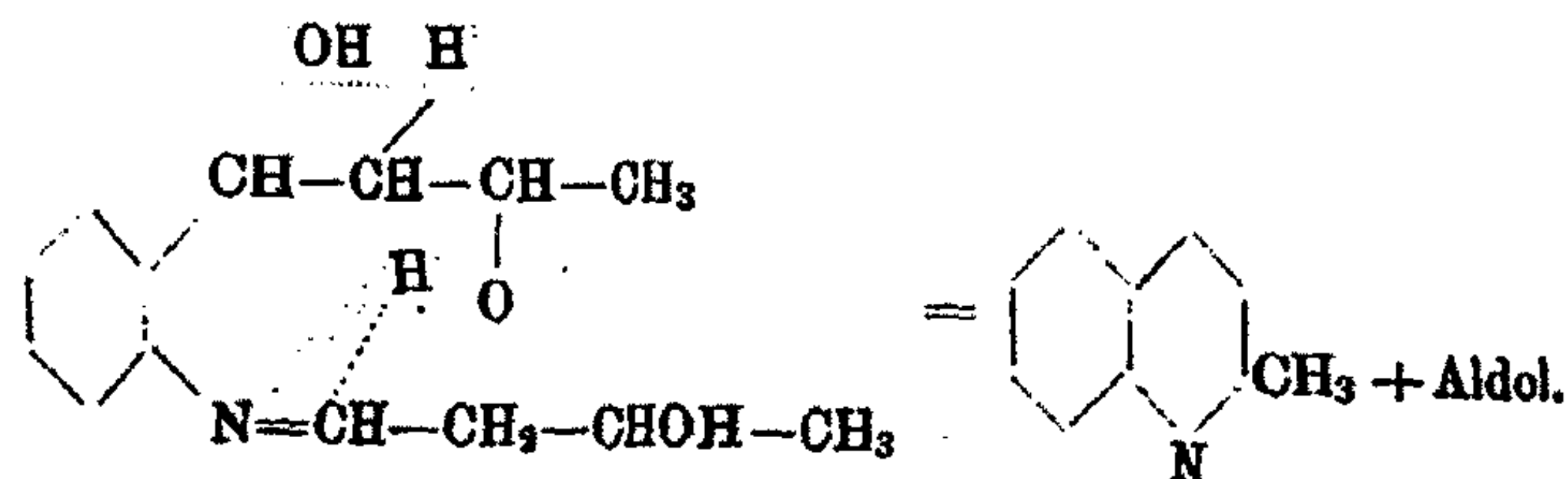


Dass ein Aldehydsauerstoff unter Umständen in den Benzolkern und nicht in die Amidogruppe des Anilins eintritt, besonders wenn die letztere durch eine Säure geschützt ist¹⁾, sehen wir an der Bildung von Triphenylmethanderivaten durch Einwirkung von Benzaldehyden auf Anilinchlorhydrat²⁾. Allerdings findet in diesem Falle der Eingriff des Aldehyds in Parastellung zum Stickstoff statt, während wir für die Bildung des Chinaldins den Eingriff in die Orthostellung verlangen müssen. Es liesse sich dies in der Weise erklären, dass der Aldehyd in den Fällen zum Eintritt in die Orthostellung disponirt wäre, wo hierdurch eine Chinolinderivatbildung ermöglicht ist.

So tritt Zimmtaldehyd in die Orthostellung, Benzaldehyd aber, der sich zur Ringschliessung nicht eignet, in die Parastellung. Andererseits tritt aber der Zimmtaldehyd in die Parastellung, wenn er mit Dimethylanilin condensirt wird³⁾, da hier die Schliessung zum Chinolinderivat nicht möglich ist.

Diese Auffassung findet eine weitere Stütze in der Synthese von

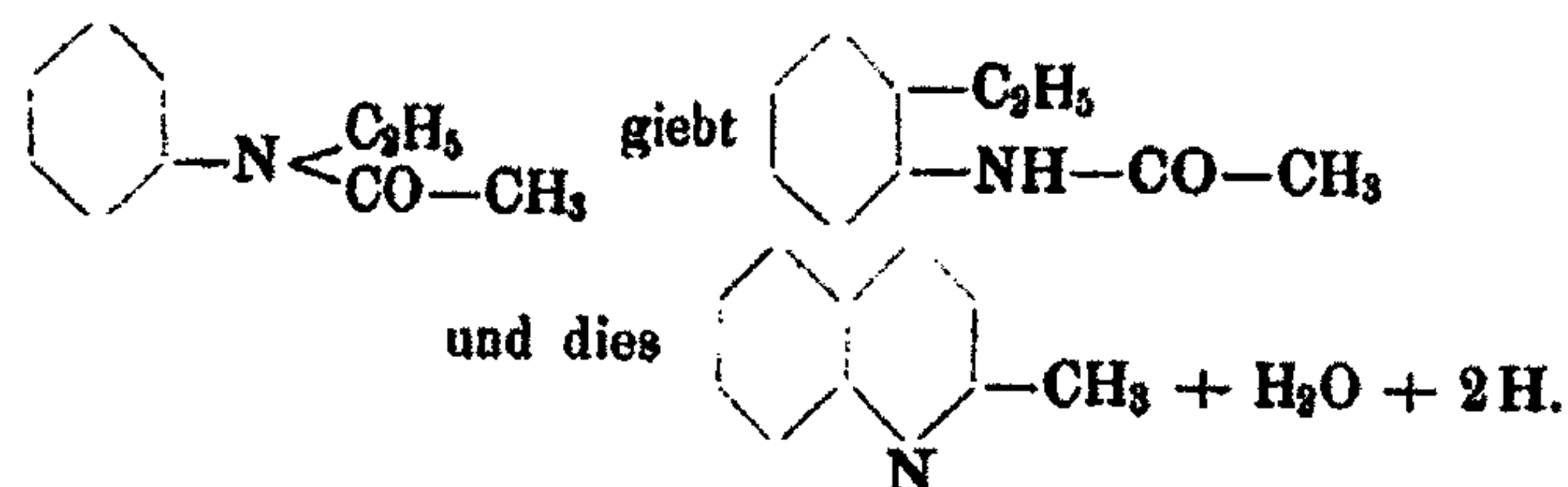
¹⁾ Man könnte ja auch annehmen, dass in Aldolanilin ein zweites Aldol in Orthostellung eintrete und dass bei der Ringschliessung ein Aldol, welches den Schutz des Anilinrestes vermittelt, wieder austritt.



²⁾ O. Fischer, diese Berichte XIII, 669; vergl. auch diese Berichte XIII, 665.

³⁾ Meixner, diese Berichte XXII, 1840.

Chinaldin nach der Methode von A. Pictet und Bunzl¹⁾ wobei Aethylacetanilin und Chlorzink erhitzt werden.



Es findet also hier Wanderung des Aethyls vom Stickstoff in den Benzolkern, aber nicht, wie man nach Analogiefällen erwarten sollte, in die Parastellung, sondern der Hauptsache nach in die Orthostellung unter Bildung von Chinaldin statt. Beim Monoäthylanilin wandert dagegen, wie Hofmann²⁾ und später Benz³⁾ gezeigt haben, das Aethyl in die Parastellung.

Aber auch gegen diesen Verlauf der Chinaldinsynthese, so einleuchtend er erscheinen mag, sprechen experimentelle Erfahrungen.

Bei dieser Annahme wäre nämlich nicht einzusehen, warum beispielsweise die Darstellung von α -Phenylchinolin nicht verbessert werden könnte durch einen Ueberschuss an Aldehyd. Dieser könnte ja sofort in die Orthostellung zum Ammoniak- oder Anilidrest des Anilins eingreifen und es müsste nicht erst das Zimmtanilid zersetzt und Zimmtaldehyd regeneriert werden, eine Zersetzung, welche unter den obwaltenden Bedingungen ohnehin kaum glatt, d. h. ohne grosse Verluste an Zimmtaldehyd sich vollziehen dürfte.

Herr Rohde hat nun die α -Phenylchinolinsynthese von diesem Gesichtspunkte aus studirt. Er hat in einem Falle Zimmtanilid mit Salzsäure, im anderen Falle Zimmtanilid, 1 Mol. Zimmtaldehyd und Salzsäure, auf 100° gleich lange erhitzt. In beiden Fällen gestaltete sich die Ausbeute an α -Phenylchinolin nahezu gleich.

Auch als in einem anderen Versuche die Synthese bei 200—210° ausgeführt wurde, war in beiden Fällen die Ausbeute fast die gleiche.

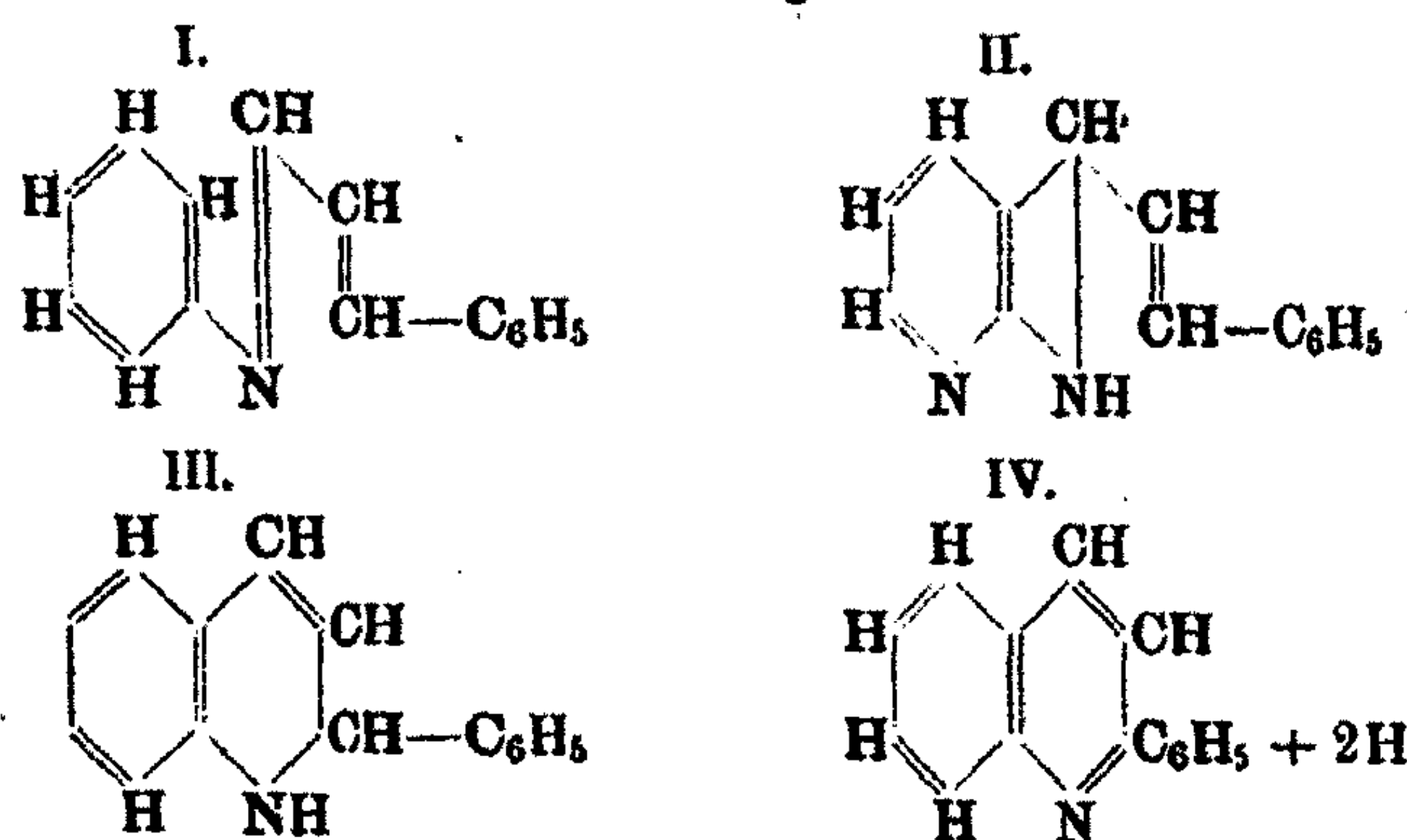
Es scheint demnach, dass sich fertig gebildeter Zimmtaldehyd an der Reaction nicht betheiligt, dass also Zimmtaldehyd, sobald er sich aus dem Anilid löst, ausser Reaction tritt und für die Synthese verloren ist. Demnach muss wohl eine intramolekulare Umlagerung innerhalb des Zimmtanilids selbst zum α -Phenylchinolin führen.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1847. Vergl. auch diese Berichte XXIII, 1903, A. Pictet und J. Fert.

²⁾ Diese Berichte VII, 527.

³⁾ Diese Berichte XV, 1646.

Diese könnte ich mir aber in folgender Weise denken:



Dieser Eingriff des Aldehydradikals in die Orthostellung des Benzolkerns als intramolekulare Reaction (II) widerspricht unseren Erfahrungen weniger als bei getrennten Molekülen. Die Wasserstoffwanderung vom Benzolkern zum Stickstoff würde wie bei der Chinaldinbildung nach Pictet vor sich gehen, worauf unter Lösen der Paraverbindung die Ringschliessung erfolgt.

Nach dieser Auffassung ist die Bildung der Schiff'schen Basen eine wesentliche Phase der Chinaldinsynthesen.

Diese beim Phenylchinolin gewonnenen Ergebnisse auf die Chinaldinsynthese übertragen, machen folgenden analogen Verlauf wahrscheinlich.

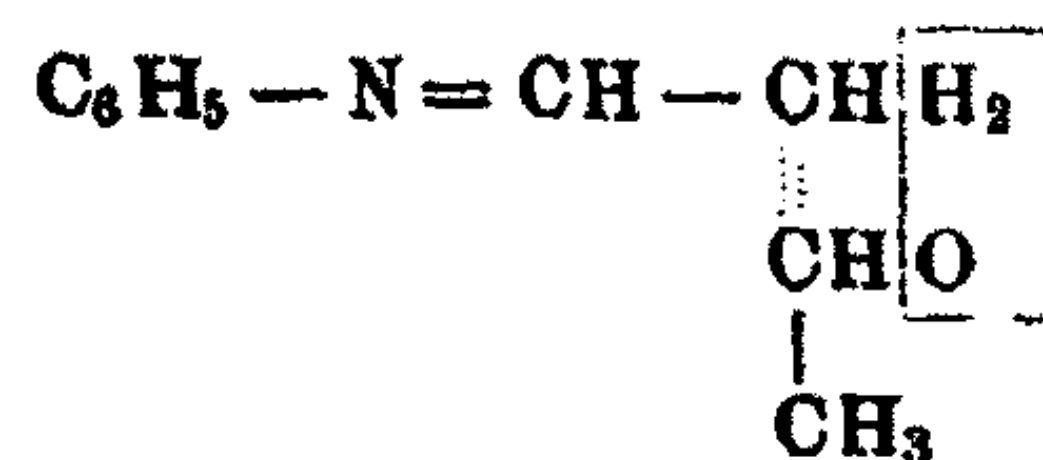
Es bildet sich zuerst die entsprechende Schiff'sche Basis, welche das Radical des Crotonaldehyds an Stickstoff gebunden enthält



und dies geht nun in oben auseinandergesetzter Weise durch intramolekulare Umlagerung in Chinaldin über.

Ueber die Entstehung eines solchen Crotonidenanilins kann man nun verschiedener Ansicht sein.

Entweder bildet sich unter den Bedingungen der Chinaldinsynthese Crotonaldehyd, der dann mit Anilin zur Schiff'schen Basis zusammentritt, oder es bildet sich erst Aethylidenanilin, an welches sich ein zweites Molekül Acetaldehyd unter Wasserabspaltung aufsetzt in folgender Weise:



Mehrere Thatsachen sprechen nun dafür, dass die Reaction in letzterer Weise vor sich geht.

Schiff'schen Basis erst Salzsäure und dann den Valeraldehyd zutropfen liess.

Noch geringer wurden die Ausbeuten, wenn Eibner die Valeraldehydanilinbase mit Salzsäure ohne Zusatz von freiem Valeraldehyd erhitze. Dies ist sehr begreiflich, wenn man bedenkt, dass hier der zum Aufbau der Basis $C_6H_5N=CH-C_9H_{17}$ nöthige Valeraldehyd erst durch Abspaltung aus einem Molekül Valeraldehydanilin gewonnen werden musste. Ebenso natürlich ist es, dass hierbei viel Anilin zurückgewonnen wurde, während bei Zusatz von überschüssigem Aldehyd dasselbe nur mehr in geringen Mengen nachgewiesen werden konnte.

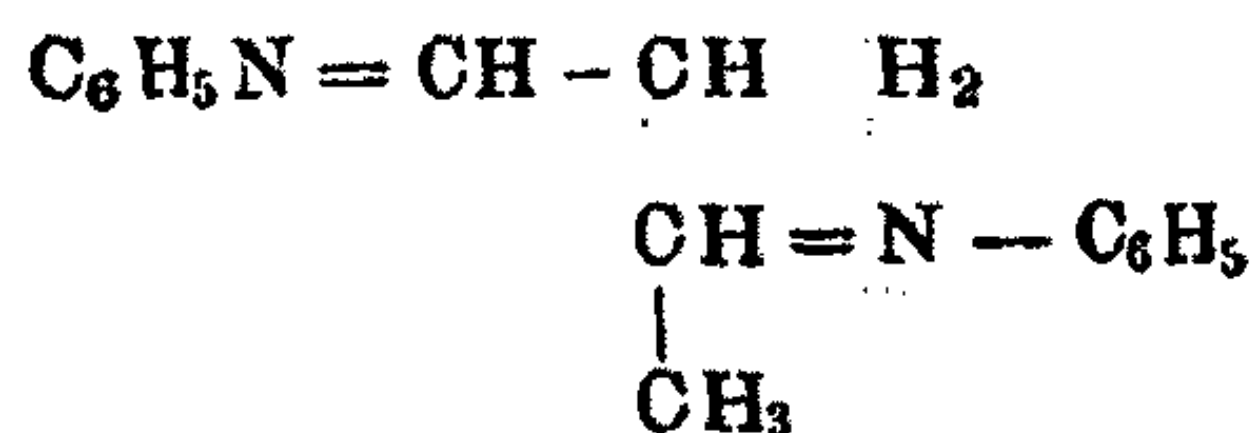
Dieselbe Reaction fand statt, wenn man das krystallisirte trockene Valeraldehydanilin mit entwässertem Chlorzink nach der Methode von Schultz¹⁾ schmolz und in anscheinend entsprechender Weise erhielt Hr. J. Daniel gelegentlich einer anderen Arbeit beim Schmelzen von Toluidbrenztraubensäure, die wie die Anilbrenztraubensäure einem

Aethylidenanilin sehr nahe steht

$$CH_3 - C_6H_4N = \overset{\overset{COOH}{|}}{C} - CH_3 \quad \text{Tolu-}$$

chinaldin und *p*-Methyl- α -methylcinchoninsäure in erheblicher Ausbeute. Im ersteren Falle — beim Valeraldehydanilin — wurde von Hrn. Eibner bei der Chlorzinkschmelze dieselbe Ausbeute wie beim Kochen mit conc. Salzsäure erhalten.

Nach diesen Erfahrungen lässt sich auch die Chinaldindarstellung nach Schultz (l. c.), die als eine von der gewöhnlichen Chinaldinsynthese abweichende Reaction aufgefasst werden könnte, in analoger Weise erklären. Schultz fand als erstes Einwirkungsproduct von Aldehyd auf Anilin zwar nicht Aethylidenanilin, aber doch Aethylidenanilinverbindungen, wie z. B. Aethylidendiphenamin, Diäthylidendiphenamin etc. Nimmt man nun an, dass sich unter dem Einfluss des schmelzenden Chlorzinks Anilin aus diesen Verbindungen abspaltet und Aethylidenanilin entsteht und berücksichtigt man, dass letzteres gewissermaassen einen Aldehyd darstellt, in welchem der Sauerstoff durch die Gruppe $=N-C_6H_5$ vertreten ist, so erscheint es vielleicht nicht zu gewagt, wenn man auch hier die intermediäre Bildung von Crotonaldehydanilin voraussetzt. Die Entstehung des letzteren ergibt sich unmittelbar aus folgendem Formelbild:



¹⁾ Diese Berichte XVI, 2600.

Auch beim Valeraldehydanilin in salzsaure r Lösung würde ein derartiger Verlauf denkbar sein. Doch erscheint es hier wohl eher glaublich, dass zuerst eine partielle Spaltung von Valeraldehydanilin in seine Componenten statthat und dass dann der abgespaltene Aldehyd mit unverändertem Valeraldehydanilin sich condensirt. Das Schultz Chinaldin nur beim Schmelzen mit Chlorzink nicht aber beim Erhitzen mit Salzsäure aus seinen Basen erhalten konnte¹⁾, zeigt, dass diese viel beständiger als die einfachen Schiff'schen Basen sind.

Bei den bisherigen Auseinandersetzungen ist aus den Formelgleichungen zu ersehen, dass bei der Schliessung zum Chinaldinring immer zunächst die Entstehung eines Dihydrochinolinderivates angenommen wird, diese Annahme, die sich aus den Formeln in zwingender Weise ergibt, hat bei der Untersuchung des Aldehydgrüne eine experimentelle Bestätigung gefunden. Durch Chinaldinisiren von *p*-Rosanilin mit Aldehyd und Salzsäure ist es gelungen, ein Bidihydrotrichinaldylmethan zu fassen und durch die Analyse sowohl wie durch Reactionen festzustellen. Dagegen war es bei der Chinaldinbildung selbst allerdings bisher nie möglich, das in erster Linie gebildete Dihydrochinaldin nachzuweisen. Anscheinend sind dieselben viel unbeständiger als das eben erwähnte Bihydrotrichinaldylmethan und fallen sogleich der Oxydation anheim. Das Auftreten von Chinaldin und Tetrahydrochinaldin²⁾ giebt einen Fingerzeig, wie diese Oxydation wahrscheinlich verläuft. Durch Abgabe von Wasserstoff geht Dihydrochinaldin einerseits in Chinaldin über, während es andererseits durch Wasserstoffaufnahme in Tetrahydrochinaldin verwandelt wird. Ein Theil des Dihydrochinaldins wird jedenfalls auch durch die Schiff'schen Basen oxydirt, welche hierbei in die oben erwähnten Alkylaniline übergehen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1965.

²⁾ siehe besonders Kugler »Ueber die Einwirkung des Propionaldehyds auf Anilin«, Dissertation 1886, p. 38.

278. W. v. Miller: Zur Abhandlung von Hugo Schiff und Vanny.

»Ueber fluorescirende Derivate aromatischer Diamine¹⁾»

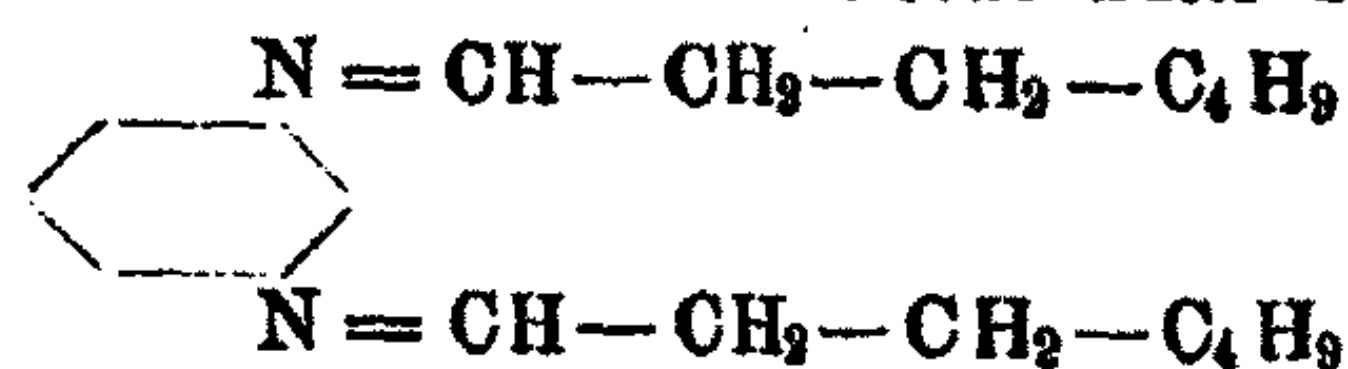
[Aus dem chem. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

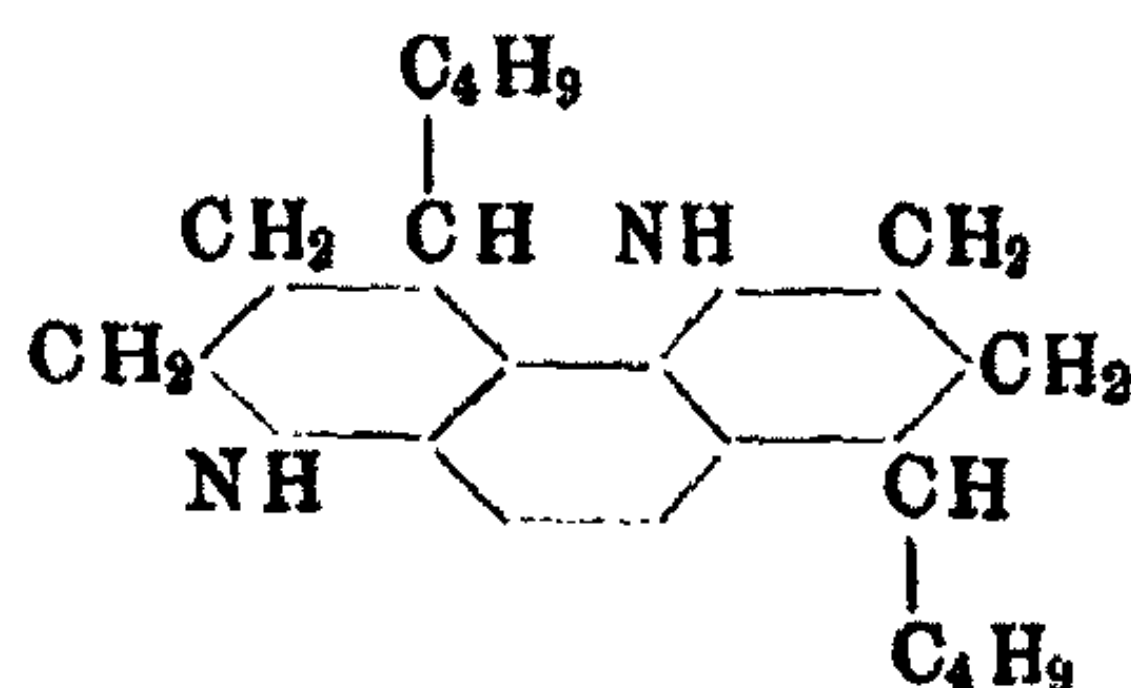
Ganz anders, als es in der vorhergehenden Abhandlung erörtert worden ist, auch anders, als es Döbner und ich in früheren Abhandlungen entwickelten, stellen sich neuerdings Hugo Schiff und Vanny in ihrer Arbeit mit obigem Titel »Die Chinaldinsynthesen« vor.

Diese beiden Forscher lassen Aldehyde auf Diamine einwirken, bekommen so zunächst sogen. Schiff'sche Basen, weiterhin aber auf dem Wege der Chinaldinsynthese²⁾ die entsprechenden Phenanthrolinderivate. Die Einwirkung von Oenanthol auf Metaphenyldiamin nehmen diese Forscher folgendermaassen an³⁾.

Es bilde sich zunächst eine Schiff'sche Basis der Form:



welche dann in das isomere Dibutyl-octohydrophenanthrolin von der Form:



übergehe.

Bei Hugo Schiff hat demnach nur je ein Oenantholrest die Schliessung zum Pyridinring vermittelt, während Doebner und ich⁴⁾ bei der analogen Einwirkung von Oenanthol auf Anilin als Zwischenproduct einen ungesättigten Aldehyd, der sich aus zwei Molekülen Oenanthol unter Wasserabscheidung bildet, annehmen. Das Alkyl C_4H_9 tritt nach Hugo Schiff und Vanny in die γ -Stellung des Pyridinkerns, nicht, wie wir annehmen, in die α -Stellung, endlich ist das entstandene Product nicht ein Bidihydroderivat oder ein Chinolinderivat neben Oktohydrochinolinderivat, sondern ausschliesslich letzteres.

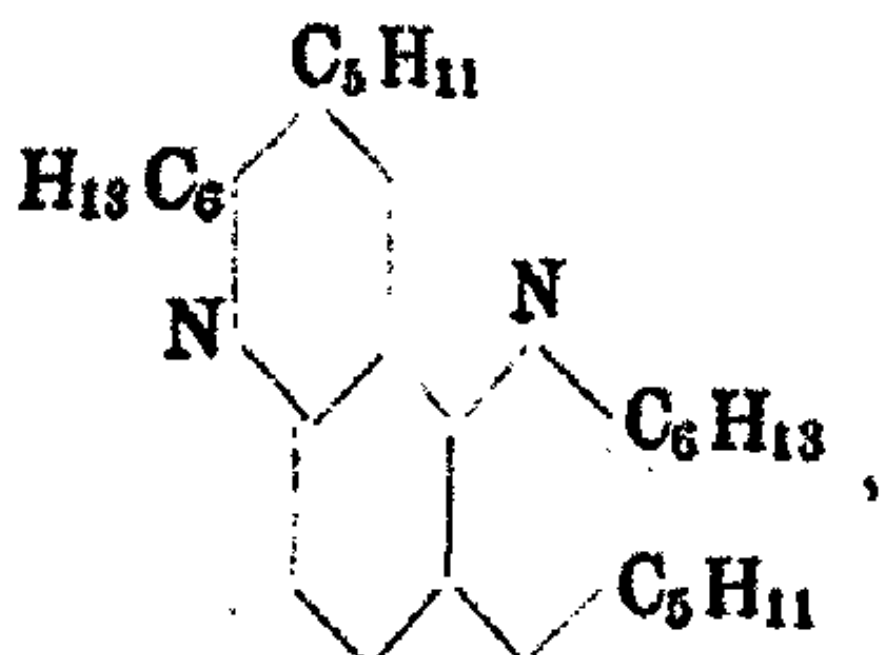
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 253, 319.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 253, 326.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 253, 327.

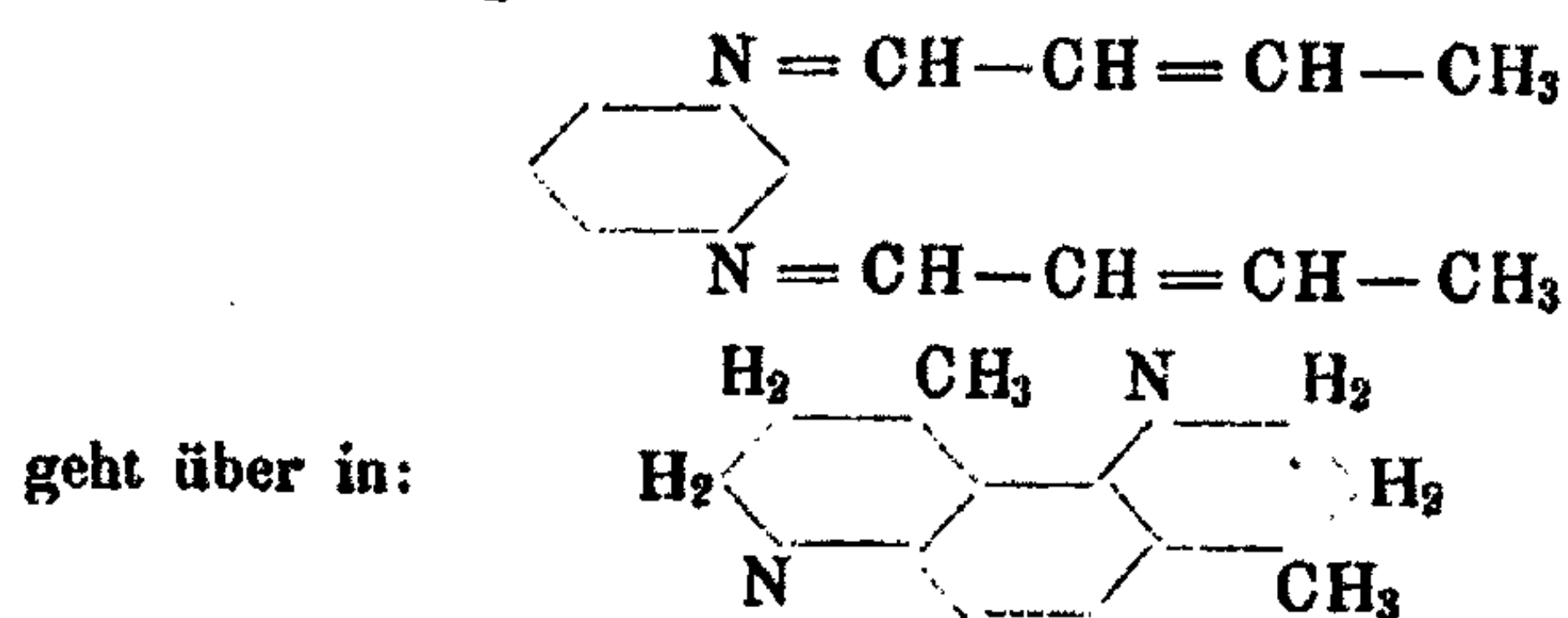
⁴⁾ Diese Berichte XVII, 1721.

Es ist nicht zu bestreiten, dass H. Schiff's und Vanny's Auffassung an Einfachheit nichts zu wünschen übrig lässt, und dass die Reaction sich viel complicirter gestaltet, wenn man die von Döbner und mir und Anderen bei den chinaldinartigen Synthesen gesammelten und publicirten Erfahrungen gelten lässt. Nach diesen Erfahrungen könnte man nicht eine Verbindung von der Formel, wie sie Schiff und Vanny annehmen, bekommen, sondern es müsste analog dem Reactionsproduct aus Anilin und Oenanthol in vorliegendem Falle eine Verbindung von nachfolgender Formel auftreten:



daneben wäre auch das Hydroderivat der Basis zu erwarten ¹⁾. Welche Auffassung die richtige ist, konnte in diesem Falle schon die Analyse entscheiden, die Formel Schiff's verlangt $C_{20}H_{32}N_2$. Die von mir erwartete $C_{34}H_{52}N_2$. Auch das konnte leicht entschieden werden, ob das auftretende Phenanthrolin ein Hydroproduct war oder nicht, dagegen liess sich die Stellung der Alkyle im Pryridinkern nur durch entsprechende Oxydation oder durch Identificirung der Base mit der auf anderem Wege in unzweideutiger Weise hergestellten Verbindung bestimmen.

Das Gleiche gilt auch für die Einwirkung von Acetaldehyd auf Metaphenylendiamin. Hier nehmen Schiff und Vanny nun allerdings an, dass der Acetaldehyd zunächst in Crotonaldehyd übergeht, aber die Schliessung dieses in die Amidogruppe eintretenden Crotonaldehyds zum Chinaldinderivat gestaltet sich ihnen wieder wie beim Oenanthol, d. h. so, dass das Methyl nicht in die α -Stellung, sondern in die γ -Stellung zu stehen kommt:



Warum gerade hier diese Forscher den Uebergang des Aldehyds in das zugehörige Acroleinhomologe und nicht auch beim Oenanthol

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1720.

annehmen, ist ganz unerfindlich, sie erreichen dadurch wenigstens die richtige Kohlenstoffzahl des Phenanthrolinderivats, andererseits kommen sie aber dadurch zu einem Tetrahydrophenanthrolinderivat, statt wie beim Oenanthol zu einem Oktohydroderivat, ohne dass ihnen dies auffällig erscheint und endlich kommen sie durch ihre Art der Ringschliessung wieder zu einem Di- γ -Methylhydrophenanthrolin und nicht zu einem Di- α -derivat. Nach den bisherigen Ansichten müsste bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf salzsaures Metaphenyldiamin ein Di- α -dimethylphenanthrolin neben dessen Hydroproduct entstehen.

Ob nur Hydroproduct vorlag, wie H. Schiff und Vanny angeben, war leicht zu entscheiden, dagegen machte die Ortsbestimmung der Methylgruppen Schwierigkeiten und sie konnte nicht anders als wie beim entsprechenden Oenantholeinwirkungsproduct durchgeführt werden.

Da nun die Arbeit Hugo Schiff's und Vanny's, in der die Annahmen theils als willkürliche, zum Theil aber experimentell gestützt erscheinen, fast alle seit Auffindung der Chinaldinsynthese auf diesem Gebiete festgestellten Thatsachen in Frage stellt, Hugo Schiff aber andererseits einen zu bedeutenden Namen hat, als dass man seine Arbeit ignoriren durfte, so schien es nöthig, die Einwirkung von Aldehyd und Oenanthol auf Metaphenyldiamin nochmals durchzuführen, die hierbei entstandenen Producte wo möglich krystallisirt zu erhalten, sie zu analysiren und dann die Stellung der Alkyle, die H. Schiff und Vanny ohne jeden experimentellen Beweis ganz willkürlich annehmen, zu bestimmen. Dieser mühsamen und schwierigen Arbeit, deren Resultate nachfolgend niedergelegt sind, haben sich die HH. Gerdeissen und Niederländer in anerkannter Weise unterzogen.

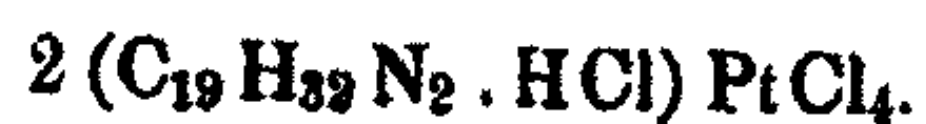
Es hat sich dabei herausgestellt, dass so ziemlich das ganze experimentelle Material, welches Hugo Schiff und Vanny über diese Synthesen gesammelt haben, falsch ist und ebenso ihre Annahmen über die Stellung der Alkyle in den betreffenden Phenantrolinen unrichtig sind. Acetaldehyd und Oenanthol zeigen vielmehr in ihrer Einwirkung auf *m*-Phenyldiamin dieselbe Gesetzmässigkeit, wie sie bisher für die Chinaldinsynthesen erkannt und ausführlich entwickelt worden ist.

F. Gerdeissen. Condensation von *m*-Phenyldiamin mit Oenanthol.

15 g *m*-Phenyldiaminchlorhydrat wurden in ca. einem Liter Alkohol gelöst und unter Erwärmen am Wasserbade allmählich 35 g frisch bereitetes Oenanthol aus einem Tropftrichter zugegeben. Hier-

auf wurde noch $1\frac{1}{2}$ Stunden am Wasserbade erwärmt. Es resultirte eine dunkel kirschrothe, schön grün fluorescirende Lösung. Nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterblieb ein rothes Oel. Dasselbe enthielt kein Phenylendiamin mehr, da mit Chloroform und Kalilauge nicht die Spur von Isonitrilgeruch auftrat.

Aus diesem Reaktionsgemisch konnten Schiff und Vanni die gesuchte Base weder als solche, noch als salzsaures Salz rein erhalten. Sie begnügten sich mit der Analyse eines Platinats, das sie aus der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes durch Platinchlorid fällten und als gummöse Masse erhielten, die unter Weingeist allmählich hart und krystallinisch wird. Obwohl Schiff und Vanni zugeben, dass das Product nicht rein war, sondern jedenfalls Phenylendiaminchlorplatinat enthielt, machten sie doch Analysen und bezogen die Zahlen auf die Formel:



Sie bekamen folgende Zahlen:

Ber. für obige Formel		Gefunden		
C	47.50	—	46.95	— pCt.
H	6.53	—	6.73	— „
Pt	19.30	20.58	18.90	20.05 „

Es gelang mir indess, die gesuchte Base rein zu gewinnen. Man versetzt die alkoholische Lösung des Oeles nicht mit Platinchlorid, sondern zunächst mit alkoholischer, concentrirter Pikrinsäurelösung und etwas Aether; es entsteht zunächst kein Niederschlag, aber nach längerem Stehen scheidet sich eine mit viel braunem Oel durchsetzte Krystallmasse aus. Das abgeschiedene Pikrat kann durch Behandeln mit kaltem Eisessig und durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig leicht ziemlich rein erhalten werden in Form eines strohgelben Krystallmehles. Das so erhaltene Product wurde mit heissem Ammoniak zersetzt, das ausgeschiedene braune Oel mit Aether extrahirt; nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine braune Krystallmasse. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man einen in schneeweissen, glänzenden, beim Trocknen sich verfilzenden Nadeln krystallisirenden Körper. Die Erwartung, dass derselbe entsprechend der Chinaldinsynthese von Doebner und von Miller ein Dihexyldiamylphenanthrolin repräsentire, dem folgende Constitution zukommen müsste: $\text{C}_{34} \text{H}_{52} \text{N}_2$, wurde zunächst durch die analytischen Ergebnisse bestätigt:

Die lufttrockene Base behält über Schwefelsäure constantes Gewicht.

Von einem Theil der Base ergab die Elementaranalyse folgende Zahlen:

0.1185 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0.8656 g Kohlensäure und 0.1146 g Wasser:

Ber. für $C_{34}H_{52}N_2$		Gefunden
C	83.62	84.14 pCt.
H	10.65	10.74 „

Die nochmals gereinigte Base ergab folgende analytische Werthe:
0.1587 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt: 0.471 g Kohlensäure und 0.1509 g Wasser.

0.184 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt: 0.5625 g Kohlensäure und 0.1795 g Wasser.

0.129 g Substanz gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 7.1 ccm Stickstoff bei 18° Temperatur und 719 mm Druck:

Ber. für $C_{34}H_{52}N_2$	Gefunden			Die Schiff'sche Formel würde fordern:
C 83.62	83.58	83.37	—	80.00 pCt.
H 10.65	10.91	10.84	—	10.66 „
N 5.73	—	—	6.03	9.33 „

Die reine Base schmilzt bei 50—51°. Die alkoholische Lösung derselben fluorescirt nicht mehr. Der Rohbase haftet hartnäckig ein rothes Oel an, das in verdünnter alkoholischer Lösung prachtvoll zeisiggrün fluorescirt. Die Base löst sich leicht in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln: Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, Eisessig, etwas schwerer in kaltem Alkohol. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.

Salzsaures Salz: Wird erhalten wenn man zu etwas am Wasserbade geschmolzener Base einen Tropfen concentrirter Salzsäure setzt, in Form einer harten, zerreiblichen, weissen Krystallmasse. Mit Wasser erwärmt, dissociirt es und scheidet ein Oel ab, das, erstarrt, den Schmelzpunkt der Base zeigt.

Platindoppelsalz: Die alkoholische Lösung der Base mit etwas concentrirter Salzsäure und Platinchlorid versetzt, lässt einen hell fleischrothen, flockig aussehenden, jedoch aus lauter haarfeinen, gekrümmten Nadelchen bestehenden Niederschlag fallen. Derselbe wurde aus Alkohol mit etwas Salzsäure und Platinchlorid umkrystallisirt und so ein orangegelbes, zartes Krystallpulver erhalten. Das Platinat wird, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 185° dunkler und schmilzt unter Zersetzung bei 201—210°. Es enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

0.441 g lufttrockene Substanz verloren bei 100—110° getrocknet 0.017 g an Gewicht:

Ber. für $C_{34}H_{52}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O 3.82	3.85 pCt.

0.4153 g Substanz (wasserfrei) gaben beim Glühen 0.0892 g metallisches Platin.

0.466 g Substanz (wasserfrei) gaben beim Glühen 0.0995 g metallisches Platin.

Ber. für $C_{34}H_{59}N_7 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt 21.71	21.48 21.35 pCt.

Die beiden Analysen stammen von verschiedenen Präparaten.

0.1175 g Substanz (wasserfrei) gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 3.6 ccm Stickstoff bei 17.5° Temperatur und 733 mm Druck:

Ber. für $C_{34}H_{59}N_7 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$	Gefunden
N 3.12	3.43 pCt.

Die Procentzahlen für ein Platinat von Schiff'scher Constitution (Schiff nimmt es wasserfrei zur Analyse) wären:

Pt 19.30	N 3.94 pCt.
----------	-------------

Pikrat: Dasselbe lässt sich im Zustande der Reinheit aus dem oben erwähnten Präparate durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in Form von warzenförmig vereinigten, hellgelben, beim Trocknen sich verflizenden Nadelchen erhalten, die glatt und ohne Zersetzung bei 104° schmelzen.

0.2714 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0.6699 g Kohlensäure und 0.206 g Wasser.

0.1327 g Substanz gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 12 ccm Stickstoff bei 15° Temperatur und 706 mm Druck.

Ber. für $C_{34}H_{59}N_7 \cdot C_6H_5(NO_3)_2OH$	Gefunden	Die Schiff'sche Formel verlangte:
C 66.94	67.29	58.99 pCt.
H 7.67	8.10	6.61 »
N 9.76	9.86	13.23 »

Da bei dieser Condensation entsprechend den Erfahrungen bei der Condensation von Anilin mit Oenanthol¹⁾ auch ein Oktohydroproduct zu erwarten war, so suchte ich dasselbe zu isoliren. Zu dem Zwecke wurde folgendermassen verfahren: Die Condensation wurde wie oben vorgenommen, der Alkohol abdestillirt, das restirende Oel durch Wasserdampf von den letzten Antheilen Alkohol und dem überschüssigen Oenanthol befreit, mit Benzol aufgenommen, die Benzollösung mit Aetzkali getrocknet und dann mit trockenem Salzsäure-Gas gesättigt; nach Zugabe des vierfachen Volumens Ligroin schied sich ein rothes zähes Oel ab, das voraussichtlich die grösste Menge des Hydroproductes enthalten musste. In Benzol gelöst, wurde es nach der Methode von Schotten-Baumann²⁾ abwechselungsweise mit kleinen Portionen Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge (1:10) anhaltend geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb ein dunkelrothes, nach und nach zähe werdendes Oel. Da sich aus demselben ein krystallisirtes Benzoylderivat nicht isoliren liess, wurde wenigstens der qualitative Nachweis eines vorhandenen Benzoylproductes versucht.

¹⁾ Diese Berichte 1884, 1720.

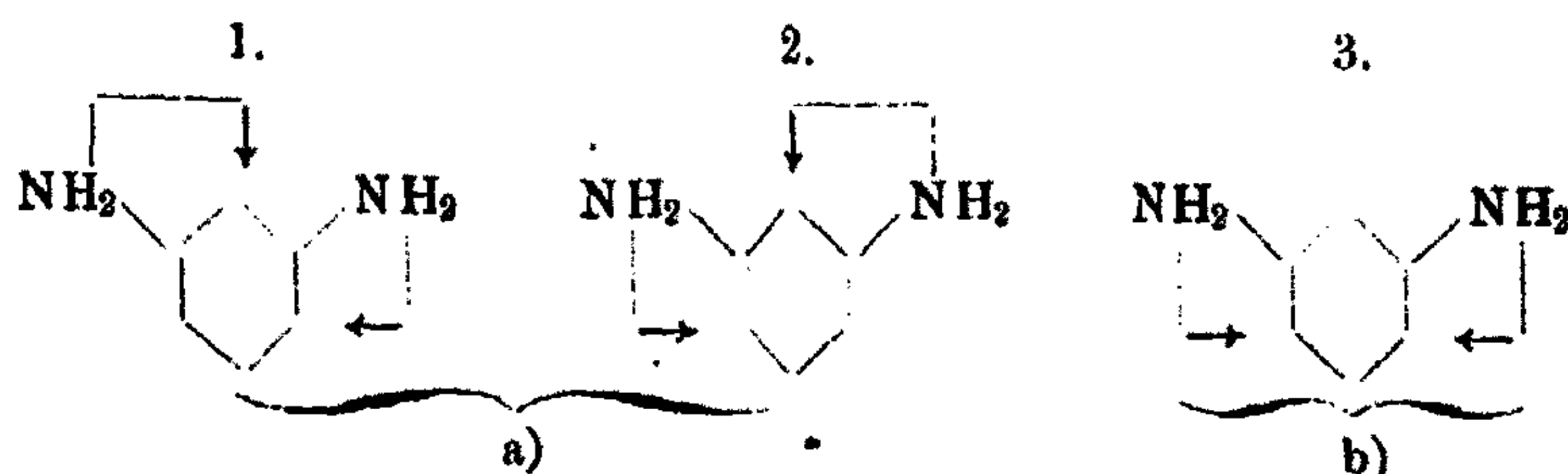
²⁾ Diese Berichte 1884, 2545; 1890, 3430.

Dies gelang auch, indem man das Oel, aus dem vorher alles etwa überschüssige Benzoylchlorid entfernt war, mit concentrirter Salzsäure erhitzte und dadurch die Benzoesäure mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften abschied.

Es hat sich also gezeigt, dass wirklich eine Benzoylverbindung entstanden war, mithin neben dem Phenanthrolinderivat auch dessen Hydroproduct in nachweisbarer Menge vorhanden war.

Wenn man die reine Base in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure erwärmt, resultirt sofort eine kirschrothe, grün fluorescirende Lösung. Es könnte diese Fluorescenz der Bildung von Hydrophenanthrolin zuzuschreiben sein; da diese Erscheinung aber bei der Reduction des Dimethylphenanthrolins nicht auftritt (s. sp.), so ist es ebenso wahrscheinlich, dass sie auf die Bildung geringer Mengen eines Nebenproductes zurückzuführen sei. Mag dem sein wie immer, jedenfalls sind bei dieser Synthese Hydroproducte nur in untergeordneter Menge aufgetreten und werden wohl nicht zu fassen sein. In der Hauptsache ist das nicht hydrirte Phenanthrolinderivat aufgetreten.

Nachdem nun so die empirische Formel des Phenanthrolin-körpers festgestellt war, handelte es sich um den Beweis seiner Constitution. Betrachten wir die Möglichkeiten der Bildungsweise der aus *m*-Phenylendiamin entstandenen Base, so könnten folgende Fälle in Betracht kommen: es könnte die Ringschliessung in phenanthren-artiger (a) oder anthracenartiger Weise (b) verlaufen:

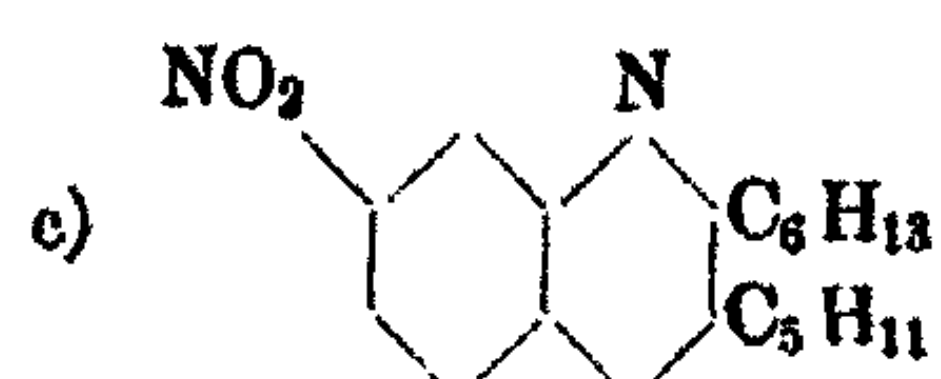


Da 1. und 2. identisch sind, haben wir blos die beiden Möglichkeiten a) und b) in Betracht zu ziehen, von denen a) nach allen bisher gemachten Erfahrungen und den Erörterungen Markwalds¹⁾ die richtige ist. Die Stellung der Alkyle in diesem Phenanthrolin-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1015. Ich habe zwar bei der Condensation von *m*-Amidochinaldin mit Glycerin und Schwefelsäure (diese Berichte XXII, 244) neben einer Base, der zweifellos die phenanthrenartige Form zukommt und die in grosser Menge entsteht, einen zweiten Körper von gleicher empirischer Zusammensetzung isolirt, den ich als anthracenartig constituirte angesprochen habe. Er entstand aber in so geringer Menge, dass er nicht näher untersucht werden konnte und muss die Untersuchung dieses Körpers als der einzigen, scheinbaren Ausnahme von der Marckwald'schen Regel noch genauer durchgeführt werden.

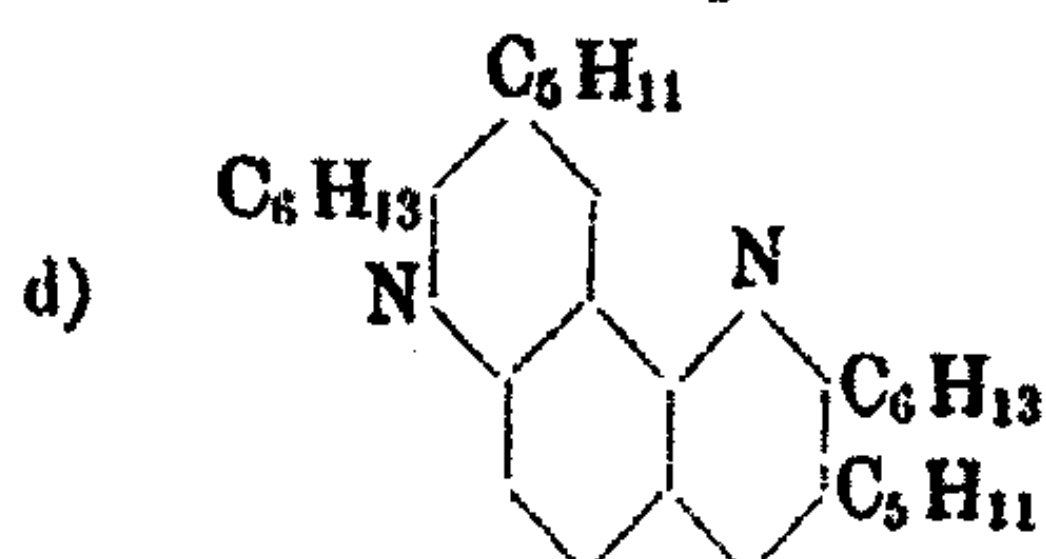
complex würde nun unzweifelhaft feststehen, wenn man zur selben Base auf folgendem Wege gelangen würde.

Wenn *m*-Nitranilin, mit Oenanthol condensirt, das Meta-nitro- α -hexyl- β -amylchinolin liefert:



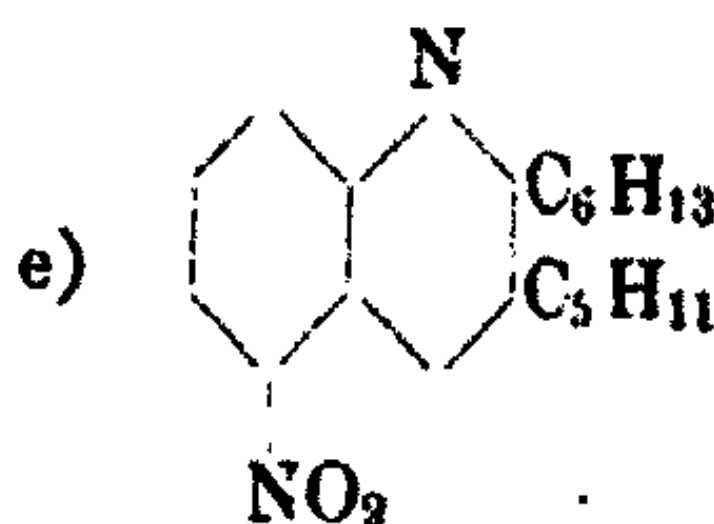
(Die Stellung der Alkyle ist hier durch die analoge Synthese des α -Hexyl- β -amylchinolins¹⁾ gegeben.)

so war auch anzunehmen, das diese Base reducirt und nochmals mit Oenanthol condensirt analog der Condensation c) sich verhalte und dann ein phenanthrenartiges Product folgender Constitution liefere:

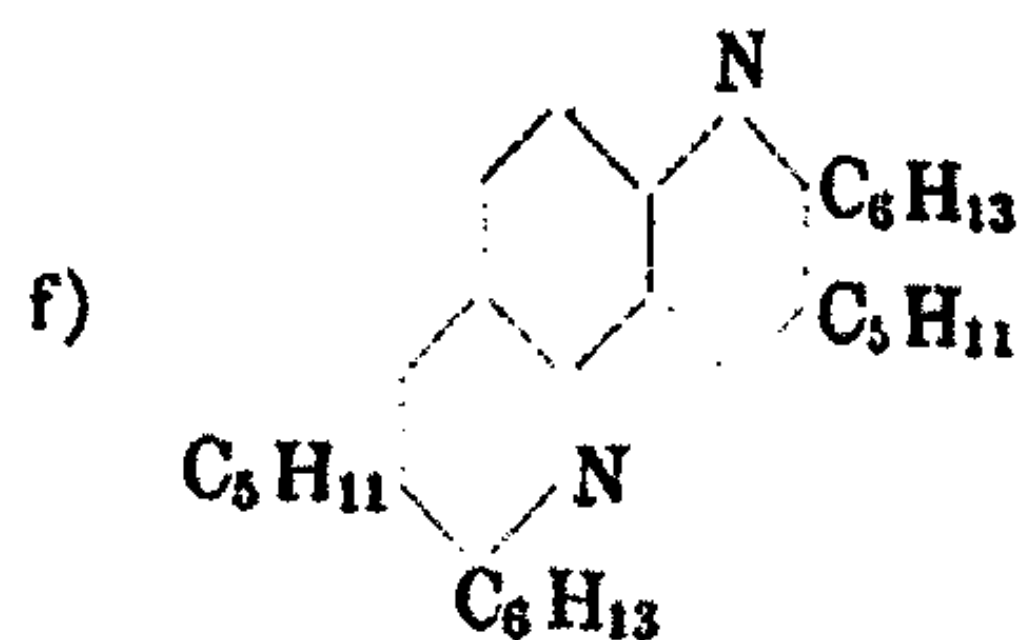


die Base d) war dann identisch mit a). Das Experiment hat, wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen werden, in diesem Sinne entschieden.

Es wäre möglich gewesen, dass bei der Condensation von *m*-Nitranilin mit Oenanthol ein *Para*- und nicht wie bei c) ein *Meta*-Körper entstanden wäre:



Dieser Körper reducirt und nochmals mit Oenanthol condensirt, hätte aber dasselbe Phenantrolinderivat



¹⁾ Diese Berichte XVII, 1720. Das bei dieser Condensation entstehende α -Hexyl- β -amylchinolin enthält zweifellos, wie alle bei der Chinaldinsynthese erhaltenen Chinoline mit zwei Seitenketten die längere in der α - die kürzere in der β -Stellung, wie dies für das α -Aethyl- β -methylchinolin durch Kugler (diese Berichte XVII, 1714), für das α -Propyl- β -äthylchinolin durch Kahn (diese Berichte XVIII, 3361), nachgewiesen ist.

geliefert wie der Meta-Körper, was man sich durch richtig bezeichnete Modelle leicht klar machen kann. Für meine Beweisführung ist es daher gleichgültig, in welchem Sinne bei *m*-Nitranilin und Oenanthol die Condensation verläuft.

Bei Identität der bei a) und d) resp. f) erhaltenen Basen konnte über die Constitution des Phenanthrolinkörpers als eines $\alpha\alpha$ -Dihexyl- $\beta\beta$ -Diamylphenanthrolins kein Zweifel mehr bleiben.

Condensation von *m*-Nitranilin mit Oenanthol.

15 g salzsaures *m*-Nitranilin wurden in ca. $\frac{1}{2}$ L Alkohol gelöst und mit 20 g Oenanthol unter Erwärmen versetzt und ca. $1\frac{1}{2}$ Stunden am Wasserbade erhitzt. Es resultirte eine rothe, schwach grün fluorescirende Lösung. Der Alkohol wurde abdestillirt, das erhaltene rothbraune, zähe Oel mit Wasser ausgekocht, um geringe Mengen unverändertes salzsaures Nitranilin zu entfernen, das vom Wasser getrennte Oel mit wenig Alkohol aufgenommen und mit alkoholischer Pikrinsäure gefällt, wobei ein dicker, gelber Niederschlag, mit wenig Oel vermischt, entstand. Aus Eisessig krystallisirt, erhält man strohgelbe, glänzende Blättchen. Das Pikrat wurde mit heissem Ammoniak zersetzt und mit Aether extrahirt. Der Aetherrückstand war ein brauner Krystallkuchen. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die gesuchte Base in weissen, verfilzten Nadelchen, die kein Krystallwasser enthalten und bei 53° schmelzen. Sie löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, etwas weniger leicht in Aether, Petroläther, Aceton und Alkohol. Sie ist unlöslich in verdünnten Säuren.

0.162 g Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0.434 g Kohlensäure und 0.1283 g Wasser.

0.222 g Substanz gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 18.3 ccm Stickstoff bei 18° Temperatur und 709 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{28}N_2O_2$	Gefunden
C	73.17	73.06 pCt.
H	8.53	8.78 >
N	8.53	8.91 >

Platindoppelsalz. Die alkoholische Lösung der Base gab mit Platindoppelsalz und etwas Salzsäure eine rothbraune, beim Trocknen sich verfilzende Krystallmasse. Bei langsamer Krystallisation aus Alkohol schiessen rothgelbe Nadeln an.

Pikrat. Die alkoholische Lösung der reinen Base gab mit alkoholischer Pikrinsäure eine Ausfällung von kleinen, gelben, glänzenden Blättchen; bei langsamer Krystallisation aus Alkohol wurden grosse, stark glänzende, spröde Blätter erhalten, die unzersetzt bei 153° schmelzen.

0.1488 g Substanz gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 17.3 ccm Stickstoff bei 15.5° Temperatur und 718.5 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{29}N_2O_3 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$	Gefunden
N 12.56	12.92 pCt.

Reduction des *m*-Nitro- α -hexyl- β -amylchinolins.

10 g der Nitrobase wurden in Alkohol gelöst, mit etwas concentrirter Salzsäure zersetzt und 25 g festes Zinnchlorür allmählich eingetragen, eine Stunde am Wasserbade erwärmt, in concentrirte heisse Natronlauge eingetragen, mit Wasser verdünnt, erschöpfend mit Aether extrahirt. Der Aetherrückstand bildete ein rothes Oel, das beim Stehen zu einer rothbraunen, strahligen Masse erstarrte. Die alkoholische Lösung dieses unreinen Productes ist gelb mit grüner Fluorescenz, die ätherische gelb mit violetter Fluorescenz, noch in starker Verdünnung bemerkbar. Durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther erhält man eine fast schneeweisse, verfilzte Krystallmasse. Bei der Berührung mit Luft färbt sie sich, besonders in feuchtem Zustande rasch roth. Die reine Base schmilzt bei 68—69° und ist krystallwasserfrei. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroleumäther.

0.2 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt 0.5885 g Kohlensäure und 0.1845 g Wasser.

0.1801 g Substanz gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 15 ccm Stickstoff bei 11° Temperatur und 718.5 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{30}N_2$	Gefunden
C 80.52	80.29 pCt.
H 10.06	10.25 »
N 9.39	9.41 »

Die Lösungen der reinen Base fluoresciren nicht mehr.

Pikrat. Die alkoholische Lösung der Base gab mit alkoholischer Pikrinsäure eine gelbe verfilzte Krystallmasse, löslich in heissem Alkohol, krystallisirt daraus in langen, hochgelben, holzigen Nadeln. Im Schmelzröhrchen sintert es bei 180° und schmilzt unter Zersetzung bei 194°.

Platindoppelsalz. Die alkoholische Lösung der Base wurde durch Platinchlorid und etwas Salzsäure canariengelb gefällt. Aus heissem Alkohol mit etwas Platinchlorid und Salzsäure erhält man orangerothe, derbe Blättchen, die an der Luft etwas verwittern.

0.7208 g abgepresste Substanz verloren beim Trocknen bei 100—110° 0.0478 g an Gewicht.

Ber. für $(C_{20}H_{30}N_2)_2 \cdot 2 HClPtCl_4 + 4 H_2O$	Gefunden
H ₂ O 6.68	6.63 pCt.

0.219 g getrocknete Substanz hinterliessen beim Glühen 0.042 g metallisches Platin.

Ber. für $(C_{20}H_{30}N_2)_2 \cdot 2HClPtCl_4$	Gefunden
Pt 19.32	19.18 pCt.

Condensation des *m*-Amido- α -hexyl- β -amylchinolins mit Oenanthol.

25 g der Amidobase wurden in einem Liter Alkohol gelöst, etwas Salzsäure zugesetzt, 20 g Oenanthol in bekannter Weise zugegeben und dann noch eine Stunde am Wasserbade gekocht. Es resultirte eine dunkelrothe, grün fluorescirende Lösung. Da eine Probe der alkoholischen Lösung eine schwache Isonitrilreaction gab, so wurde sie mit 10 g Natriumnitrit in Wasser gelöst, allmählich versetzt, am Wasserbade gelinde erwärmt. Dann wurde die alkoholische Lösung mit Pikrinsäure und Aether versetzt. Die ausgeschiedene harzige Krystallmasse wurde wie früher mit Eisessig gereinigt und so ein rothgelbes Krystallmehl erhalten. Eine Portion davon, einmal aus Eisessig und viermal aus Alkohol umkrystallisirt, liess schliesslich das Pikrat in hellgelben, warzenförmig vereinigten Kryställchen fallen, die abgesaugt und getrocknet eine filzige Krystallmasse repräsentirten. Es schmolz glatt und unzersetzt bei 104°.

Die Hauptmenge des Pikrats wurde durch heisses Ammoniak zersetzt, es resultirte ein braunes Oel, das, mit Aether extrahirt, nach dem Verdunsten des letzteren zu einer hellbraunen Krystallmasse erstarrte. Um bei dem oftmaligen Umkrystallisiren aus Alkohol nicht zu viel zu verlieren, löste ich in Benzol, trocknete mit Aetzkali und sättigte mit Salzsäuregas, worauf ich einen Ueberschuss von Ligroin zugab. Nach längerem Stehen schied sich aus der rothen Lösung etwas rothes Oel ab, wobei erstere hellgelb und rasch von dem Oel abgegossen wurde. Es fiel jetzt das etwas gelblich gefärbte salzsaure Salz aus, das sofort filtrirt und gleich durch Kochen mit Ammoniak haltigem Wasser zersetzt wurde. Hierbei fiel die Base zunächst als hellgelbes Oel aus, das mit Aether extrahirt und nach dem Verdunsten des letzteren als schwachgelbliche Krystallmasse erhalten wurde.

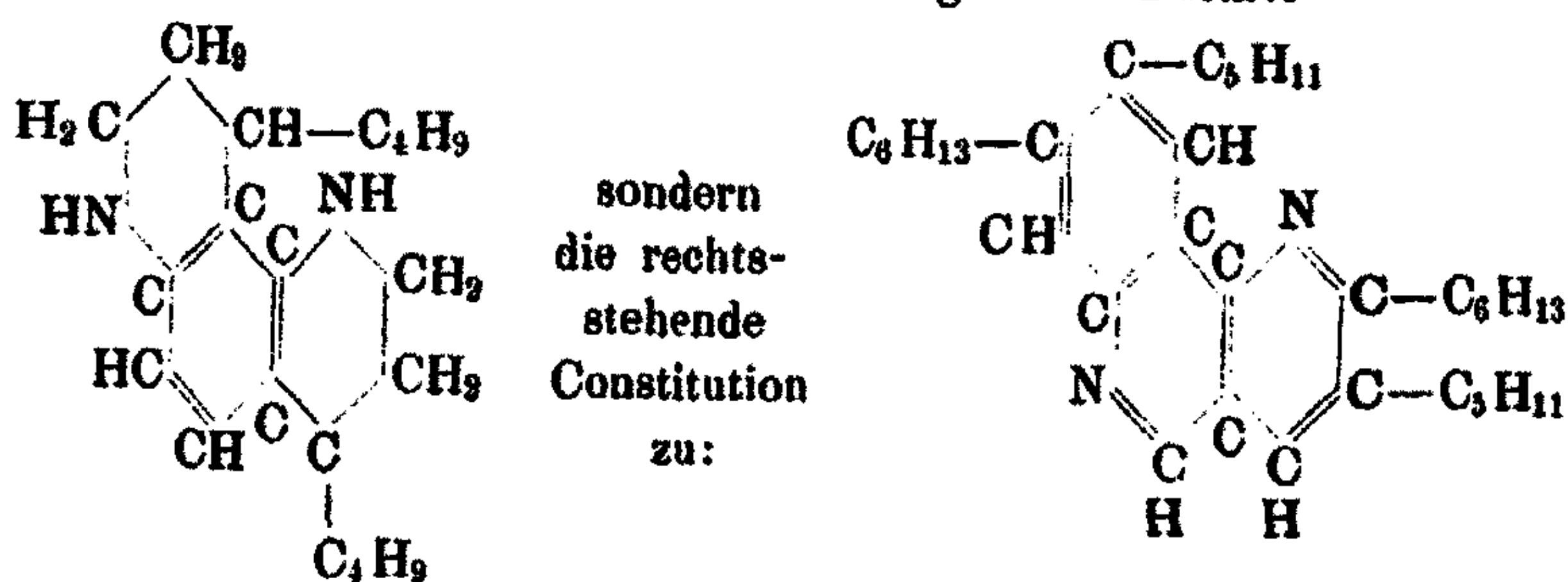
Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schneeweisse, seidenglänzende, beim Trocknen sich stark verfilzende Nadelchen erhalten. Dieselben erwiesen sich als krystallwasserfrei und schmolzen bei 50—51°. Gegen Lösungsmittel verhielt sich dieser Körper ebenfalls genau so, wie die aus Phenylendiamin erhaltene Base.

0.1325 g Substanz gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 7.4 ccm Stickstoff bei 19° Temperatur und 719 mm Druck.

Ber. für $C_{34}H_{32}N_2$	Gefunden
N 5.73	6.09 pCt.

Die Identität dieser Base mit der aus Phenylendiamin direct erhaltenen dürfte hiernach wohl zweifellos sein.

Es kommt demnach der aus Phenylendiamin mit Oenanthol dargestellten Base nicht die von Schiff aufgestellte Formel



Th. Niederländer: Condensation von *m*-Phenylendiaminchlorhydrat mit Paraldehyd und concentrirter Salzsäure.

Hugo Schiff und Vanni¹⁾ haben bei dieser Einwirkung ein rothbraunes Pulver bekommen, das mit Platinchlorid orangefarbene Flocken giebt. Dieses Platinat haben sie mit Weingeist möglichst von löslicheren Chloroplatinaten befreit, getrocknet und der Analyse unterworfen. Es ist einleuchtend, dass bei solcher Reinigungsmethode ein analysenreifes Product nicht erhalten werden konnte. Trotzdem stimmten merkwürdiger Weise ihre Platinbestimmungen ausser einer einzigen recht gut, während die Analyse der freien Base, die als rothbraunes Pulver erhalten wurde, das sich in feuchtem Zustande an der Luft allmählich verändert im Kohlenstoffgehalt um 3.66 pCt. zu wenig, im Wasserstoffgehalt um 1.53 pCt. zu viel giebt. Stickstoffbestimmungen wurden nicht ausgeführt. Die Entdecker dieser Substanz interpretiren diese Zahlen allerdings als günstige, indem sie dieselben auf die schon a priori höchst unwahrscheinliche Formel $(C_{14}H_{16}N_2)_3 + H_2O$ berechnen.

Die Darstellung der Base in farblosen, beständigen und analysenreinen Krystallen gelang mir indess auf folgende Weise:

25 g *m*-Phenylendiaminchlorhydrat wurden mit 75 g concentrirter Salzsäure im Schwefelsäurebad zunächst auf ca. 110° erwärmt und langsam 60 g Paraldehyd zutropfen gelassen. Nach Zugabe des Aldehyds war alles Phenylendiaminchlorhydrat in Lösung gegangen; die Temperatur des Schwefelsäurebades wurde auf 150–160° erhöht und so durch weiteres vierstündiges Erhitzen die Condensation zu

¹⁾ Ann Chem. Pharm. 253, 323.

Ende geführt. Das braune Reaktionsgemisch wurde mit etwa 2 L Wasser verdünnt, von dem abgeschiedenen Harz abfiltrirt und dann diazotirt. Nach dem Kochen und Filtriren von abgeschiedenen, braunen, harzigen Massen resultirt eine dunkelrothgelb gefärbte Lösung, die namentlich bei stärkerem Verdünnen mit Wasser schön grüne Fluorescenz zeigt. Durch Uebersättigen mit concentrirter Natronlauge wurde die Base frei gemacht. Es entsteht ein brauner Niederschlag, der beim Ausschütteln mit Aether meist eine solche Emulsion verursacht, dass eine Trennung der ätherischen von der wässrigen Schicht erst nach langem Stehen und auch da erst theilweise möglich ist. Es ist deshalb von Vortheil, den Niederschlag abzufiltriren, zu trocknen und dann mit Benzol oder Aether zu extrahiren. Das Filtrat von diesem Niederschlag lässt sich dann leicht ohne Emulsionsbildung ausschütteln. Nach Vereinigung der ätherischen Auszüge wurde mit frisch ausgeglühtem, kohlensaurem Kali getrocknet und der Aether abdestillirt. Das zurückbleibende dunkelbraune Oel wurde aus einem Retörtchen destillirt; das Destillat erstarrt nach einigem Stehen zu einem festen, braunen Kuchen. Die Destillation wurde wiederholt. Bei etwa 340° fängt die Base zu sieden an, das Quecksilber steigt aber rasch über 360° , sodass das Thermometer entfernt werden musste. Die Base geht als gelbes, leicht flüssiges Oel über und erstarrt alsbald zu einem durchscheinenden Kuchen.

Aus 100 g *m*-Phenylendiaminchlorhydrat wurden auf solche Weise 16 g Rohbase erhalten. Da eine Reinigung der Base durch Umkrystallisiren aus Lösungsmitteln, sowie durch Ueberführung derselben in das Pikrat und Zerlegung des letztern nur mit grossen Verlusten an Substanz zu bewerkstelligen war, so wurde die Base wieder in verdünnter Salzsäure gelöst und durch fractionirte Fällung mit Ammoniak zu reinigen versucht. Es wurde vorsichtig mit Ammoniak fast neutralisirt. Aus der kaum noch schwach sauren Flüssigkeit scheidet sich dann eine braune bis schwarze, schmierige Masse ab, von der rasch filtrirt wird. Beim Uebersättigen des Filtrats tritt zunächst milchige Trübung ein und nach kurzem Stehen an einem kühlen Ort krystallisirt die Base in haarfeinen, gekrümmten, fast farblosen Nadelchen aus, die abgesaugt und auf einem Thonteller von der anhängenden Mutterlauge befreit wurden. Die stark grün fluorescirende Mutterlauge enthält nur mehr geringe Mengen von Base gelöst.

Die Base, welche Krystallwasser enthält, schmilzt bei $76-78^{\circ}$ (uncorr.) und entlässt dasselbe beim Stehen über Schwefelsäure. Aus niedrig siedendem Petroläther (event. unter Zusatz von etwas Thierkohle) krystallisirt sie wasserfrei in schönen, farblosen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt $97-98^{\circ}$ (uncorrigirt, wie überhaupt alle weiter folgenden Schmelzpunktangaben).

Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und verdünnten Säuren, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem, niedrig siedenden Petroläther (bis 90° fractionirt), sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heissem, besonders ammoniakhaltigem Wasser. Mit Wasserdämpfen ist sie, wenn auch etwas schwer, flüchtig. Die reine Base zeigt die Eigenschaft, in ihren Lösungen zu fluoresciren, in keiner Weise mehr.

- I. Bei der Elementaranalyse gaben 0.1700 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz 0.0995 Wasser und 0.5015 g Kohlensäure.
- II. Bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung gaben 0.1160 g Substanz 14.4 ccm Stickstoff bei 728.5 mm Barometerstand und 21° C. Temperatur.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$	Gefunden		H. Schiff u. Vanni: Gef. für $3C_{14}H_{16}N_2 + H_2O$
	I.	II.	
C 80.77	80.45	—	77.1 pCt.
H 5.77	6.50	—	7.3 „
N 13.46	—	13.60	— „

Es ist demnach in der That das von mir erwartete Phenanthrolin von der Formel $C_{14}H_{12}N_2$ entstanden.

Nach allen Erfahrungen müsste sich auch das Hydroderivat neben diesem finden. Versuche, die Hydrobase zu isoliren, führten bis jetzt zu keinem befriedigenden Ergebnisse.

Reduction. Da die reine Base ebenso wenig wie das salzsaure Salz derselben fluorescirt, untersuchte ich, ob durch Reduction mit Zinn und Salzsäure die Base diese Eigenschaft erhält. Es wurden zu diesem Zwecke 2 g Base in concentrirter Salzsäure gelöst und mit Zinn am Wasserbade 5 Stunden unter wiederholter Zugabe von Zinn und Säure erwärmt. Fluorescenz war nicht zu beobachten. Die Base wurde aus der salzsauren Lösung durch concentrirte Natronlauge frei gemacht und mit Benzol ausgeschüttelt. Auch die benzolische Lösung fluorescirt nicht. Bei der Reduction von Chinaldin mit Zinn und Salzsäure wird Tetrahydrochinaldin¹⁾ gebildet. Hier konnten nun ein oder beide Pyridinkerne reducirt werden und so ein tetra- oder octohydrirtes Product entstehen. Dass beide Kerne reducirt wurden, haben die folgenden Versuche mit grosser Wahrscheinlichkeit gezeigt. Die Benzoylirung gab 2 Producte, deren eines durch die Analyse als Benzoylverbindung eines Octohydrophenanthrolin glaubhaft gemacht werden konnte. Das zweite Benzoylproduct krystallisirte nicht und muss ich mit der Ansicht über dessen Constitution noch zurückhalten.

Benzoylirung der reducirtten Base. Die vorerwähnte benzolische Lösung der reducirtten Base wurde mit Benzoylchlorid

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2467.

versetzt und mit verdünnter, 10procentiger Natronlauge 10 Stunden geschüttelt. Die Benzollösung, welche die Benzoylverbindungen enthält, wurde in der Scheidebürette von der Natronlauge getrennt. Sind bei der Reduction beide Pyridinkerne der Phenanthrolinbase reducirt worden, so ist zwar die Möglichkeit zur Bildung eines Dibenzoylderivates gegeben, aber es kann nach früheren Erfahrungen auch ein Monobenzoylderivat entstehen, welches letzteres dann noch basische Eigenschaften besitzen müsste. Ich erhielt, wie erwähnt, zwei verschiedene Producte.

A. Schüttelt man die Benzollösung wiederholt mit sehr verdünnter Salzsäure, so geht eine Base in Lösung, die sich beim Neutralisiren mit Ammoniak aus der zuerst milchig getrübbten Flüssigkeit alsbald als Krystallpulver zu Boden setzt (Schmp. 155°).

In Alkohol gelöst und mit heissem Wasser bis zur eben beginnenden Trübung versetzt, krystallisirt die Benzoylverbindung in kleinen, gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 163—164°. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus benzolhaltigem Petroläther — in niedrig siedendem Petroläther für sich löst sich das Product sehr schwer — wird die Verbindung rein erhalten und zeigt den Schmelzpunkt 167—168°. Dieser Körper repräsentirt das Monobenzoylderivat der Oktohydrobase, soweit dies aus einer Stickstoffbestimmung geschlossen werden darf.

0.2318 g Substanz gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 19.2 ccm Stickstoff bei 22° C. und 720 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{14}H_{19}N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$	Gefunden
N 8.75	8.93 pCt.

Löst man die Verbindung in verdünnter Salzsäure und versetzt mit einer Lösung von salpetrigsauren Natrium, so scheidet sich alsbald eine Nitrosoverbindung als fester Körper ab.

B. Die von der Monobenzoylverbindung durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure befreite benzolische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Benzols eine dunkelgelbgefärbte, zähflüssige Masse, die über Schwefelsäure gestellt, bisher noch nicht fest wurde.

In der Annahme, dass es vielleicht doch gelingen möchte, das von H. Schiff und Vanni angenommene Hydroderivat zu erhalten, wurden auch eine Reihe von Condensationen genau in der von Schiff und Vanni angegebenen Weise ausgeführt.

25 g salzsaures *m*-Phenylendiamin wurden mit 75 g Alkohol unter allmählichem Zutropfen von 50 g Acetaldehyd am Wasserbade erwärmt.

Nach Zugabe des Aldehyds, wobei sichtbar eine lebhaftere Reaction stattfand, kochte ich noch 4 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Verjagen des unveränderten Aldehydes wurde die braune Masse in etwa 2 L Wasser aufgenommen, wodurch eine stark fluorescirende Lösung erhalten wurde. Die dunkelbraune Flüssigkeit unterwarf ich

einem Reinigungsprozess, wie er sich bei der Arbeit über Aldehydgrün zuerst ergeben hatte. In die noch mit Salzsäure versetzte Lösung wird Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, hierauf schwefelige Säure.

Der sich hierbei in äusserst feiner Vertheilung ausscheidende Schwefel reisst die harzigen Bestandtheile aus der Flüssigkeit mit nieder. Wiederholt man diese Operation einige Male und filtrirt von dem ausgeschiedenen, massenhaften Niederschlag, so erhält man eine hellgelb gefärbte Lösung, die, wenn nöthig, durch Eindampfen concentrirt wird. Die Base wird durch Ammoniak abgeschieden und mit Aether aufgenommen. Die weitere Reinigung geschieht durch wiederholtes Lösen in verdünnter Salzsäure und fractionirtes Fällen mit Ammoniak. Aus Wasser krystallisirt die Base in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 76° (uncorr.), die Krystallwasser enthalten. Der Schmelzpunkt der aus Petroläther umkrystallisirten, wasserfreien Base liegt bei 98° (uncorr.)

Die Ausbeute von Base ist eine sehr geringe.

0.3003 g der aus Wasser krystallisirenden Base verloren über Schwefelsäure 0.0446 g an Gewicht.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O 14.75	14.86 pCt.

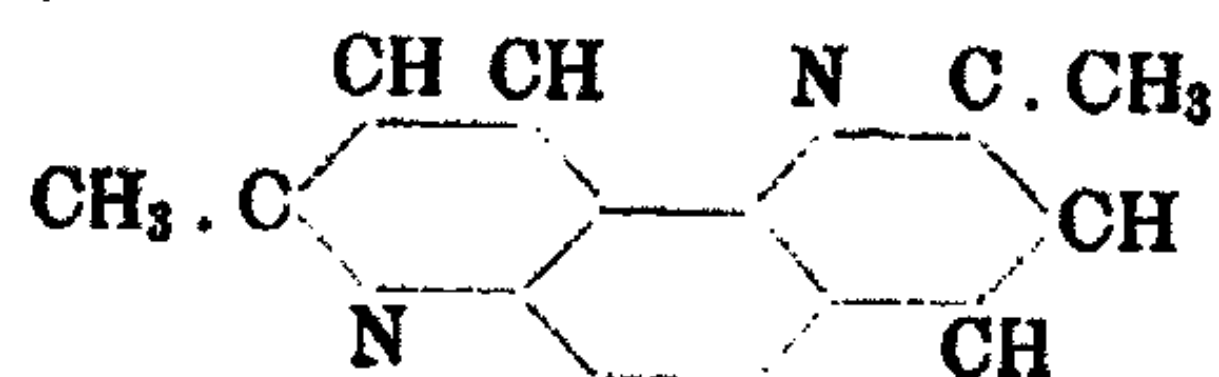
I. 0.1072 g der wasserfreien Substanz gaben bei der Verbrennung 0.0598 g Wasser und 0.3164 g Kohlensäure.

II. 0.1428 g gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 18.2 ccm Stickstoff bei $22^{\circ}C$. und 721 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	80.77	80.49	—	
H	5.77	6.19	—	
N	13.46	—	13.76	

Analyse, wie Schmelzpunkt der Base deuten darauf hin, dass das zuerst erhaltene Dimethylphenanthrolin, nicht dessen Hydroproduct vorliegt, und es ist auch nicht sehr wahrscheinlich, dass Hydroderivate in grösserer Menge entstanden seien. Es gelang mir auch nicht, durch Benzoylirung eine secundäre Base zu fassen und nachzuweisen.

Nach den von Miller auseinandergesetzten Ansichten musste bei der Einwirkung von Aldehyd auf *m*-Phenylendiaminchlorhydrat ein Phenanthrolin folgender Art entstehen:



wobei, wie ersichtlich, die Methylene in die α -Stellung zu stehen kommen, während H. Schiff und Vanni die γ -Stellung annehmen.

Der Beweis für die α -Stellung wurde auf demselben Wege erbracht, den Gerdeissen bei der Ortsbestimmung der Alkyle im α - α -Dihexyl- β - β -diamylphenanthrolin eingeschlagen hat.

War die Phenanthrolinbase, welche man bekam, indem man m -Amidochinaldin chinaldinisirte, mit der aus m -Phenylendiamin und Aldehyd dargestellten identisch, so konnte an der α -Stellung der Methylgruppe nicht mehr gezweifelt werden.

Ueberführung von m -Amidochinaldin in Dimethylphenanthrolin.

Das m -Amidochinaldin wurde durch Reduction des m -Nitrochinaldins dargestellt, welches durch Nitrirung des Chinaldins in der von Gerdeissen ¹⁾ angegebenen Weise erhalten wurde. Die Chinaldinisirung wurde mit Aldol sowohl wie mit Paraldehyd in gewöhnlicher Weise jedoch bei höherer Temperatur und die Reinigung, wie oben beschrieben, mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure ausgeführt.

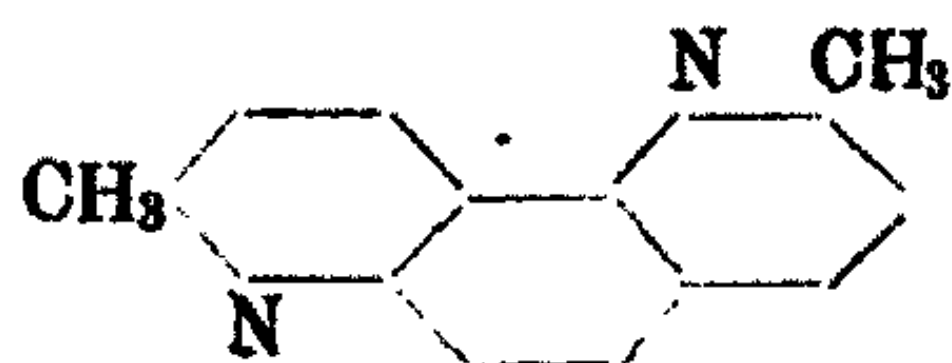
Die aus Wasser in feinen, farblosen Krystallnadeln anschliessende Substanz schmilzt bei 76°. Der Schmelzpunkt der aus niedersiedendem Petroläther krystallisirenden, wasserfreien Base liegt wieder bei 98°. Der Schmelzpunkt stimmt demnach mit demjenigen überein, den die Base aus salzsaurem m -Phenylendiamin zeigt.

I. 0.2206 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0.1254 g Wasser und 0.6518 g Kohlensäure.

II. 0.2576 g Base gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung 32.2 ccm Stickstoff bei 21° C. und 720 mm Barometerstand.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₂ N ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	80.77	80.54	— pCt.
H	5.77	6.31	— „
N	13.46	—	13.55 „

Demnach ist kein Zweifel, dass dem Dimethylphenanthrolin, die Formel



und nicht die von Schiff und Vanni angenommene Formel:



zukommt.

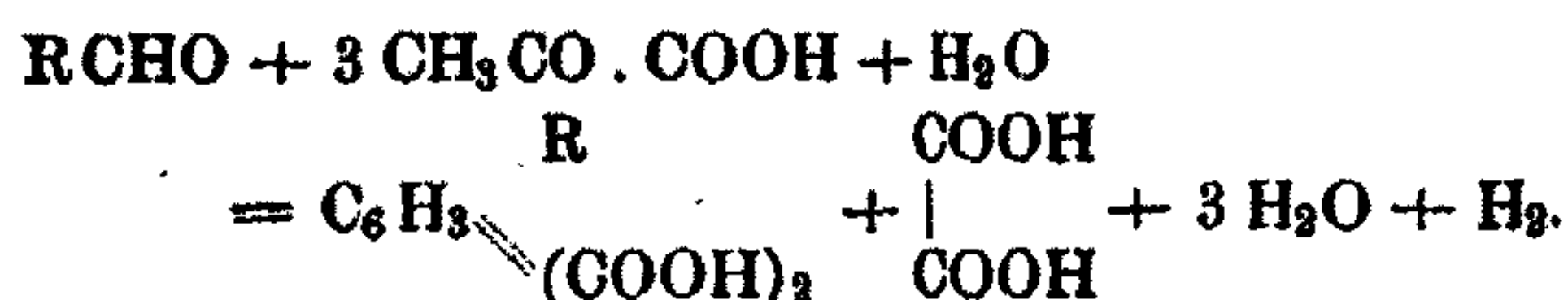
¹⁾ Diese Berichte XXII, 245.

279. O. Doebner: Ueber symmetrische Alkylisophtalsäuren.
[Zweite Mittheilung.]

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.)

(Eingegangen am 15. Mai.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich eine Methode zur Synthese symmetrischer Alkylisophtalsäuren beschrieben, durch welche die von Finckh beobachtete Bildung der Uvitinsäure aus Brenztraubensäure und Barytwasser aufgeklärt wird, und welche darin besteht, dass eine Mischung eines beliebigen Aldehyds mit Brenztraubensäure und Barytwasser unter Bildung einer Alkylisophtalsäure reagirt:



Diese in ihren einzelnen Stadien bereits gekennzeichnete Reaction, bei welcher als constantes Nebenproduct Oxalsäure sich bildet, ist inzwischen Gegenstand weiterer Untersuchung gewesen. Allerdings haben die Versuche, die Zwischenproducte der Reaction zu fixiren, welche ich in der ersten Abhandlung andeutete, noch nicht zum erwünschten Resultat geführt. Die damals entwickelte Anschauung über den Verlauf der Reaction, so viel Wahrscheinlichkeit sie auch für sich hat, kann deshalb noch nicht als experimentell sicher begründet angesehen werden. Auf die intermediäre Bildung solcher Zwischenproducte, durch deren Beimengung die Reindarstellung der Alkylisophtalsäuren erschwert wird, deutet die Thatsache hin, dass durch länger fortgesetztes Kochen der Mischung der Brenztraubensäure und der Aldehyde mit Barytwasser die Säuren in reinerem Zustande gewonnen werden, weil hierdurch die Zwischenproducte offenbar vollständiger in die Endproducte der Reaction übergeführt werden. In der früheren Abhandlung sind die mittelst der neuen Reaction dargestellten Säuren nur kurz beschrieben; durch die nachfolgende nähere Charakteristik der einzelnen Säuren werden die früheren Angaben vervollständigt und in einigen unwesentlichen Punkten berichtigt.



Zur Gewinnung dieser Säure ist folgendes Verfahren geeignet:
Die Mischung von Brenztraubensäure (50 gr) und Propylaldehyd

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2377.

(16 g) wird mit Barytwasser (120 g krystallisiertes Baryumhydroxyd in 1 L Wasser gelöst) in einem geräumigen Kolben 15 bis 20 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Der entstandene Niederschlag von oxalsaurem und kohlensaurem Baryum wird heiss abfiltrirt, die filtrirte Lösung eingedampft und durch Salzsäure die Aethylisophtalsäure abgeschieden. Es zeigte sich, dass durch die verlängerte Einwirkung des Barytwassers die Säure sofort reiner erhalten wird, als unter den früher angewandten Verhältnissen. Die Säure wird sodann am besten aus einer Mischung gleicher Theile Aceton und Wasser umkrystallisirt. Die Eigenschaften der in Blättchen (Schmp. 263°) krystallisirenden Aethylisophtalsäure sind bereits früher beschrieben.

Von den Salzen der Alkylisophtalsäuren sind hauptsächlich die Baryum- und Calciumsalze analysirt worden. Dieselben werden durch Kochen der in Wasser suspendirten Säuren mit Baryumcarbonat resp. Calciumcarbonat erhalten. Sie sind in Wasser grösstentheils leicht löslich und krystallinisch.

Das Baryumsalz $C_{10}H_8O_4Ba + 5H_2O$

scheidet sich erst aus sehr concentrirter Lösung in nadelförmigen Krystallen aus. Es enthält in lufttrockenem Zustande 5 Mol. Krystallwasser, von denen $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser bei 140° entweichen, während die übrigen $1\frac{1}{2}$ Mol. selbst bei 200° nicht ausgetrieben werden. Die Baryumsalze der Alkylisophtalsäuren werden durch Glühen mit conc. Schwefelsäure nur sehr schwierig zersetzt, die Baryum-Bestimmungen wurden daher durch Kochen der Salze mit verdünnter Schwefelsäure und Auskochen des Baryumsulfates mit Alkohol ausgeführt.

0.5796 g verloren bei 140° 0.1026 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_8O_4Ba + 5H_2O$	Gefunden
$3\frac{1}{2} H_2O$ 15.03	15.19 pCt.

I. 0.5796 g bei 140° getrocknet gaben 0.3788 g Baryumsulfat.

II. 0.4422 g gaben 0.2893 Baryumsulfat.

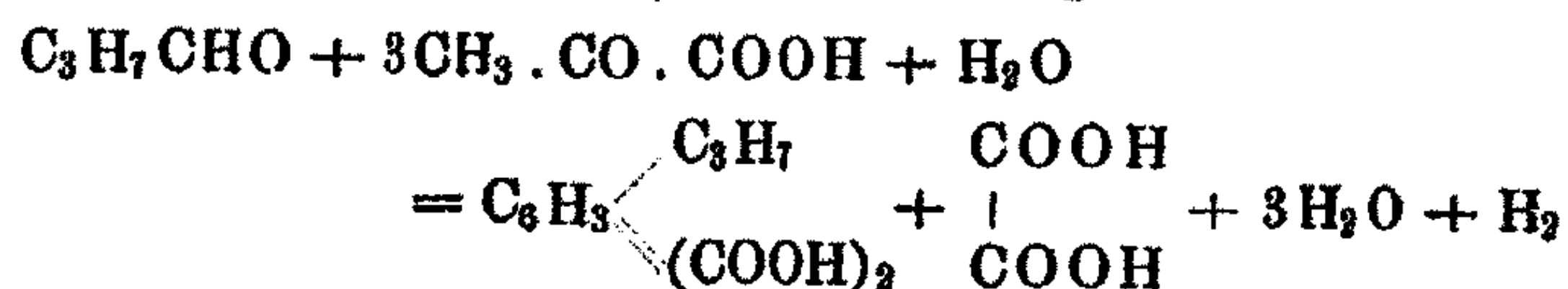
Berechnet	Gefunden	
für $C_{10}H_8O_4Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$	I.	II.
Ba 38.48	38.43	38.46 pCt.

Das Calciumsalz $C_{10}H_8O_4Ca + 3H_2O$ bildet prismatische Krystalle, leicht in Wasser löslich, und enthält 3 Mol. Wasser, welche bei 130° entweichen.

I. 0.3360 g lufttrocken, verloren bei 130° 0.0657 Wasser = 19.54 pCt.
Theor. für 3 H_2O : 18.88 pCt.

II. 0.2703 g bei 130° getrocknet, gaben 0.0634 Calciumoxyd = 16.76 pCt.
Ca. Theor. für $C_{10}H_8O_4Ca$: 17.24 Ca.

Die Isopropylisophtalsäure, $C_6H_3 \begin{matrix} CH < CH_3 \\ CH_3 \\ (COOH)_2 \end{matrix}$ wird nach dem beschriebenen Verfahren aus Brenztraubensäure und Isobutylaldehyd gewonnen, entsprechend der Gleichung:



Die Ausbeute ist ungefähr die doppelte als diejenige an Aethylisophtalsäure: aus 50 g Brenztraubensäure und 20 g Isobutylaldehyd wurden 10 g der reinen Säure gewonnen. Die Säure wurde früher aus verdünntem Alkohol krystallisirt und konnte auf diese Weise von Spuren von Verunreinigungen, die den Schmelzpunkt etwas erniedrigen, kaum befreit werden. Besser gelingt die Reinigung durch mehrmaliges Krystallisiren aus verdünntem Aceton. Der Schmelzpunkt der reinen Säure, welcher früher bei 275 bis 276° beobachtet wurde, liegt bei 285°. Die Säure, welche in farblosen Blättchen krystallisirt, ist ebenso wie die Aethylisophtalsäure in kaltem Wasser kaum löslich, wenig in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, unlöslich in Petroleumäther.

Das Baryumsalz $C_{11}H_{10}O_4Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$

bildet kleine prismatische Krystalle und ist sehr hygroskopisch. Das im Exsiccator getrocknete Salz enthält $2\frac{1}{2}$ Molecül Wasser; bei 140° verliert es 2 Molecüle.

- I. 0.7546 g verloren bei 140° 0.0641 Wasser = 9.16 pCt. Theor. für 2 Mol. Wasser: 9.27 pCt.
- II. 0.6573 g bei 200° getrocknet, gaben 0.4370 Baryumsulfat = 39.09 pCt. Baryum.
- III. 0.4898 g bei 140° getrocknet gaben 0.3248 Baryumsulfat.

	Theorie		Gefunden
für $C_{11}H_{10}O_4Ba + \frac{1}{2}H_2O$		II.	III.
Ba	38.92	39.09	38.99 pCt.

Das Calciumsalz $C_{11}H_{10}O_4Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$

bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

0.3007 g verloren bei 130° 0.0450 Wasser = 14.96 pCt. Theor. für $2\frac{1}{2}H_2O$: 15.46 pCt.

0.2567 g, bei 130° getrocknet, gaben 0.0590 Calciumoxyd.

	Theor.	Gefunden
für $C_{11}H_{10}O_4Ca$		
Ca	16.26	16.41 pCt.

Das Silbersalz $C_{11}H_{10}O_4Ag_2 + H_2O$ bildet ein weisses Pulver, unlöslich in Wasser. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält der Analyse zufolge 1 Molekül Wasser. 0.8155 g gaben 0.1570 Silber.

Theor. für $C_{11}H_{10}O_4 Ag_2 + H_2O$ Ag 49.99	Gefunden 49.79 pCt.
---	------------------------

Aus der Lösung des Ammoniumsalzes der Isopropylisophtalsäure werden ebenso wie das Silbersalz auch das Bleisalz, Kupfersalz und Quecksilbersalz als schwer lösliche, nicht krystallinische Niederschläge abgeschieden.

Die Isopropylisophtalsäure wird durch Erhitzen ihres Calciumsalzes und anderer Salze in Kohlensäure und Isopropylbenzol gespalten.



Zur Darstellung dieser Säure wurden auf 50 g Brenztraubensäure 25 g Isovaleraldehyd angewandt, die Menge der erhaltenen reinen Säure belief sich auf 8 g. Die aus verdünntem Aceton umkrystallisirte Säure bildet farblose Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt etwas höher, als er früher (260°) angegeben wurde, nämlich bei 269°. Die Eigenschaften der Säure und ihrer Salze sind betreffs der Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln durchaus entsprechend denen der Isopropylisophtalsäure. Von den Salzen wurden das Baryumsalz, Calciumsalz und Silbersalz analysirt.

Das Baryumsalz, $C_{12}H_{12}O_4Ba + 3 H_2O$, welches prismatische Krystalle bildet, ist leicht löslich in Wasser und sehr hygroskopisch. Das im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknete Salz enthält 3 Moleküle Wasser, von denen bei 140° nur 2½ Moleküle entweichen.

0.7003 g verloren bei 140° 0.0712 g Wasser = 10.17 pCt.; Theorie für 2½ H₂O = 10.95 pCt.

Die Analysen des bei 140° getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate:

- I. 0.5184 g gaben 0.3257 g Baryumsulfat.
- II. 0.6182 g gaben 0.3918 g Baryumsulfat.
- III. 0.5088 g gaben 0.3232 g Baryumsulfat.
- IV. 0.4978 g gaben 0.3153 g Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4Ba + \frac{1}{2} H_2O$	I.	II.	III.	IV.
Ba 37.43	37.30	37.27	37.35	37.24

Das Calciumsalz, $C_{12}H_{12}O_4Ca + 2H_2O$,
krystallisirt aus sehr wenig Wasser mit 2 Molekülen Krystallwasser,
welche es bei 130° abgibt.

0.6200 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 130° 0.0720 g Wasser
= 11.61 pCt.; Theorie für 2 H_2O = 12.12 pCt.

0.5292 g des entwässerten Salzes gaben 0.1142 g Calciumoxyd = 15.59 pCt.
Calcium; Theorie für $C_{12}H_{12}O_4Ca$ = 15.38 pCt.

Das Silbersalz, $C_{12}H_{12}O_4Ag_2$,

wird durch Silbernitrat aus der Lösung des Ammoniumsalzes der
Säure als schwer löslicher weisser Niederschlag gefällt.

0.3710 g, im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0.1824 g
Silber = 49.16 pCt.; Theorie = 49.54 pCt.

Durch Erhitzen ihres Calciumsalzes mit Aetzkalk wird die Iso-
butylisophtalsäure in Isobutylbenzol und Kohlensäure zerlegt.

Oxydation der Isobutylisophtalsäure zu Trimesin-
säure.

Durch die Oxydation der Uvitinsäure zu Trimesinsäure ist von
Baeyer die symmetrische Structur jener Säure erwiesen worden.
Zur Bestätigung der Structur der von mir dargestellten Alkylisophtal-
säuren wurde die Isobutylisophtalsäure mit einer Mischung von Ka-
liumbichromat und verdünnter Schwefelsäure oxydirt¹⁾. Die ent-
standene, aus heissem Wasser krystallisirte Säure erwies sich als
Trimesinsäure; sie bildet Prismen, welche über 300° schmelzen, in-
dess schon vorher sublimiren. Ihr Baryumsalz krystallisirt aus
Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln.

Die Analyse des aus dem Baryumsalz dargestellten Silbersal-
zes, welches kleine farblose Nadeln bildet, ergab folgende Werthe:

I. 0.3934 g gaben 0.2328 g Silber = 59.17 pCt.

II. 0.2067 g gaben 0.1230 g Silber = 59.50 pCt.

Diese Zahlen stimmen zu der Formel $C_6H_3(COOAg)_3 + H_2O$,
welche 59,02 pCt. Silber erfordert.

Durch den Nachweis der Bildung von Trimesinsäure wird be-
stätigt, dass der Isobutylisophtalsäure und den analogen Säuren die-
selbe symmetrische Constitution wie der Uvitinsäure zukommt.

Die Phenylisophtalsäure $C_6H_3 \begin{matrix} / C_6H_5 \\ \backslash (COOH)_2 \end{matrix}$

wird aus Brenztraubensäure und (50 g) und Benzaldehyd (30 g) durch
15stündiges Kochen mit der angegebenen Menge Barytwasser ge-
wonnen. Die Ausbeute ist ebenfalls eine geringe; es wurden nicht

¹⁾ Vergl. die erste Mittheilung.

mehr als 8 g der reinen Säure erhalten. Da das Baryumsalz in heissem Wasser schwer löslich ist, findet es sich zum grossen Theil neben Baryumoxalat und Baryumcarbonat in dem Niederschlag, und nur zum Theil im Filtrat vor. Die Säure wird durch Salzsäure abgeschieden und zur Trennung von der gleichzeitig gebildeten Benzoesäure mit Petroleumäther ausgekocht, in welchem sie unlöslich ist, sodann aus Eisessig umkrystallisirt. Sie bildet weisse, glänzende Blättchen, welche über 310° schmelzen, ist in Wasser, auch in der Wärme, sehr wenig löslich, löst sich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, in Eisessig ist sie in der Kälte wenig, in der Wärme leicht löslich.

Die Alkalisalze der Phenylisophtalsäure sind in Wasser leicht löslich, die Salze der alkalischen Erden und der meisten anderen Metalle schwer löslich.

Das Baryumsalz, $C_{14}H_8O_4Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$,

wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes der Säure durch Chlorbarium gefällt. Das im Exsiccator getrocknete Salz enthält $4\frac{1}{2}$ Mol. Wasser und stellt kleine Nadeln dar. Bei 140° verliert es $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

0.8540 g, exsiccator-trocken, verloren bei 140° , 0.1206 Wasser = 14.12 pCt.; Theorie für $3\frac{1}{2}H_2O$: 13.75 pCt.

I. 0.7226 g, bei 200° getrocknet, gaben 0.4322 Baryumsulfat.

II. 0.6590 g gaben 0.3922 Baryumsulfat.

III. 0.6544 g gaben 0.3858 Baryumsulfat.

IV. 0.4719 g gaben 0.2790 Baryumsulfat.

Berechnet für	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
$C_{14}H_8O_4Ba + H_2O$				
Ba	34.68	35.16	34.99	34.66
				34.76 pCt.

Das Calciumsalz, $C_{14}H_8O_4Ca$,

wurde ebenfalls durch Fällung erhalten und ist wie das Baryumsalz in Wasser schwer löslich. Das Salz bildet keine Krystalle.

I. 0.1750 g, bei 140° getrocknet, gaben 0.0346 Calciumoxyd.

II. 0.2582 g gaben 0.0500 Calciumoxyd.

Berechnet für	Gefunden	
	I.	II.
$C_{14}H_8O_4Ca$		
Ca	14.28	14.12
		13.83 pCt.

Das Kupfersalz, $C_{14}H_8O_4Cu$,

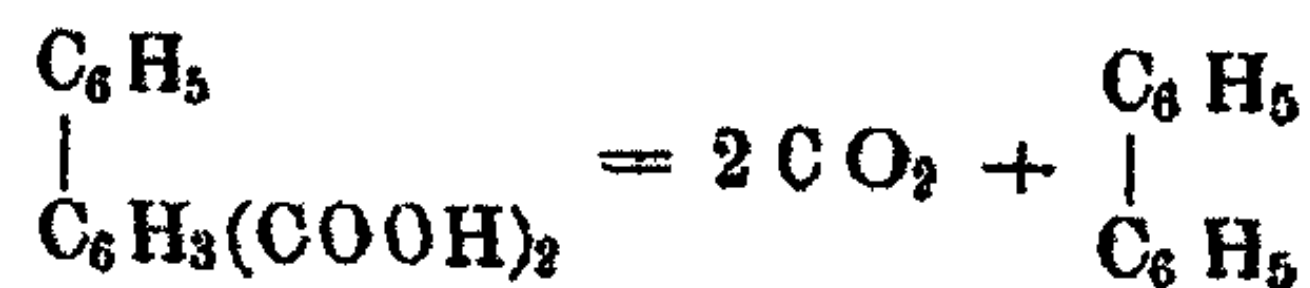
wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Kupfersulfat gefällt und stellt ein blaugrünes, in Wasser schwer lösliches Pulver dar. Bei 130° getrocknet ist das Salz wasserfrei.

0.1858 g gaben 0.0501 Kupferoxyd.

Ber. f. $C_{14}H_8O_4Cu$	Gefunden
Cu	21.92
	21.54 pCt.

Das Silbersalz und Bleisalz der Phenylisophtalsäure sind weisse, schwer lösliche Niederschläge, deren Analysen keine constanten Zahlen lieferten.

Durch Abspaltung von Kohlensäure aus Phenylisophtalsäure war Diphenyl zu erwarten:



Um diese Zerlegung auszuführen, wurde 1 g des Calciumsalzes, mit Aetzkalk gemischt, in einem kleinen Siedekolben erhitzt. Alsbald gingen die Dämpfe des Kohlenwasserstoffs Diphenyl über, an ihrem charakteristischen Rosengeruch kenntlich. Der erstarrte Kohlenwasserstoff wurde aus wenig Benzol krystallisirt und zeigte den Schmelzpunkt des Diphenyls von 70° C. Die Spaltung erfolgt nahezu quantitativ. Die Phenylisophtalsäure ist isomer mit den vier bereits bekannten Diphenyldicarbonsäuren, welche die Carboxylgruppen in den beiden Phenylgruppen vertheilt enthalten. Eine Säure von dieser Zusammensetzung, welche beide Carboxylgruppen in demselben Benzolkern enthält, war bisher nicht bekannt.



Durch Einwirkung von Barytwasser auf eine Mischung von Furfurol (28 g) und Brenztraubensäure (50 g) wird die Furfurisophtalsäure erhalten, indess sinkt die Ausbeute hier auf ein Minimum herab (1 g). Das Baryumsalz der Säure ist in heissem Wasser löslich. Die daraus durch Salzsäure abgeschiedene rohe Säure wurde aus verdünntem Aceton mehrmals umkrystallisirt. Sie bildet derbe, glänzende Nadeln, welche etwa bei 290° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist schwer löslich in Wasser, wird dagegen von Alkohol, Aether, Aceton, Benzol leicht aufgenommen.

0.2420 g gaben 0.5457 Kohlensäure und 0.0772 Wasser.

	Ber. f. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_5$	Gefunden
C	62.07	61.49 pCt.
H	3.45	3.55 >

Das Bleisalz, Silbersalz und Kupfersalz sind schwer lösliche Niederschläge.

Die geringe zur Verfügung stehende Menge der Säure hat eine eingehendere Untersuchung derselben vorläufig verhindert. Es war von besonderem Interesse, aus derselben das noch nicht bekannte Furfurbenzol ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$). C_6H_5 abzuspalten. Die zu diesem Zweck gewöhnlich angewandte Methode, Erhitzen des Calciumsalzes mit Aetz-

kalk lieferte ein negatives Resultat in Folge eintretender tieferer Zersetzung. Erhitzt man dagegen das trockene Silbersalz oder Bleisalz, so tritt ein dem Diphenyl im Geruch ähnlicher öliger Körper auf, der die gesuchte Substanz zu sein scheint.

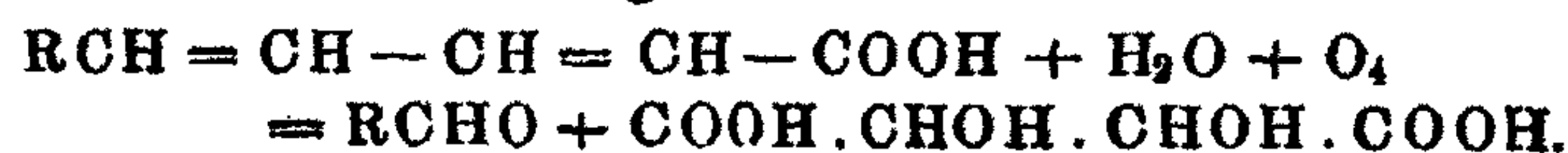
Hrn. Dr. A. Förster bin ich für die Unterstützung bei den beschriebenen Versuchen zu bestem Dank verpflichtet.

280. O. Doebner: Ueber die Bildung inactiver Weinsäure durch Oxydation des Phenols mit Permanganat.

(Eingegangen am 15. Mai.)

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Halle.]

Durch eine vor Kurzem mitgetheilte Untersuchung¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass eine Reihe ungesättigter Säuren von der allgemeinen Formel $RCH=CH-CH=CH-COOH$ — die Cinnamylacrylsäure, Piperinsäure und Sorbinsäure — durch Permanganat bei niederer Temperatur in Traubensäure und einen Aldehyd gespalten wird im Sinne der Gleichung:



Diese Zerlegung lässt über die Structur jener Säuren keinen Zweifel, sie deutet das Vorhandensein zweier doppelt gebundener Kohlenstoffpaare $-CH=CH-$ an, von denen das eine gespalten, das andere durch Anlagerung von Hydroxylgruppen in die Gruppe $-CHOH.CHOH-$ übergeführt wird.

Da die Traubensäure nach Kekulé und Anschütz²⁾ durch Oxydation der Fumarsäure mittelst Permanganat entsteht, während die Maleinsäure bei gleicher Behandlung in inactive Weinsäure übergeht, so erscheint der Schluss berechtigt, dass die Kohlenstoffkette $=CH-CH=CH-COOH$, aus welcher die Traubensäure gebildet wird, in jenen Säuren dieselbe Atomlagerung, wie die Fumarsäure besitzt. Die partielle Zerlegung durch Oxydation mit Permanganat ist demnach nicht nur ein sehr brauchbares Mittel zum Nachweis von Doppelbindungen, sondern sie dürfte auch Aufschlüsse über stereochemische Structurfragen liefern. Dieser Gedanke gab mir zu Versuchen Anlass, mittelst dieser Methode eine Spaltung des Benzolkerns

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2372.

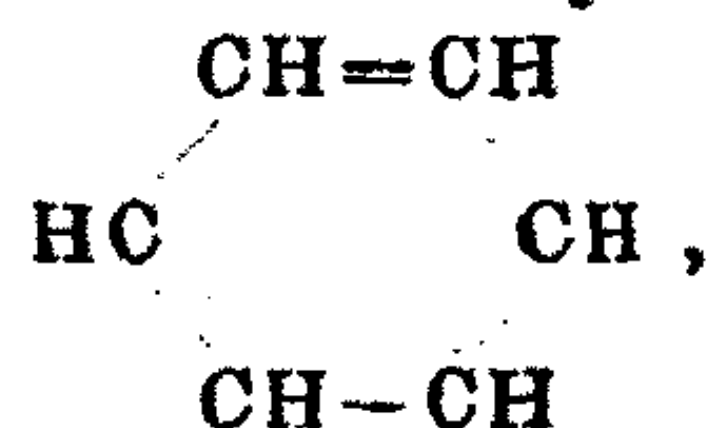
²⁾ Kekulé und Anschütz, diese Berichte XIII, 2150; XIV, 713.

zu bewirken, um dadurch neue Anhaltspunkte für die Frage nach der Constitution des Benzols zu gewinnen. Bekanntlich ist es hauptsächlich das von den ungesättigten Verbindungen der Fettreihe in vieler Beziehung abweichende Verhalten der Benzolderivate, welches Bedenken gegen der Richtigkeit der Kekulé'schen Benzolformel hervorgerufen hat. Der Nachweis, dass eine für ungesättigte Verbindungen charakteristische Reaction auch bei Benzolderivaten eintritt, muss als ein Argument zu Gunsten der Annahme von Doppelbindungen im Benzol angesehen werden.

Vergleicht man die Formel der Sorbinsäure

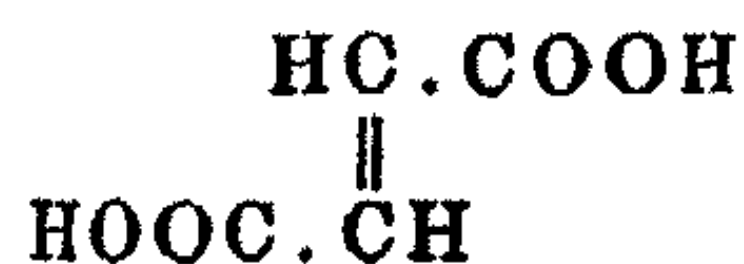


mit der Kekulé'schen Benzolformel

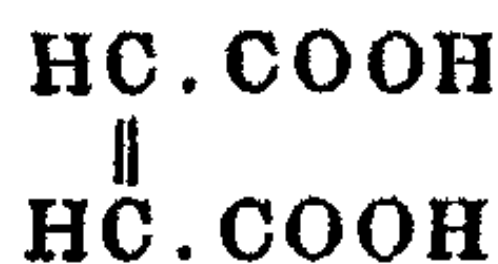


so tritt die verwandtschaftliche Beziehung einerseits in der Zahl der Kohlenstoffatome, andererseits in ihrer Verbindungsweise entgegen. Beiden ist die Kette $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv$ gemeinsam, an welche sich in der Sorbinsäure die Aethylidengruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{}$ in offener Kette, in dem Benzol die Gruppe $-\text{CH}-\text{CH}=\text{}$ in ringförmiger Bindung anschliesst.

In der Sorbinsäure besitzt, wie bereits erwähnt, jene Kette $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv$ sehr wahrscheinlich die der Fumarsäure entsprechende Lagerung der Atome, da sie zu Traubensäure oxydirt wird, während die Aethylidengruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{}$ in Form von Acetaldehyd bzw. Essigsäure sich abspaltet. Wenn man die auf der Voraussetzung stereochemischer Isomerie beruhenden Formeln der Fumarsäure



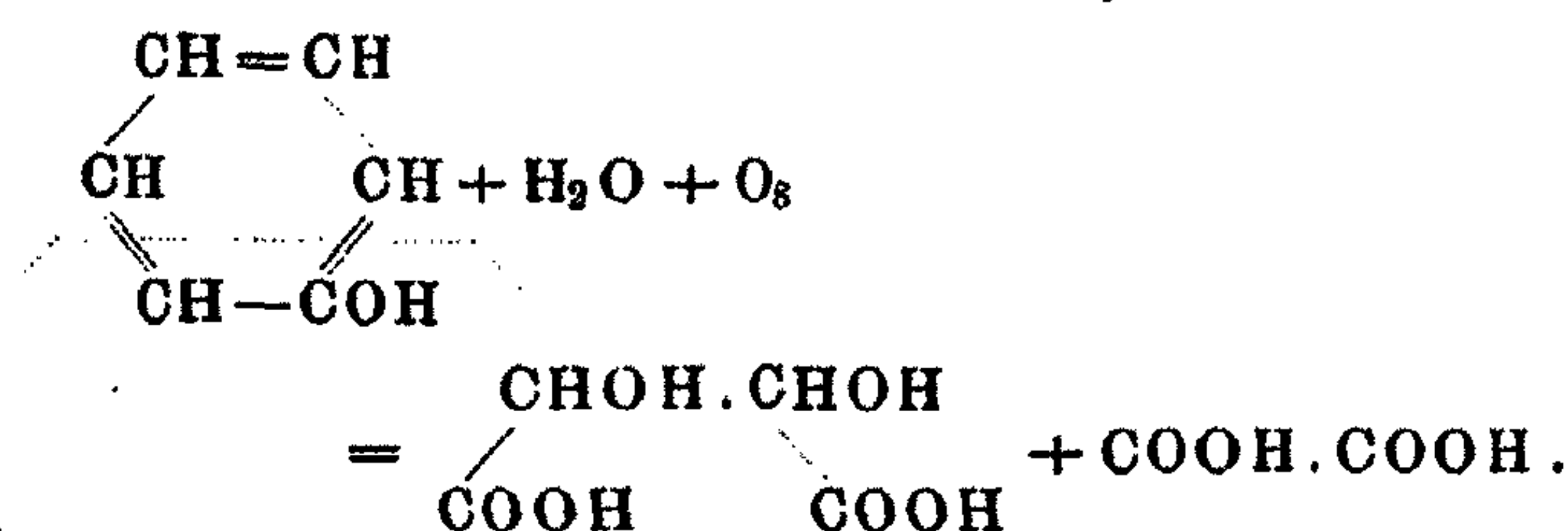
und Maleinsäure



adoptirt, so wird jene Kette $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-$ im Benzol bei Annahme der Kekulé'schen Formel offenbar nicht die Configuration der Fumarsäure, sondern der Maleinsäure besitzen, und sie wird, wenn die Oxydation des Benzolkerns durch Permanganat analog derjenigen der Sorbinsäure verläuft, voraussichtlich nicht in Traubensäure, sondern in inactive Weinsäure übergehen, während die übrig bleibende Atomgruppe $-\text{CH}-\text{CH}=\text{}$ sehr wahrscheinlich als Oxalsäure sich loslösen wird.

Partielle Spaltungen des Benzolkerns mittelst Permanganat sind bisher nicht mit Erfolg ausgeführt worden, jedenfalls deshalb, weil die Oxydation unter Bedingungen vorgenommen wurde, bei denen eine totale Zerstörung bis zu den Endproducten erfolgte.

Um die Oxydation unter genau denselben Versuchsbedingungen wie diejenige der ungesättigten Säuren ausführen zu können, habe ich — da das Benzol selbst durch Permanganat in alkalischer Lösung kaum angegriffen wird — zunächst das Phenol der Oxydation unterworfen. Meine Versuche haben die vorher entwickelten theoretischen Voraussetzungen, welche aus der Kekulé'schen Benzolformel hergeleitet wurden, vollkommen bestätigt. Das Phenol wird thatsächlich in alkalischer Lösung durch Permanganat bei niedriger Temperatur in inactive Weinsäure und Oxalsäure gespalten. Die Zerlegung wird durch folgende Gleichung zur Anschauung gebracht:



Die Oxydation wurde in folgender Weise ausgeführt:

Je 10 g Phenol wurden mit Natronlauge neutralisirt und in 1 L Wasser gelöst. Zu dieser mit Eis auf 0—3° abgekühlten Lösung wurde eine auf dieselbe Temperatur abgekühlte Lösung von 40 g Kaliumpermanganat in 3 L Wasser allmählich zugesetzt. Es findet sofort Reduction des Permanganats unter tiefer Braunfärbung statt. Die Mischung wird mehrere Stunden sich selbst überlassen, bis das Mangansuperoxyd sich völlig abgesetzt hat, dann filtrirt, das Filtrat durch Eindampfen concentrirt. Die aus mehreren Operationen gewonnenen Lösungen wurden vereinigt und mit Salzsäure übersättigt. Unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure schied sich in geringer Menge eine braungelbe, amorphe Substanz ab, die abfiltrirt wurde und deren Zusammensetzung wegen ihrer nicht krystallinischen Beschaffenheit nicht festgestellt werden konnte.

Das Filtrat wurde mit Calciumcarbonat in der Wärme gesättigt, dann mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt und heiss filtrirt. Der ungelöst bleibende Theil erwies sich durch die Analyse als reines oxalsaures Calcium.

Aus dem Filtrat schied sich nach dem Erkalten ein Calciumsalz in wohlausgebildeten, würfelförmigen Krystallen aus, die abfiltrirt wurden. Aus der weiter eingedampften Lösung wurde noch eine kleine Menge desselben Salzes gewonnen. Dieses Calciumsalz

wurde behufs völliger Reinigung nochmals in sehr verdünnter, heisser Salzsäure gelöst, die Lösung mit heissem Ammoniak und dann sofort mit heisser Essigsäure übersättigt. Es schied sich nunmehr das Salz absolut rein in farblosen, prismatischen Krystallen anscheinend des triklinen Systems aus. Dieselben haben sich durch die Analyse als identisch mit dem von Kekulé und Anschütz¹⁾ näher beschriebenen Calciumsalz der inactiven Weinsäure erwiesen.

Das Calciumsalz ist bekanntlich das am meisten charakteristische Salz der inactiven Weinsäure und krystallisirt mit 3 Mol. Wasser, welche bei 170—180° entweichen.

In Folgendem sind die Resultate der Analysen des von verschiedenen Operationen herrührenden Salzes zusammengestellt:

- I. 0.4590 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 170° 0.1008 g Wasser und gaben 0.1067 g Calciumoxyd.
- II. 0.4315 g verloren bei 170° 0.0990 g Wasser und gaben 0.1014 g Calciumoxyd.
- III. 0.8470 g verloren bei 180° 0.1922 g Wasser.

	Berechnet für $C_4H_4O_6Ca + 3H_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
3 H ₂ O	22.31	21.96	22.94	22.69 pCt.
Ca	16.53	16.60	16.78	— „

Die Elementaranalyse des bei 170° entwässerten Salzes gab folgende Werthe:

- I. 0.4172 g, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0.3872 g Kohlensäure und 0.0912 g Wasser.
- II. 0.3020 g gaben 0.0920 g Calciumoxyd.

	Berechnet für $C_4H_4O_6Ca$	Gefunden	
		I.	II.
C	25.53	25.31	— pCt.
H	2.13	2.43	— „
Ca	21.28	—	21.75 „

Ein Theil des Calciumsalzes wurde behufs weiterer Identificirung der Säure mittelst Natriumcarbonat in das Natriumsalz verwandelt, die Lösung des letzteren durch Bleiacetat gefällt. Die aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff isolirte Säure blieb beim Eindampfen der wässerigen Lösung als eine allmählich erstarrende, syrupöse Masse zurück, die aus sehr wenig Wasser krystallisirte. Ihre Lösung wurde durch Gypslösung — zum Unterschied von der Traubensäure — nicht gefällt; sie zeigte ferner den Schmelzpunkt der inactiven Weinsäure von 140°. Die Lösung der Säure wurde im Polarisationsapparat geprüft und erwies sich als optisch inactiv.

¹⁾ Kekulé und Anschütz, diese Berichte XIV, 715.

Was die Ausbeute an den verschiedenen Oxydationsproducten des Phenols betrifft, so wurden aus 90 g Phenol ausser Kohlensäure 5 g des erwähnten amorphen Oxydationsproducts, 24 g oxalsaures Calcium und 9 g reines Calciumsalz der inactiven Weinsäure gewonnen. Die reichliche Bildung von Kohlensäure deutet darauf hin, dass die Oxydation theilweise bis zu den Endproducten fortschreitet; es erklärt dies auch die relativ geringe Ausbeute an inactiver Weinsäure. Ein Theil derselben wird sehr wahrscheinlich auch sogleich weiter zu Oxalsäure oxydirt.

Die Bildung inactiver Weinsäure durch Oxydation des Phenols ist nicht ohne Analogie. Bekanntlich hat Kekulé¹⁾ gezeigt, dass die von Barth durch Oxydation des Brenzcatechins mittelst salpetriger Säure erhaltene sogenannte Carboxytartronsäure nichts anderes als Dioxyweinsäure (Tetraoxybernsteinsäure) ist. Man hätte dementsprechend auch die Bildung einer Monoxyweinsäure aus Phenol erwarten können. Indess die Spaltung des Benzolkerns durch Permanganat findet jedenfalls zwischen zwei Paaren von Kohlenstoffatomen statt, mit deren einem die Hydroxylgruppe des Phenols verbunden ist.

Die Zerlegung des Phenols in inactive Weinsäure und Oxalsäure lässt sich durch die auch durch die Untersuchungen von Baeyer's und anderer Forscher sehr unwahrscheinlich gewordene Prismenformel und Diagonalformel des Benzols kaum erklären, dagegen liefert sie eine unverkennbare Bestätigung der Kekulé'schen Benzolformel, da sie die vollkommenste Analogie mit der Spaltung der ungesättigten Säuren mit mehreren Doppelbindungen durch Permanganat darbietet. Wenn man überhaupt aus gleichartigem Verhalten auf gleichartige Structur schliessen darf, so deutet diese Reaction das Vorhandensein dreier Doppelbindungen im Phenol an, von denen zwei total gesprengt werden, indem, wie bereits dargelegt wurde, das eine Kohlenstoffpaar als Oxalsäure, die übrigen Kohlenstoffatome als inactive Weinsäure sich abspalten. — Ich bin mit Versuchen beschäftigt, die Zerlegung auch anderer Benzolderivate durch Permanganat zu bewerkstelligen.

¹⁾ Kekulé, Ann. Chem. Pharm. 221, 230.

281. Eug. Bamberger: Ueber die Constitution fünfgliedriger Ringsysteme.

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

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will).

Veranlasst durch eine soeben erschienene Abhandlung der HHrn. Ciamician und Angeli¹⁾, erlaube ich mir, einige Ansichten über den in der Ueberschrift bezeichneten Gegenstand einer später nachfolgenden Experimentaluntersuchung als Einleitung vorzuschicken.

Die Additionsfähigkeit, durch welche dreiwertige Stickstoffatome charakterisirt sind und welche auf ihrer Neigung zum Wechsel der Valenzstufe beruht, fehlt dem Pyrrol und seinen Homologen. Diese Körper vermögen sich ebenso wenig mit Säuren (bei Gegenwart von viel Wasser) salzbildend zu vereinigen, als sie die Fähigkeit besitzen, mit Halogenalkylen zu quaternären Ammoniumsalzen zusammenzutreten²⁾. Das Pyrrol besitzt den Charakter einer Basis in so geringem Grade, dass man es — seinen Funktionen nach — vielmehr als Kohlenwasserstoff oder Phenol bezeichnen könnte.

Diese Thatsachen veranlassen mich zu der Annahme, dass das Stickstoffatom in den genannten Substanzen als fünfwerthiges Element auftritt. (Vielleicht sind auch andere Abnormitäten — wie die fehlende Nitrosirbarkeit — theilweise auf die nämliche Ursache zurückführbar).

Führt man dem Pyrrol additionelle Wasserstoffatome³⁾ zu — und zwar gleichgültig, ob zwei oder vier — so erfährt sein chemischer Character eine fundamentale Aenderung: die neutrale oder schwach saure Substanz wird zu einer der stärksten organischen Basen und die Imidogruppe ist auf ein Mal im Besitz aller normalen Eigenschaften. Sowohl Pyrrolin ($C_4H_5N + 2H$) als Pyrrolidin ($C_4H_7N + 4H$) sind lakmusbläuende, kohlen säureanziehende Basen von piperidinähnlichem Geruch, regulär nitrosirbar, mit Wasser sich mischend, Halogenalkyle leicht unter Bildung quaternärer Salze aufnehmend und im Besitz aller für die zweiwerthige Imidogruppe typischen Charaktere.

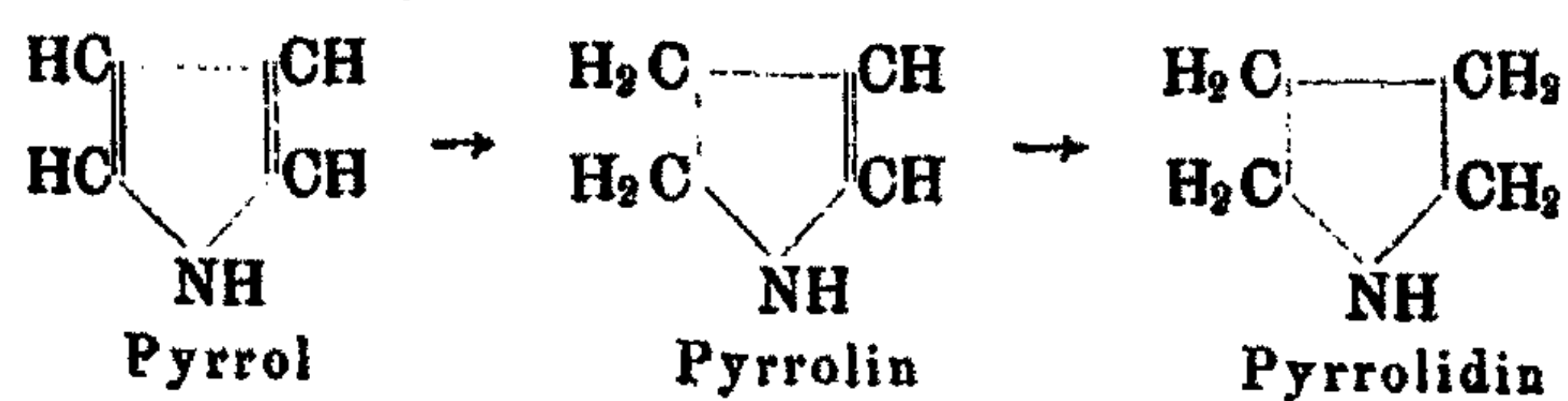
Von dieser merkwürdigen Metamorphose geben die üblichen Formeln kein anschauliches Bild. Woher die tiefgreifende Veränderung

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1347.

²⁾ Privatmittheilung des Hrn. Ciamician.

³⁾ Was — nebenbei bemerkt — mit Natrium und kochendem Amylalkohol geschehen kann.

im gesammten Verhalten des Pyrrols bei der Reduction, wenn man dieselbe durch die Symbole

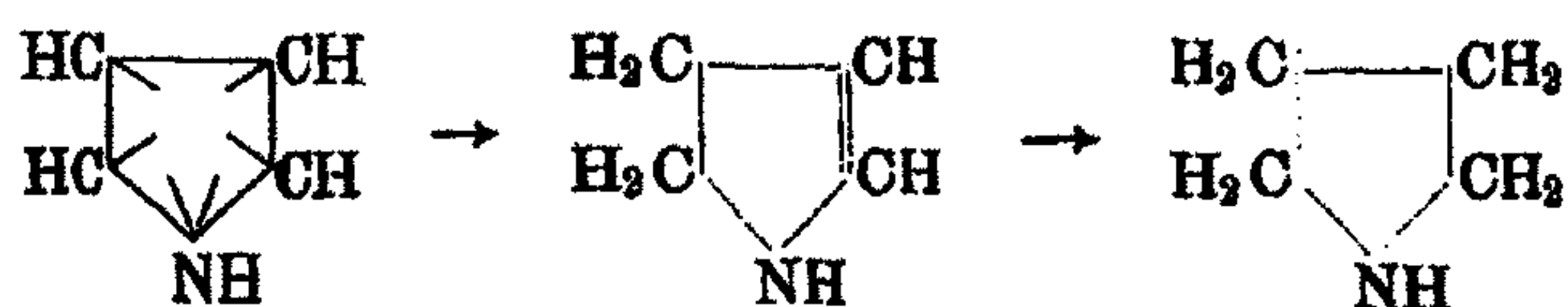


ausdrückt? Die Zufuhr der Wasserstoffatome allein kann nicht die Ursache so prinzipieller Functionsänderungen sein; sonst müsste die Steigerung der Affinitätsgrösse stetig und nicht sprungweise erfolgen.

Dieses Sprunghafte in den Functionsänderungen des Pyrrols bei der Reduction erinnert auffallend an analoge Erscheinungen bei der Hydrirung der Phtalsäuren, wie sie v. Baeyer auf chemischem, und Stohmann auf thermischem Wege nachgewiesen hat. »In den Körpern mit Benzol- und Thiophenkernen — sagt letzterer¹⁾ — ist der thermische Werth des Vorganges der Hydrirung im ersten Stadium ein wesentlich andersartiger als im zweiten und dritten, und zwar steht er in den beiden letzteren Stadien durchaus im Einklange mit den bei der Hydrirung gewöhnlicher Doppelbindungen in der Fettreihe beobachteten Werthen«. Dieser Satz ist auch für das Pyrrol zutreffend, wenn man statt »thermischer Werth« Functionsänderung einsetzt. Uebrigens glaube ich, dass er sich auch thermisch für das Pyrrol gültig erweisen wird; Stohmann's Untersuchungen werden uns hoffentlich darüber Auskunft geben.

Ein anschauliches Bild aller dieser Verhältnisse erhält man bei Benutzung centrischer Formeln mit fünfwerthigem Stickstoffatom, wenn man — wie immer²⁾ — das Axiom zu Grunde legt: ein centrisches (potentielles) Valenzsystem kann nur als hexacentrisches bestehen; jeder Vorgang, welcher das Gleichgewicht desselben stört (also jede Addition), verwandelt die übrig bleibenden potentiellen Bindungen in actuelle.

Im Gewande dieser Anschauungen erhält das Pyrrol und seine Reduction folgendes Aussehen:



Pyrrol ist ein centrisches, Pyrrolin ein gemischtes, Pyrrolidin ein alicyclisches System; letzteres entspricht dem Piperidin.

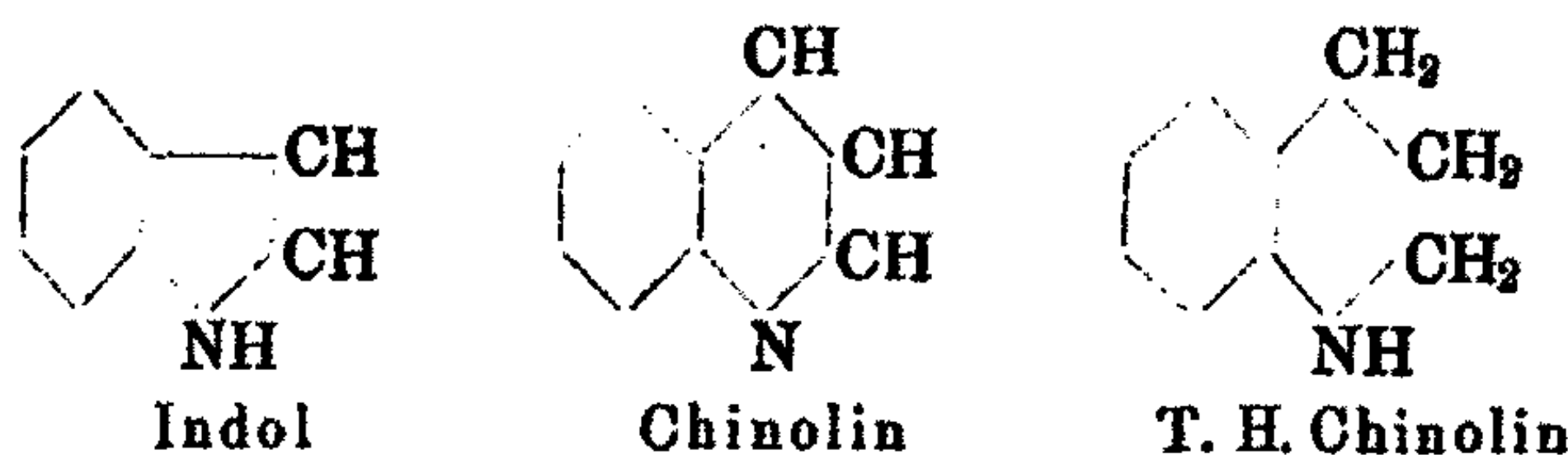
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 43, 21.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 44—52.

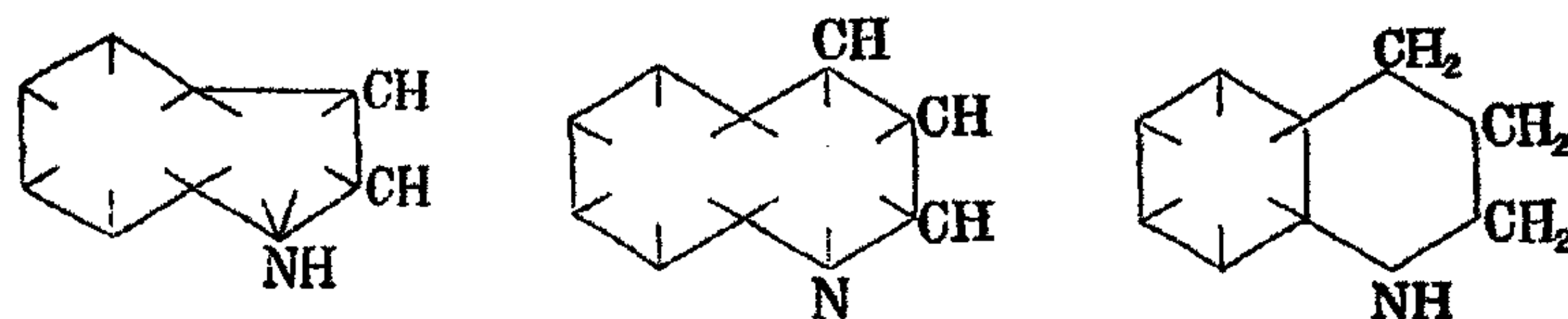
Das genannte Axiom bedingt, dass mit der Addition eine Aenderung der Valenzstufe und damit eine sprunghafte Aenderung des Gesamtcharakters verbunden ist.

Analog liegen die Verhältnisse bei den Indolen. Basische Eigenschaften fehlen den letzteren zwar nicht vollständig, dieselben sind aber nur äusserst schwach ausgeprägt, so dass z. B. Salzbildung in verdünnter wässriger Lösung nicht stattfindet. Halogenalkyle additionell aufzunehmen sind sie ebenso wenig befähigt wie die Pyrrole. Allein auch hier findet eine wesentliche Aenderung im gesamten Chemismus statt, wenn additionelle Wasserstoffatome in das Molekül eintreten, denn die hydrirten Indole sind kräftige Basen, welche sich leicht mit Alkylhaloïden zu quaternären Ammoniumsalzen vereinigen. Auch der Mangel der Nitrosirbarkeit und leichten Acetylrbarkeit, welcher einer Reihe von Indolen eigenthümlich ist, verliert sich mit dem Eintritt der Addenden.

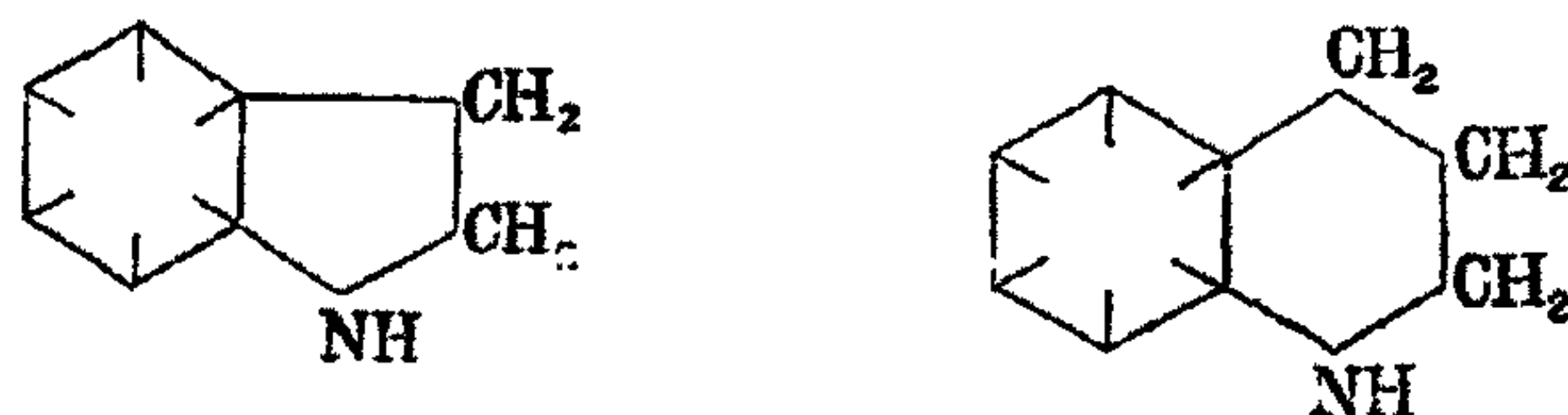
Bei Benutzung der bisherigen Formeln mit dreiwertigem Stickstoffatom ist das alles schwer verständlich. Woher die grosse Kluft, welche Indol vom Chinolin und dessen Tetrahydrür trennt, wenn man formulirt:



Wie viel natürlicher ist sie dagegen in den Symbolen ausgedrückt:



Auch die Aehnlichkeit des hydrirten Indols mit dem Tetrahydrochinolin¹⁾ tritt in den Formeln

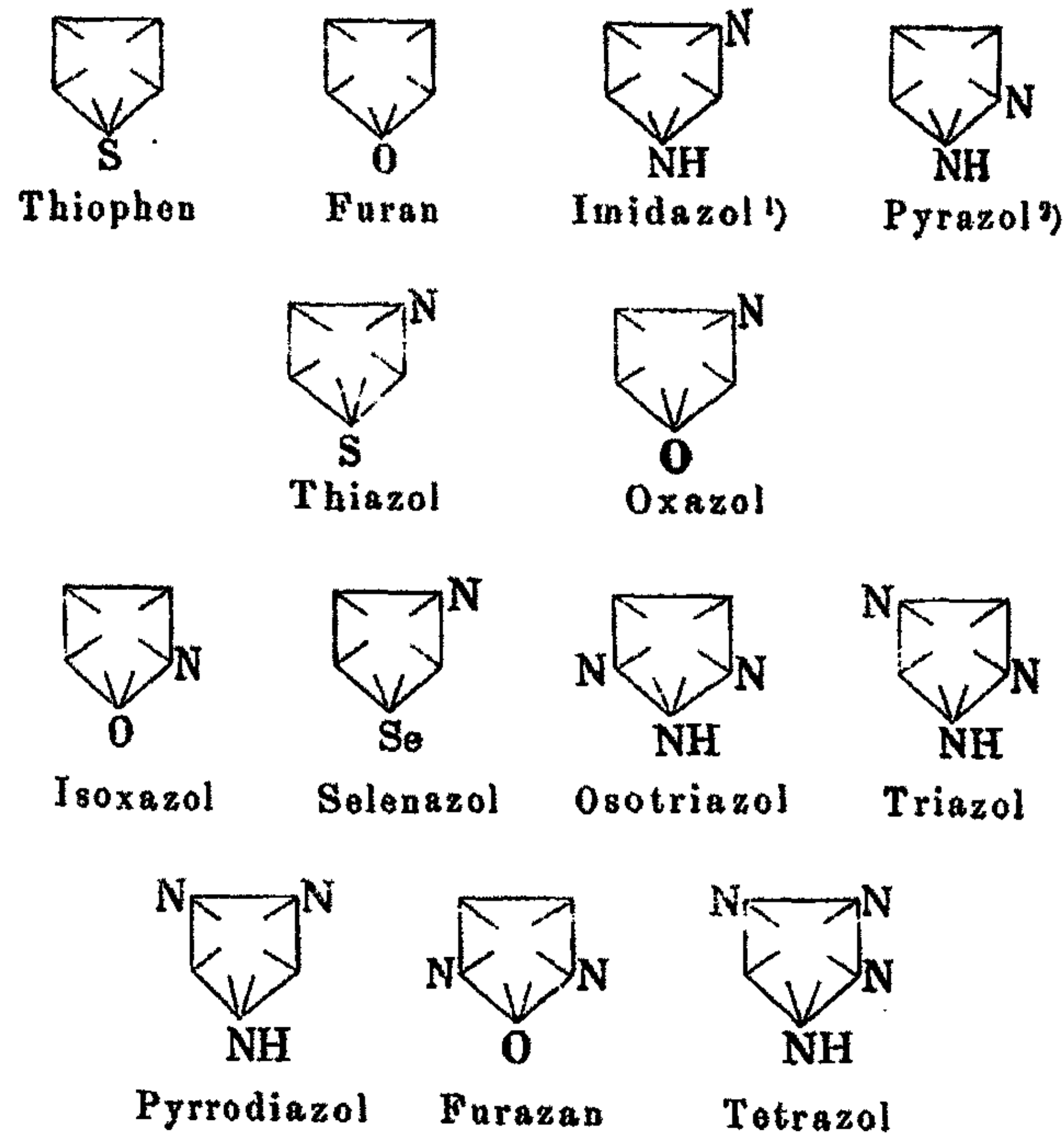


unmittelbar hervor, denn beide erscheinen darin als alicyclisch sub-

¹⁾ welche nachzuweisen, ich mit Hrn. Zumbro noch beschäftigt bin. Gegenstand unserer Untersuchung ist Hydromethylketol, da Hydroindol selbst nicht bekannt ist.

stituierte Aniline, deren wesentlicher Unterschied nur darin besteht, dass die Seitenkette in einem Fall um ein Kohlenstoffatom reicher ist. Die Differenz im Verhalten sollte etwa derjenigen zweier benachbarten Homologen entsprechen.

Die Uebertragung centrischer Symbole vom Pyrrol auf andere Tetrolringe

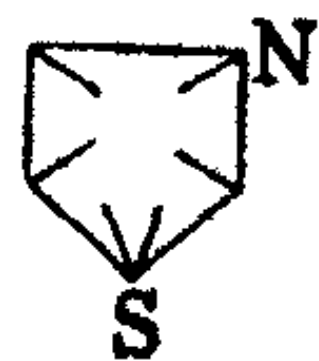


liegt nahe, indes tritt hier die Ueberlegenheit über die älteren Formeln weniger deutlich zu Tage, weil das Thatfachenmaterial nicht reichhaltig genug ist. Es sollte mich freuen, wenn die vorgetragenen Ansichten dazu beitragen, dasselbe zu erweitern. Der Weg der experimentellen Prüfung ergibt sich unmittelbar aus den Formeln. Der Vorzug centrischer Symbole tritt gerade deswegen mehr bei fünfgliedrigen Systemen hervor, als bei sechsgliedrigen, weil die hier geforderte höhere Valenzstufe des Stickstoff- resp. Schwefelatoms (oder Sauerstoffatoms) der experimentellen Prüfung greifbare Handhaben darbietet; beim Benzol, Pyridin, Naphtalin, Chinolin etc. fällt diese practisch wichtige Consequenz der centrischen Formel fort.

¹⁾ = Glyoxalin.

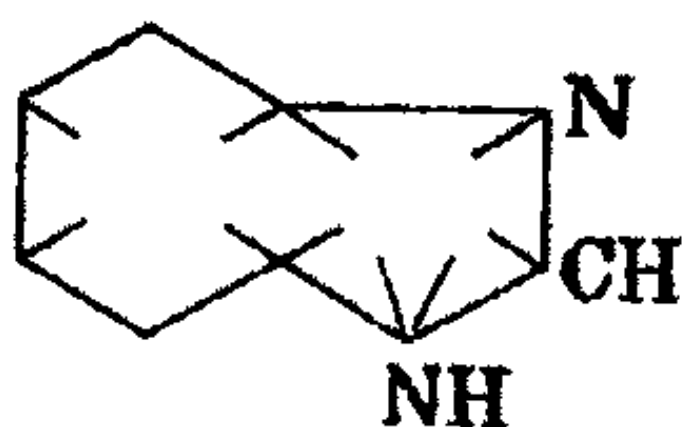
²⁾ = Isimidazol.

Ich darf wohl anführen, dass sich V. Meyer¹⁾ vergebens bemüht hat, Halogenalkyle an das Schwefelatom des Thiophens anzulagern, — ein Resultat, welches ebenso mit dem Inhalt der centrischen Formeln übereinstimmt, wie die Thatsache, dass sich das Stickstoffatom



der Thiazole leicht mit Alkylhaloïden zu quaternären Ammoniumsalzen vereinigt, so leicht wie dasjenige der Pyridine, Chinoline, Hydropyrrole und Hydroindole.

Dass sich die Anwendung centrischer Symbole nicht nur für Naphtalin, Chinolin und Indol, sondern auch für andere bicyclische Systeme als zweckmässig erweist, werde ich demnächst in Gemeinschaft mit den HHrn. Lorenzen und Berlé an dem Beispiel der



Benzimidazole (Anhydrobasen) nachzuweisen versuchen.

Die Betrachtung fünfgliedriger Ringssysteme bestärkt mich in der schon früher ausgesprochenen Ansicht²⁾, dass der Charakter der aromatischen Verbindungen weder durch die Ringform, noch durch die Zahl, noch durch die Natur der ringbildenden Elementaratome, sondern lediglich durch den Zustand ihrer »inneren« Valenzen bestimmt wird. Alle hexacentrischen Systeme — mögen sie fünf- oder sechsgliedrig, mögen sie nur aus Kohlenstoffmaterial oder zugleich aus anderen Elementen aufgebaut sein — sind durch einen bestimmten »aromatischen« Typus charakterisirt, durch welchen sie sich in entschiedenem Gegensatz zu denjenigen (aliphatischen und alicyclischen) Verbindungen stellen, welchen jene potentiellen Bindungen fehlen.

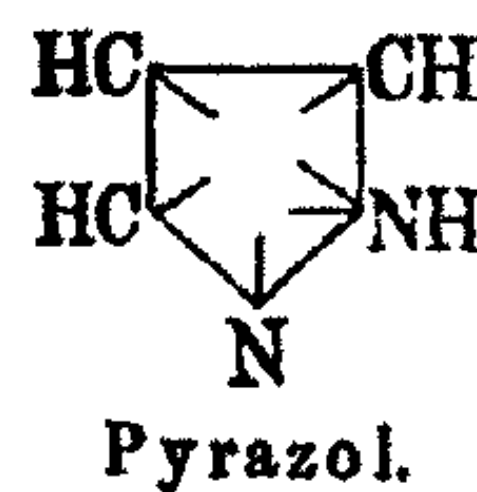
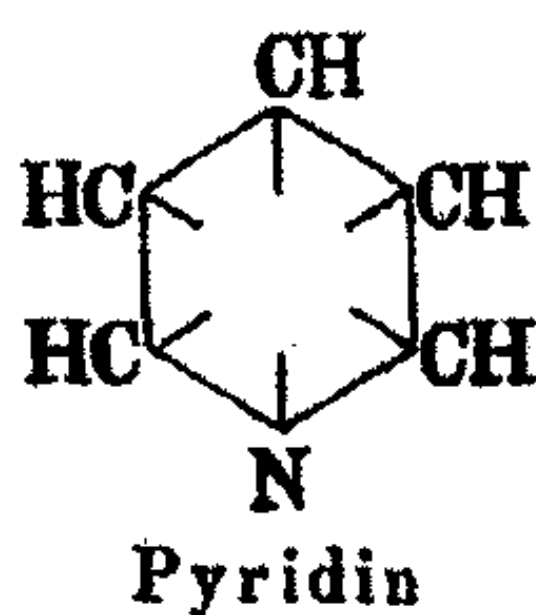
Dass Zahl und Natur der sich am Ringschluss beteiligenden Elemente wesentlichen Einfluss auf den Chemismus des cyclischen Molecüls ausüben, ist von vornherein selbstverständlich und tritt genugsam in den Verschiedenheiten hervor, welche die in dieser Mittheilung berührten centrischen Systeme erkennen lassen. So scheint

¹⁾ Privatmittheilung.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 47, 48.

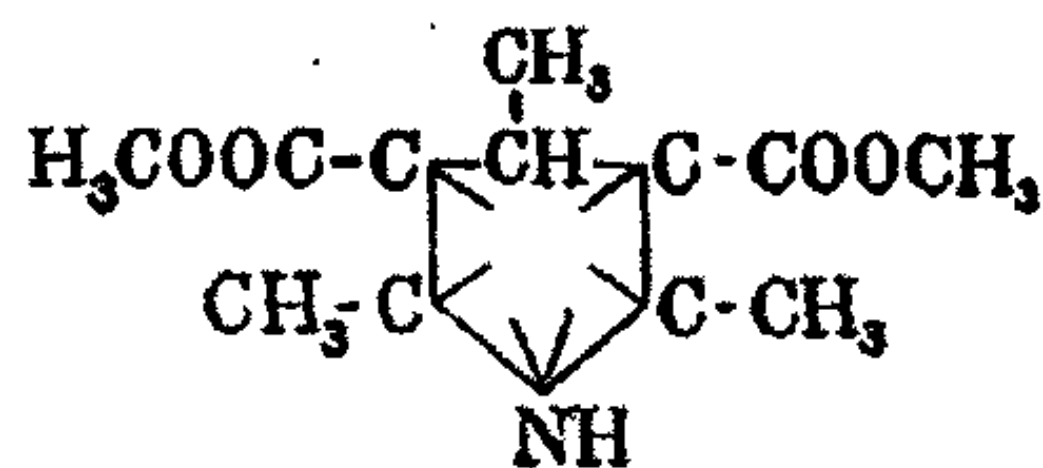
es, dass ein Ersatz der Atomgruppe $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \end{array}$ durch $\begin{array}{c} \text{S} \\ \wedge \end{array}$ geringere Functionsänderungen des Ringsystems im Gefolge hat als der Ersatz der nämlichen Gruppe durch $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \wedge \end{array}$. Thiophen steht dem Benzol näher als Pyrrol, Thiazol dem Pyridin näher als Imidazol und Pyrazol.

Von wesentlicher Bedeutung ist ferner der Ort des cyclischen Systems, an welchem die Substitution stattfindet, wie ein Vergleich von Pyridin mit Imidazol einerseits und Pyrazol andererseits ergibt:



Die vierwerthige Imidogruppe $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \wedge \end{array}$ scheint dadurch charakterisirt zu sein, dass das Wasserstoffatom derselben durch Metalle (Silber) ersetzbar ist. Derartige Derivate bilden Pyrrol, Glyoxalin, Pyrazol, Ootriazol, Methylketol, Benzimidazole¹⁾.

Sollte der Hantzsch'sche Dihydrocollidindicarbonsäureäther, wie Hr. Professor von Baeyer²⁾ vermuthet, dem Pyrrol ähnlich functioniren (worüber weitere Versuche anzustellen sind), so wäre ihm die Formel



zu geben.

¹⁾ Nach eignen, noch nicht veröffentlichten Beobachtungen.

²⁾ Privatmittheilung.

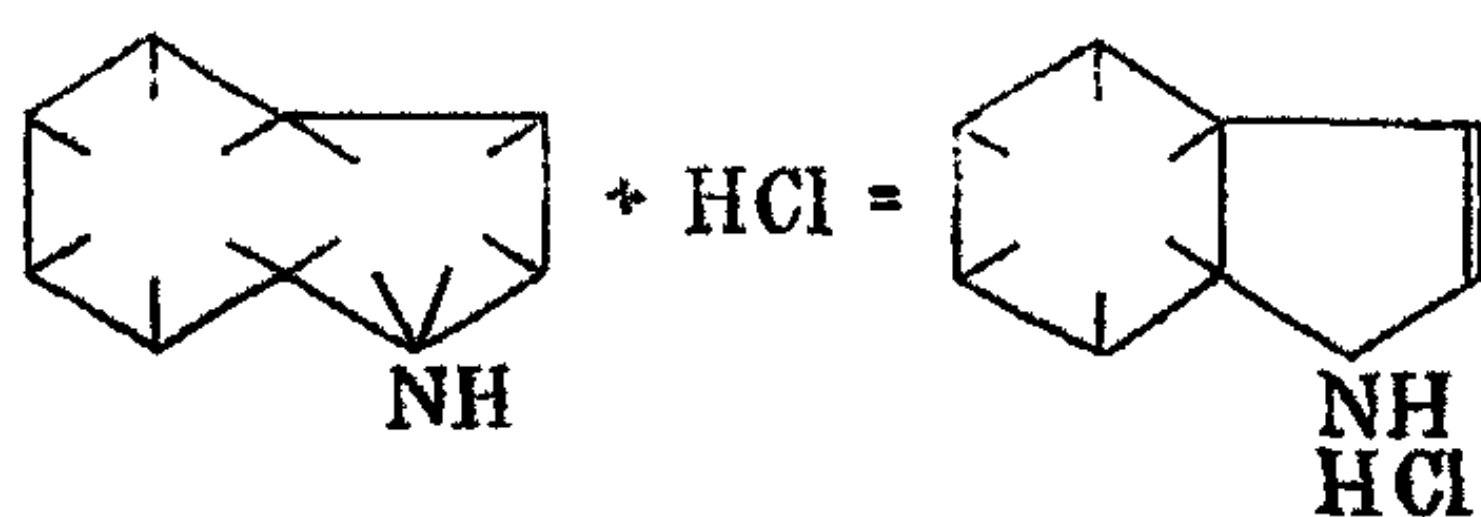
Dass auch die centrischen Formeln vieles unerklärt lassen, liegt auf der Hand. Woher z. B. die merkwürdige Thatsache, dass Indol¹⁾ basischer ist als Pyrrol — oder, dass Pyrrolazofarbstoffe basische Eigenschaften haben?

282. Moritz Traube: Ueber Sulfurylhyperoxyd. (Sulfurylholoxyd).

(Eingegangen am 23. Mai.)

Durch Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf ein Gemenge von Schwefelsäureanhydrid oder Schwefeldioxyd und Sauerstoff stellte Berthelot²⁾ eine von ihm Ueberschwefelsäure genannte krystallisirte Verbindung S_2O_7 dar. Eine Verbindung von ähnlichem chemischen Verhalten bildet sich nach Berthelot³⁾ bei der Elektrolyse einer nicht zu verdünnten, am Besten 40procentigen Schwefelsäure an der Anode und wurde für identisch mit der erstgenannten Verbindung gehalten. Bereits früher⁴⁾ hatte ich mitgetheilt, dass nach meinen Untersuchungen die letztere Verbindung nicht die Zusammensetzung S_2O_7 hat, sondern ein neuer Körper von der Zusammensetzung SO_4 ist, und dass dieser Körper kein Säureanhydrid, sondern als Sulfurylhyperoxyd (Sulfurylholoxyd) anzusehen ist; ich komme erst jetzt dazu, die analytischen Belege dafür zu geben.

¹⁾ Dass sich Säuren bei Ausschluss von viel Wasser an Indole addiren, liesse sich durch den Uebergang des centrischen Systems in ein gemischtes erklären:



Die Tendenz zur Bildung des hexacentrischen Systems ist aber so stark, dass dasselbe bereits durch die Einwirkung des Wassers (Abscheidung von Indol) restituirt wird. Halogonalkyle, welche sich ja schwieriger wie Mineralsäure addiren, vermögen das hexacentrische System nicht zu erschüttern.

²⁾ Berthelot, Compt rend. 86, S. 20 u. 277.

³⁾ Berthelot, Compt. rend. 86, S. 71.

⁴⁾ Traube, diese Berichte XXII, 1518.

Den Körper zu isoliren, ist mir bis jetzt nicht gelungen; doch war es möglich, ihn von der 40procentigen Schwefelsäure¹⁾, in der er gelöst ist, zu trennen. Es gelingt dies nicht durch einfache Abstumpfung der Säure mit Baryumcarbonat, da der Körper, wenn die Schwefelsäure abgestumpft ist, sich vollständig zersetzt, theils unter Sauerstoffentwicklung, theils unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd. Er ist in reinem Wasser nicht existenzfähig.

Dagegen gelingt die Entfernung der Schwefelsäure, ohne dass der Körper zersetzt wird, wenn man die Lösung mit dem 2—4fachen Volumen Wasser verdünnt und frisch dargestelltes phosphorsaures Baryum hinzufügt²⁾. Es bildet sich Baryumsulfat und das Filtrat enthält jene Verbindung in Phosphorsäure gelöst neben gelöstem phosphorsaurem Baryt.

Die Verbindung giebt bekanntlich leicht Sauerstoff ab, indem sie zu Schwefelsäure reducirt wird, und es lässt sich die Zusammensetzung der in Phosphorsäure gelösten Verbindung dadurch ermitteln, dass man in abgemessenen Raumtheilen der Lösung einerseits die Menge des leicht abspaltbaren (activen) Sauerstoffes, andererseits die Menge der durch Reduction entstehenden Schwefelsäure, bzw. des SO_3 , feststellt. Die Menge des activen Sauerstoffs wurde bestimmt durch Oxydation von Ferrosulfat und nachherige Titrirung mit Permanganat, die Menge des SO_3 dagegen dadurch, dass man die Lösung mit Salzsäure und Chlorbaryum kochte, wobei sich unter Entwicklung von Chlor schwefelsaures Baryum³⁾ ausschied.

Nachfolgende Tabelle enthält die Resultate:

Activer Sauerstoff gefunden	Schwefelsaures Baryum gefunden	SO_3	O : SO_3
9.62 mg	144 mg	49.5 mg	1 : 5.1
35.96 »	520 »	178.5 »	1 : 5.0

¹⁾ Die zu den Versuchen verwendete elektrolysirte 40procentige Schwefelsäure enthielt in 1 ccm bis zu 6 mgr activen Sauerstoff in Form sogenannter »Uberschwefelsäure«. Wasserstoffhyperoxyd war in der Lösung nie vorhanden.

²⁾ Der phosphorsaure Baryt wurde dargestellt durch Sättigung von Phosphorsäure mit Baryumcarbonat. Durch Fällung von Natriumphosphat mit Baryumchlorid oder -Nitrat dargestellt, hält er hartnäckig etwas von den gelösten Baryumsalzen zurück und veranlasst im ersteren Falle eine theilweise Zersetzung der Uberschwefelsäure unter Chlorentwicklung oder stört im letzteren Falle durch seinen Salpetersäuregehalt die Bestimmung des activen Sauerstoffs mittelst Ferrosulfat.

³⁾ Der Niederschlag von Baryumsulfat enthielt selbst nach sorgfältigem Auswaschen mit salzsaurem Wasser noch Baryumphosphat. Er wurde deshalb mit Natriumcarbonat geschmolzen und in der Schmelze nochmals die Schwefelsäure sowohl, als auch das Baryum bestimmt.

Aus diesem Verhältniss seiner Zerfalleproducte (1 : 5) ergibt sich, dass der Körper auf 16 Theile activen Sauerstoffs 80 Theile SO_2 enthält, also SO_4 oder S_2O_8 oder eine sich hiervon ableitende Säure ist.

Es war noch festzustellen, ob die Verbindung eine Säure oder, wie Mendelejeff¹⁾ vermuthete, indifferent ist.

Zu diesem Zweck wurde elektrolysirte SO_4 haltige Schwefelsäure mit 1 bis 2 Volumen Wasser verdünnt und bei -10° mit verdünntem Alkali gesättigt. Hierbei wurde SO_4 wenig oder gar nicht zersetzt²⁾, — ein Beweis dafür, dass es nicht nur in Schwefelsäure und Phosphorsäure, sondern auch bei Gegenwart von Alkalisulfaten existenzfähig ist. Kocht man nun die neutralisirte Lösung — am Besten bei Anwesenheit von 1 Meter (dünnem) Platindraht — ungefähr eine halbe Stunde lang, bis ein Tröpfchen mit Jodzinkstärke keine Bläuung mehr giebt, der active Sauerstoff mithin völlig ausgetrieben ist, so wird die Lösung intensiv sauer.

Hieraus folgt, dass der fragliche Körper keine Säure sein kann, da er sonst bei der Sättigung das Salz K_2SO_5 hätte bilden und dieses beim Kochen unter Abgabe von Sauerstoff in neutrales Kaliumsulfat hätte übergehen müssen. Quantitative Bestimmungen bestätigten diese Schlussfolgerung. Es wurde das Verhältniss des in der neutralisirten Lösung vor dem Kochen vorhandenen disponiblen Sauerstoffs zu der durch das Kochen entstandenen freien Schwefelsäure festgestellt. Die Menge der letzteren wurde durch Titration mit Kali- oder Natronlauge (als Indicator diente Rosolsäure, die durch SO_4 kaum angegriffen wird), der active Sauerstoff aber nach zwei Methoden ermittelt; erstens, wie oben, mit Eisenlösung und Permanganat, zweitens wurde die aus Jodkalium in Freiheit gesetzte Jodmenge durch Natriumthiosulfat bestimmt.

Activer Sauerstoff (ferrometrisch)	Activer Sauerstoff (jodometrisch)	SO_2 (acidimetrisch)	O (jodometrisch bestimmt) : SO_2
8.40 mg	7.28 mg	36.4 mg	1 : 5.00
6.06 »	5.04 »	23.0 »	1 : 4.56
16.20 »	12.00 »	56.2 »	1 : 4.70
27.15 »	21.28 »	110.0 »	1 : 5.10
32.00 »	24.00 »	117.0 »	1 : 4.89
Mittel			1 : 4.85

¹⁾ Mendelejeff, diese Berichte XV, 242.

²⁾ Auch bei der Abstumpfung der Schwefelsäure mit Magnesia blieb SO_4 unzersetzt, nicht völlig unzersetzt bei Abstumpfung mit Zinkoxyd.

Man sieht, dass die Menge des acidimetrisch bestimmten SO_2 sich zu derjenigen des jodometrisch ermittelten activen Sauerstoffs nahezu wie 5 : 1 verhielt, während bei der Bestimmung mit Eisenlösung stets ein beträchtlich grösserer Gehalt an disponiblen Sauerstoff gefunden wurde, das Verhältniss von SO_2 zu activem Sauerstoff hiernach also kleiner sich ergab wie 5 : 1.

Dies lag an folgenden Ursachen:

Um die grosse Menge Schwefelsäure, in der der Körper SO_4 gelöst ist, zu neutralisiren, war eine grosse Menge Kalihydrat nöthig; und da das letztere fast immer kohlenstoffhaltig ist, so erhält man schliesslich bei der Neutralisation in der Kälte neben schwefelsaurem Kalium noch neutral reagirendes Kaliumbicarbonat in nicht unerheblicher Menge.

Wurde nun die so neutralisirte Flüssigkeit erhitzt, so wurde ein Theil der aus SO_4 entstehenden Schwefelsäure durch das Bicarbonat gebunden und die Menge der freien Säure demgemäss verringert.

Andererseits wurde bei der jodometrischen Bestimmung des activen Sauerstoffs (in der neutralisirten Flüssigkeit) durch das Alkali-bicarbonat eine äquivalente Menge Jod gebunden und demgemäss weniger activer Sauerstoff gefunden.

Diese beiden durch das Bicarbonat verursachten Fehler compensiren sich mithin, so dass das Verhältniss von activem Sauerstoff zu SO_2 durch die beiden Bestimmungen richtig festgestellt werden konnte ¹⁾.

Die allemal mit angesäuerter Lösung ausgeführte fehlerfreie Bestimmung des activen Sauerstoffs mittelst Ferrosulfat konnte zur Vergleichung mit den für SO_2 gefundenen Werthen direct nicht benutzt werden. Eine solche Vergleichung war aber dann möglich, wenn der durch das Bicarbonat verursachte Fehler in der SO_2 -Bestimmung in folgender Weise eliminirt wurde: Aus der Differenz nämlich zwischen der Bestimmung des activen Sauerstoffs mittelst Ferrosulfat einerseits und Jodkalium andererseits ergibt sich, wieviel Sauerstoff auf letzterem Wege zu wenig gefunden wurde in Folge der Anwesenheit des Bicarbonats. Durch dieses Bicarbonat wurde aber auch eine äquivalente, d. h. fünffache Menge SO_2 der acidimetrischen Bestimmung

¹⁾ Die jodometrische Bestimmung des activen Sauerstoffs gab nur dann die in der Tabelle angegebenen, zu niedrigen Werthe, wenn die mit Alkali neutralisirte Lösung direct zur Analyse verwandt wurde. Setzte man aber der neutralisirten Lösung behufs Zerstörung des Bicarbonats einen geringen Ueberschuss von Schwefelsäure hinzu, so gab auch die jodometrische Analyse richtige Werthe, die mit den durch Ferrosulfat gefundenen genau übereinstimmten. Aber nur jene niedrigen Werthe waren mit den Schwefelsäureanhydridbestimmungen, wie erwähnt, vergleichbar.

entzogen. Addirt man also diese Menge (z. B. in Analyse 1 der nachfolgenden Tabelle 5×1.12 mg) der gefundenen Menge SO_3 hinzu, so ist dessen wirklicher Werth ermittelt und es ergibt sich nunmehr auch hier das Verhältniss des activen Sauerstoffs (durch Eisenlösung bestimmt) zu SO_3 fast genau wie 1:5, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, die dieselben analytischen Daten enthält, wie die vorangehende Tabelle, nur in anderer Weise verwerthet.

	Activer Sauerstoff durch Ferrosulfat bestimmt	Activer Sauerstoff jodometrisch bestimmt	Activer Sauerstoff der jodometr. Bestimmung durch Bicarbonat entzogen	SO_3 der acidimetr. Bestimmung durch Bicarbonat entzogen	SO_3 acidimetrisch gefunden	SO_3 Gesamtmenge	O (ferrometrisch) : SO_3
1.	8.4 mg	7.28 mg	1.12 mg	5.6 mg	36.4 mg	42.0 mg	1 : 5.0
2.	6.06 »	5.04 »	1.02 »	5.1 »	23.0 »	28.1 »	1 : 4.6
3.	16.20 »	12.00 »	4.20 »	21.0 »	56.2 »	77.2 »	1 : 4.8
4.	27.16 »	21.28 »	5.88 »	29.4 »	110.0 »	139.4 »	1 : 5.1
5.	32.00 »	24.00 »	8.00 »	40.0 »	117.0 »	157.0 »	1 : 4.9

Es wurde noch der Versuch gemacht, die störende Bildung von Bicarbonat bei der Abstumpfung der electrolysirten SO_4 haltigen Schwefelsäure möglichst zu vermeiden. Man sättigte 6 oder 10 ccm solcher Säure (die in 1 ccm 6 mg activen Sauerstoff in Form von SO_4 enthielt), ohne vorher mit Wasser zu verdünnen, durch sehr allmählichen Zusatz 33.3 procentiger Natronlauge bei -15° ¹⁾. Es entstand ein Krystallbrei, dem man zuletzt nach der Neutralisation einen geringen Ueberschuss von Schwefelsäure zusetzte. Der saure Krystallbrei wurde in dem einen Falle mit kohlensäurefreiem Wasser auf 100 ccm verdünnt, im zweiten Falle zunächst im Exsiccator getrocknet ²⁾ und dann erst auf 100 ccm verdünnt.

In den so erhaltenen kohlensäurefreien Lösungen wurde bestimmt: 1) Der Gehalt an aktivem Sauerstoff mittelst Eisenoxydlösung, 2) Die Acidität vor, 3) Die Acidität nach dem Kochen.

¹⁾ Bei der Sättigung mit so concentrirter Natronlauge wurden ca. 12 bis 20 pCt. des ursprünglich vorhandenen SO_4 zerstört.

²⁾ In der getrockneten Masse ist SO_4 ziemlich beständig. Nach 48 Tagen sind noch 72 pCt. der ursprünglichen Menge vorhanden. Diesen Körper aus der Krystallmasse mittelst Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Paraldehyd oder Aether zu extrahiren gelang nicht; ihn durch Sublimation von den Sulfaten zu trennen, wurde noch nicht versucht.

Die Differenz der beiden, mit kohlenstofffreiem Kali ausgeführten Aciditäts-Bestimmungen ergab die Menge der durch Kochen entetandenen Säure bezw. des SO_3 in nachstehender Tabelle.

Activer Sauerstoff mit Eisensulfat bestimmt	SO_3	O : SO_3
22.54 mg	96.3 mg	1 : 4.3
23.90 »	108.6 »	1 : 4.5

Also auch hier, wo die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs durch Ferrosulfat mit der SO_3 -Bestimmung direct verglichen werden konnte, ergibt sich das Verhältniss beider Zerfallproducte nahezu wie 1 : 5. Es liegt also zweifellos ein indifferenten Körper von der Zusammensetzung SO_4 vor ¹⁾, der kein Alkali aufzunehmen vermag und beim Kochen mit Wasser unter Abgabe von 1 Atom Sauerstoff 1 Molekül Schwefelsäure bildet:



Zur Verdoppelung der Formel ist kein Grund vorhanden.

In einer früheren Abhandlung ²⁾ glaube ich nachgewiesen zu haben, dass SO_4 zu den Körpern vom Typus des Wasserstoff-superoxyds gehört:

Es ist demgemäss als Sulfurylhyperoxyd (Sulfurylholoxyd) $\text{SO}_2(\text{O}_2)$, also als Schwefelsäureanhydrid aufzufassen, in welchem 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Sauerstoff ($-\text{O}-\text{O}-$) oder (nach meiner Auffassung) durch ein zweiwerthiges Sauerstoffmolekül $\overset{\text{II.}}{\text{O}=\text{O}}$ ersetzt ist ³⁾. Es reiht sich an die von Brodie entdeckten Hyperoxyde organischer Säureradiale an.

¹⁾ Man könnte noch annehmen wollen, dass in der mit Alkali neutralisirten Lösung das Salz einer von S_2O_8 sich ableitenden Säure $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ enthalten sei. Allerdings würde ein solches Salz beim Kochen unter Sauerstoffabgabe ebenfalls freie Schwefelsäure bilden müssen: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{O}$. Nach dieser Gleichung hätte aber das Verhältniss des aus der freien Säure berechneten Schwefelsäureanhydrids zum activen Sauerstoff sich = 2.5 : 1 ergeben müssen, während es allemal = 5 : 1 gefunden wurde.

²⁾ Traube, diese Berichte XXII, 1523.

³⁾ Traube, diese Berichte XIX, 1112 und 1115. Auf die von mir vertretene Ansicht, dass H_2O_2 und die ihm gleich constituirten Körper nicht Hyperoxyde, sondern Sauerstoffmolekülverbindungen sind, komme ich in einer späteren Abhandlung zurück.

Auch lässt es sich als Wasserstoffhyperoxyd (= Holoxyd) auffassen, in welchem 2 Wasserstoffatome durch SO_2 vertreten sind.

Die Eingangs erwähnte Verbindung Berthelot's S_2O_7 dürfte als eine moleculare Verbindung von SO_2 mit SO_4 anzusehen sein. Nach Berthelot zersetzt sie sich mit Wasser vollständig unter Entwicklung von Sauerstoff, in nicht zu verdünnter Schwefelsäure dagegen löst sie sich ohne Abgabe von Sauerstoff. Vermuthlich zerfällt sie in letzterem Falle unter Aufnahme von Wasser in Schwefelsäure und Sulfurylhyperoxyd ($\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_4$), sodass eine solche Lösung in der That identisch wäre mit der durch Electrolyse dargestellten Lösung von SO_4 in nicht zu verdünnter Schwefelsäure.

Meinem früheren Assistenten Herrn St. Krawczynski spreche ich für seine eifrige Unterstützung bei den vorstehenden, bereits vor $2\frac{1}{2}$ Jahren beendeten Versuchen meinen besten Dank aus.

Breslau, im Mai 1891.

Nächste Sitzung: Montag, 8. Juni 1891, Abends $7\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 8. Juni 1891.

Vorsitzender: Hr. W. A. von Hofmann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende erinnert daran, dass Hr. H. Caro aus Mannheim in der nächsten Sitzung der Gesellschaft (am 22. Juni) einen Vortrag halten werde. Gegenstand desselben werde die Entwicklung der Theerfarbenindustrie sein, an welcher sich, wie bekannt, der Vortragende in hervorragender Weise betheiligt hat.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Kwaysser, Arthur,	}	Heidelberg;
Kirpal, Alfred,		
Müller, Franz,		
Brenzinger, Dr. Karl,		Barmen;
Bergmann, Fr.,	}	Marburg;
Lohr, von,		
Neumann, O.,		
Pickhardt, J.,		
Linde, A. von der,	}	München;
Jovičić, Milorad,		
Dennis, Prof. L. M.,		
Catheart, W. R.,		Heidelberg;
Gaule, Professor Dr. Justus,		Zürich;
Bukowiecki, Casimir,		Mülhausen i. E.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Chalaney, L., Univers.-Laboratorium Heidelberg (durch L. Gattermann und E. Knoevenagel);
Cassirer, Hugo, Bülowstr. 107, Berlin W., (durch S. Gabriel und P. Blank);

Böttiger, Dr., Eduard, }
 Sedanstr. 16, }
 Meister, Herbert, Raek- } Dresden-A., (durch R. Schmitt
 nitzstr. 22, } und R. Möhlau);
 Gericke, Heinrich, Lindenau-Leipzig, }
 Gysae, G., Schillerstr. 83, II., Charlottenburg (durch S. Ga-
 briel und J. Ephraim);
 Hauser, à l'Institut chimique de }
 Nancy, }
 Marie, agrégé à la Faculté de mé- } (durch A. Haller und
 decine et de pharmacie de Tou- } A. W. von Hofmann).
 louse (Departement de la Ga- }
 ronne), }
 Der Vorsitzende: Der Schriftführer:
 A. W. von Hofmann. I. V.
 H. Jahn.

Mittheilungen.

283. C. F. Cross und E. J. Bevan: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Pflanzenfasern.

(Eingegangen am 2. Juni.)

Im 8. Heft Dieser Berichte S. 1186 ist eine Mittheilung von J. Lifschütz erschienen unter dem Titel: »Ueber die Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Pflanzenfasern.«

Das experimentelle Material, welches in dieser Abhandlung enthalten ist, ist beschränkt auf die Resultate des Studiums der Einwirkung einer verdünnten Mischung von Schwefelsäure (32 pCt. H_2SO_4) und Salpetersäure (18—20 pCt. HNO_3) auf Kiefernholz. Die Hauptproducte waren Cellulose (38—40 pCt.) und Oxalsäure (29—30 pCt.). Die intermediären Abkömmlinge des nicht-cellulose- oder ligninartigen Bestandtheils des Holzes wurden nicht weiter studirt, als um nachzuweisen, dass das Aggregat eine sehr geringe Menge Stickstoff enthielt und dass die Spaltung der Lignocellulose mehr der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure als der Bildung von Nitraten, Nitro- oder Nitrosoverbindungen zuzuschreiben ist.

Ueber die Richtigkeit dieser Beobachtungen kann selbstverständlich kein Zweifel obwalten; doch glauben wir, dass der Werth derselben noch grösser gewesen wäre, wenn der Verfasser sich nicht nur auf die Aufgabe beschränkt hätte, »eine vollständige Isolirung der Cellulose aus Pflanzenfasern bei guter Ausbeute und einer möglichst verdünnten Salpetersäure« zu erzielen.

Ohne auf eine genauere Kritik der in der genannten Abhandlung enthaltenen Resultate einzugehen, halten wir es für zweckmässig, die Ergebnisse unserer Untersuchung über diesen Theil eines ausgedehnteren Gebietes mitzutheilen, um den Eindruck zu berichtigen, welcher einmal durch den Titel und dann auch durch den Gegenstand der Mittheilung hervorgerufen wird, nämlich dass die Schlussfolgerungen des Verfassers sich auf die Pflanzenfasern im Allgemeinen und auf die Einwirkung der Salpetersäure auf dieselben innerhalb einer grossen Reihe verschiedener Bedingungen anwenden lassen. Denn dies ist sicherlich nicht der Fall.

Vor einigen Wochen machten wir der Londoner chemischen Gesellschaft über diesen Gegenstand eine Mittheilung, welche im Auszug in den »Proceedings« (No. 96, S. 61) erschienen ist. Die Untersuchungen, welche wir mitgetheilt haben, beziehen sich auf den Mechanismus der Einwirkung der Säure in sehr verdünnter Form (4—7 pCt. HNO_3) auf die typische Lignocellulose — die Jutefaser. — Wir haben zunächst die folgenden Punkte in Bezug auf diese Reactionen festgestellt:

1. Die gelben Producte, welche bei der Einwirkung einer mässig concentrirten Säure auf die verholzte Faser erhalten werden, sind stark saure Verbindungen, in denen das Verhältniss des Stickstoffs zum Kohlenstoff ein sehr niedriges ist. So hat eines dieser Producte, dessen Baryum- und Calciumverbindung analysirt wurden, die empirische Zusammensetzung $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{NO}_{25}$, und die Salze haben die Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{NO}_{25}\text{M}_4$ (Chem. Soc. J. 88, 666).

2. Die Jutefaser wird durch die Einwirkung der verdünnten Säure (5 pCt. HNO_3) bei 50—60° C. vollständig gespalten in Cellulose (unlöslich) und lösliche Abkömmlinge des nicht celluloseartigen Bestandtheils; ferner entstehen Oxalsäure und gasförmige Producte. Die Ausbeute an der nach dieser Methode isolirten Cellulose ist beträchtlich geringer als nach der üblichen Methode der Bromirung (Müller) oder der Chlorirung (Cross und Bevan) und darauf folgender Behandlung mit Alkalien, indem die letzteren Prozesse 75 pCt. Ausbeute liefern gegen 60—65 pCt. bei der obigen Methode (5 pCt. HNO_3).

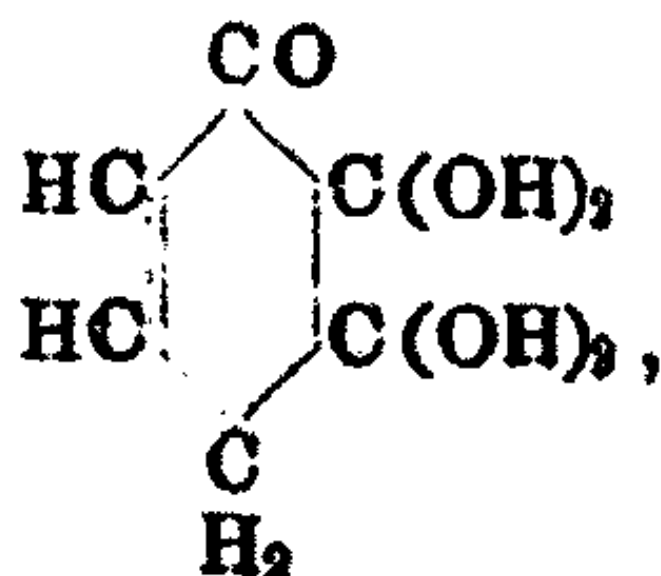
3. Die specifische Wirkung der Salpetersäure in dieser verdünnten Form wird aufgehoben durch Zusatz von Harnstoff (Watt's Dictionn., Neue Ausgabe, Artikel Cellulose) und ihre Wirkung lässt sich dann

nicht mehr unterscheiden von derjenigen der nicht oxydirend wirkenden Säuren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure (5—10 pCt.). Es leuchtet also ein, dass die salpetrige Säure, welche bei der Desoxydation der Salpetersäure durch die Fasersubstanz entsteht, ein wesentlicher Factor der Zersetzung ist. (Vergl. Acworth und Armstrong, Chem. Soc. J. 81, 54).

4. Was die Cellulosen betrifft, so sind dieselben verhältnissmässig widerstandsfähig gegen die Einwirkung der Salpetersäure in verdünnter Form, durch eine concentrirtere Säure jedoch werden sie angegriffen und in das als Oxycellulose (Cross und Bevan, Chem. Soc. J. 48, 22) bekannte Derivat übergeführt. Die Abwesenheit von Zwischenproducten bei dieser Zersetzung ist bemerkenswerth.

5. Nitrate der Jutesasersubstanz bilden sich unter ähnlichen Bedingungen wie die, bei denen Baumwollcellulose »nitriert« wird. Drücken wir erstere empirisch durch die angenäherte Formel $C_{12}H_{18}O_9$ aus, so ist das höchste Nitrat, welches sie liefert, das Tetranitrat, $C_{12}H_{14}O_5(NO_2)_4$, (Chem. Soc. J. 55, 199).

Unsere späteren Untersuchungen haben sich aus der Beobachtung entwickelt, dass die spezifische Wirkung verdünnter Salpetersäure bei der Zersetzung des nicht-celluloseartigen Bestandtheiles, der Lignocellulose, eine gemeinsame Reaction von Salpetersäure und salpetriger Säure ist. Wir haben schon gezeigt, dass die Jutesasersubstanz eine Verbindung ist, die durch die Gegenwart geschlossener Kohlenstoffringe, wahrscheinlich von der Formel



charakterisirt ist. Diese Ringe sind mit einander durch Sauerstoffcondensation zu einem Complex von 18 Kohlenstoffatomen vereinigt. Die Anwesenheit dieser letzteren Verbindung ist es, welche die wohldefinierte Vereinigung der Fasersubstanz mit Chlor unter Bildung eines dem Mairogallol nahestehenden Chinonchloridabkömmlings bedingt. (Chem. Soc. J. 55).

Von derartigen Gruppen sollte man erwarten, dass sie von salpetriger Säure leicht unter Bildung von Chinonoximen angegriffen werden, und das Auftreten einer solchen Reaction wird durch die folgenden Beobachtungen bestätigt.

Wird die Faser mit verdünnter Salpetersäure (5—10 pCt. HNO_3) bei 50—60° erhitzt, so findet eine stetige und beträchtliche Entwicklung eines Gases statt, welches wenig Stickoxyd, dagegen grosse Mengen Stickoxydul enthält. Wenn die Einwirkung weiter fortschreitet,

so tritt der Geruch nach Blausäure mit immer grösserer Deutlichkeit auf, und die Anwesenheit dieser Säure lässt sich durch die wohlbekannten Reactionen nachweisen. Kocht man die Reactionsproducte (Faser und lösliche Producte) mit Alkalihydrat, so entwickelt sich Ammoniak, und eine weitere Menge von Blausäure scheint gebildet zu werden. Oxalsäure findet sich gleichfalls unter den Producten vor; dieselbe bildet sich durch Einwirkung der Säure bei einer so niedrigen Temperatur wie 40—50°, eine Temperatur, bei welcher die Zersetzung nur schrittweise vor sich geht.

Die Reaction ist offenbar sehr complicirter Natur, und die Erforschung der Zwischenstufen wird zu ihrer Vollendung lange Zeit in Anspruch nehmen. Indessen gestatten die bisherigen Beobachtungen schon die folgenden Schlussfolgerungen in Betreff des Mechanismus der Einwirkung der Säure zu ziehen:

Die erste Wirkung besteht in der Hydrolyse der Verbindung an Punkten, wo Aldehydcondensation stattfindet; darauf folgt Oxydation, wobei salpetrige Säure als erstes Desoxydationsproduct auftritt, welche sich an all' ihren charakteristischen Reactionen erkennen lässt. Die salpetrige Säure greift darauf die Ketonringe (Chinone) unter Bildung von Oximen an und diese reagiren weiter mit salpetriger Säure nach der Gleichung:



Das Endresultat ist also die Anhäufung von Sauerstoff, wodurch die Ringe aufgespalten werden und Oxydationsproducte von niedrigstem Moleculargewicht (z. B. CO_2 , $C_2H_4O_2$, $C_2H_2O_4$) entstehen.

Herrn Lifschütz's Schlussfolgerungen andererseits bewirken eher eine Verdunkelung dieses Zwischenstadiums in der Zersetzung, indem er die Reaction als eine reine Oxydation ansieht.

Er behauptet ferner, dass Stickoxydul sich unter den von ihm gewählten Versuchsbedingungen nicht bildet — eine Behauptung, an der wir selbstverständlich keinen Grund haben zu zweifeln. Da unsere Untersuchungen keine nothwendige Beziehung zu der technologischen Seite des Gegenstandes haben, so wurden dieselben absichtlich unter der Bedingung einer äusserst starken Verdünnung der Säure und unter alleiniger Anwendung von Salpetersäure ausgeführt. Wir haben gefunden, dass die verdünnte Säure eine ebenso kräftige Wirkung auf den Ligninbestandtheil des Kiefernholzes, der durch Einwirkung von schwefliger Säure (Pictetprocess) isolirt war, hat, und wir sind daher einigermaassen überrascht durch die Behauptung (S. 1187), dass zur Zersetzung des Holzes bei 60—90° C. eine Säure von 25 pCt. HNO_3 nöthig sei.

Bis zur Vollendung unserer Untersuchung möchten wir ebenso wie Herr Lifschütz uns auf die thatsächlichen experimentellen Resultate beschränken, welche unter genügend von einander abweichenden

Bedingungen gewonnen sind, um Behauptungen zu erklären, welche sonst als einander widersprechend angesehen werden könnten.

Wir nehmen diese Gelegenheit wahr, um unsere Absicht kundzugeben, die physiologische Seite dieser Beobachtungen zu erforschen. Gapon und Dupetit haben gezeigt, dass bei der Reduction von Nitraten bei Anwesenheit von Asparagin durch das Bacterium *Denitrificans* Stickoxydul in beträchtlicher Menge gebildet wird (Ann. Station agron. de Bordeaux 1886). Unser Freund, Herr A. G. Green, hat uns mitgeteilt, dass die Zunahme des Schimmels auf einem Stoff, der mit »Primulin« — dem von ihm selbst entdeckten Abkömmling des Dehydrothiolutidins — gefärbt und im Dunkeln aufbewahrt war, wie er beobachtete, von einer Diazotirung der Base begleitet war. Wir haben gefunden, dass Primulin leicht in die fibrovascularen Bündel von Blättern und Stielen eindringt; dasselbe könnte also unter gewissen Bedingungen dazu benutzt werden, um die Anwesenheit von salpetriger Säure in Pflanzentheilen zu diagnosticiren.

Vor einigen Jahren haben Victor Meyer und Schulze die wahrscheinlichen Functionen des Hydroxylamins im Pflanzenleben untersucht (diese Berichte XVII, 1554), ihre Versuche führten jedoch zu einem negativen Schluss.

Es scheint jedoch andererseits wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf solche Verbindungen, wie die Lignocellulosen, Oxime gebildet werden, und die Verfolgung dieser Wahrscheinlichkeit liegt mit im Plane unserer Untersuchung.

284. K. Auwers: Zur Kenntniss der Hydrobenzoïne und ihrer Anhydride.

(Eingegangen am 29. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Bei seinen ausgedehnten Untersuchungen über die Hydrobenzoïne hat Zincke¹⁾ auch das Verhalten dieser Körper gegen concentrirte Salpetersäure einer erneuten Prüfung unterzogen. Hierbei wurde festgestellt, dass beide Verbindungen bei mässig erhöhter Temperatur von der Säure je nach der Dauer ihrer Einwirkung zu Benzoïn oder Benzil oxydirt werden. Ein Unterschied war nur insofern zu bemerken, als das Hydrobenzoïn direct krystallinisches Benzoïn oder Benzil lieferte, während die Oxydationsproducte der Isoverbindung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 241 ff; 198, 115 ff.

stets harzartig ausfielen und oft nur schwierig und allmählich in den krystallinischen Zustand übergeführt werden konnten. In einem Falle jedoch beobachtete Zincke¹⁾ ein abweichendes Verhalten des Isohydrobenzoes. Aus dem harzigen Oxydationsproducte liessen sich nämlich glasglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 98° isoliren, und bei einem zweiten Versuch, bei welchem die Salpetersäure längere Zeit eingewirkt hatte, wurde ein Körper gewonnen, der in kleinen, gelben Nadeln krystallisirte und bei 78°—81° schmolz. Die Schmelzpunkte des Benzoes und des Benzils liegen bei 137°, bzw. 95°. Zincke hielt es für wahrscheinlich, dass in diesen Substanzen ein zweites Benzoe und Benzil vorlägen, doch gelang es ihm trotz wiederholter Bemühungen nicht, diese Verbindungen bei späteren Versuchen wieder zu erhalten, vielmehr traten an ihrer Stelle regelmässig gewöhnliches Benzoe und Benzil auf.

Diese Beobachtung Zincke's gewann nach der Entdeckung und eingehenden Untersuchung der isomeren Benziloxime ein erhöhtes Interesse, da nach der von V. Meyer früher vertretenen Auffassung die Existenz analoger stereochemisch isomerer Benzile nicht ausgeschlossen erschien. Es wurde daher bereits vor etwa einem Jahre eine Reihe von Versuchen angestellt, um womöglich die Zincke'schen Körper wieder aufzufinden.

Dieses Ziel ist, wie gleich bemerkt sei, allerdings nicht erreicht worden, doch sind bei dieser Gelegenheit einige neue Beobachtungen in der Hydrobenzoesgruppe gemacht worden, die hier nachträglich in Kürze mitgetheilt werden mögen.

Oxydation der Hydrobenzoes.

Concentrirte Salpetersäure vom specifischen Gewicht circa 1.4 greift beide Hydrobenzoes schon bei Zimmertemperatur ziemlich rasch an; nach 1—2 Stunden sind einige Zehntel Gramm, die mit etwa der zehnfachen Menge Salpetersäure übergossen sind, zu Benzoe oxydirt. Bei dem Hydrobenzoe verläuft die Oxydation rascher als bei der Isoverbindung. Letztere wird anfangs für kurze Zeit ölig, erstarrt dann aber zu einem Brei von Nadeln, die annähernd reines Benzoe darstellen. Wird dagegen während der Oxydation die Temperatur durch gelindes Erwärmen ein wenig gesteigert, so erstarrt das Reactionsproduct aus Isohydrobenzoe nicht, sondern bleibt hartnäckig ölig. Auch unter Eiskühlung vollzieht sich die Oxydation, nur bedeutend langsamer als bei gewöhnlicher Temperatur. Auch in diesem Falle erhält man aus beiden Hydrobenzoes direct gut krystallisirtes Benzoe, andere Producte wurden trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen niemals beobachtet.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 281; 198, 124.

Auch das Anhydrid des Hydrobenzöins wird bei Zimmertemperatur von concentrirter Salpetersäure allmählich oxydirt.

Rothe rauchende Salpetersäure, welche mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt ist, führt beide Hydrobenzöine sofort in Benzöin über.

Durch Chromsäure werden die Hydrobenzöine nach der Angabe von Zincke¹⁾ in der Hitze zu Benzaldehyd oxydirt. Ebenso wirkt eine Auflösung von Kaliumbichromat in Eisessig in der Kälte.

Auch eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat, die mit einem Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist, verwandelt schon in der Kälte beide Alkohole ziemlich rasch zu Bittermandelöl. Einmal wurde bei der Oxydation des Hydrobenzöins daneben eine kleine Menge Benzil gewonnen.

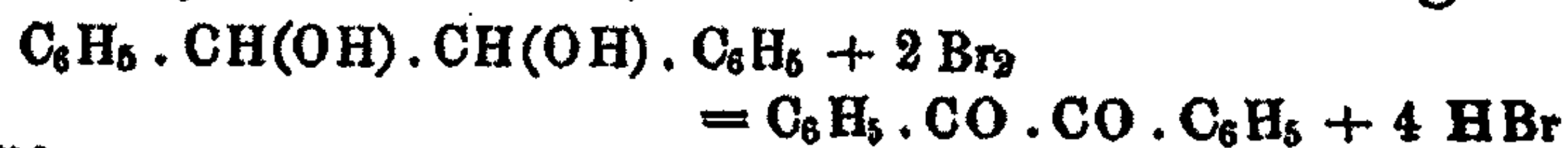
Einwirkung von Brom auf die Hydrobenzöine.

Die Lösung von 1 g Hydrobenzöin in Eisessig wurde auf etwa 100° erhitzt und dann tropfenweise mit Brom versetzt, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwand. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich gegen 0.2 g Stilbenbromid ab. Aus dem Filtrat wurden durch Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol 0.7 g reines Benzil gewonnen.

Isohydrobenzöin verhielt sich völlig gleich.

Auch das Hydrobenzöinanhydrid lieferte bei der gleichen Behandlung ein Gemisch von Stilbenbromid und Benzil.

Unter den angegebenen Bedingungen bewirkt somit das Brom eine rasche und verhältnissmässig glatte Oxydation der Alkohole zu dem entsprechenden Diketon, welches sich nach der Gleichung:



bildet.

Eine ähnliche Reaction findet statt, wie v. Pechmann²⁾ gefunden hat, wenn man Bromwasser im Sonnenlicht auf Hydrobenzöin einwirken lässt, doch verläuft in diesem Falle die Oxydation langsam und schwierig.

o-Tolylcyanat und die Hydrobenzöine.

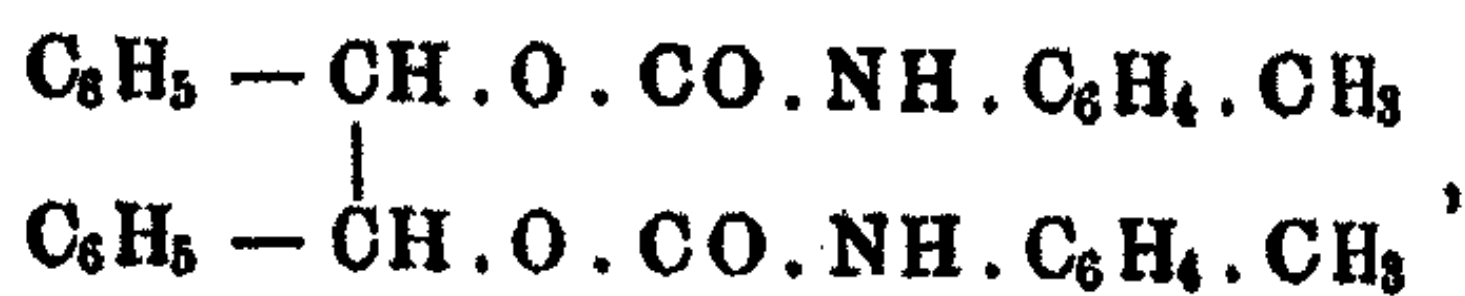
Bekanntlich liefern stereochemisch isomere Oxime bei der Behandlung mit Phenylcyanat nicht identische, sondern isomere Producte. Um das Verhalten der isomeren Hydrobenzöine einem derartigen Reagens gegenüber kennen zu lernen, unterwarf Hr. Dr. Cantzler dieselben der Einwirkung des o-Tolylcyanats, welches uns an

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 198, 121.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2428.

Stelle des Phenylcyanats grade zur Verfügung stand. In der Kälte und ebenso bei mehrstündiger Digestion auf dem Wasserbade am Rückflusskühler findet zwischen dem Hydrobenzoin und dem Cyanat keine Reaction statt. Dagegen erhält man das gewünschte Additionsproduct, wenn man eine Mischung von 1 Mol. Hydrobenzoin und 2 Mol. *o*-Tolylcyanat 2 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Man wäscht etwa noch vorhandenes Cyanat mit Benzol fort und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um.

Der Körper bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 233° bis 234° und entspricht der Formel



wie durch eine Stickstoffbestimmung bewiesen wurde.

0.2810 g Substanz gaben 14.3 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 753 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden
N 5.83	5.88 pCt.

In gleicher Weise gewinnt man aus dem Isohydrobenzoin ein isomeres Additionsproduct, welches in Eisessig viel leichter löslich ist als die oben beschriebene Verbindung. Man krystallisirt daher den Körper am besten aus heisser, verdünnter Essigsäure um, aus der er sich in kleinen Nadelchen abscheidet. Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 163°.

Stickstoffbestimmung.

0.1745 g Substanz gaben 9.0 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 754 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden
N 5.83	5.88 pCt.

Stilbenbromid und Kaliumsulfhydrat.

2 g Stilbenbromid wurden mit 10 g einer starken alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat 10 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Es hatte sich in reichlicher Menge Stilben gebildet; andere greifbare Producte konnten nicht isolirt werden.

Diese glatte Bildung von Stilben aus reinem Bromid ist auffallend, da man an seiner Stelle eher die Bildung von Monobromstilben $\text{C}_6\text{H}_5 . \text{CH} = \text{CBr} - \text{C}_6\text{H}_5$ oder Tolan $\text{C}_6\text{H}_5 . \text{C} \equiv \text{C} . \text{C}_6\text{H}_5$ hätte erwarten sollen. In ähnlicher Weise entsteht nach den Beobachtungen von Forst und Zincke¹⁾ Stilben an Stelle der genannten Körper bei der Einwirkung von essigsauerm Kalium oder oxalsauerm Silber auf Stilbenbromid.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 290.

Diphenylacetaldoxim.

Bei der Darstellung der Anhydride der Hydrobenzoinne nach dem Zincke'schen Verfahren¹⁾ wurde als Nebenproduct Diphenylacetaldehyd, $(C_6H_5)_2CH \cdot CHO$, gewonnen, der von Breuer und Zincke²⁾, sowie neuerdings von Weise³⁾ untersucht worden ist.

Zur weiteren Charakterisirung dieses Aldehyds wurde sein Oxim dargestellt. Man erhält dasselbe leicht, wenn man den Aldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung etwa eine halbe Stunde mit überschüssigem Hydroxylamin und der nöthigen Menge Soda bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt und dann das Reactionsproduct in üblicher Weise behandelt. Auch salzsaures Hydroxylamin führt den Aldehyd in sein Oxim über, doch muss in diesem Falle das Gemisch längere Zeit stehen.

Das Oxim wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem, heissem Alkohol gereinigt. Es bildet feine, weisse Nadeln, die bei 120° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung, welche Hr. v. Meyenburg so freundlich war auszuführen, bestätigte die Zusammensetzung des Körpers. 0.1585 g gaben 9.5 cem feuchten Stickstoff bei 16° und 752 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_{13}NO$	Gefunden
N .6.63	6.91 pCt.

Bei einzelnen Versuchen wurden neben dem beschriebenen Oxim noch geringe Mengen einer stickstoffhaltigen, alkalilöslichen Substanz erhalten, welche bedeutend höher — bei ca. 145° — schmolz. Da es nicht gelang, in bequemer Weise grössere Quantitäten dieses Körpers darzustellen, so wurde auf die nähere Untersuchung desselben verzichtet, und es muss dahingestellt bleiben, ob in ihm vielleicht ein isomeres Oxim des Diphenylacetaldehyds vorliegt.

Moleculargrösse der Hydrobenzoinanhydride.

In letzter Zeit sind von verschiedenen Seiten⁴⁾ stereochemische Formeln für die Hydrobenzoinne aufgestellt worden, um deren Isomerie zu erklären. Bei der Begründung und Discussion dieser Formeln spielt die Anhydridbildung der Hydrobenzoinne eine gewisse Rolle, doch ist über die Constitution und Moleculargrösse dieser Anhydride selbst nichts Näheres bekannt. Auf Grund ihrer Versuche lassen nämlich Breuer und Zincke⁵⁾ die Frage offen, ob diese Verbin-

¹⁾ Breuer und Zincke, Ann. Chem. Pharm. 198, 156.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 198, 180.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 248, 34.

⁴⁾ Vergl. v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 258, 185 f.; Willgerodt, Journ. für prakt. Chem. [2] 41, 297 ff.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 198, 149 f., 160 ff., 180.

dungen als innere Anhydride der Hydrobenzöine zu betrachten sind,

ihnen also die Formel $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} \end{array} \text{O}$ zukommt; oder ob in ihnen

ätherartige Verbindungen von der Zusammensetzung



vorliegen. Letztere Annahme halten die genannten Forscher für die wahrscheinlichere, da bei der Oxydation der Anhydride Körper mit 28 Kohlenstoffatomen entstehen, doch erscheint ihnen auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das eine Anhydrid der einfachen, das andere aber der letzterwähnten doppelten Formel entspricht, die Verbindungen also polymer sind.

Eine Bestimmung des Moleculargewichts der beiden Körper nach der Raoult'schen Methode hat Zincke's Vermuthung als richtig erwiesen: beide Anhydride besitzen das doppelte Moleculargewicht und stellen daher die Aether der Hydrobenzöine dar.

Die folgenden Zahlen sind von Hrn. Prof. E. Beckmann mit Hilfe seines neuen Gefrierapparates ermittelt worden, wofür ich Demselben herzlichen Dank sage.

Schmelzpunkt des Eisessigs: $16^{\circ}.3$.

Eisessig Gramm	Substanz Gramm	Beobachtete Erniedrigung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2$
1. Hydrobenzöinanhydrid.				
15.80	0.1333	$0^{\circ}.089$	370	392
15.80	0.2711	$0^{\circ}.167$	401	—
17.26	0.1601	$0^{\circ}.090$	402	—
17.26	0.3375	$0^{\circ}.190$	401	—
2. Isohydrobenzöinanhydrid.				
15.42	0.1453	$0^{\circ}.093$	395	392
15.42	0.2728	$0^{\circ}.177$	397	—

Natürlich schliessen die gefundenen Zahlen die Möglichkeit nicht aus, dass die beiden Aether zu einander in demselben Verhältniss stehen wie die Weinsäure zur Traubensäure, da eine derartige Polymerie sich bekanntlich mit Hilfe der Raoult'schen Methode nicht nachweisen lässt. Das Gleiche gilt für die Hydrobenzöine selbst, die beide bei der kryoskopischen Untersuchung Zahlen liefern, welche auf die einfache Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH}$ stimmen.



Bezüglich der Eigenschaften der beiden Anhydride oder Aether habe ich den Angaben von Zincke und Brauer nichts hinzuzufügen. Bemerket sei nur, dass man diese Körper sehr rasch und bequem aus den Hydrobenzöinen und Phosphorsäureanhydrid darstellen kann. Verreibt man ungefähr gleiche Gewichtsmengen der betreffenden Substanzen mit einander, so verflüssigt sich bald die Masse unter lebhafter Erwärmung; wendet man dagegen auf 2 Gewichtstheile des Hydrobenzöins etwa 1 Theil Phosphorsäureanhydrid an, so muss man durch gelindes Erwärmen die Reaction einleiten, welche sich aber dann ohne weitere Wärmezufuhr rasch durch die ganze Masse fortpflanzt. Zum Schluss erhitzt man wieder wenige Augenblicke über der Flamme. Das Reactionsproduct besteht in jedem Falle aus zwei Schichten: einer schweren, gelben, öligen, welche das Anhydrid darstellt, und einer trüben, wässrigen. Fügt man zu dem Ganzen Wasser hinzu und reibt mit einem Glasstabe, so verwandeln sich die Oele in feste Massen, welche man auf Thon streicht und durch Umkrystallisiren reinigt.

Besonders empfiehlt sich dieser Weg für die Darstellung des Hydrobenzöinanhydrids: durch einmaliges Umkrystallisiren des Rohproductes aus siedendem Alkohol erhält man gegen 40 pCt. des angewandten Hydrobenzöins an völlig reinem Anhydrid vom Schmelzpunkt 131—132°, während beim Erhitzen des Hydrobenzöins mit Schwefelsäure die Ausbeute an Anhydrid beträchtlich geringer ist, und die Operation überdies mehr Zeit in Anspruch nimmt. Durch Verarbeitung der Mutterlaugen kann man die Ausbeute nicht unbeträchtlich steigern.

Für die Gewinnung von Isohydrobenzöinanhydrid bietet die neue Methode keine wesentlichen Vortheile.

Moleculargröße der Anhydride der symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren.

Im Anschlusse an die Bestimmung des Moleculargewichtes der Hydrobenzöinanhydride erschien es wünschenswerth, die gleiche Untersuchung auch an den Anhydriden eines Paares symmetrischer dialkylierter Bernsteinsäuren durchzuführen, da auch bei der stereochemischen Betrachtung dieser Säuren die Anhydride derselben von wesentlicher Bedeutung sind.

Für die Versuche wurden die Anhydride der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren gewählt, welche sich leicht aus den zugehörigen Säuren durch kurzes Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade darstellen lassen. Die Anhydride schmolzen, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Otto und Rössing¹⁾, bei 87° — Anhydrid der leicht löslichen Säure — bzw. 38° — Anhydrid der

¹⁾ Diese Berichte XX, 2741, 2744. — Vergl. auch Bischoff und Voit, diese Berichte XXI, 641 f.

schwer löslichen Säure — und zeigten auch im Uebrigen die angegebenen Eigenschaften.

Moleculargewichtsbestimmungen in Aether nach der Beckmann'schen Siedemethode, die ich gleichfalls der Güte des Hrn. Prof. E. Beckmann verdanke, lieferten das erwartete Ergebniss, dass nämlich beide Verbindungen einfache Anhydride ihrer Säuren sind.

Aether Gramm	Substanz Gramm	Beobachtete Erhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnet für $C_6H_8O_3$
1. Dimethylbernsteinsäureanhydrid vom Schmp. 87°.				
29.76	0.1827	0°.102	127	128
29.76	0.8552	0°.192	131	—
29.76	0.5947	0°.312	135	—
Druck 744.7 mm. Bei grösster Verdünnung:			124	—
2. Dimethylbernsteinsäureanhydrid vom Schmp. 88°.				
28.82	0.2512	0°.148	131	128
28.82	0.4382	0°.242	135	—
28.82	0.6700	0°.364	137	—
Druck 740 mm. Bei grösster Verdünnung:			129	—

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

285. J. F. Eykman: Ueber das kryoskopische Verhalten wässeriger Rohrzuckerlösungen.

(Eingegangen am 30. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In Diesen Berichten XXIV, 1321 findet sich ein Aufsatz des Hrn. Traube, worin er sich gegen die Dissociationshypothese von Arrhenius wendet und experimentelle Belege anführt, welche den neueren Theorien der Lösungen ihren grundsätzlichen Boden zu entnehmen scheinen.

Wiewohl vermuthlich auch von anderer Seite eine Controlle der Traube'schen Ergebnisse in Aussicht stehen wird, hielt ich es nicht für unnütz, mit Rücksicht auf die fundamentale Bedeutung der Sache, auch von nicht direct bei dieser Polemik interessirter Seite die genannten Versuche zu wiederholen.

Ich benutzte ein grosses Gefäss, worin ein Gemisch von Eis und Eiswasser unter zeitweiligem Zusätze von etwas Kochsalz auf ca. — 6°

gehalten wurde. Ein darin schwimmendes Becherglas von ca. 250 ccm Inhalt enthielt 150 ccm elektrolytisch reines Wasser, worin das ziemlich grosse Quecksilberreservoir eines in $\frac{1}{50}^{\circ}$ getheilten Thermometers ganz untergetaucht war. Die Bestimmung der Gefrierpunkte geschah unter Umrühren mit dem Thermometer, und wenn die Flüssigkeit bis auf ca. 1° abgekühlt war, wurde ein Fragment von aus demselben reinen Wasser dargestelltem Eise eingebracht. Nach kurzem Umrühren stieg das Thermometer durch das ausfrierende Eis ¹⁾ bald bis auf den wahren Gefrierpunkt, der wiederholt unter Umrühren und mittelst einer Lupe abgelesen wurde (wobei $\frac{1-2}{1000}$ Grad sich schätzen liessen).

Die Versuche liessen sich, ohne dabei besondere Bedingungen peinlichst innezuhalten, sehr leicht und mit constanten Ergebnissen ausführen. Nur wurden dieselben, weil es sich um kleine Temperaturdifferenzen handelte, in gleichförmiger Weise vorgenommen. — Um weiter ein womöglich unbefangenes Urtheil zu gewinnen, hatte Hr. Kooy die Freundlichkeit, die nach einander zuzusetzenden Mengen Rohrzucker abzuwägen und die Ablesungen zu controlliren. Gefunden wurde:

Ablesungen am Thermometer.

	Rohrzucker in Procenten							
	0	0.4473	0.8218	1.115	1.618	3.073	5.64	11.72
1. Versuch .	+ 0.084	+ 0.058	+ 0.037	+ 0.018	— 0.016	— 0.109	— 0.284	— 0.714
	+ 0.086	+ 0.059	+ 0.039	+ 0.020	— 0.017	— 0.108	— 0.281	— 0.712
	+ 0.087	+ 0.059	+ 0.038	+ 0.019	— 0.016	— 0.108	— 0.281	— 0.718
	+ 0.086	+ 0.059	+ 0.037	—	— 0.017	—	— 0.282	—
2. Versuch .	+ 0.084	+ 0.059	—	—	—	—	—	— 0.71
	+ 0.084	+ 0.058	—	—	—	—	—	— 0.711
Mittel . . .	+ 0.085	+ 0.059	+ 0.038	+ 0.019	— 0.017	— 0.108	— 0.282	— 0.712

¹⁾ Die Menge des auskrystallisirenden Eises in Folge der Unterkühlung um 1° lässt sich auf $\frac{1}{80}$ ($80 = \text{lat. Schmelzwärme des Eises}$) berechnen. Dieselbe nimmt während der kurzen Versuchsdauer noch um ein wenig zu und kann im Ganzen auf etwa 1.5 pCt. angenommen werden. Die gefundenen Depressionsconstanten würden hiernach um einen Betrag von ca. $20 \times 1.5/100 = 0.3$ zu vermindern sein. Diese Correction, wodurch die gefundenen Werthe sich noch mehr dem theoretischen nähern, ist jedoch nicht angebracht, weil sie das Gesamtergebniss in keiner Weise ändert.

woraus sich ergibt:

Procente Rohrzucker	Milligr.-Moleküle per Kilogr.	Depression Grad	Molecular- Depression
0.4478	13.08	0.026	19.9
0.8218	24.03	0.047	19.5
1.115	32.6	0.066	20.2
1.618	47.16	0.102	21.6
3.073	89.9	0.198	21.5
5.64	164.9	0.367	22.3
11.72	347.2	0.797	23.3

Von einem Ansteigen der Depressionsconstante von circa 9 pCt. ab, Concentration bis zum doppelten Werthe, wie bei den Traube'schen Versuchen, war also nichts zu beobachten. Die Zahlen verlaufen völlig normal und nehmen im Gegentheil mit steigender Verdünnung um einen geringen Betrag regelmässig ab.

Amsterdam, den 27. Mai 1891.

296. Jul. M. Weeren: Grund der Schwerlöslichkeit des chemisch reinen Zinkes in Säuren.

[Metallurgisches Laboratorium der technischen Hochschule.]

(Eingegangen am 30. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Seitdem im Jahre 1830 De la Rive¹⁾ die Beobachtung machte, dass chemisch reines Zink in verdünnter Schwefelsäure fast vollkommen unlöslich sei, ist diese ebenso interessante als räthselhafte Erscheinung mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen, jedoch bis jetzt ohne jede befriedigende Erklärung geblieben. Eine vermehrte Wichtigkeit erhielt diese Frage noch dadurch, dass man ein gleiches Verhalten auch bei andern chemisch reinen Metallen, sowie andern Säuren beobachtete. Nur die Salpetersäure greift die Metalle auch im chemisch reinen Zustande meistens ganz beträchtlich an.

Da man gefunden hatte, dass dieselben Metalle, die im chemisch reinen Zustande in den Säuren fast unlöslich waren, sich im unreinen Zustande stets mehr oder minder schnell in denselben Säuren auf-

¹⁾ Poggendorff's Ann. -XIX, 221.

lösten, so wurde durch diese Thatsache die Aufmerksamkeit der Forscher auf die verunreinigenden Substanzen gelenkt, und die Anhänger der Contacttheorie erkannten bald, dass ihnen in diesem entgegengesetzten Verhalten der reinen und der verunreinigten Metalle eine gewichtige Stütze gegen die steten Angriffe der Anhänger der chemischen Theorie erstanden sei.

Nach der Contacttheorie entsteht in einem geschlossenen Stromkreise (Zn, Pt, H_2SO_4) der elektrische Strom dadurch, dass zunächst durch die Berührung der beiden Metalle eine elektrische Potentialdifferenz entsteht. Diese sucht sich durch die Säure hindurch auszugleichen. Da nun aber ein Elektrolyt — hier die Schwefelsäure — den elektrischen Strom nicht leiten kann, ohne selbst zerlegt zu werden, so wird erst durch den vom Zink durch die Schwefelsäure zum Platin laufenden Strom eine Zersetzung der Säure bewirkt. Der abgespaltene Wasserstoff wird am Platin frei, und das Säureradical verbindet sich vermöge seiner frei gewordenen Affinitäten mit dem Zink zu Zinksulfat. In Kürze: die Zinkauflösung ist nach der Contacttheorie als eine Folge des vom Zink zum Platin laufenden elektrischen Stromes anzusehen, der durch den elektrischen Gegensatz der beiden Metalle entstanden ist; die Auflösung des Zinkes muss unterbleiben, solange keine elektrische Differenz vorhanden ist. Das unreine Zink muss sich demnach in Säuren lösen, das reine nicht.

Die Contacttheorie schien somit das Räthsel in einfacher und natürlicher Weise zu lösen, und die Folge davon war, dass diese Erklärung fast allgemeinen Anklang fand.

Mit dieser Erklärung stehen nun die Thatsachen in Widerspruch, dass die chemisch reinen Metalle von verdünnter kochender Schwefel- oder Salzsäure, sowie von kalter Salpetersäure meistens ziemlich leicht gelöst werden. Diese Gründe, sowie Erwägungen allgemein chemischer Natur bestimmten mich, die bisherige Anschauungsweise, als eine zur völligen Klarlegung der in Frage stehenden Erscheinungen ungenügende, aufzugeben und die Ursache für die Unlöslichkeit chemisch reiner Metalle in Säuren anderswo zu suchen. Meinen fortgesetzten Bemühungen gelang es schliesslich, eine ebenso einfache als umfassende Erklärung für die vorliegenden Erscheinungen zu finden. Diese, sowie der experimentelle Beweis ihrer Richtigkeit, sind der Gegenstand der nachstehenden Abhandlung.

Ich behaupte, dass das chemisch reine Zink, sowie andere chemisch reine Metalle in Säuren deshalb unlöslich, respective schwerlöslich sind, weil sie im Augenblick des Eintauchens in die Säure sofort von einer verdichteten Wasserstoff-Atmosphäre umgeben werden, die unter normalen Verhältnissen ein weiteres Angreifen der Säure

unmöglich macht. Es sei mir gestattet, etwas ausführlicher auf diese Beziehungen einzugehen. Taucht man ein Stück chemisch reines Zink in verdünnte Schwefelsäure, so findet im ersten Augenblick ein Angriff der Säure auf das Zink statt; es bilden sich Zinksulfat und Wasserstoff, beide jedoch nur in sehr geringen Mengen. Der freigewordene Wasserstoff, der an der ganzen von der Schwefelsäure benetzten Oberfläche des Zinkes auftritt, wird nämlich durch die Attractionskräfte¹⁾ desselben verdichtet und mit grosser Zähigkeit festgehalten. Er umgibt das Metall mit einer zwar sehr dünnen, aber doch überall zusammenhängenden, sehr widerstandsfähigen Hülle von verdichtetem Wasserstoffgas und verhindert hierdurch die fernere Einwirkung der Säure auf das Metall. Diese unmessbar dünne, infolgedessen unsichtbare Wasserstoffschicht, die das in der Schwefelsäure liegende Zink wie mit einem dichten Mantel umgibt, ist allein, wie ich im weiteren Verlaufe dieser Untersuchung durch zahlreiche Versuche zeigen werde, die Ursache der Unlöslichkeit, resp. Schwerlöslichkeit des chemisch reinen Zinkes in verdünnten Säuren.

Von einer absoluten Unlöslichkeit kann aus verschiedenen Gründen nicht die Rede sein, wehn man erwägt, dass sowohl die verschiedene Dichtigkeit der Oberfläche, als auch minimale Spuren von fremden Metallen, die wir auch im chemisch reinen Zink annehmen dürfen, zu sehr schwachen localen Strömen Veranlassung geben müssen, die natürlich von einer geringen Auflösung des Zinkes begleitet sind.

Es bleibt, bevor der experimentelle Beweis von der Richtigkeit der hier vorgetragenen Theorie erbracht wird, noch das exceptionelle Verhalten der Salpetersäure gegen chemisch reine Metalle zu erklären übrig; ausserdem ist die Frage zu beantworten, warum das unreine Zink in verdünnter Säure löslich ist. Beides findet durch die dieser Abhandlung zu Grunde liegende Theorie eine befriedigende Erklärung.

Es ist bekannt, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Zink je nach der Concentration der Säure NH_3 , N_2O , NO , N_2O_3 und N_2O_4 entstehen. Es bildet sich am Zink zunächst Wasserstoff, der jedoch im nascirenden Zustande von der überschüssigen Salpetersäure zu Wasser oxydirt wird, während sie selbst zu den vorgenannten Stickstoffverbindungen reducirt wird. Wo nun werden diese letzteren sich bilden? —

Jedenfalls nicht direct auf der Zinkoberfläche; von dieser sind sie durch jene Wasserschicht getrennt, welche durch die Oxydation des nascirenden Wasserstoffes entstanden ist. Ist diese Wasserschicht,

¹⁾ Es sei hier auf die Absorptionerscheinungen der Gase durch feste Körper hingewiesen.

welche das Zink umgibt, auch sehr dünn, so genügt sie doch, die Attractionskräfte zwischen Metall und dem gebildeten Gase anzuheben. Das Zink wird also beim Behandeln mit Salpetersäure niemals von einem schützenden Gasmantel umgeben, sondern ist vielmehr stets auf seiner gesammten Oberfläche den Angriffen der Salpetersäure ungeschützt preisgegeben.

Aehnlich sind die Verhältnisse beim unreinen Zink bei der Behandlung mit Schwefelsäure. Der gebildete Wasserstoff wird nämlich nicht am Zink selbst frei, sondern an den verunreinigenden Beimengungen, die elektronegativer als das Zink sind, abgeschieden. Infolge dessen bleibt die eigentliche Zinkoberfläche stets vollkommen gasfrei, sodass sich Metall und Säure fortgesetzt ungestört umsetzen können. Dasselbe tritt ein, sobald chemisch reines Zink in der Säure mit einem elektronegativeren Metall, z. B. Platin berührt wird.

Experimenteller Theil.

Bei allen Versuchen wurde erstrebt, durch geeignete Mittel die verdichtete Hülle von Wasserstoff vom Zink zu entfernen und hierdurch dasselbe in der Schwefelsäure löslich zu machen. Es gelang dies sowohl auf physikalischem wie auch auf chemischem Wege.

Zu den Versuchen wurde ein Zink verwandt, welches nach einer sorgfältigen Analyse als frei von Unreinheiten angesehen werden konnte; dem zu Folge zeigte es auch nur eine sehr geringe Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure. Das Zink war in Stangenform gegossen und besass eine ungefähre Länge von 6 cm; bei 6 mm Durchmesser wog jedes Stück ca. 12 g. Sämmtliche Versuche wurden mit grosser Sorgfalt ausgeführt. Das Zink wurde niemals mit den Fingern berührt, um jede Spur von Fett zu vermeiden. Vor jedem Versuche legte ich das betreffende Zinkstück einige Augenblicke in eine mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Platinschale, wusch es dann mehrfach mit destillirtem Wasser, trocknete rasch und möglichst vollständig zwischen Filtrirpapier und erwärmte es kurze Zeit in einem Trockenofen auf 80—90° C. Dann kam es zum Erkalten in einen Exsiccator und hierauf sofort auf die Wage. In derselben Weise wurde das Zinkstück nach jedem Versuche gewaschen, getrocknet und gewogen.

Neben den Versuchen mit chemisch reinem Zink wurden Parallelversuche mit unreinem Zink angestellt und hierbei die gleichen Bedingungen wie beim reinen Zink eingehalten.

Die angewandte Schwefelsäure war chemisch rein und hatte bei allen Versuchen dieselbe Concentration, ihr spec. Gewicht war bei 18° C. 1.0575 (1:20).

I. Physikalische Versuchsmethoden.

a. Vorversuche.

Meine ersten Versuche, die Wasserstoff-Hülle vom Zink zu entfernen, waren sehr einfach und primitiv. Ich rieb das in der Säure liegende chemisch reine Zinkstück kräftig mit einem reinen Borstpinsel, um hierdurch die verdichtete Wasserstoffschicht in ihrem Zusammenhange zu zerstören. Die Wirkung war zwar keine beträchtliche; immerhin löste sich aber stets mehr Zink in der Säure, wenn dasselbe mit dem Pinsel bearbeitet wurde, als wenn das Zinkstück eine gleich lange Zeit in der Säure sich selbst überlassen blieb. Einen gleich günstigen Erfolg erzielte ich durch schnelles, heftiges Aufstossen und Bewegen des Zinkstückes in dem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Glasgefäss. Indessen nahm ich sehr bald von diesen beiden Versuchsmethoden wieder Abstand, weil sie mir zu wenig zuverlässige Resultate gaben und ich ausserdem andere, exactere und vollkommene Methoden ausfindig machte.

b. Versuche im luftverdünnten Raum.

Da bekanntlich feste und flüssige Körper im luftverdünnten Raum den grössten Theil der absorbirten Gase abgeben, so versuchte ich, ob der luftverdünnte Raum auf die Löslichkeit des chemisch reinen Zinkes irgend welchen Einfluss habe. Die diesbezüglichen Versuche bestätigten in glänzendster Weise meine Erwartung und ergaben zugleich einen sicheren Beweis für die Richtigkeit meiner Theorie. Ein starkwandiger Glaskolben, durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, diente als Recipient. In der einen Durchbohrung befand sich ein gebogenes Glasrohr, welches an eine gut functionirende Wasserluftpumpe angeschlossen war, in der zweiten ein kleiner Glashahn. Die Pumpe war noch mit einem mit Quecksilber gefüllten, U-förmig gebogenen Glasrohr verbunden, um stets die Grösse der Luftverdünnung feststellen zu können.

1. Versuche mit chemisch reinem Zink.

Der Glaskolben wurde mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) zum Theil gefüllt, sodann das vorher genau gewogene Zinkstück hineinfallen gelassen und nun, nachdem der Kolben verschlossen war, die Wasserluftpumpe in Thätigkeit gesetzt. Mit zunehmender Luftverdünnung wurde die anfänglich kaum wahrnehmbare Gasentwicklung immer kräftiger und war schliesslich bei 10 mm Quecksilberdruck eine recht lebhaft zu nennen. Beim Oeffnen des Glashahnes hörte sie sofort fast gänzlich auf. Nach 30 Minuten wurde der Versuch beendet und das Zinkstück in der vorerwähnten Weise gewaschen, ge-

trocknet und gewogen. Das Resultat war, dass sich bedeutend mehr Zink gelöst hatte, als sich unter normalem Druck gelöst haben würde.

Die Versuche wurden nun in der Weise angestellt, dass 6 gleich grosse Zinkstücke auf ihre Löslichkeit zunächst unter normalem Drucke, dann bei 10 mm Quecksilberdruck geprüft wurden. Die Dauer eines jeden Versuches 30 Minuten; Temperatur der verdünnten Schwefelsäure (1:20) 17–18° C.

Die Ergebnisse dieser Versuche finden sich in der nachfolgenden Tabelle:

Nummer des Zink- stückes	Löslichkeit des Zinkes		Verhältniss von a zu b
	a. unter normalem Druck	b. im luftverdünnten Raum	
1.	0.0040 g	0.0315 g	1:8
2.	0.0052 »	0.0287 »	1:5.5
3.	0.0059 »	0.0588 »	1:10
4.	0.0039 »	0.0211 »	1:5.4
5.	0.0043 »	0.0452 »	1:10.5
6.	0.0069 »	0.0145 »	1:2
Mittlere Löslichkeit	0.0050 g	0.0331 g	1:6.6

Diese Zahlen zeigen in evidenten Weise, dass sich unter sonst gleichen Bedingungen im luftverdünnten Raum stets bedeutend mehr Zink in der Schwefelsäure aufzulösen vermag, als unter dem Druck der Atmosphäre. Diese überraschende Thatsache kann nur durch die im Vorstehenden aufgestellte Theorie erklärt werden und bildet umgekehrt einen wichtigen Beleg für ihre Richtigkeit. Die in gleicher Weise mit unreinem Zink angestellten Vergleichsversuche sind eine fernere Bestätigung.

2. Versuche mit unreinem Zink.

Diese Versuche ergaben, dass die Löslichkeit des unreinen Zinkes¹⁾ im luftverdünnten Raum fast dieselbe ist wie unter dem Drucke der Atmosphäre. Dauer eines jeden Versuches 30 Minuten; Temperatur der verdünnten Schwefelsäure (1:20) während des Versuches 17–18° C.

¹⁾ Es wurde gewöhnliches Zinkblech verwandt.

Nummer des Zink- stückes	Löslichkeit des Zinkes		Verhältniss von a zu b
	a. unter normalem Druck	b. im luftverdünnten Raum	
1.	1.2347 g	0.9965 g	1 : 0.8
2.	1.3136 »	0.8921 »	1 : 0.68
3.	1.5591 »	1.2036 »	1 : 0.77
4.	1.1088 »	1.4058 »	1 : 1.27
5.	1.2780 »	1.3006 »	1 : 1.02
6.	1.5592 »	1.4391 »	1 : 0.92
Mittlere Löslichkeit	1.3422 g	1.2063 g	1 : 0.89

Dieses entgegengesetzte Verhalten des unreinen Zinkes, dass sich nämlich im luftverdünnten Raum durchschnittlich nicht mehr Zink in der Säure auflöst, als unter dem Drucke der Atmosphäre, war nach der dieser Arbeit zu Grunde liegenden Anschauung zu erwarten. Da sich beim unreinen Zinke, wie schon oben gezeigt wurde, eine verdichtete Gashülle um das Zink nicht bilden kann, so muss auch jegliche Druckverminderung ohne wesentlichen Einfluss auf die Zinkauflösung bleiben.

c. Versuche in der Siedetemperatur der verdünnten Schwefelsäure.

Viele chemisch reine Metalle, die bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwer in Säuren löslich sind, werden von den kochenden Säuren meistens ziemlich leicht gelöst. So wird auch das chemisch reine Zink von verdünnter kochender Schwefelsäure schnell und leicht gelöst. Diese Thatsache erklärt man bis jetzt ganz allgemein als eine directe Folge der Wärme, da ja chemische Prozesse um so schneller und energischer zu verlaufen pflegen, je mehr die Wärme gesteigert wird.

Diese Erklärung ist für die hier vorliegende Kategorie von Processen in dieser Allgemeinheit nicht richtig. Zahlreiche Versuche, die ich zu diesem Zwecke anstellte, zeigten mir in unzweideutigster Weise, dass die Wärme als solche, wenngleich sie natürlich nicht ganz ohne Einfluss ist, ganz und gar nicht die Ursache der Leichtlöslichkeit des chemisch reinen Zinkes in verdünnter kochender Schwefelsäure ist, dass vielmehr nur das Kochen der Säure, welches aus später zu besprechenden Gründen fast seinen gesammten Ausgang von dem in der Säure liegenden Zinkstück nimmt, hierfür von maassgebender Bedeutung ist.

1. Versuche mit chemisch reinem Zink.

Um dies zu beweisen, wurde die Löslichkeit des chemisch reinen Zinkes bei verschiedenen Temperaturen der Säure festgestellt und zwar zwischen 0—100° C. Bei allen zwischen 70—100° ausgeführten Versuchen wurde auf den Lösungskolben ein Rückflusskühler aufgesetzt, um ein Entweichen von Wasserdampf, wodurch die Concentration der Säure eine andere geworden wäre, zu verhindern. Die gefundenen Zahlen sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt. Schwefelsäure 1:20. Dauer eines jeden Versuches 30 Minuten. Die gelösten Zinkmengen sind in Milligramm angegeben.

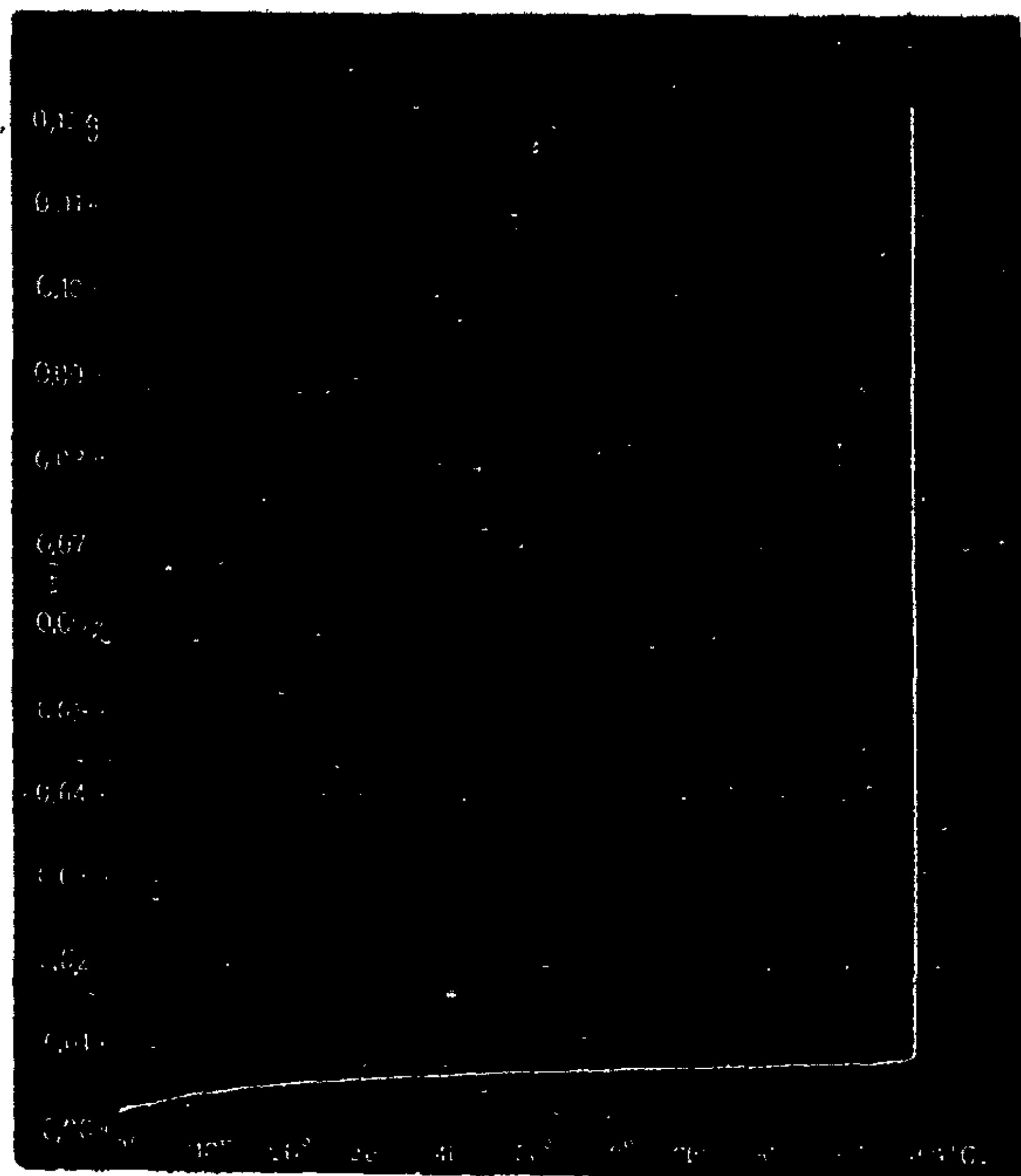
Temperatur der Säure in Grad C.	Nummer der Zinkstücke						Mittlere Lös- lichkeit
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
0°	2.5 mg	2.1 mg	1.7 mg	2.0 mg	1.9 mg	2.2 mg	2.1 mg
10°	3.5 »	4.2 »	2.8 »	3.3 »	3.1 »	3.6 »	3.4 »
20°	3.8 »	4.5 »	4.7 »	5.9 »	5.8 »	4.9 »	4.9 »
30°	6.8 »	5.3 »	4.8 »	5.5 »	6.0 »	6.1 »	5.6 »
40°	6.6 »	6.3 »	5.9 »	6.3 »	6.2 »	6.5 »	6.3 »
50°	7.4 »	6.8 »	6.2 »	7.0 »	6.9 »	7.1 »	6.9 »
60°	7.8 »	7.6 »	6.9 »	7.3 »	7.2 »	7.5 »	7.4 »
70°	8.1 »	7.9 »	7.2 »	7.7 »	7.5 »	7.9 »	7.7 »
80°	8.4 »	7.9 »	7.5 »	8.3 »	8.1 »	8.8 »	8.2 »
90°	8.8 »	8.5 »	7.8 »	8.7 »	8.1 »	8.2 »	8.4 »
95°	8.9 »	8.7 »	8.2 »	8.8 »	8.3 »	8.9 »	8.6 »
98°	9.8 »	8.8 »	8.3 »	9.6 »	9.2 »	10.0 »	9.3 »
100°	151.2 »	115.4 »	97.4 »	125.5 »	113.9 »	129.1 »	122.1 »

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Löslichkeit des Zinkes von 0—98° C. langsam aber regelmässig zunimmt; dann aber steigt sie mit dem Eintreten des Kochens plötzlich ganz ausserordentlich. Während sich nämlich bei 98° C. durchschnittlich nur doppelt soviel Zink löst als bei 18° C., löst sich bei 100° C. im Mittel 13mal soviel Zink als bei 98° C. Man darf also schon aus diesem überraschenden Umstande folgern, dass das Kochen der Säure in irgend einer Weise einen so überaus günstigen Einfluss auf die chemische Umsetzung haben muss.

Zur besseren Veranschaulichung sind die in der Tabelle zusammengestellten Löslichkeitsverhältnisse graphisch durch eine Curve dargestellt.

Der Verlauf der Curve ist bis 98—99° C. ziemlich normal; dann findet ein plötzliches, bedeutendes Ansteigen der Curve statt, die von

98–99° C. bis 100° C. fast senkrecht verläuft. Wäre nun die bei steigender Temperatur der Säure zunehmende Löslichkeit des Zinkes allein eine directe Folge der Wärme, so müsste die Curve bis 100° C. und weiter regelmässig verlaufen, d. h. es dürfte sich bei 100° C. nicht wesentlich mehr Zink lösen als bei 98° C.



Dies ist auch thatsächlich der Fall, sobald nur das Kochen der Säure durch einen geringen Ueberdruck verhindert wird. Die Versuche wurden in einem sehr starkwandigen Glaskolben ausgeführt, der vollständig in ein mit concentrirter Kochsalzlösung gefülltes Becherglas tauchte. Dieses wurde constant auf einer Temperatur von 101.5° C. erhalten. Sobald die verdünnte Schwefelsäure (1:20) in dem Glaskolben zu kochen begann, wurde derselbe einen Augenblick herausgenommen, das Zinkstück hineingeworfen und der Kolben verschlossen. In dem Stopfen befand sich ein Glashahn, durch welchen durch kräftiges Blasen ein genügender Ueberdruck in dem Glaskolben erzeugt wurde, der das Kochen der Säure gänzlich verhinderte. Diese ganze Procedur nahm nur wenige Sekunden in Anspruch. Der Glaskolben wurde hierauf sofort wieder in die heisse Salzlösung gesetzt und 30 Minuten darin gelassen. Dann wurde er in kaltes Wasser getaucht, hierin einige Augenblicke gelassen und nun das Zinkstück rasch herausgenommen, gewaschen, getrocknet und gewogen. In den

meisten Fällen ergab sich eine etwas geringere Löslichkeit als bei 98°C , offenbar war der Ueberdruck noch zu stark gewesen.

Nummer des Zink- stückes	Bei 100°C . gelöste Zinkmengen		Verhältniss von a zu b
	a. das Kochen der Säure wird verhindert	b. die Säure kocht	
1.	0.0091 g	0.1512 g	1:17
2.	0.0060 »	0.1154 »	1:19
3.	0.0052 »	0.0914 »	1:19
4.	0.0089 »	0.1255 »	1:14
5.	0.0102 »	0.1139 »	1:11
6.	0.0071 »	0.1291 »	1:18
Mittlere Löslichkeit	0.0078 g	0.1221 g	1:16

2. Versuche mit unreinem Zink.

Es dürfte mir wohl kaum der Einwand gemacht werden, dass durch den angewandten Ueberdruck das chemische Umsatzvermögen des Zinkes und der Schwefelsäure gehindert worden sei. Uebrigens zeigen die gleichen Versuche mit unreinem Zink, dass der angewandte Ueberdruck hierauf gar keinen Einfluss hat. Beim unreinen Zink lösten sich stets fast gleiche Mengen in der Säure, mochte diese kochen oder das Kochen in der angegebenen Weise verhindert werden.

Nummer des Zink- stückes	Bei 100°C . gelöste Zinkmengen		Verhältniss von a zu b
	a. das Kochen der Säure wird verhindert	b. die Säure kocht	
1.	5.9377 g	6.0105 g	1:1.11
2.	5.8724 »	5.7348 »	1:0.99
3.	6.3900 »	5.9182 »	1:0.93
4.	5.7592 »	6.1208 »	1:1.06
5.	6.0912 »	5.9940 »	1:0.98
6.	6.0059 »	5.9239 »	1:0.99
Mittlere Löslichkeit	6.0177 g	5.9504 g	1:0.99

Nachdem durch vorstehende Versuche der Beweis erbracht worden ist, dass die bedeutende Löslichkeit des chemisch reinen Zinkes in kochender verdünnter Schwefelsäure (1:20) keine directe Folge der Wärme sein kann, bleibt mir noch übrig dieses interessante Verhalten zu erklären. Schon oben wurde bemerkt, dass das gesammte Kochen

der Säure seinen Ausgang von dem Zinkstück nehme, dass von diesem ein dichter Strom von Wasserdampfbläschen aufsteigt, während sich von dem Boden des Glaskolbens selbst nur vereinzelte Blasen ablösen. Es ist dies übrigens eine bekannte Thatsache; Wasser sowie jede andere Flüssigkeit kocht in Metallgefäßen bei etwas niedrigerer Temperatur als in solchen von Glas. Befindet sich also in einem Glasgefäße ein Metallstück, so muss das Kochen seinen Ausgang von dem letzteren nehmen. Erinnern wir uns nun, dass das Zinkstück in der Schwefelsäure von einer verdichteten Gashülle umgeben ist, so liegt auf der Hand, dass diese Gasschicht durch die sich beim Kochen am Zink bildenden und losreisenden Wasserdampfbläschen fortwährend zerrissen und mit fortgeführt werden muss. Sofort greift die Säure die unverhüllt liegenden Theile des Zinkes an; der sich bildende Wasserstoff wird zwar das Metall wieder zu umhüllen suchen, allein die unangegessen sich loslösenden Wasserdampfbläschen zerstören im selben Augenblick diese Hülle und führen das Wasserstoffgas mit sich fort. Dieser Vorgang, der sich in raschster Folge auf der ganzen Zinkoberfläche abspielt, so lange die Säure kocht, ist der einzige Grund der Leichtlöslichkeit des Zinkes in kochender Schwefelsäure und weist zugleich in stringenter Weise auf das thatsächliche Vorhandensein einer unsichtbaren das Metall schützenden Gashülle hin.

In gleicher Weise liefern die Parallel-Versuche mit unreinem Zink einen indirecten Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme, wie die vorstehende Tabelle zeigt.

Nach diesen Versuchen, die sämmtlich ganz unverkennbar auf die Anwesenheit einer das chemisch reine Zink einhüllenden und deshalb schützenden Schicht von Wasserstoff als einzigen Grund für die Schwerlöslichkeit des chemisch reinen Zinkes hindeuten, ja ohne eine solche Annahme gar nicht erklärt werden können, sei mir gestattet, noch einige Versuche mitzuthemen, bei welchen durch chemische Mittel jene unsichtbare Gasschicht entfernt und das Zink hierdurch leicht löslich gemacht wurde.

II. Chemische Versuchsmethoden.

War die Annahme, dass eine das Zink vollständig einhüllende Wasserstoffschicht der einzige Grund der Schwerlöslichkeit des chemisch reinen Zinkes in Säuren sei, richtig, so konnte das Metall in einfacher Weise dadurch leichtlöslich gemacht werden, dass der Schwefelsäure stark oxydirende Substanzen, wie Wasserstoffsuperoxyd oder Chromsäure zugefügt wurden, indem diese den sich um das Zink lagernden Wasserstoff in statu nascendi zu Wasser oxydirten. Hierdurch musste stets eine vollkommen gasfreie Metalloberfläche geschaffen werden und das Zink nunmehr in der Schwefelsäure leichtlöslich sein. In dieser Weise angestellte Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser Folgerung.

1. Versuche mit chemisch reinem Zink.

a. Versuche mit Chromsäure.

Zu je 100 ccm der verdünnten Schwefelsäure (1:20) wurden 10 g krystallisirte Chromsäure gefügt. Dauer eines jeden Versuches 30 Minuten; Temperatur der Säure während des Versuches 18—19° C.

Nummer des Zink- stückes	Löslichkeit des Zinkes		Verhältniss von a zu b
	a. In verdünnter Schwefelsäure allein	b. In verdünnter Schwefelsäure + Chromsäure	
1.	0.0040 g	0.9120 g	1:228
2.	0.0052 »	0.8292 »	1:159
3.	0.0059 »	0.8514 »	1:144
4.	0.0039 »	0.9396 »	1:241
5.	0.0043 »	0.8765 »	1:204
6.	0.0069 »	0.8131 »	1:119
Mittlere Löslichkeit	0.0050 g	0.8703 g	1:175

b. Versuche mit Wasserstoffsperoxyd.

Diese Versuche ergaben noch günstigere Resultate. Es wurden gleiche Theile verdünnte Schwefelsäure (1:20) und Wasserstoffsperoxyd (spec. Gewicht = 1.150) mit einander gemischt. Es wurden dieselben Bedingungen wie bei den vorhergehenden Versuchen eingehalten.

Nummer des Zink- stückes	Löslichkeit des Zinkes		Ver- hältniss von a zu b
	a. in verdünnter Schwefelsäure allein	b. in verdünnter Schwefelsäure + Wasserstoffsperoxyd	
1.	0.0040 g	1.2430 g	1:311
2.	0.0052 »	2.3845 »	1:459
3.	0.0059 »	1.5749 »	1:265
4.	0.0039 »	0.9381 »	1:256
5.	0.0043 »	2.0794 »	1:484
6.	0.0069 »	1.9009 »	1:275
Mittlere Löslichkeit	0.0050 g	1.5301 g	1:306

2. Versuche mit unreinem Zink.

Auch bei diesen Versuchen zeigte das unreine Zink ein anderes Verhalten, wie das reine Metall.

a. Versuche mit Chromsäure.

Versuchsbedingungen wie beim chemisch reinen Zink.

Nummer des Zinkstückes	Löslichkeit des Zinkes		Verhältnisse von a zu b
	a. in verdünnter Schwefelsäure allein	b. in verdünnter Schwefelsäure + Chromsäure	
1.	1.2347 g	8.8636 g	1 : 7.2
2.	1.3136 »	7.9841 »	1 : 6.1
3.	1.5591 »	9.2978 »	1 : 5.9
4.	1.1088 »	8.1443 »	1 : 7.3
5.	1.2780 »	8.4209 »	1 : 6.6
6.	1.5592 »	9.5210 »	1 : 6.1
Mittlere Löslichkeit	1.3422 g	8.7053 g	1 : 6.5

b. Versuche mit Wasserstoffsperoxyd.

Versuchsbedingungen wie beim chemisch reinen Zink.

Nummer des Zinkstückes	Löslichkeit des Zinkes		Verhältnisse von a zu b
	a. in verdünnter Schwefelsäure allein	b. in verdünnter Schwefelsäure + Wasserstoffsperoxyd	
1.	1.2347 g	3.8742 g	1 : 3.1
2.	1.3136 »	4.6931 »	1 : 3.6
3.	1.5591 »	4.9709 »	1 : 3.2
4.	1.1088 »	4.5781 »	1 : 4.1
5.	1.2780 »	4.7341 »	1 : 3.7
6.	1.5592 »	5.1092 »	1 : 3.3
Mittlere Löslichkeit	1.3422 g	4.6599 g	1 : 3.5

Aus nahe liegenden Gründen müssen beim unreinen Zink die beigefügten Oxydationsmittel die Zinkauflösung steigern, indem durch sie der den chemischen Umsatz verzögernde locale Polarisationsstrom, der dem Hauptstrom entgegengesetzt gerichtet, von den verunreinigenden Bestandtheilen zum Zink zurückzufließen sucht, vernichtet wird. In dessen stehen die so erhaltenen Werthe doch in gar keinem Verhältniss

zu den relativ sehr hohen Zahlen, welche die gleichen Versuche beim chemisch reinen Zink ergaben.

Es sei hiermit die Reihe der Versuche geschlossen, die ausnahmslos die in dieser Arbeit aufgestellte Behauptung bestätigen. Zur grösseren Uebersicht sind die verschiedenen, in der Arbeit zerstreuten Resultate in einer Tabelle zusammengestellt. Hierbei ist sowohl beim chemisch reinen, als auch beim unreinen Zink die bei 18° C. in verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) gelöste Menge Zink als Einheit gewählt.

Art des Versuches	Chemisch reines Zink		Unreines Zink	
	gelöste Menge	Ver- hältniss	gelöste Menge	Ver- hältniss
Verdünnte Schwefelsäure allein .	0.0050 g	1	1.3422 g	1
Derselbe Versuch im Vacuum . .	0.0331 »	6.6	1.2063 »	0.89
Derselbe Versuch bei 100° C. und Kochen der Säure	0.1221 »	24.4	5.9504 »	4.4
Derselbe Versuch bei 100° C. und verhindertem Kochen	0.0078 »	1.6	6.0177 »	4.5
Schwefelsäure + Chromsäure . .	0.8703 »	175.0	3.7053 »	6.5
Schwefelsäure + Wasserstoffsper- oxyd	1.5301 »	306.0	4.6599 »	3.5

Die hier mitgetheilten Thatsachen dürften einiges Interesse beanspruchen, da sie nicht nur beim Zink und verdünnter Schwefelsäure obwalten. Aehnliche Resultate wurden auch beim Cadmium, Cobalt, Nickel, Eisen und Aluminium erhalten. Das Aluminium, welches sonst von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure kaum oder gar nicht angegriffen wird, löste sich im Vacuum in jeder dieser beiden Säuren ziemlich leicht. Ebenso löste es sich in einer vollkommen neutralen Eisenchloridlösung im Vacuum ziemlich leicht, indem es die Eisenchloridlösung unter Wasserstoffentwicklung zu Eisenchlorür reducirte; bei gewöhnlichem Luftdrucke ging dieser Process sehr viel langsamer vor sich. Aehnliche Beispiele würden sich noch viele finden.

Ferner wäre es interessant, zu untersuchen, ob allein das Wasserstoffgas die Fähigkeit besitzt, sich im nascirenden Zustande auf Metallen zu verdichten und diese hierdurch für Säuren unangreifbar zu machen, oder aber, ob auch anderen Gasen diese Eigenschaft zukommt. Würde sich Letzteres nicht bestätigen, so wäre man zu der Annahme berechtigt, dass der metallische Charakter des Wasserstoffs bei diesen Adhäsionserscheinungen eine mehr oder minder wichtige Rolle spielt, und dass hier vielleicht ein Uebergang zu der Palladium-Wasserstoffverbindung vorliegt.

297. F. Kehrman und J. Messinger: Berichtigung.

(Eingegangen am 30. Mai.)

Zu unserem lebhaften Bedauern ersehen wir aus einer soeben¹⁾ erschienenen Reclamation von Hrn. Otto N. Witt, dass wir seine vor vier Jahren veröffentlichte Arbeit »Zur Kenntniss der Azoniumbasen«²⁾ übersehen haben und in Folge dessen eine ihm zu verdankende Reaction für neu gehalten haben.

Wir bedauern unser Versehen um so mehr, als unsere Mittheilung »Zur Kenntniss der Azoniumverbindungen«³⁾ Hrn. Witt Anlass zu Bemerkungen gegeben hat, aus welchen auf eine durchaus unrichtige Auffassung der Sachlage seinerseits geschlossen werden muss. Hr. Witt durfte es nach dem Erscheinen unserer Publication nur als selbstverständlich ansehen, dass uns seine Arbeit entgangen war; statt dessen setzt er unsere Bekanntschaft mit derselben voraus. Eines weiteren Commentars bedürfen die Schlussworte seiner Reclamation von unserer Seite nicht. Hätte uns Hr. Witt brieflich auf unser Versehen aufmerksam gemacht, so würden wir keinen Augenblick Anstand genommen haben, es in der von ihm gewünschten Weise zu berichtigen. Was ihn veranlasst haben mag, ein Uebersehen unsererseits als ausgeschlossen zu betrachten, ist uns unbegreiflich.

Sachlich haben wir zu bemerken, dass Hr. Witt in seiner früheren Arbeit einzig und allein die Einwirkung von Phenanthrenchinon auf Phenyl-*o*-naphtylendiamin näher beschrieben hat, während wir dagegen die Einwirkung von Benzil auf Phenylphenylendiamin, welche Hr. Witt in seiner Arbeit nicht berührt, untersucht haben.

Aachen, den 28. Mai 1891.

Anorganisches Laboratorium der königl. techn. Hochschule.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1511.

²⁾ Diese Berichte XX, 1183.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 1239.

288. R. Burmeister und A. Michaelis: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester.

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

[Eingegangen am 30. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.]

Obgleich wir unsere Untersuchung über die Einwirkung der genannten Verbindungen aufeinander, die zu einer Reihe wohl charakterisirter Körper geführt hat, noch nicht beendet haben, scheint es uns in Hinsicht auf die Abhandlung von R. Meyer¹⁾ über Benzolazomalonsäure, sowie auf die von A. Reissert und W. Kayser²⁾ über Phenylhydrazidoessigsäure zweckmässig zu sein, die von uns erhaltenen Resultate schon jetzt zu veröffentlichen, um uns die Ausarbeitung dieses Gebietes zu sichern.

Vermischt man 3 Moleküle Phenylhydrazin mit 1 Molekül Chlormalonsäureester, so bemerkt man schon nach kurzer Zeit unter schwacher Wärmeentwicklung die Ausscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin, indem gleichzeitig unter Aufschäumen langsam Stickgas entweicht. Nach etwa 2 Tagen ist die Reaction der Hauptsache nach beendet; man saugt nun die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin ab, wäscht wiederholt mit Aether und schüttelt dann die ätherische Flüssigkeit einige Mal mit wässriger verdünnter Salzsäure aus. Die Aetherlösung wird daraus verdampft und der Rückstand, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt, erst mit Petroleumäther, dann mit Aether gewaschen. Man erhält so eine nicht unbeträchtliche Menge eines weissen krystallinischen Körpers, der durch Umkrystallisiren aus heissem Aether gereinigt wird. Derselbe bildet dann farblose Nadeln, die bei 90° schmelzen und bei der Analyse zu der Formel $C_{11}H_{14}N_2O_3$ führten.

	Berechnet	Gefunden	
C	59.46	59.20	59.42 pCt.
H	6.30	6.61	6.53 >
N	12.61	12.95	12.88 >

Die Verbindung reducirt Fehling's Lösung beim Kochen, ist also ein Hydrazinderivat und enthält wahrscheinlich die Gruppe NH_2 , da sie sich leicht mit Phenylecyanat und mit Phenylsenföl verbindet. Die Vereinigung mit Phenylecyanat findet sofort beim Zusammenbringen der Componenten und schwachem Erwärmen statt. Das erhaltene Product wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und führt dann zu der Formel $C_{18}H_{19}N_3O_4$.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1241.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1519.

	Berechnet	Gefunden
C	63.34	63.35 pCt.
H	5.57	5.59 „
N	12.31	12.30 „

Die Verbindung bildet farblose Nadeln, die bei 158° schmelzen.

Die Vereinigung mit Phenylsenföl findet erst allmählich statt, wenn man die alkoholische Lösung beider Substanzen einige Zeit stehen lässt; es scheiden sich dann durchsichtige Prismen aus, die bei 141° schmelzen und die Zusammensetzung:



besitzen.

	Berechnet	Gefunden	
C	60.50	60.41	— pCt.
H	5.32	5.58	— „
N	11.76	12.32	12.47 „
S	8.96	9.16	9.03 „

Das Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin auf den Chlormalonsäureester löst sich leicht in wässriger oder alkoholischer Kalilauge. Versetzt man die erstere Lösung mit Salzsäure, so scheiden sich sofort flimmernde Blättchen aus, die abfiltrirt, ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt bei 192° schmelzen. Die Analyse dieser Verbindung führte zu der Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	61.36	60.98 pCt.
H	4.54	4.94 „
N	15.91	16.04 „

Dieser Körper ist also aus der ursprünglichen Substanz durch Austritt von 1 Molekül Alkohol entstanden:

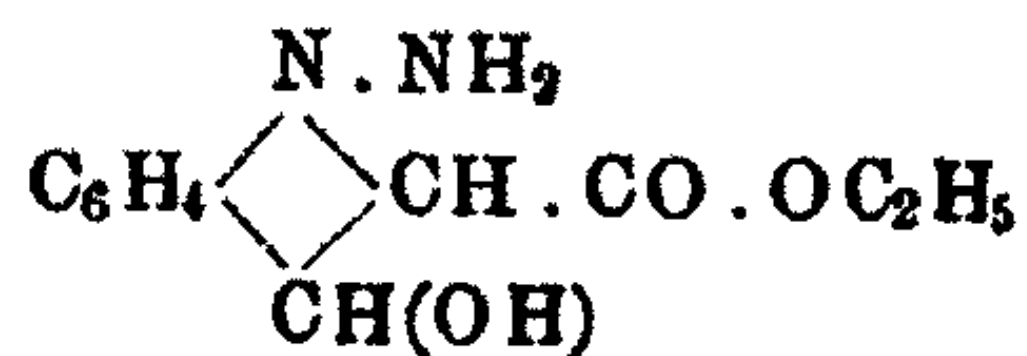


Die Verbindung ist eine Säure oder ein Säureanhydrid, bildet leicht Salze und wird aus diesen durch Mineralsäuren unverändert wieder abgeschieden.

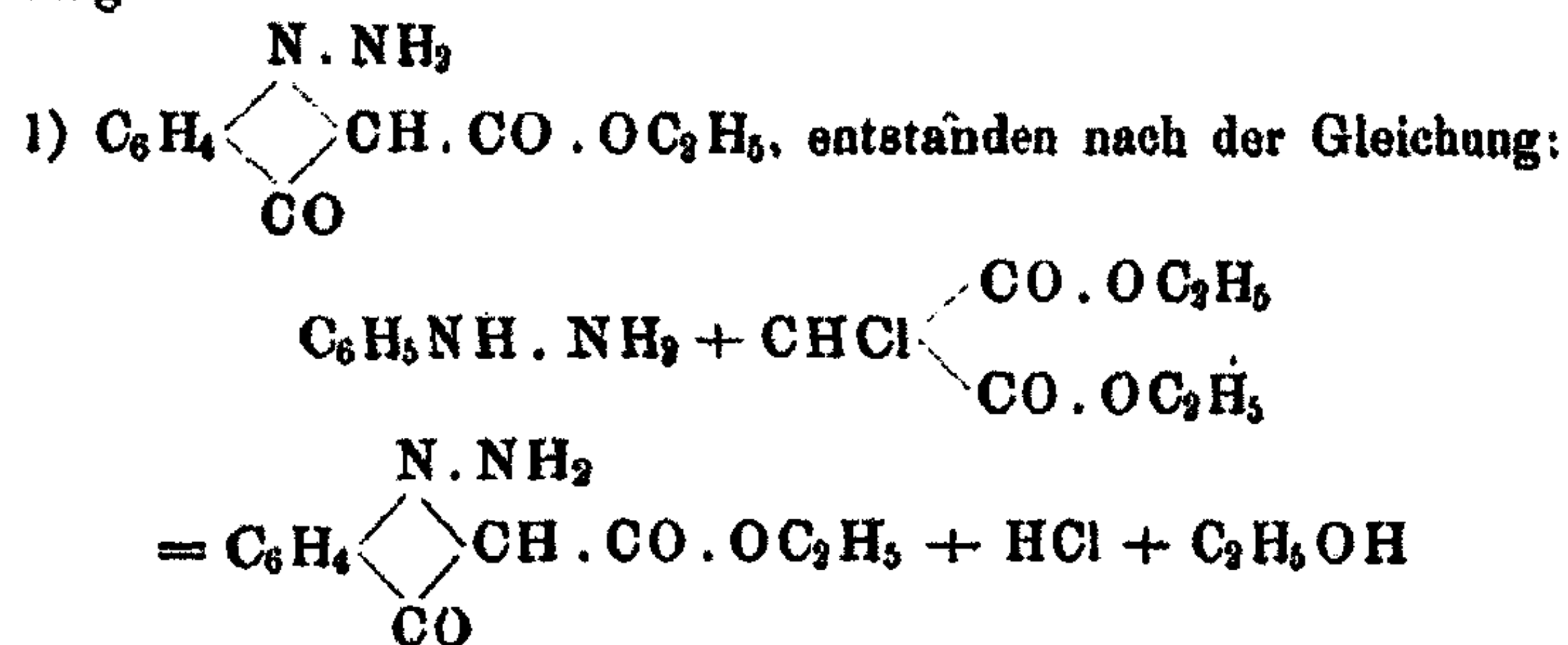
Die Constitution der beschriebenen Substanzen ist noch nicht sicher festgestellt, doch vermuthen wir, dass dieselben Derivate eines Hydrazindihydroindoxyls



sind. Das Einwirkungsproduct des Phenylhydrazins auf Chlormalonsäureester würde dann der Aethylester der Carbonsäure dieser Verbindung sein



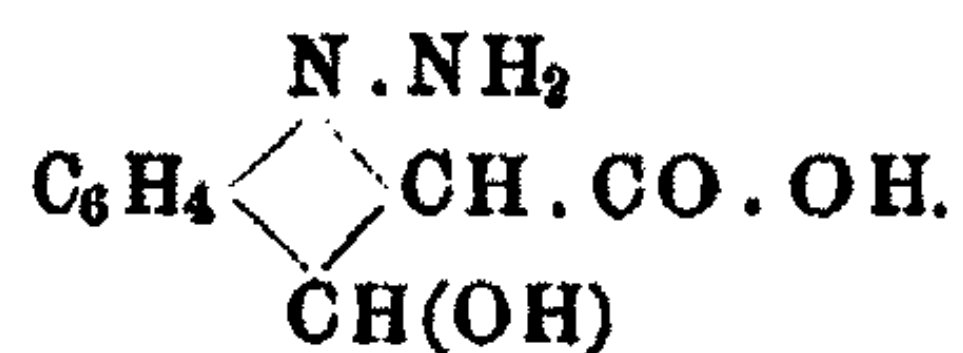
und in der Weise entstehen, dass die ursprünglich gebildete Verbindung



durch ein weiteres Molekül Phenylhydrazin reducirt wird, indem dieses zugleich Benzol und Stickstoff liefert:



Mit der einfacheren Annahme, dass die bei 90° schmelzende Verbindung Körper 1) sei, stimmen die Resultate der Analyse weniger gut überein, auch bleibt dann die Stickgasentwicklung unaufgeklärt. Die angegebene Formel findet darin eine Bestätigung, dass bei der Destillation eines Gemisches der Verbindung mit Zinkstaub eine Flüssigkeit erhalten wird, die deutlich die Fichtenspahnreaction des Indols zeigt. Die durch Verseifung erhaltene, bei 192° schmelzende Verbindung ist dann ein inneres Anhydrid der Säure ¹⁾.



Mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen sind wir beschäftigt.

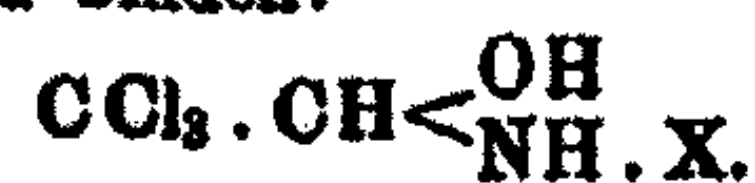
Rostock, den 27. Mai 1891.

¹⁾ Sollte sich die angegebene Constitution der beschriebenen Verbindungen als die richtige erweisen, so würde ihre Bildungsweise grosse Aehnlichkeit mit der Heumann'schen Indigosynthese haben. Durch Einwirkung von Anilin auf Chlormalonsäureester würden dann unter geeigneten Bedingungen Derivate des Dihydroindoxyls entstehen. Wir beabsichtigen, unsere Untersuchung auch nach dieser Richtung auszudehnen.

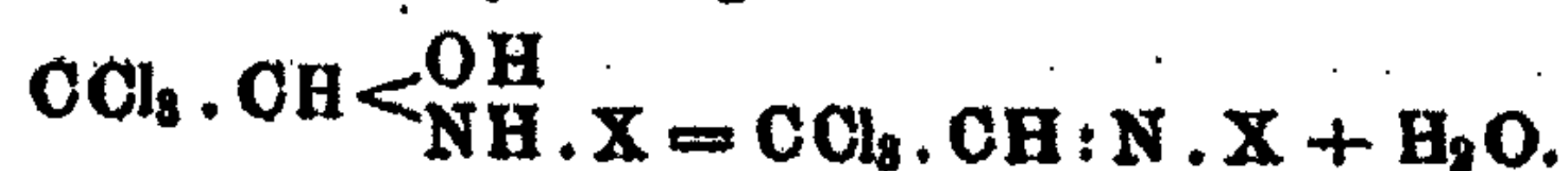
289. R. Moscheles: Ueber die Bildung von Chloralimido-
verbindungen.

(Eingegangen am 1. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Mit einer Arbeit über die neueren, vom Chloral sich ableitenden Schlafmittel beschäftigt, versuchte ich die im Aldehydrest vorhandene freie Hydroxylgruppe zu binden:



Versuche zur Einführung einer Alkylgruppe schlugen fehl, solche zur Einführung eines Säurerestes führten zur bemerkenswerthen Thatsache einer Wasserabspaltung innerhalb des Moleküles

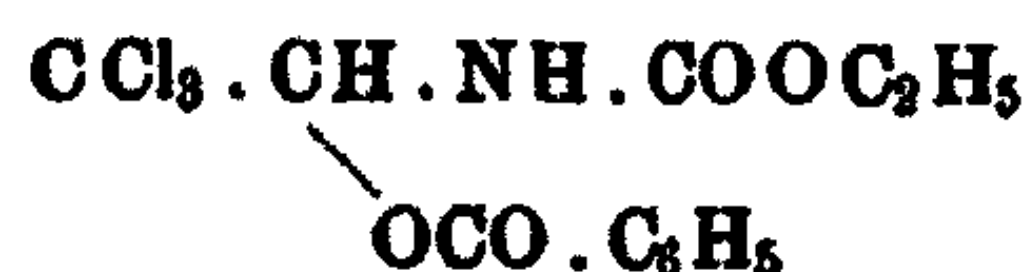


Lässt man bei niedriger Temperatur, am besten 0° C., auf die Lösung solcher Chloralammoniakverbindungen in titrirter Alkalilösung Säurechloride oder Anhydride einwirken, so findet sofort die Ausscheidung der betreffenden Anhydroverbindung statt. Bei Anwendung eines Säurechlorides ist 1 Molekül, eines Säureanhydrides sind 2 Moleküle Alkali erforderlich. Jeder Ueberschuss stört den Process, der überhaupt mit grösster Schnelligkeit ausgeführt werden muss. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch.

Auf diesem Wege stellte ich unter Zuhilfenahme von Acetylchlorid, Propionylchlorid, Benzoylchlorid, Essigsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid folgende Verbindungen her:

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	Schmp. 143° C.
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CHO}$	» 193° C.
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	» 207° C.
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	Zersetz. 142° C.

Den ersten Versuch führte ich mit Chloralurethan und Benzoylchlorid aus und erwartete entsprechend der Baumann'schen Methode zur Einführung von Säureresten in hydroxylhaltige Verbindungen die Bildung von Benzoylchloralurethan:



Die Elementaranalyse ergab jedoch folgende Zahlen, die sich mit der Formel nicht in Einklang bringen liessen:

	Gefunden
C . . .	27.27 pCt.
H . . .	3.10 »
N . . .	6.18 »

Versuche, die vorhandene Benzoylgruppe abzuspalten, erwiesen, dass die Substanz überhaupt keine Benzoesäure enthält, und fand ich selbe schliesslich in der Reactionsflüssigkeit an Alkali gebunden, das ich zum Waschen der entstandenen Verbindung verwendet hatte. Um ein Versehen von vornherein auszuschliessen, stellte ich mir zunächst chemisch reines Chloralurethan her, von dessen Reinheit ich mich durch folgende Analyse überzeugte:

Chloralurethan		
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	Theorie	Gefunden
C	25.37	25.07 pCt.
H	3.38	3.42 »
N	5.91	6.00 »

Der Vergleich der aus der Elementaranalyse für die neue Verbindung sich ergebenden Formel mit der von Chloralurethan ergab ein Minus von 1 Molekül Wasser, woraus ich auf folgende aufgelöste Formel schloss:



Um mich von der Richtigkeit meiner Annahme zu überzeugen, versuchte ich die Herstellung obiger Homologen, deren Analysen ich untenstehend folgen lasse:

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CHO}$	Theorie	Gefunden
C	20.63	20.52 pCt.
H	1.15	1.91 »
N	8.00	7.80 »
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	Theorie	Gefunden
C	25.46	25.57 pCt.
H	2.12	2.61 »
N	7.42	7.14 »
$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	Theorie	Gefunden
C	43.11	42.88 pCt.
H	2.35	2.55 »
N	5.58	5.17 »

Die resultirenden Verbindungen sind in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig leicht löslich und zeichnen sich durchweg durch grosses Krystallisationsvermögen aus. Thierversuche ergaben die völlige Wirkungslosigkeit dieser Körper, die zum Theil unverändert wieder abgeschieden wurden und sich durch Extraction mit Aether oder Sublimation aus den Fäces wiedergewinnen liessen.

Diese Arbeit fortsetzend, stellte ich nach dem von Bischoff (diese Berichte VII, 631) angegebenen Verfahren durch Condensation von Chloral mit Oxamäthan Chloraloxamäthan,



her. Der Körper krystallisirt leicht aus Alkohol und Eisessig, ist wenig löslich in Wasser und schmilzt bei 121° C.

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH} \end{matrix} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	Theorie	Gefunden
C	27.22	26.89 pCt.
H	3.02	2.68 »
N	5.29	5.18 »

Leider wurde ich durch Berufsgeschäfte abgehalten, diese Arbeit zu vollenden, und hoffe in nächster Zeit über die Resultate der genaueren Untersuchung dieser Reaction und der sich dabei bildenden Verbindungen, deren Eigenschaften, Umsetzungsproducte und Beziehungen berichten zu können.

Berlin, im Mai 1891.

Chemisch-technische Versuchsanstalt Dr. Moscheles.

290. Fr. Heusler: Ueber das Verhalten des Zimmtaldehyds gegen saure schweflige Alkalien.

(Eingegangen am 1. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Das Verhalten des Zimmtaldehyds gegen saure schweflige Alkalien ist im Jahre 1852 von Bertagnini¹⁾ untersucht worden. Derselbe beobachtete die Bildung einer festen Doppelverbindung beim Schütteln von Zimmtöl mit einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Kali; die Untersuchung dieser Verbindung zeigte ihm »Erscheinungen, die ein besonderes Interesse zu haben schienen«; sein Versprechen, »bald auf den Gegenstand wieder zurückzukommen«, scheint indessen Bertagnini nicht eingelöst zu haben.

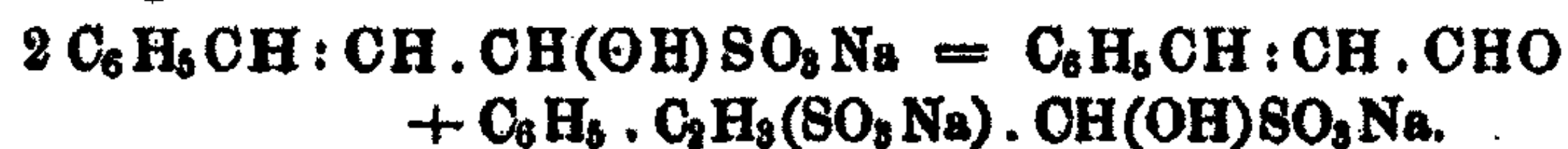
Dass das Verhalten des Zimmtaldehyds gegen Alkalibisulfit ein aussergewöhnliches ist, wurde bestätigt durch Beobachtungen, welche die Herren Bertram und Gildemeister im Laboratorium der Firma Schimmel & Co. in Leipzig machten. Dieselben fanden, dass Zimmtaldehyd von einer siedenden Lösung von saurem schwefligsaurem Natron unter Bildung eines leichtlöslichen Salzes aufgenommen wird, und gründeten auf diese Reaction eine Methode zur Bestimmung des Zimmtaldehydgehalts im Cassiaöl²⁾.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 85, 271.

²⁾ »Handelsberichte« von Schimmel & Co., April 1890, 12.

Der freundlichen Aufforderung meines Freundes E. Gildemeister Folge leistend, habe ich zur Aufklärung der in Rede stehenden Reaction einige Versuche angestellt, deren Resultate im Folgenden kurz mitgetheilt sein mögen.

Schüttelt man Zimmtaldehyd mit kalten concentrirten Lösungen von saurem schwefligsaurem Kali bzw. Natron, so scheiden sich alsbald die schon von Bertagnini beobachteten Additionsproducte aus. Kocht man die letzteren mit Wasser, so erfolgt eine Reaction nach der Gleichung:



Die auf diesem Wege darstellbaren Salze der sulfozimmtaldehyde schwefligen Säure erhält man in bequemerer Weise und in quantitativer Ausbeute, wenn man zu einer heissen concentrirten Lösung von 2 Molekülen Alkalibisulfit 1 Molekül Zimmtaldehyd zufügt; der Zimmtaldehyd löst sich in wenigen Minuten auf und beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt ein Krystallbrei, welcher auf Thon getrocknet und aus Wasser umkrystallisirt wird.

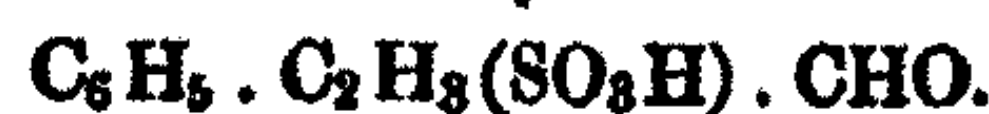
Zur Analyse wurde das in derben Nadeln krystallisirende Kalisalz der Sulfozimmtaldehydschwefligen Säure benutzt; dasselbe hat lufttrocken die Zusammensetzung:



- 1) 0.2022 g gaben 0.0880 g SO_4K_2 .
- 2) 0.2838 g gaben 0.1222 g SO_4K_2 .
- 3) 0.1252 g gaben nach vorherigem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0.1479 g SO_4Ba .
- 4) 0.1965 g verloren bei mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure 0.0187 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden				pCt.
		1.	2.	3.	4.	
für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}(\text{SO}_2\text{K})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$						
K	19.16	19.54	19.33	—	—	
S	15.70	—	—	16.22	—	,
H_2O	9.03	—	—	—	9.51	,

Die bezeichneten Salze regeneriren bei der trockenen Destillation sowie beim Kochen mit Natronlauge Zimmtaldehyd. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entweicht schweflige Säure und in Lösung befindet sich die Zimmtaldehydsulfonsäure



Die Charakterisirung der letzteren gelingt unschwer durch Behandlung der abgekühlten und mit Natriumacetat versetzten Lösung mit essigsäurem Phenylhydrazin (2 Mol.). Die Lösung gesteht nach

kurzer Zeit zu einem Brei gelblichen Krystalblätter, welche abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bei 165–166° unter Zersetzung schmelzen. Die ausgeführten Analysen zeigen, dass das Phenylhydrazinsalz der Zimmtaldehydrazonsulfonsäure vorliegt.

- 1) 0.1770 g gaben mit Soda und Salpeter geschmolzen 0.1065 g Baryumsulfat.
- 2) 0.2088 g gaben 0.1284 g Baryumsulfat.
- 3) 0.1188 g gaben 0.0680 g Wasser und 0.2568 g Kohlensäure.
- 4) 0.1716 g gaben 0.0934 g Wasser und 0.3889 g Kohlensäure.
- 5) 0.2179 g gaben 25.9 ccm Stickstoff bei 13° und 751 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{24}N_4SO_3$	Gefunden					pCt.
	1.	2.	3.	4.	5.	
C 61.12	—	—	61.54	61.01	—	
H 5.84	—	—	6.16	6.06	—	>
S 7.77	8.27	8.32	—	—	—	>
N 13.62	—	—	—	—	13.87	>

Kocht man den Körper mit verdünnter Natronlauge, so scheidet sich ein Oel aus. Beim Ansäuern der Reactionsflüssigkeit trat der Geruch nach schwefliger Säure auf und es ging ein Theil des ausgeschiedenen Oels, der sich bei näherer Untersuchung als Phenylhydrazin erwies, in Lösung. Der Rest erstarrte zu einer festen, gelb gefärbten Masse, welche aus Alkohol, dann nochmals aus Eisessig umkrystallisirt, durch Schmelzpunkt und Analyse als das Hydrazon des Zimmtaldehyds erkannt wurde.

0.1086 g gaben 0.0688 g Wasser und 0.3225 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2$		Gefunden
C	81.08	80.99 pCt.
H	6.32	7.05 >

Zum Schlusse möge noch auf die vollkommene Analogie hingewiesen werden, welche stattfindet in dem Verhalten des Zimmtaldehyds und des Acroleins¹⁾ gegenüber sauren schwefligsauren Alkalien.

¹⁾ Max Müller, diese Berichte VI, 1441.

291. R. Zalosiecki: Ueber die chemische Constitution der Sauerstoffverbindungen (Säuren) im Erdöl.

(Eingegangen am 2. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Sauerstoffverbindungen im Erdöl waren bereits Gegenstand der Untersuchungen. Eine ausführliche Arbeit darüber liegt von Hell und Medinger¹⁾ vor; später haben Markownikow und Ogloblin²⁾ anlässlich der chemischen Untersuchung der Bestandtheile der kaukasischen Oele sich damit beschäftigt und finden sich auch in den Publicationen von G. Krämer und W. Böttcher³⁾ diesbezügliche Mittheilungen. Doch sind die Folgerungen dieser Forschungen durchaus von einander abweichend und findet nur darin eine Einigung statt, dass die Säuren des Erdöles verschieden wären von den bereits bekannten Reihen und studirten Verbindungen und dass ihnen gleichlautend die allgemeine Formel $C_n H_{2n-2} O_2$ zuerkannt wird. Demzufolge sind sie isomer mit den Säuren der Oelreihe, auch in den äusseren Eigenschaften mit ihnen verwandt, weichen jedoch im chemischen Verhalten von diesen erheblich ab. Hell und Medinger sprechen ihnen nach sorgfältigem Studium den Carbonsäurecharakter ab, Markownikow und Ogloblin halten dieselben für Carbonsäuren der von ihnen entdeckten Naphtene und Krämer und Böttcher auf Grund der mittlerweile erklärten Identität der Naphtene mit hydrirten aromatischen Kohlenwasserstoffen für Carbonsäuren der letzteren.

Zu meinen Untersuchungen habe ich aus der Fabrik von H. Wisniowski in Kolo meo eine grössere Partie einer zum Vorlaugen gebrauchten Abfalllauge bekommen und davon die obere Schicht, welche die fraglichen Körper in Form von Natriumverbindungen enthielt, als Versuchsmaterial verwendet. Die Reinigung von hartnäckig anhaftendem Petroleum bestand in einer wiederholten Verseifung der Masse und Ausscheidung durch Mineralsäuren, im Ganzen und Grossen analog dem Verfahren von Hell und Medinger. Schliesslich wurde eine grössere Menge eines dunkelbraunen blanken Oeles erhalten, welches sich leicht und vollkommen verseifen liess und beim Aus-salzen Schmierseifen ausschied.

Nach bereits vorliegenden Erfahrungen habe ich den zu einer Trennung und Isolirung zweckmässigsten Weg, welcher in einer Aetherificirung bestand, eingeschlagen und die rohe Säure in bekannter Weise durch Lösen in mehrfachem Volum Alkohol und Ein-

¹⁾ Diese Berichte VII, 1216 und X, 451.

²⁾ »Izsladowania Kawk. niefti«, p. 72, aus d. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. XV und diese Berichte XVI, 1878.

³⁾ Sitzungsberichte d. Vereins z. Beförderung d. Gewerbflusses 1885, 296 und diese Berichte XX, 599.

leiten von trockenem Salzsäuregas in den Aethylester verwandelt, das Gemisch der rohen Aether mit Wasserdämpfen abdestillirt und das Destillat nach dem Entwässern wiederholt und sorgfältig fractionirt. Bei der Destillation wurden Fractionen von 5° zu 5° genommen in den Grenzen von 220—260°, innerhalb welcher der grösste Theil siedete. Im Ganzen wurden folgende Fractionen abgeschieden: 1) von 220—225, 2) 225—230, 3) 230—235, 4) 235—240, 5) 240—245, 6) 245—250, 7) 250—260.

Sämmtliche Aether waren wasserhelle, stark lichtbrechende, fruchtartig riechende Flüssigkeiten und liessen sich leicht durch alkoholisches Kali verseifen. Vor der Ueberführung in Säuren habe ich Analysen derselben ausgeführt und folgende Werthe erhalten:

Fraction	Kohlenstoff Procente	Wasserstoff Procente
1.	72.05	11.37
	71.91	11.63
2.	72.60	11.52
3.	73.08	11.56
	73.25	11.81
4.	72.66	11.33
	73.32	11.48
5.	73.63	11.62
6.	73.86	11.75
7.	74.20	12.05

Die folgende Tabelle enthält die zum Vergleich bestimmten procentischen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte dreier der gesättigten und ungesättigten Fettsäurereihe angehörigen Aether mit 12, 13 und 14 Kohlenstoffatomen.

Formel	Kohlenstoff Procent	Wasserstoff Procent
$C_{12}H_{24}O_2$. . .	72.00	12.00
$C_{12}H_{22}O_2$. . .	72.72	11.11
$C_{13}H_{26}O_2$. . .	72.85	12.15
$C_{13}H_{24}O_2$. . .	73.58	11.32
$C_{14}H_{28}O_2$. . .	73.69	12.23
$C_{14}H_{26}O_2$. . .	74.34	11.50

Aus dieser Vergleichung ist zu entnehmen, dass die untersuchten Aether der Zusammensetzung nach der ungesättigten Reihe beizuzählen sind und dass, wenn auch die Scheidung nicht vollkommen war, man doch drei Antheile herausheben kann, welche eine gewisse Garantie für Einheitlichkeit bieten, und zwar Fraction 2, entsprechend dem Aether von der Formel $C_{12}H_{22}O_2$, Fraction 3 und 4 (am reichhaltigsten) enthaltend $C_{13}H_{24}O_2$ und 6 und 7 entsprechend $C_{14}H_{26}O_2$.

Mit diesen drei Fractionen, welche ich der Reihenfolge nach mit I, II, III bezeichnen will, habe ich Verseifungen mit alkoholischem Kali vorgenommen und nach dem Abdestilliren des Alkohols die freien Säuren mit Schwefelsäure ausgeschieden, gewaschen, getrocknet und destillirt.

Die Säure aus Fraction I siedete grösstentheils von 240—245°, aus II 255—260° und III 270—280°.

Die Elementaranalyse hat ergeben:

Fraction	Kohlenstoff Procent	Wasserstoff Procent
I.	70.85	10.66
II.	71.12	10.78
	71.40	11.05
III.	72.16	11.25

Die correspondirenden Säuren der gesättigten und ungesättigten Reihe erfordern:

Formel	Kohlenstoff Procent	Wasserstoff Procent
$C_{10}H_{20}O_2$. . .	69.76	11.63
$C_{10}H_{18}O_2$. . .	70.59	10.58
$C_{11}H_{22}O_2$. . .	70.96	11.83
$C_{11}H_{20}O_2$. . .	71.75	10.87
$C_{12}H_{24}O_2$. . .	72.00	12.00
$C_{12}H_{22}O_2$. . .	72.72	11.11

Desgleichen führt mich, wie die Vergleichung der beiden Tabellen lehrt, die empirische Zusammensetzung der Säuren in Uebereinstimmung mit den anderen Forschern zu der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_2$, d. h. zu der Oelsäurereihe. Die Säuren selbst sind wasserhell, bedeutend dickflüssiger als die Aether, werden auch bei starker Abkühlung nicht fest, sieden grösstentheils unzersetzt, obwohl in den höheren Fractionen eine geringe Zersetzung mit schwacher Gelb-

färbung auftritt, haben einen schwachen, beim Erhitzen jedoch stechenden Geruch und ausgesprochenen, jedoch schwach sauren Charakter. Sie sind einbasisch und bilden mit Ammoniak, Alkalien, alkalischen Erden und Oxyden der Schwermetalle Salze, die eine schmierige oder pflasterähnliche Beschaffenheit haben und von Hell und Medinger beschrieben wurden. Das Bleisalz ist ein weiches Pflaster, welches dem Bleioleat insofern sich anschliesst, als es in Aether löslich ist. Ammoniaksalze werden beim Eindampfen zerlegt, auch durch überschüssiges Wasser, desgleichen in geringem Grade auch die Alkalisalze, welche vollständig durch Kohlensäure Zersetzung erleiden.

Obwohl die Verbindungen einer ungesättigten Form entsprechen, verbinden sie sich mit Brom nicht in der Kälte, erst beim Erhitzen tritt Einwirkung mit Bromwasserstoff-Ausscheidung auf. Von conc. Schwefelsäure werden sie ohne Schwefligsäure-Entwicklung gelöst und durch Wasser wieder ausgeschieden. Mit salpetriger Säure entstehen keine der Elaïdinsäure ähnlichen Polymerisationsproducte, dagegen wirkt Salpetersäure nitrirend ein. Negative Versuche mit Kalischmelze schliesslich müssen mit den vorherigen Beweisen genügen, um diesen Säuren eine Identität mit denen der Oelreihe abzusprechen.

Das Verhalten gegen rauchende Salpetersäure schien anscheinend für eine ringförmige Gruppierung zu sprechen und diese Erwägung in Verbindung mit dem sonstigen Charakter dieser Säuren führte mich zur Prüfung der Behauptung Krämer's und Böttcher's, dass in diesen Verbindungen Repräsentanten der hexahydrirten aromatischen Carbonsäuren zu suchen wären, welche dem allgemeinen Charakter nach in ihren Eigenschaften die Mitte zwischen aromatischen und aliphatischen Körperklassen behaupten. Diese Ansicht wurde geprüft durch Versuche, die hydrirten Verbindungen in rein aromatische überzuführen und die letzteren zu charakterisiren. Die Mittel dazu bestanden entweder in wasserstoffentziehenden oder in gelinden Oxydationseinwirkungen, wie solche von Markownikow und Spady¹⁾ zur Ueberführung der Naphtene in hydrirte aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet wurden. In ähnlicher Art habe ich die fraglichen Säuren mit amorphem Phosphor in zugeschmolzenen Röhren tagelang auf 320° erhitzt, jedoch ohne Wirkung, ebenso resultatlos blieb die Behandlung mit rauchender Schwefelsäure, welche durch schwache Oxydation der anaddirten Wasserstoffatome den Benzolring regeneriren und Sulfosäuren liefern sollte. Schliesslich habe ich noch die Reduction mit Jod am Rückflusskühler vorgenommen und die Wahrnehmung gemacht, dass dabei statt der Dehydrirung eine Jodirung stattgefunden hat.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1850.

Sämmtliche Versuche sprechen gegen die gemachte Voraussetzung, in vorliegenden Verbindungen ist kein Benzolring aufzufinden und der nitrirenden Wirkung der Salpetersäure muss eine andere Bedeutung zugesprochen werden, welche am ungezwungensten durch Bildung eines Salpetersäureäthers und Voraussetzung einer Hydroxylgruppe in der untersuchten Substanz erklärt wird, welche auch durch das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure wahrscheinlich gemacht wird. Einen directen Beweis für die Existenz der Hydroxylgruppe habe ich gewonnen durch Jodirung der Säure Fraction I mit Jod und rothem Phosphor und Analyse der dabei erhaltenen und gereinigten Jodverbindung.

0.8900 g Jodverbindung gaben 0.737 g Jodsilber = 44.72 pCt. Jod.

Nun verlangt der Jodäther von der Formel $C_{10}H_{17}OJ$ — 45.3 pCt. Jod, das Jodsubstitutionsproduct $C_{10}H_{17}JO_2$ = 42.90, — somit stimmt die Analyse für den Jodäther und für die Gegenwart einer Hydroxylgruppe. Nun schliesst diese Beobachtung den Carboxylrest aus und fordert eine andere Bindungsform für das zweite Sauerstoffatom. Da die nächstliegende Annahme, das fragliche Sauerstoffatom in einer Keto- oder Aldehydbindung zu suchen, demnach in den untersuchten Substanzen Keto- oder Aldehydalkohole zu vermuthen, an den durchaus negativen Resultaten der zu diesem Zwecke angestellten Reactionen gescheitert ist und damit die bekannten Bindungsformen des Sauerstoffs an einer Kohlenstoffgruppe erschöpft sind, so blieb nur die Vorstellung übrig, den Sauerstoff in zwei verschiedene Gruppen eingreifen zu lassen, somit mit theilweiser Ringschliessung sich eine lactonähnliche Gruppierung zu vergegenwärtigen. Desgleichen ergibt sich die Nothwendigkeit, die übrig gebliebene Kette, welche sonst eine Doppelbindung voraussetzte, die den Thatsachen widerspricht, sich gleichfalls endständig schliessen zu lassen, etwa in einen Trimethylenring, welcher mit dem Lactonring durch eine Kette im Zusammenhange bleibt. Aus diesen Annahmen entspringt für die Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ folgende Formel:



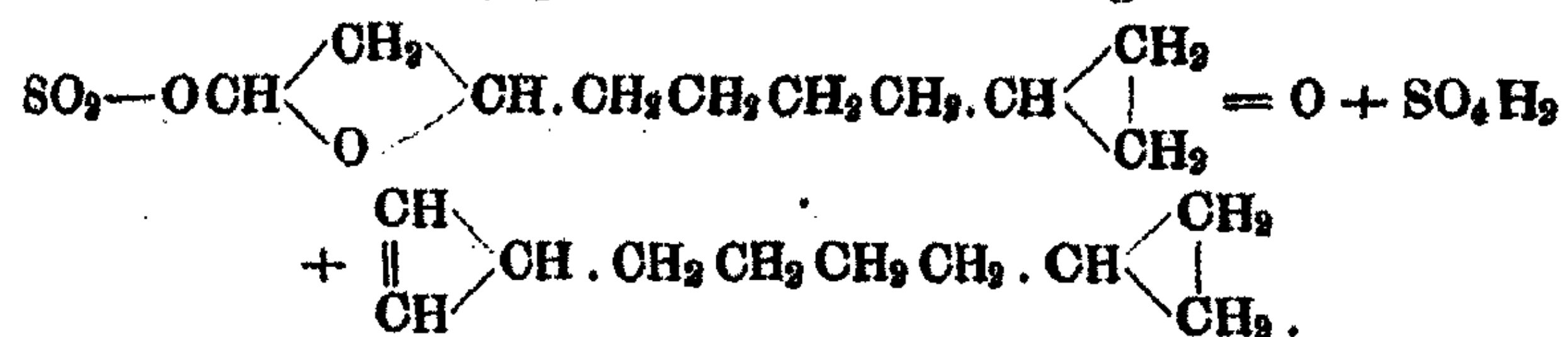
Diese Darstellung würde einem secundären Lactoalkohol entsprechen und je nach der Zahl der Kohlenstoffatome Decylen-, Undecylen-, Dodecylen- etc. Lactoalkohol zu nennen sein; im Uebrigen entspricht dieselbe allen über diese Verbindungen bekannten Thatsachen besser als die Formeln von Hell und Medinger.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Lactoalkohole von conc. Schwefelsäure gelöst und durch Wasser daraus regenerirt werden. Es erklärt sich diese Erscheinung durch die den Alkoholen eigenthümliche Bildung von Alkylschwefelsäuren, welche auch in diesem

Fälle den weiteren Umgestaltungen derselben in Kohlenwasserstoffe und Sauerstoffäther zugänglich waren. Durch Destillation gleicher Mol. $C_{10}H_{18}O_2$ (5.5 g) und H_2SO_4 (3.5 g) wurde in geringen Mengen ein Product erhalten, welches mit Soda und saurem schwefligsauren Natrium gewaschen bei der Analyse folgende Ergebnisse lieferte.

0.1702 g Substanz gaben 0.5451 g Kohlensäure oder 87.80 pCt. Kohlenstoff und 0.1921 g Wasser oder 12.51 pCt. Wasserstoff.

Die Zahlen liegen zwischen einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, welcher verlangt Kohlenstoff = 86.95 pCt. und Wasserstoff = 13.05 pCt. und einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ mit Kohlenstoff = 88.23 und Wasserstoff = 11.76 pCt. Entscheidet man sich für den letzteren, so wird dessen Bildung gegeben durch die Gleichung:

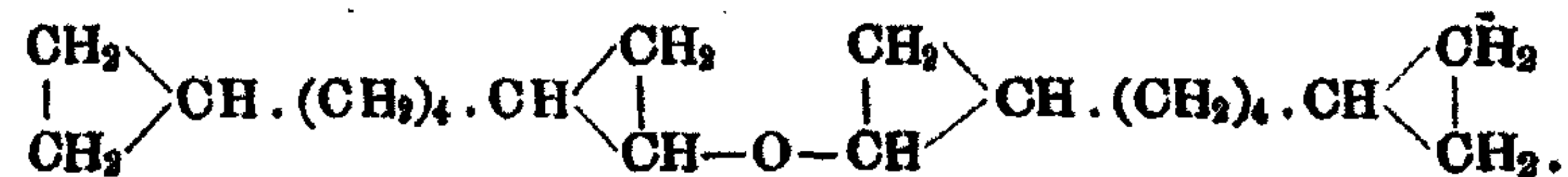


Die Verbindung addirt, soviel ich mich mit Hülfe kleiner Quantitäten überzeugen konnte, Brom und die Bildung derselben findet auch in den Versuchen von Krämer und Böttcher¹⁾ Bestätigung, indem dieselben durch trockene Destillation der Kalksalze der Petrolsäuren die ihnen zu Grunde liegenden Naphtene abspalten wollten und statt dessen ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit bromaddirenden Eigenschaften erhielten.

Durch Erhitzen von 2 Mol. (11 g) Decylenlactoalkohol und 1 Mol. (3.5 g) Schwefelsäure erhielt ich einen Aether, welcher wie früher gereinigt und analysirt wurde.

0.3140 g Substanz gaben 0.9411 g Kohlensäure = 81.75 pCt. Kohlenstoff und 0.3616 g Wasser = 12.77 pCt. Wasserstoff.

Der aus $C_{10}H_{18}O_2$ nach Eliminirung der ringschliessenden Sauerstoffatome gebildete Aether von der empirischen Formel $C_{20}H_{38}O$ erfordert Kohlenstoff = 82.19 und Wasserstoff = 12.33 pCt., was eine genügende Uebereinstimmung genannt werden kann. Die Constitution dieses Aethers kann veranschaulicht werden durch die Formel:

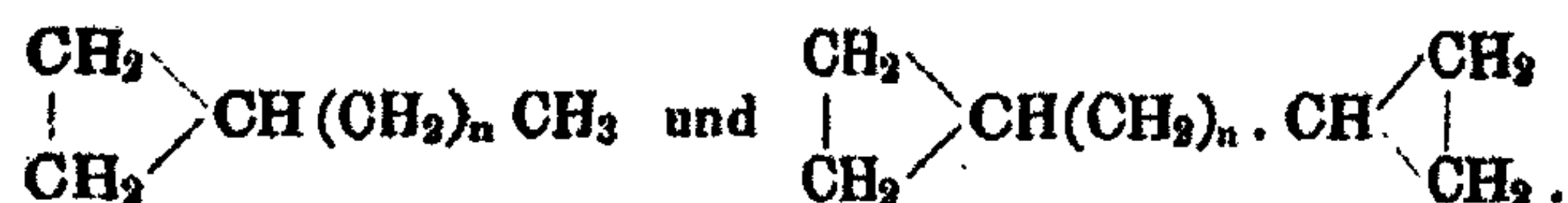


Am Schluss angelangt, werfe ich die Frage auf, wie sind denn diese merkwürdigen Sauerstoffverbindungen im Erdöle entstanden? Vergeblich wird man nach Analogien suchen, um ihre Bildung zu erklären, und sich deshalb auch nur in Muthmassungen ergehen

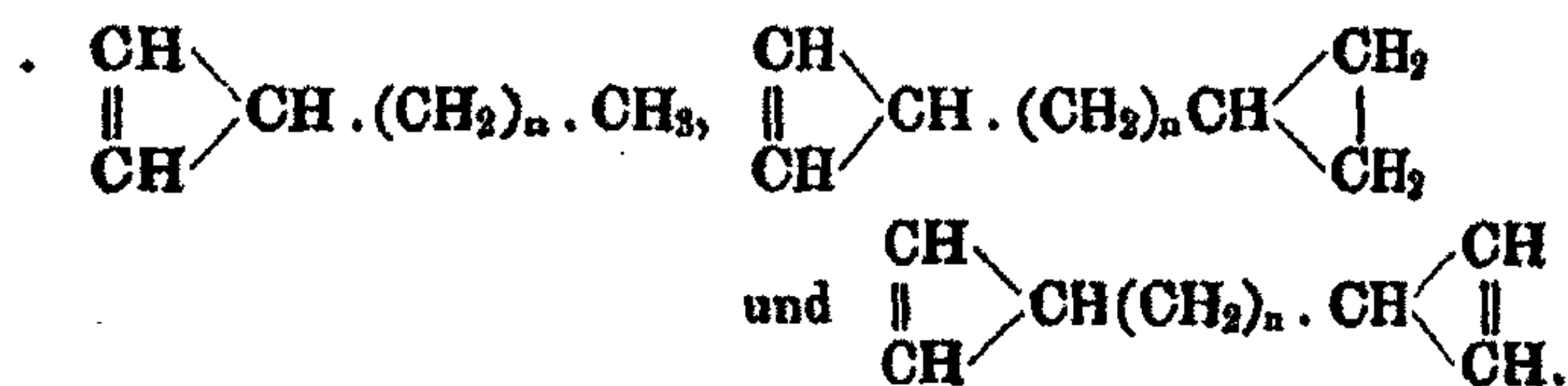
¹⁾ Diese Berichte XX, 599.

können, die insofern gerechtfertigt erscheinen, als die Erdölchemie, besonders der schweren Fractionen, nicht zu den best erforschten Gebieten des Wissens gehört. Aus zahlreichen Elementaranalysen scheint hervorzugehen, dass die ursprüngliche Ansicht, die Kohlenwasserstoffe des Erdöls gehören der Paraffinreihe an, nicht vollständig aufrecht zu erhalten ist, denn ein grösserer Kohlenstoff- und geringerer Wasserstoffgehalt sprechen dafür, dass wir ausserdem schwerere, der Zusammensetzung nach der ungesättigten Reihe angehörige darin zu suchen haben. Andererseits verhält sich die Hauptmasse der Erdölbestandtheile wie gesättigte Körper und zwingt uns, Kohlenwasserstoffe, welche die gleiche procentische Zusammensetzung wie die ungesättigten Reihen haben, in einen anderen Typus zu kleiden. Aus dieser Nothwendigkeit entstanden die Naphtene Markownikow's, von denen einige später für identisch mit hexahydrirten aromatischen Kohlenwasserstoffen erklärt wurden. — Ob jedoch diese Gleichwerthigkeit für die ganze Masse der unbekanntenen Kohlenwasserstoffe giltig ist, muss stark bezweifelt werden, und ist die Wahrscheinlichkeit nicht ausgeschlossen, dass Naphtene, Naphtylene u. s. w. Existenzberechtigung haben, d. h. in dem Sinne, dass man darunter unbekannte Kohlenwasserstoffreihen zusammenfasst, welche zwar der Zusammensetzung nach den ungesättigten Körpern (Aethylenen, Acetylenen u. s. w.) sich anschliessen, von diesen jedoch durch eine andere Structur unterschieden sind.

Um gleich in eine gewisse Beziehung zu dem abgehandelten Gegenstande zu treten, veranschauliche ich nachstehend eine Bindungsweise für Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2} , welche für gewöhnlich weder Brom noch Schwefelsäure zu binden vermögen und zwar:



Entziehen wir dem Methylenringe je 2H, (event. durch schwache Oxydation) so gelangen wir zu weiteren ungesättigten Reihen.



Die Bildung dieser Verbindungen im Erdöl könnte auf eine Condensation oder Polymerisation der Olefine, wobei leicht tri- oder tetramethylenartige Schliessungen der Kette versinnbildlicht werden können, möglicherweise als secundäre Erscheinungen bei der mit jeder Destil-

lation verbundenen Zersetzung oder aber auf gelinde Oxydation der Isoparaffine zurückgeführt werden.

Bei der Zersetzung der Aetherschwefelsäure des Decylenalkohols hat sich ein Kohlenwasserstoff ergeben, welchem am ungezwungensten eine der vorgeführten Formeln zugesprochen werden kann. Da diese Verbindung ein Zersetzungsproduct der Lactoalkohole ist, so kann umgekehrt die Bildung der letzteren aus den ersten zur Voraussetzung gemacht werden und gestattet in der That eine einfache Veranschaulichung des Bildungsmechanismus der Lactoalkohole unter Einfluss von Sauerstoff mit oder ohne Hülfe von Wasser, je nachdem man eine oder die andere Formel zu Grunde legt. —

Die Lactoalkohole spielen in Erdölen, trotz der verhältnissmässig unbedeutenden Menge, eine hervorragende Rolle, besonders bei der Reinigung, worauf ich hier blos hindeuten möchte, denn eine Besprechung derselben in technischer Beziehung behalte ich mir an anderer Stelle vor.

Lemberg. Chem.-techn. Laboratorium der Kaiserl. Königl. techn. Hochschule, im Mai 1891.

292. J. W. Brühl: Ueber die Beziehungen zwischen der Refraction der Gase und Dämpfe und deren chemischer Zusammensetzung.

[Auszug aus einer Abhandlung des Verfassers in Zeitschr. für physikalische Chemie VII, 1 (1891)].

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Für den flüssigen Aggregatzustand sind bekanntlich, namentlich bei organischen Verbindungen, einfache Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Molecularrefraction constatirt worden. Ueber derartige Beziehungen bei gas- und dampfförmigen Substanzen ist dagegen bisher kaum etwas bekannt gewesen, obwohl eine beträchtliche Anzahl von Messungen der Brechungsverhältnisse von Gasen und Dämpfen vorliegt. Denn man hat bei diesen Untersuchungen meist nur die physikalischen Fragen berücksichtigt und die chemischen Probleme kaum berührt. So zum Beispiel auch bei den neuesten, vortrefflichen Arbeiten von Lorenz¹⁾ und Prytz²⁾. Hier

¹⁾ L. Lorenz, Wied. Ann. 11, 70. 1880; Abhandl. Akad. Kopenhagen 5, 205. 1869; 8, 485. 1875.

²⁾ K. Prytz, Wied. Ann. 11, 104. 1880.

namentlich handelte es sich darum festzustellen, welche Relation zwischen Brechungsindex n und Dichte d der Körper als constant, von Aggregatzustand, Temperatur und Druck unabhängig zu betrachten sei. Es erwies sich bekanntlich, dass der von L. Lorenz¹⁾ und von H. A. Lorentz²⁾ ganz unabhängig und auf verschiedenen Wegen, aus der gewöhnlichen und aus der elektromagnetischen Lichttheorie, mathematisch abgeleitete Refractionsausdruck $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$ thatsächlich sehr annähernd constant und von Aggregatzustand, Temperatur und Druck jedenfalls weit weniger abhängig sei als irgend ein anderer vorher benutzter Ausdruck des Brechungsvermögens.

Es war nun wichtig festzustellen, ob auch zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Brechungsvermögen der Gase und Dämpfe ein Zusammenhang besteht, namentlich da von Dulong³⁾ ein solcher in Bezug auf den alten Newton'schen Refractionsausdruck $\frac{n^2 - 1}{d}$ und neuerdings von Mascart⁴⁾ auch für den empirischen $\frac{n - 1}{d}$ Gladstone's verneint worden ist.

Diese Frage wird zweckmässig zunächst an organischen Verbindungen im Dampfzustande zu untersuchen sein, wofür die vorher erwähnten sorgfältigen Messungen von Lorenz und Prytz das geeignetste Material darbieten. Aus ihren Bestimmungen der Brechungsindices für Lithium- und Natriumlicht habe ich die Molecularrefractionen für die Sonnenlinie C (α des Wasserstoffs) abgeleitet, und zwar sowohl unter Zugrundelegung des empirischen Refractionsausdruckes von Gladstone, als auch des theoretischen von Lorenz und Lorentz.

In der folgenden Tabelle findet man ausser den aus den Beobachtungen ermittelten Zahlenwerthen für die Ausdrücke $(n - 1) \frac{P}{d}$ und $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$, wo n und d die erwähnte Bedeutung haben und P das Moleculargewicht bezeichnet, auch noch zwei Spalten unter den Initialen M und M. Die hier befindlichen Zahlen stellen diejenigen Werthe der beiden Molecularrefractions-Ausdrücke dar, welche sich für die entsprechenden Substanzen aus den Atomrefractionen für den flüssigen Aggregatzustand, mit Berücksichtigung der mehrfachen Atombindungen, berechnen lassen. Alle die hier angeführten Körper sind auch im flüssigen Zustande untersucht worden, und zwar sowohl von Lorenz und Prytz,

¹⁾ L. Lorenz, loc. cit.

²⁾ H. A. Lorentz, Wied. Ann. 9, 641. 1880.

³⁾ Dulong, Ann. chim. phys. (2) 31, 154. 1826.

⁴⁾ Mascart, Compt. rend. 78, 616 u. 679. 1874; 86, 321 u. 1882. 1878.

als auch schon früher von Landolt, mir und Anderen. Die von den verschiedenen Beobachtern erhaltenen Zahlen sind nahezu identisch und die Uebereinstimmung zwischen den experimentellen Molecularbrechungen und den mittelst der Atomrefractionen abgeleiteten hat sich bei all diesen Substanzen, wenn flüssig, als eine befriedigende für beide Refraktionsausdrücke ergeben. Die nachstehende Tabelle giebt darüber Aufschluss, ob und in wie weit eine derartige Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Molecularrefractionen auch für den gasförmigen Aggregatzustand stattfindet.

Tabelle 1.

I. No.	II.	III. Beob- achter	IV. $(n-1)\frac{P}{d}$	V. M	VI. Differ.	VII. $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$	VIII. M	IX. Differ.
1	Aethyläther . . .	Lorenz	33.92	35.80	- 1.88	22.61	21.90	+ 0.71
2	Aethylalkohol . . .	»	19.41	20.60	- 1.19	12.94	12.78	+ 0.16
3	Chloroform . . .	»	32.06	35.91	- 3.85	21.37	21.58	- 0.21
4	Aethyljodid . . .	»	36.49	41.19	- 4.70	24.33	24.15	+ 0.18
5	Aethylacetat . . .	»	35.27	36.60	- 1.33	23.51	22.16	+ 1.35
6	Methylalkohol . . .	Prytz	12.25	13.00	- 0.75	8.17	8.22	- 0.05
7	Methylacetat . . .	»	26.51	29.00	- 2.49	17.68	17.60	+ 0.08
8	Aethylformiat . . .	»	26.74	29.00	- 2.26	17.83	17.60	+ 0.23
9	Methylpropionat . . .	»	32.83	36.60	- 3.77	21.89	22.16	- 0.27
10	Aceton	»	24.04	26.20	- 2.16	16.03	16.02	+ 0.01
11	Aethylenchlorid . . .	»	29.97	34.94	- 4.97	19.98	21.16	- 1.18
12	Aethylidenchlorid . . .	»	31.47	34.94	- 3.47	20.98	21.16	- 0.18
13	Propyljodid . . .	»	39.67	48.79	- 9.12	26.45	28.71	- 2.26
14	Methyljodid . . .	»	28.11	33.59	- 5.48	18.74	19.59	- 0.85
15	Benzol	»	37.80	44.70	- 6.90	25.20	26.46	- 1.26

Vergleichen wir zunächst die in Columne IV. enthaltenen experimentellen Data der Molecularrefraction $(n-1)\frac{P}{d}$ der angeführten Dämpfe mit den berechneten Werthen in Spalte V., so ergibt sich auch nicht in einem einzigen Falle eine genügende Uebereinstimmung. Wie aus der Differenzcolumne VI. ersichtlich, sind die Abweichungen in fast allen Fällen von einer enormen Höhe, beim Propyljodid wird sogar die Zahl 9.1 erreicht, das Refraktionsäquivalent von 7 Wasserstoffatomen. Von grundsätzlicher Bedeutung ist ferner, dass sämtliche Differenzen in gleichem Sinne gerichtet sind, nämlich negativ verlaufen.

Es zeigt sich sonach, dass die Beziehungen, welche zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Molecularrefraction, gemessen durch den Ausdruck $(n-1)\frac{P}{d}$, für den flüssigen Aggregatzustand sich ergaben, für den dampfförmigen bei keinem hier genannten Körper gelten. Während dort ein einfacher Connex zwischen chemischer Beschaffenheit und physikalischem Verhalten nachgewiesen werden konnte, scheint hier der Zusammenhang verschwunden und die Regellosigkeit an seine Stelle getreten zu sein. Sollte es nun wohl wahrscheinlich sein, dass, wenn überhaupt eine gesetzmässige Correlation zwischen molecularem Brechungsvermögen und chemischer Beschaffenheit besteht, diese sich auf flüssige Körper beschränkt und beim Wechsel des Aggregatzustandes aufhört? Nichts berechtigt zu einer solchen Annahme, und es ist klar, dass wenn eine andere Refractionsconstante sich darbietet, welche von dem Aggregatzustande weniger abhängig ist, dieser unbedingt der Vorzug als Maass des Brechungsvermögens gebührt.

Vergleicht man nun die in Columne VII. zusammengestellten experimentellen Werthe $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ mit denjenigen M in Spalte VIII, welche sich aus den Atomrefractionen für den flüssigen Zustand in Bezug auf diese Brechungsconstante ergeben, so findet man in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle eine vorzügliche Uebereinstimmung. Nur bei Aethylacetat, Aethylenchlorid, Propyljodid und Benzol (No. 5, 11, 13 und 15) ist dieselbe entschieden ungenügend. Aber selbst bei diesen Substanzen ist, wie ein Vergleich der Differenzcolumnen VI. und IX. ergibt, die Abweichung ausserordentlich viel geringer, als dies in Bezug auf die andere Refractionsconstante der Fall ist. Nur bei Aethylacetat sind die Differenzen ungefähr gleich gross. Es ist ferner bemerkenswerth, dass die Differenzen hier nicht in bestimmter Richtung liegen, sondern bald positiv, bald negativ sind. Es ist nun in der ausführlichen Abhandlung als sehr wahrscheinlich nachgewiesen, dass die Ursache der auch hier noch vorkommenden beträchtlicheren Abweichungen keineswegs in den auch diesem neueren, theoretischen Refractionsmaass etwa noch anhaftenden gröberem Mängeln zu suchen ist, sondern in Versuchsfehlern, die eben bei Dämpfen leicht einen bedeutenden Betrag erreichen können.

Ein besonderes Interesse bietet die Untersuchung des Brechungsvermögens der gasförmigen Elemente, deren Atomrefraction aus flüssigen organischen Substanzen abgeleitet worden ist und derjenigen Verbindungen, welche unter gewöhnlichen Umständen ebenfalls Gase sind. Denn die Bestimmung der Brechungsindices, Dichten und also auch der

Molecularrefractionen solcher Körper im verflüssigten Zustande ist mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft. Unter den zahlreichen vorliegenden Messungen begnügen wir uns, hier diejenigen von Dulong anzuführen. Nur für Aethylen, welches dieser Forscher in unreinem Zustande unter Händen hatte, ist eine Bestimmung von Mascart benutzt.

Tabelle 2.

I.	II. Formel	III. $(n-1)\frac{P}{d}$	IV. M	V. Differenz	VI. $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$	VII. \mathfrak{M}	VIII. Differenz
Wasserstoff	H	1.54	1.3	+ 0.24	1.03	1.04	- 0.01
Chlor	Cl	8.66	9.87	- 1.21	5.77	6.02	- 0.25
Chlorwasserstoff .	HCl	10.07	11.17	- 1.10	6.71	7.06	- 0.35
Kohlensäure . . .	CO ₂ "	10.05	11.8	- 1.75	6.70	7.16	- 0.46
Kohlenoxyd . . .	CO"	7.61	8.4	- 0.79	5.07	4.82	+ 0.25
Aethylen	C ₂ H ₄ "	16.19	17.5	- 1.31	10.79	10.90	- 0.11
Methan	CH ₄	9.91	10.2	- 0.29	6.61	6.64	- 0.03
Chloräthyl	C ₂ H ₅ Cl	24.53	26.37	- 1.84	16.35	16.18	+ 0.17
Chlorkohlenoxyd .	CO"Cl ₂	25.98	28.14	- 2.16	17.32	16.86	+ 0.46

Schon ein allgemeiner Ueberblick der in Tabelle 2 zusammengestellten Zahlen genügt zur Constaturung der Thatsache, dass auch hier die in Bezug auf den älteren Refraktionsausdruck $(n-1)\frac{P}{d}$ sich ergebenden Differenzen (Col. V) zwischen Beobachtung und Rechnung in allen Fällen viel grösser sind als die entsprechenden Differenzen (Col. VIII) hinsichtlich des Refraktionsmaasses $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$. Selbst beim Wasserstoff, in welchem Falle der Unterschied am geringsten zu sein scheint, erreicht derselbe doch thatsächlich fast 16 pCt. des beobachteten Werthes von $(n-1)\frac{P}{d}$. Auch verlaufen, mit Ausnahme von Wasserstoff, wieder alle Differenzen negativ, wie bei den Versuchen von Lorenz und Prytz. In Bezug auf die theoretische Refraktionsconstante findet man dagegen eine im Allgemeinen genügende Uebereinstimmung zwischen den beobachteten Atom- und Molecularbrechungen und denjenigen Werthen, welche dem flüssigen Aggregatzustande entsprechen. Die Differenzen zeigen hier auch, insofern sie nicht überhaupt verschwindend klein sind, wechselndes Vorzeichen.

Besonders interessant ist die Thatsache, dass die Atomrefractionen der freien Elemente, Wasserstoff und Chlor, in Gasform sehr an-

nähernd gleich sind denjenigen Werthen, welche aus organischen flüssigen Verbindungen abgeleitet werden. Hervorzuheben wäre ferner der Umstand, dass die doppelte Kohlenstoffbindung im gasförmigen Aethylen, der Muttersubstanz aller olefinischen Körper, sich optisch ebenso geltend macht wie bei den flüssigen Abkömmlingen. Auch die Carbonylbindung im Kohlenoxyd kommt zur evidenten Wirkung. Alle diese ursprünglich bei dem flüssigen Aggregatzustande entdeckten Beziehungen verschwinden für den Gaszustand, wenn als Maass des Brechungsvermögens die alte empirische Constante zu Grunde gelegt wird und diese Gesetzmässigkeiten treten auch für die Gase nur dann hervor, wenn der neuere theoretische Refractionsausdruck benutzt wird.

Die fundamentale Frage, ob die Molecularrefraction der Körper im allgemeinen eine additive oder eine constitutive Eigenschaft sei, ist durch das Vorstehende für den gasförmigen Zustand entschieden und gewisse, von Dulong aufgefundene Thatsachen finden ihre einfache Erklärung.

Bekanntlich hatten zuerst Biot und Arago's Untersuchungen ¹⁾ an gasförmigen Stoffen ergeben, dass das Brechungsvermögen einer zusammengesetzten Substanz gleich ist der Summe der Brechungsvermögen der Bestandtheile, mit Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse derselben. Dulong hat dann aber nachgewiesen, dass dieser Satz nur für Gasgemische, nicht aber für gasförmige Verbindungen gültig sei. Ungeachtet dessen glaubte man später, und zwar auf Grund der Arbeiten Landolt's über das Brechungsvermögen der Fettkörper, dass die Molecularrefraction, wenigstens bei flüssigen Verbindungen, eine additive Eigenschaft sei, wie es Biot und Arago für Gase angenommen hatten. Durch neuere Untersuchungen wurde jedoch festgestellt, dass das Verhalten der Fettkörper nur einen speziellen Fall in Bezug auf den Zusammenhang zwischen Refraction und chemischer Beschaffenheit darstelle. Es zeigte sich nämlich, dass das Summationsgesetz auch für flüssige Verbindungen nicht allgemein anwendbar sei, sondern nur für typisch gleichartige Körper, d. h. für solche, die durch einfache Substitution auf einander zurückführbar sind, wie es bei den Verbindungen der Fettreihe der Fall ist. Bei typisch abweichenden, namentlich mehrfache Atombindungen enthaltenden Körpern, treten die constitutiven Einflüsse im optischen Verhalten auf das Deutlichste hervor.

Die gasförmigen Substanzen schliessen sich nun, wie wir sahen, den flüssigen an, insofern man die neuere, theoretische Refractionsconstante benutzt. Demnach ist, ganz allgemein genommen, auch

¹⁾ Biot und Arago, *Mém. d. l'Institut. d. France* 7, 301, 1806.

die Molecularrefraction der Körper im Gaszustande eine entschieden constitutive Eigenschaft und zwar von derselben Art wie bei den Flüssigkeiten und nur bei gleichartiger Constitution kann sie additiv sein. Dies macht uns das von Dulong nachgewiesene Verhalten der gasförmigen Verbindungen, von dem oben die Rede war, verständlich.

Dulong zeigte zum Beispiel, dass das Chloräthyl ein viel geringeres Brechungsvermögen besitzt als seine Bestandtheile: Aethylen plus Chlorwasserstoff. Dies erklärt sich jetzt einfach dadurch, dass die verglichenen Körper von verschiedenartiger Constitution sind. Im Aethylen sind doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten, denen ein grösseres Brechungsvermögen zukommt, während im Chloräthyl derartige Bindungen fehlen. Ebenso ist das Brechungsvermögen des Stickoxyduls bedeutend grösser als dasjenige der Bestandtheile: $N_2 + O$. Dies rührt wahrscheinlich daher, dass im Stickoxydul die beiden Stickstoffatome unter einander ähnlich wie die Kohlenstoffatome im Aethylen, aber ganz anders wie die Atome im elementaren Stickstoff verkettet sind.

Das Chlorwasserstoffgas besitzt dagegen ein Refraktionsvermögen, welches demjenigen aus der Summe der Bestandtheile so nahe kommt, als es die Versuchsfehler zulassen. Und dies wird dadurch erklärlich, dass der Typus oder die Constitution der Chlorwasserstoff- wie der Chlor- und der Wasserstoff-Molekel analog ist, sodass in diesen Gasen die Atomrefraction der betreffenden Elemente ganz oder nahezu ungeändert bleibt.

Neuerdings wird es immer mehr wahrscheinlich, dass ausser den bisher erkannten constitutiven Einflüssen noch andere optisch wirksam sind. Die Atomrefraction eines Elementes ist nach den bisher schon vorliegenden Erfahrungen wahrscheinlich nicht allein davon abhängig, wie viele Affinitätseinheiten des betreffenden Atoms zu directer Verkettung anderweitiger Atome verwendet sind, sondern auch die Qualität dieser letzteren kommt mehr oder weniger zur Geltung. Die Atomrefraction des Sauerstoffs im elementaren Gase wird zum Beispiel wohl merklich verschieden sein von derjenigen in Verbindung mit anderen Elementen, etwa im Kohlenoxyd oder im Kohlenbioxyd. Selbst für die einwerthigen Elemente wird es wohl nicht immer gleichgiltig sein, mit welcher Art von Atomen sie vereinigt sind. Im Wasserstoffgase und im Chlorwasserstoff ist, wie wir sahen, die Atomrefraction des Wasserstoffs constant, im Ammoniak ist sie aber möglicher Weise verschieden. Hierdurch könnte es verursacht sein, dass die Refraction des Ammoniaks sich nicht mit genügender Annäherung als Summe der Refraction der Bestandtheile darstellen lässt, wie ebenfalls schon von Dulong gefunden wurde. Auch die wechselnde Atomrefraction des Stickstoffs kann möglicher Weise an diesem Umstande betheiligt sein.

Das Gesamtergebniss der vorliegenden Untersuchungen lässt sich also dahin zusammenfassen, dass bei Anwendung der alten empirischen Refractionsconstante $(n - 1) \frac{P}{d}$ in optischer Beziehung eine Schranke zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen errichtet wird, für deren thatsächliche Existenz nicht der geringste Anhalt vorliegt. Während in diesem Falle die Beziehungen, welche sich zwischen der Refraction der Körper im flüssigen Zustande und ihrer chemischen Zusammensetzung ergeben haben, für die Gasform nicht mehr zu bestehen scheinen, stellt der neuere, theoretische Ausdruck $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d}$ eine Continuität der Aggregatzustände her. Bei der sehr überwiegenden Mehrzahl der zuverlässigsten Beobachtungen ergibt sich nämlich alsdann eine befriedigende Uebereinstimmung der für die Gase und Dämpfe festgestellten Atom- und Molecularfractionen mit denjenigen Werthen, welche den entsprechenden Körpern im flüssigen Zustande zukommen. Es ist wahrscheinlich, dass die vorkommenden Ausnahmefälle¹⁾ durch eine ungenügende Genauigkeit der einschlägigen Messungen verursacht werden. Soviel ist jedenfalls sicher, dass die alte empirische Refractionsconstante für vergleichende chemisch-optische Untersuchungen unbrauchbar und als endgültig beseitigt zu betrachten, der neuere theoretische Ausdruck dagegen einer viel allgemeineren Anwendbarkeit fähig ist.

Es ist ferner als sicher festgestellt zu bezeichnen, dass im gasförmigen, wie in den anderen Aggregatzuständen die Molecularrefraction keine allgemein additive, sondern eine vorzugsweise constitutive Eigenschaft der Körper darstellt. Das einfache Summationsgesetz ist nur unter bestimmten Bedingungen, nämlich bei gleichartig zusammengesetzten Verbindungen, anwendbar und auch dann wohl nur approximativ.

Heidelberg, im Mai 1891.

¹⁾ Solche finden sich namentlich unter den von Mascart herrührenden, in meiner ausführlichen Abhandlung discutirten Beobachtungen.

293. J. W. Brühl: Ueber die Beziehungen zwischen der Dispersion und der chemischen Zusammensetzung der Körper nebst einer Neuberechnung der Atomrefractionen.

[Auszug aus einer Abhandlung des Verfassers in Zeitschr. für physikalische Chemie VII, 140 (1891).]

(Eingegangen am 26. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Schon bei den ersten Arbeiten über die Abhängigkeit des Refractionsvermögens der Körper von deren chemischer Beschaffenheit versuchte man auch die Dispersion mit in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen. Diese Versuche sind jedoch bis in die neueste Zeit nur von geringem Erfolge gewesen. Eine einfache Beziehung zwischen Refractions- und Dispersionsvermögen einerseits und der chemischen Zusammensetzung andererseits wurde nicht aufgefunden. Eine eingehendere Untersuchung dieses Gegenstandes wurde erst in den letzten Jahren von J. H. Gladstone¹⁾ angebahnt, welcher an Stelle des bisher benutzten specifischen das auf vergleichbare Gewichtsmengen bezogene, also das moleculare Dispersionsvermögen seinen Betrachtungen zu Grunde legte. Es gelang ihm so in der That, einen Connex zwischen der Farbenzerstreuung und der chemischen Natur der organischen Verbindungen nachzuweisen. Doch lässt sich nicht verkennen, dass die von diesem hochverdienten Forscher aufgestellten Relationen der genügenden Schärfe entbehren, und er selbst macht darauf aufmerksam, dass die aufgefundenen Verhältnisse hier weniger einfach und von geringerer Genauigkeit sind, als hinsichtlich der Molecularbrechung.

Gladstone benutzt als Maass des specifischen Brechungsvermögens die empirische Constante $\frac{n-1}{d}$. Indem er diesen Werth für zwei verschiedene Strahlen des Spectrums, zum Beispiel für die Sonnenlinien H und A bestimmt und diese Grössen von einander abzieht, erhält er einen Ausdruck für das specifische Dispersionsvermögen und durch Multiplication dieser Differenz mit dem Moleculargewicht P die Moleculardispersion:

$$\left(\frac{n_H-1}{d} - \frac{n_A-1}{d}\right) P = \left(\frac{n_H-n_A}{d}\right) P.$$

Mehrere Jahre später haben Barbier und Roux²⁾ die Dispersion zum Gegenstand einer chemisch-physikalischen Untersuchung gemacht,

¹⁾ J. H. Gladstone, Arch. Soc. Helv. scien. nat. 16, 192, 1886; Proceed. Lond. Roy. Soc. 42, 401, 1887; Chem. Soc. Journ. 50, 609, 1886.

²⁾ Ph. Barbier und L. Roux, Bull. soc. chim. (3) 8, 255 und 419; 4, 9, 1890; Compt. rend. 110, 457, 527, 1071; 111, 180, 235, 1890.

und zwar behaupten sie seltsamer Weise, die ersten Pioniere auf diesem Gebiete gewesen zu sein. Da sie den vermeintlich constanten, sogenannten »Dispersionscoefficienten« B der alten, längst widerlegten Formel Cauchy's als Maass der Farbenzerstreuung benutzen, so lohnt es hier um so weniger, auf ihre Resultate einzugehen, als dieselben in keiner Weise zu etwas praktisch Brauchbarem geführt haben.

Nachdem schon früher ¹⁾ und neuerdings wieder (man vergleiche die vorstehende Abhandlung) von mir nachgewiesen worden war, dass die Constante $\frac{n-1}{d}$ nicht das zur Zeit vollkommenste Maass der Refraction darstellt, vielmehr dem theoretischen Ausdruck $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ wie in physikalischer, so auch namentlich in chemischer Beziehung entschieden nachsteht, lag es nahe, diesen letzteren auch zur Darstellung der Dispersion zu verwerthen. Man durfte hoffen, auf diese Weise vielleicht zu einer genaueren Relation zwischen chemischer Beschaffenheit und Zerstreuungsvermögen zu gelangen als dies bisher erreicht worden war, und dies hat sich denn auch in der That bestätigt.

Als Ausdruck der specifischen Dispersion habe ich versuchsweise die einfache Differenz der theoretischen Refractivewerthe für zwei Strahlen benutzt, also die Grösse

$$\frac{n_1^2-1}{(n_1^2+2)d} - \frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$$

Es ergab sich nun sogleich, dass dieselbe eine von Druck und Temperatur und namentlich auch vom Aggregatzustand nahezu ganz unabhängige Constante darstellt, während dies in Bezug auf den älteren Dispersionsausdruck $\frac{n_1-n}{d}$ keineswegs in dem Maasse der Fall ist.

Die folgende Tabelle bringt diese Thatsache zur Anschauung. Die zu Grunde liegenden Beobachtungen sind die schon in der vorigen Abhandlung besprochenen von Lorenz und Prytz, mit Ausnahme der Messungen für schweflige Säure, welche von Ketteler herrühren. Die zur Anwendung gekommenen Lichtarten sind in allen Fällen Natrium- und Lithiumlicht. Während die Dämpfe bei 100° untersucht wurden, lag die Beobachtungstemperatur bei denselben Körpern im flüssigen Zustande in der Regel zwischen etwa 10 und 20°.

¹⁾ J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 235, 1, 1886.

Tabelle 1.

I.	II.		III. Differenz	IV.		V. Differenz
	$\left(\frac{n_{Na}^2 - 1}{(n_{Na}^2 + 2)d}\right)$ Dampf	$\left(\frac{n_{Li}^2 - 1}{(n_{Li}^2 + 2)d}\right)$ Flüssigkeit		$\frac{n_{Na} - n_{Li}}{d}$ Dampf	Flüssigkeit	
Methylalkohol . .	0.0010	0.0013	-0.0003	0.0015	0.0022	-0.0007
Aethylalkohol . .	0.0015	0.0015	± 0	0.0023	0.0028	- 5
Aethyläther . . .	0.0014	0.0016	- 2	0.0021	0.0029	- 8
Methylacetat . .	0.0012	0.0013	- 1	0.0018	0.0022	- 4
Aethylformiat . .	0.0013	0.0011	+ 2	0.0020	0.0021	- 1
Methylpropionat .	0.0013	0.0014	- 1	0.0019	0.0025	- 6
Aethylacetat . .	0.0013	0.0014	- 1	0.0020	0.0024	- 4
Methyljodid . . .	0.0012	0.0014	- 2	0.0018	0.0029	- 11
Aethyljodid . . .	0.0013	0.0014	- 1	0.0020	0.0029	- 9
Propyljodid . . .	0.0012	0.0014	- 2	0.0018	0.0028	- 10
Aceton	0.0015	0.0016	- 1	0.0023	0.0027	- 4
Chloroform . . .	0.0009	0.0010	- 1	0.0013	0.0021	- 8
Aethylenchlorid .	0.0012	0.0012	± 0	0.0018	0.0023	- 5
Aethylidenchlorid	0.0010	0.0015	- 5	0.0015	0.0023	- 8
Benzol	0.0026	0.0032	- 6	0.0039	0.0065	- 26
Schwefelkohlenstoff	0.0040	0.0039	+ 1	0.0060	0.0088	- 28
Wasser	(0.0012)	0.0012	± 0	(0.0017)	0.0023	- 6
Schweflige Säure.	0.0011	0.0011	± 0	0.0016	0.0020	- 4

Aus vorstehender Zusammenstellung ist ersichtlich, dass der neue Dispersionsausdruck für die verschiedenen Aggregatzustände und Temperaturen nahezu identische Werthe ergibt. Die in Spalte III angegebenen Differenzen liegen fast durchgehends noch innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler. Viel grösser sind die in Col. V enthaltenen Abweichungen zwischen dem Zerstreungsvermögen der Dämpfe und Flüssigkeiten, mit Zugrundelegung des Gladstone'schen Dispersionsausdrucks. Namentlich bei den stärker zerstreuenden Substanzen, wie Benzol und Schwefelkohlenstoff, entfernt sich der Werth $\frac{n_{Na} - n_{Li}}{d}$ bei Verschiedenheit des Aggregatzustandes in sehr beträchtlichem Maasse von der verlangten Constanz.

Da demnach der versuchsweise in Anwendung gebrachte neuere Dispersionsausdruck von äusseren, zufälligen Umständen, dem Aggregat-

zustand u. s. w., so gut wie unabhängig ist, aber von Substanz zu Substanz wechselt, also nur von der chemischen Beschaffenheit derselben beeinflusst wird, so kann er als Maass des Dispersionsvermögens der Körper, als spezifische Aeusserung ihrer stofflichen Zusammensetzung verwerthet werden und verdient aus diesem Grunde vor dem Ausdruck $\frac{n_1 - n}{d}$ entschieden den Vorzug.

Meinen weiteren Untersuchungen wurde nun der die blaue und die rothe Wasserstofflinie, γ und α , umfassende Strahlungsumfang zu Grunde gelegt, und demnach als spezifische Dispersion der Werth

$$\frac{n_\gamma^2 - 1}{(n_\gamma^2 + 2)d} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{(n_\alpha^2 + 2)d}$$

und als moleculare der mit dem Moleculargewicht P multiplicirte

$$\left(\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2}\right)\frac{P}{d} - \left(\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\right)\frac{P}{d}$$

in Anwendung gebracht. Eine Prüfung auf den Einfluss der Versuchsfehler ergab, dass die erstere Constante auf etwa 2—3 Einheiten der vierten Decimale sicher bestimmt werden kann.

Es war zunächst die Frage zu untersuchen, wie verhalten sich isomere Körper in Bezug auf die Dispersion? Man hat auch hier, gerade wie für die Refraktionsverhältnisse, zu unterscheiden zwischen Orts- und Sättigungsisomeren. Die ersteren zeigen nun, in der Fettreihe, soweit die Erfahrung reicht, ganz allgemein gleiches oder doch sehr nahezu gleiches Zerstreuungsvermögen. Bezeichnet man mit \mathfrak{N}_γ resp. \mathfrak{N}_α die spezifische Refraction $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$ für den Strahl γ bzw. α des Wasserstofflichts und mit \mathfrak{M}_γ und \mathfrak{M}_α die entsprechenden Molecularrefractionen, so ist also die spezifische und die moleculare Dispersion ausdrückbar durch die abgekürzten Zeichen $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ resp. $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$. Für die Butylalkohole fand man z. B. folgende Werthe:

	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Butylalkohol	0.0070	0.52
Isobutylalkohol	0.0069	0.51
Trimethylcarbinol	0.0072	0.53

$C_4H_{10}O'$

Auch Ortsisomere anderer Reihen, z. B. der olefinischen oder der aromatischen, besitzen in der Regel fast identisches Dispersionsvermögen, so unter Anderem

	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Metaxylol	0.0145	1.54
Aethylbenzol		
	$\left. \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_{10} \\ \text{C}_8\text{H}_{10} \end{array} \right\} =_3$	1.50

Indessen zeigen sich Ausnahmen bei aromatischen Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette, indem z. B. die Allylbenzolderivate, welche die Gruppe $-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ enthalten, durchweg ein kleineres Dispersions- und auch Refraktionsvermögen besitzen als die Propenylbenzole mit der Seitenkette $-\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$.

Während die Ortsisomeren, bis auf die eben erwähnten Ausnahmen, als Regel die Gleichheit des Dispersionsvermögens ergeben, findet man eine solche niemals bei Sättigungsisomeren, wie folgende Beispiele lehren:

	$\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Allylalkohol	0.0093	0.54
Propylaldehyd	0.0071	0.41
Acrolein	0.0130	0.73
Propargylalkohol	0.0080	0.45

Das Verhalten der sättigungsisomeren Verbindungen ist demnach ebenso wie dasjenige der ortsisomeren hinsichtlich der Dispersion ganz ähnlich wie in Bezug auf Refraction.

Es wurde nun versucht, ob sich durch Vergleichung der Moleculardispersion von Körpern analoger Constitution und gleicher Zusammensetzungsdifferenz constante Dispersionsbeträge, also den früher ermittelten Atomrefractionen der Elemente entsprechende Atomdispersionen ergeben. Da hierbei ein zum Theil noch nicht verwerthetes, sehr reiches Beobachtungsmaterial zur Anwendung kam, so wurde die Gelegenheit benutzt gleichzeitig eine Neuberechnung der Atomrefractionen für die Wasserstofflinie α vorzunehmen. Diese Revision ergab nach mehreren Richtungen erweiterte Gesichtspunkte, auf welche indessen an diesem Orte nicht eingegangen werden kann. Es sei nur bemerkt, dass sich in Bezug auf den Sauerstoff eine Verschiedenheit der Atomrefractionen nicht nur im Falle der Hydroxyl- und der Carboxylbindung, sondern auch für die Verkettung mit zwei Kohlenstoffatomen, wie in den Aethern, herausstellte, ein auch schon von Conrady, und zwar in Bezug auf Natriumlicht, nachgewiesener Umstand.

Die Atomrefractionen der übrigen Elemente haben durch diese Revision gleichfalls eine Berichtigung erfahren und die betreffenden Zahlen sind am Schlusse dieser Abhandlung zusammengestellt.

Auch bezüglich der Dispersion beschränken wir uns auf die kurze Erwähnung der Resultate, welche die Untersuchung ergeben hat.

Es zeigte sich zunächst, dass die Moleculardispersion $M_\gamma - M_\alpha$ homologer Verbindungen für die Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 um einen sehr annähernd constanten Betrag zunimmt, für welchen in der Fettreihe der Mittelwerth 0.110 gefunden wurde.

Zieht man von der Moleculardispersion der Aldehyde und Ketone $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}''$ das Dispersionsäquivalent von CH_2 ab, so ergibt sich als mittlere Atomdispersion des Carbonylsauerstoffes O'' der Werth 0.086.

Durch Vergleichung der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}''\text{O}'$ und der Aldehyde $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}''$, ebenso auch durch Zusammenstellung dieser Säuren und der entsprechenden Oxysäuren und der ein- und mehrwerthigen Alkohole erhält man für den Hydroxylsauerstoff O' die Atomdispersion 0.022, während aus den Säuren und Oxysäuren durch Subtraction des Dispersionsäquivalents für CH_2 die Atomdispersion für O' zu 0.016 gefunden wird. Als Hauptmittel ergibt sich demnach für den Hydroxylsauerstoff die Atomdispersion zu 0.019.

Die Atomdispersion des an zwei Kohlenstoffatome geketteten Sauerstoffes ergibt sich aus den Moleculardispersionen der Ester, wenn von diesen Werthen die Dispersionsäquivalente des mit jenem Sauerstoffatom, welchem wir das Zeichen O^c beilegen, verbundenen Restes abgezogen wird. Aehnlich kann man diesen Werth aus den Aethern und Acetalen ableiten und findet so im Mittel die Zahl 0.012.

Von Interesse ist es, die Atomrefractionen und -Dispersionen des Sauerstoffes in seinen verschiedenen Bindungsformen neben einander zu stellen. Bezeichnen wir diese Constanten mit r_α beziehungsweise $r_\gamma - r_\alpha$, so ergab sich:

		r_α	$r_\gamma - r_\alpha$
Carbonylsauerstoff	O''	2.328	0.086
Hydroxylsauerstoff	O'	1.506	0.019
Aethersauerstoff	O^c	1.655	0.012

Die Atomrefraction des doppelt an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoffatoms ist demnach um circa 54 pCt. grösser als der entsprechende Werth für den Hydroxylsauerstoff. Die Atomdispersion des Sauerstoffes in der ersteren Bindungsform ist dagegen um nicht

weniger als 453 pCt. grösser als in der anderen. Die dispergirende Kraft des Sauerstoffatoms nimmt demnach durch die sogenannte doppelte Bindung in einem gewaltig stärkeren Maasse zu als die brechende Kraft. Die Atomrefraction des Aethersauerstoffes ist um 10 pCt. höher als diejenige des Hydroxylsauerstoffes, während die Atomdispersion dieses Elementes in der letzteren Bindungsform die geringere ist. Hier zeigt sich also, wie in vielen anderen Fällen, dass Refraction und Dispersion keineswegs correlative Eigenschaften sind.

Aus den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O'$ kann durch Abzug des Dispersionsäquivalents von $n(CH_2)O'$ der Dispersionswerth des Wasserstoffes ermittelt werden. In ähnlicher Weise sind zu diesem Zwecke die mehrwerthigen Alkohole, die Aether, Acetale, Paraffine etc. verwendbar und man findet dann als Hauptmittelwerth für die Atomdispersion des Wasserstoffes die Zahl 0.036. Die Atomdispersion des einfach gebundenen Kohlenstoffes wird durch Abzug des Werthes für zwei Wasserstoffatome von demjenigen von CH_2 zu 0.039 erhalten.

In dieser Art wurden auch die Atomdispersionen des Stickstoffs und der Halogene ermittelt und es ergab sich, dass die Atomdispersionen der letzteren Elemente in derselben Weise wie die Atomrefractionen als angenähert constant betrachtet werden dürfen, dass indessen constitutive Einflüsse auf die numerischen Werthe immerhin, und zwar in Bezug auf beide optischen Eigenschaften, bemerkbar sind. Hinsichtlich des Stickstoffs sind die Beobachtungen zur Entscheidung dieser Frage noch nicht zahlreich genug.

Ein umfängliches Material wurde herangezogen, um festzustellen, ob für die Aethylenbindung ein bestimmtes Dispersionsäquivalent existirt. Hinsichtlich der Refraction hatte man bekanntlich früher gefunden, und es bestätigte sich dies jetzt aufs Neue, dass in der That der Aethylenbindung ein angenähert constantes Refractionsincrement zukommt und dass in gewissen, durch die Dispersion gegebenen Grenzen die Refractionsüberschüsse der ungesättigten Verbindungen der Anzahl in ihnen vorkommender Aethylengruppen annähernd proportional sind. Wenn schon constitutive Einflüsse auf das Refractionsincrement der Aethylenabkömmlinge ganz unverkennbar wirksam sind, so war zu erwarten, dass dies in Bezug auf die Dispersion noch in beträchtlicherem Maasse der Fall sein würde. Denn wie wir schon bei der Mittheilung der Atomdispersionen des Sauerstoffes sahen, ist die Dispersion die gegen constitutive Einflüsse bei Weitem empfindlichere optische Eigenschaft. Es ergab sich denn auch thatsächlich eine viel stärkere Variabilität des Dispersionswerthes der Aethylenbildung, als dies in Bezug auf die Refraction stattfindet. Ganz ausnahmslos findet man die Moleculardispersion der olefinischen Körper viel grösser als die Rechnung mittelst der vorher angeführten Atom-

dispersionen der Elemente ergibt; dieses Increment variirt aber bei gleicher Anzahl vorhandener Aethylengruppen so stark und wächst so wenig proportional mit der Anzahl derselben, dass ein bestimmtes, auch nur annähernd constantes Dispersionsincrement der Aethylenbindung vorläufig nicht nachgewiesen werden kann. Möglicher Weise existirt ein solches, und gewisse Anzeichen scheinen dafür zu sprechen, aber zur Feststellung desselben wird es eines noch sehr erweiterten Beobachtungsmaterials bedürfen, welches die verschiedenen constitutiven Einflüsse, welche auf die Moleculardispersion wirken, näher kennen lehrt. Solche Einflüsse sind jetzt schon ganz deutlich nachweisbar. So findet man z. B., dass eine an äthylenisch gebundenen Kohlenstoff direct angelagerte Carbonylgruppe die Moleculardispersion ganz ausserordentlich erhöht, wie es bei Acrolein und allen analog gebauten Aldehyden der Fall ist. Ebenso erhöht, wie vorher schon angedeutet wurde, die directe Verkettung eines äthylenisch gebundenen Kohlenstoffatoms mit der Phenylgruppe die Moleculardispersion ganz beträchtlich.

Die Moleculardispersion kann also nach Vorstehendem vor der Hand noch nicht dazu benutzt werden, festzustellen, wie viele Aethylenbindungen in einem ungesättigten Körper enthalten sind und in dieser Hinsicht steht diese Constante zur Zeit noch der Molecularrefraction, in Bezug auf praktische Anwendbarkeit, entschieden nach. Dagegen ist sie schon jetzt durchaus brauchbar, um nachzuweisen, ob überhaupt Aethylenbindungen in einer Substanz vorkommen oder nicht. Ich habe dies neulich erst in diesen Berichten¹⁾ am Epichlorhydrin gezeigt, welcher Körper nach seiner empirischen Formel C_3H_5ClO eine Aethylenbindung oder eine Carbonylgruppe enthalten könnte. Dass keines von beiden der Fall ist, ergibt die Moleculardispersion mindestens eben so sicher, wie die Molecularrefraction. Beide führen zu der Saturationsformel C_3H_5ClO' , nach welcher ein ätherartig gebundenes Sauerstoffatom im Epichlorhydrin enthalten ist und dieser Körper daher ein ringförmiges Gebilde darstellt, wie es auch nach seiner Bildungsweise angenommen wird. Die Molecularrefraction und in noch auffallenderer Weise die Moleculardispersion würde bedeutend höher gefunden worden sein, wenn dem Epichlorhydrin die Saturationsformel C_3H_5ClO' oder C_3H_5ClO'' zukommen würde.

Die Moleculardispersion kann demnach auch benutzt werden zur erneuten Prüfung der schon so oft erörterten und doch so reizvollen Frage nach der Constitution der Benzolverbindungen. Alle diese Körper besitzen ein so hohes Zerstreuungsvermögen, dass in ihnen mindestens drei Aethylenbindungen oder etwas dem sehr Aehnliches

¹⁾ J. W. Brühl, a. a. O. XXIV, 656, 1891.

(centrisch-potentielle) angenommen werden müssen. Wollte man dagegen die Annahme machen, dass neun einfache Kohlenstoffverkettungen vorhanden sind, also drei Diagonal- oder Parabindungen, so müsste man voraussetzen, dass zwei einfache Bindungen und eine äthylenische optisch äquivalent sind. Hinsichtlich der Refraction ist dies bereits längst widerlegt worden und dass eine derartige Annahme auch bezüglich der Dispersion ganz unzulässig ist, habe ich neuerdings experimentell festgestellt und werde darüber demnächst berichten.

Auch die Acetylenbindung ist in Rücksicht auf ihr Dispersionsvermögen untersucht worden, und zwar hat sich hierbei herausgestellt, dass derselben nicht allein, wie der Aethylenbindung, ein Dispersionsincrement zukommt, sondern dass dieses merkwürdiger Weise auch recht annähernd constant ist. Freilich ist das Beobachtungsmaterial, welches zu dieser Prüfung herangezogen werden konnte, ein verhältnissmässig kleines.

Ueberblickt man die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate, so ergibt sich, dass die versuchsweise zur Anwendung gebrachten Ausdrücke $\frac{n_1^2 - 1}{(n_1^2 + 2)d} - \frac{n_2^2 - 1}{(n_2^2 + 2)d} = \mathfrak{N}_1 - \mathfrak{N}_2$ für die specifische und $\frac{(n_1^2 - 1)P}{(n_1^2 + 2)d} - \frac{(n_2^2 - 1)P}{(n_2^2 + 2)d} = \mathfrak{M}_1 - \mathfrak{M}_2$ für die Moleculardispersion sich im Ganzen als praktisch brauchbar bewährt haben. Diese Ausdrücke bleiben für einen bestimmten Körper bei verschiedenen Temperaturen, Dichten und Aggregatzuständen sehr annähernd constant, wechseln aber von Substanz zu Substanz und sind daher nur von deren chemischer Beschaffenheit abhängig. Die Moleculardispersion hat sich als eine vorzugsweise constitutive Eigenschaft erwiesen, noch entschieden empfindlicher gegen structurelle Einflüsse als die Molecularrefraction. Bei Körpern, in denen keine Aethylenbindungen vorkommen, lässt sich die Moleculardispersion mit Annäherung als Summe constant gesetzter Atomdispersionen, die aus den Reihen der Fettkörper ableitbar sind, darstellen. Auch die Gegenwart oder Abwesenheit von Aethylengruppen wird durch die Moleculardispersion erkenntlich, die Anzahl solcher Gruppen lässt sich jedoch zur Zeit auf diese Weise nicht mit gleicher Sicherheit wie mittelst der Molecularrefraction feststellen. Beide optischen Constanten ergänzen sich aber und controlliren sich und können demnach mit um so grösserem Zutrauen als physikalische Hilfsmittel zur Erforschung der chemischen Constitution der Körper herangezogen werden.

Zum Schlusse stelle ich noch die Atomdispersionen und die neuerdings abgeleiteten Atomrefractionen zusammen, zum Vergleich auch die früher ermittelten und bisher gebräuchlichen Refractionswerthe hinzufügend.

Tabelle 2.

	Symbol	Atom- gewicht <i>p</i>	frühere Atom- refraction r_{α}	neue Atom- refraction r_{α}	Atom- dispersion $r_{\gamma} - r_{\alpha}$
Einfach gebundener Kohlenstoff . . .	C'	12	2.48	2.365	0.089
Wasserstoff	H	1	1.04	1.103	0.036
Hydroxylsauerstoff	O'	16	1.58	1.506	0.019
Aethersauerstoff	O ^c			1.655	0.012
Carbonylsauerstoff	O''			2.34	2.328
Einfach, nur an C gebundener Stickstoff	N'	14	3.02	2.76	0.19
Chlor	Cl	35.5	6.02	6.014	0.176
Brom	Br	80	8.95	8.863	0.348
Jod	J	127	13.99	13.808	0.774
Aethylenbindung			1.78	1.836	0.23 ¹⁾
Acetylenbindung	≡		1.97	2.22	0.19

Heidelberg, im Mai 1891.

294. Robert Otto: Zur Frage nach der Verseifbarkeit von Sulfonen.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

Ueber die »Verseifbarkeit« von Sulfonen wurden in jüngster Zeit in dem Laboratorium des Hrn. Professor E. Baumann eine Reihe interessanter und umfangreicher Untersuchungen in der Absicht ausgeführt, die Gesetze, von denen diese Eigenschaft beherrscht wird, klar zu stellen²⁾. Die Verseifbarkeit der Disulfone anlangend, so wurde von E. Stuffer das Gesetz aufgestellt, dass alle diejenigen

¹⁾ Nicht constanter Schätzungswerth.

²⁾ Vergl. namentlich: E. Stuffer: Ueber die Spaltbarkeit der Sulfone, diese Berichte XXIII, 1408, 3226. W. Autenrieth: Ueber einige substituirte Sulfonale, diese Berichte XXIV, 166. Derselbe: Ueber einige Sulfon-derivate und deren Spaltung durch Alkalien, diese Berichte XXIV, 1512.

dieser Kategorie angehörenden Verbindungen, in denen die beiden Sulfongruppen, wie im Aethyldiphenylsulfon $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind, die eine ihrer Sulfongruppen bei Einwirkung von Alkalien als sulfinsaures Alkali abspalten, nicht aber im Falle die Sulfongruppen, wie im Trimethyldiphenylsulfon $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, an nicht benachbarten Kohlenstoff-

atomen lagern. Dieser Satz ist nun unhaltbar, da die Voraussetzung — Unverseifbarkeit des Trimethyldiphenylsulfons, wie des entsprechenden Diäthylsulfons — eine irrige ist, wie die in meinem Laboratorium auf meine Veranlassung von den HH. Bormann und Schaffair ausgeführten Versuche für das Trimethyldiphenylsulfon und die analoge Tolyilverbindung völlig exact dargethan haben¹⁾.

Das nach dem Otto'schen Verfahren aus Trimethylenbromid und sulfinsaurem Salz dargestellte, fast übereinstimmend mit den Angaben von Stuffer bei 127—128° schmelzende Trimethyldiphenylsulfon, welches aus Alkohol in kleinen würfelförmigen Krystallen anschoss, wurde, ganz wie Stuffer fand, weder durch anhaltendes Erhitzen, selbst mit concentrirter, wässriger Kalilauge, noch durch alkoholisches Kali auf dem Wasserbade unter gewöhnlichem Drucke irgendwie angegriffen, wohl aber verhältnissmässig leicht, als man mit diesem Agens unter Druck behandelte, unter Bildung von Benzolsulfinsaurem Salz gespalten.

5 g des Disulfons wurden mit alkoholischem Kali 4 Stunden in geschlossener Röhre auf 115—120° erhitzt. Der Inhalt der Röhre, eine dunkelbraune Flüssigkeit, trat — nach dem Verjagen des Alkohols an Aether einen krystallinischen Körper ab, welcher, nach seiner Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle, wohl ausgebildete, sechseckige Tafeln bildete, die, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, bei 85° schmolzen.

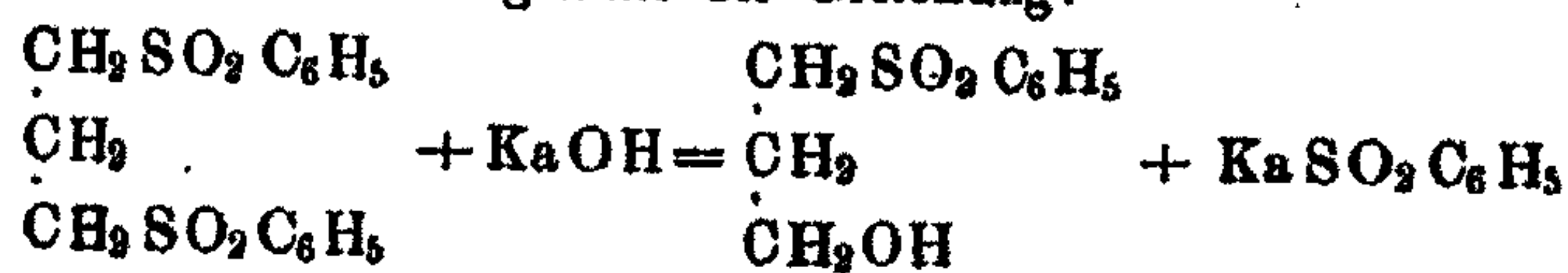
Die mit Aether behandelte alkalische wässrige Lösung trat nach dem Ansäuern mit Salzsäure an Aether reichliche Mengen von Benzolsulfinsäure ab, die leicht an ihren äusseren Eigenschaften, wie auch durch Ueberführung in das charakteristisch riechende Thiophenol, bei Behandlung mit Zink und Schwefelsäure, erkannt werden konnte.

¹⁾ In meiner vorläufigen Mittheilung: Ueber das Verhalten des Natriumphenylmercaptids gegen Isobutylbromid, diese Berichte XXIII, 1051, wodurch ich Hrn. Bormann die Untersuchung der höheren Glieder der Reihe des Aethyldiphenylsulfons reserviren wollte, muss es im ersten Satze statt Aethyldiphenylsulfon: Aethylen diphenylsulfon heissen.

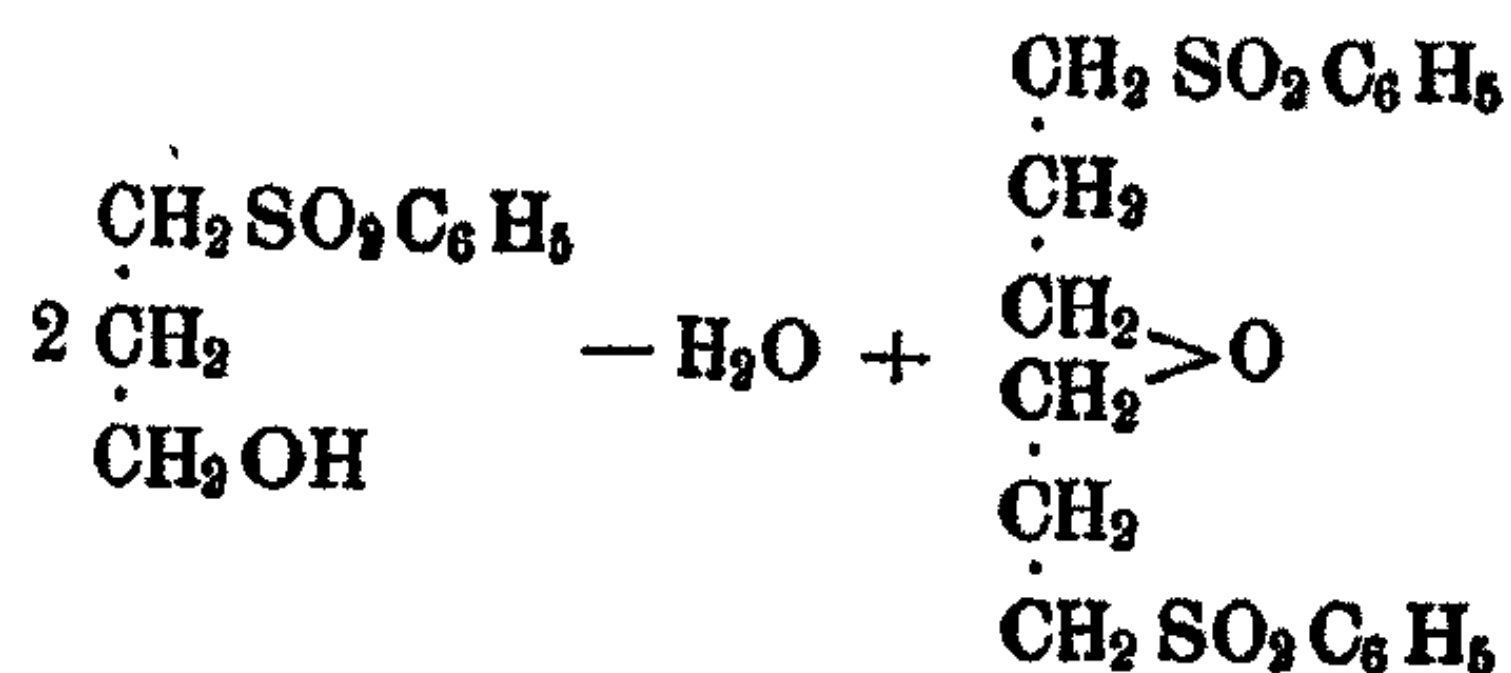
Die Analyse der bei 85° schmelzenden Krystalle zeigte, dass dieselben aus einem Diphenylsulfonsubstitut des Propyläthers bestanden.

Ber. für	$\begin{matrix} \text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} > \text{O}$	Gefunden
C	56.5	56.2 pCt.
H	5.7	5.6 „

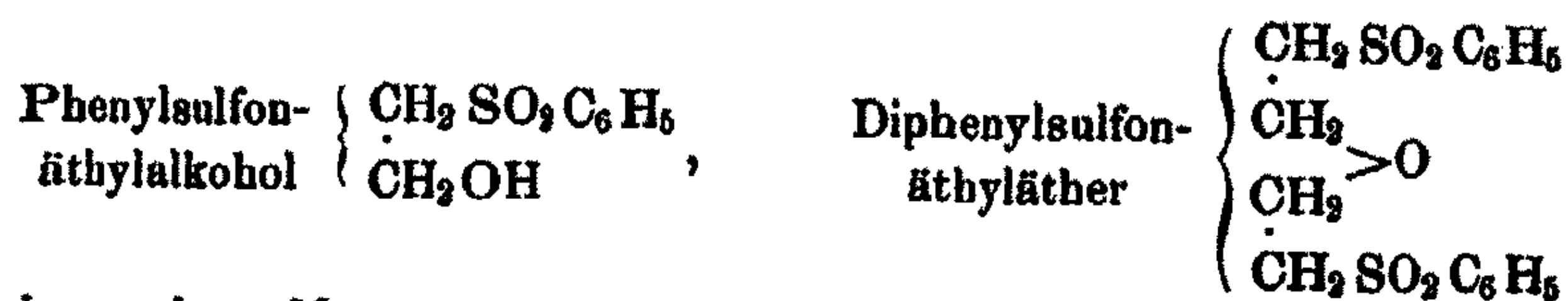
Den Verlauf der Reaction anlangend, so darf man wohl annehmen, dass zunächst gemäss der Gleichung:



aus dem Sulfon sich unter Abspaltung von $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ als sulfinsaures Salz β -Phenylsulfonpropylalkohol bildet, welcher dann weiter nach Gleichung:



in die Aetherverbindung oder ein Polymeres verwandelt wird, ähnlich wie durch Einwirkung von Aetzkali auf Aethylendiphenylsulfon neben



in gewisser Menge sich bildet¹⁾.

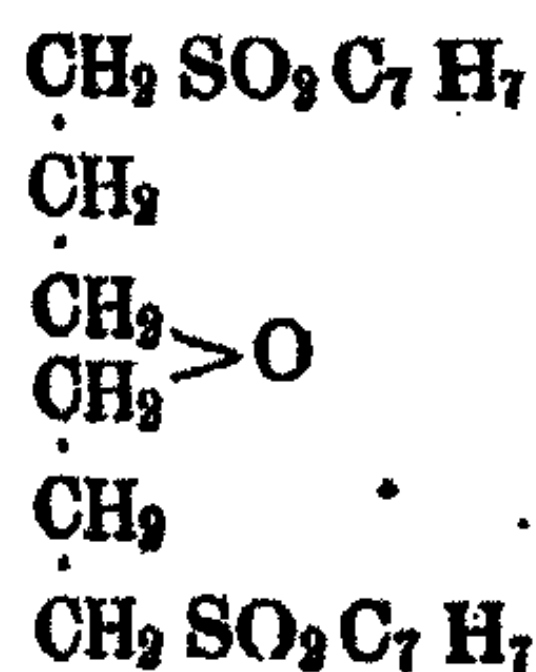
Bei einem zweiten mit 20 g Trimethylendiphenylsulfon angestellten Versuche wurde die Sulfinsäure quantitativ bestimmt. Es wurden statt 8.7 g der Verbindung, d. i. der theoretischen Menge, 7 g erhalten²⁾.

Ebenso liess sich das Trimethylenditolylsulfon, aus Trimethylenbromid und *p*-toluolsulfinsaurem Natrium erhalten und aus

¹⁾ Vergl. meine Abhandlung: Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Journ. für prakt. Chem. 30, 171 und 321.

²⁾ Stuffer (a. a. O.) schliesst aus der Verseifbarkeit des Bromäthyl-diphenylsulfons, dass die Verbindung die Constitutionsformel $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$ haben müsse, ein Schluss, der nach dem Nachweise der Verseifbarkeit des Trimethylendiphenylsulfons natürlich unerlaubt ist.

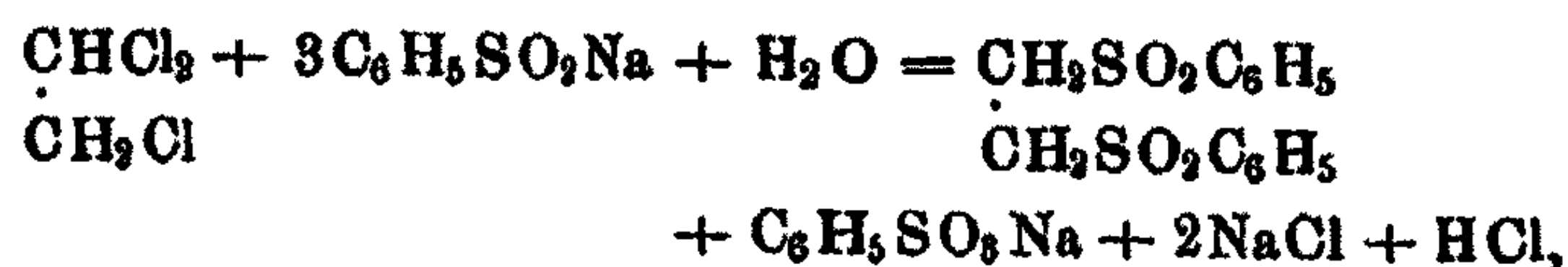
Alkohol in glänzenden bei 124—125° schmelzenden Blättchen krystallisierend, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali im geschlossenen Rohre auf 115—120° während einiger Stunden in toluolsulfinsaures Kalium und eine aus Alkohol in kleinen Blättchen krystallisierende Verbindung zerlegen, welche bei 79—80° schmolz und die Zusammensetzung des Ditolylsulfonpropyläthers:



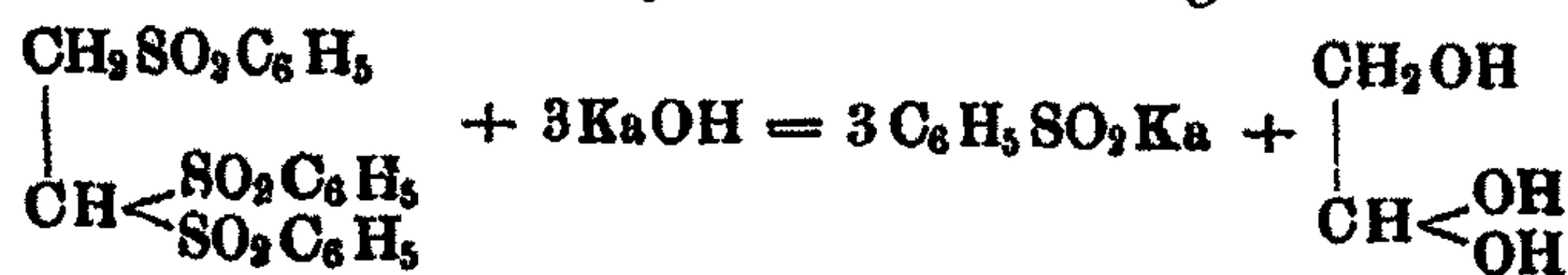
besass.

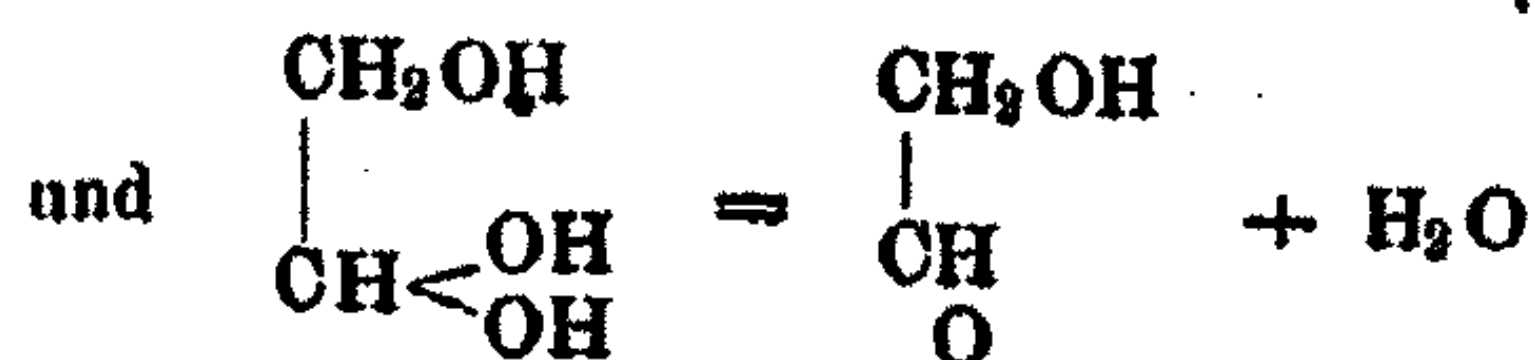
	Berechnet	Gefunden
C	58.5	58.2 pCt.
H	6.5	6.5 »

Ich will diese Gelegenheit nicht vorübergehen lassen, ohne erwähnt zu haben, dass die in meinem Laboratorium im Gange befindlichen Arbeiten über Sulfone auch Veranlassung gaben, das Vinyltriphenylsulfon darzustellen und zu untersuchen. Nach Versuchen von Schaffair wirken benzolsulfinsaures Natrium und Monochloräthylenchlorid keineswegs unter Bildung eines Trisulfons, sondern gemäss der Gleichung:



also unter Entstehung von Aethylendiphenylsulfon und Sulfonsäuresalz, auf einander ein. Wohl aber lässt sich das Trisulfon $\begin{array}{l} (\text{CH}(\text{SO}_2 \text{C}_6 \text{H}_5))_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \text{SO}_2 \text{C}_6 \text{H}_5 \end{array}$ aus dem Producte der Einwirkung von Natriumthiophenol auf Chloräthylenchlorid durch vorsichtige Oxydation mittelst Kaliumpermanganat darstellen. Dieses Sulfon, welches aus Alkohol in kleinen, bei 85—86° schmelzenden Krystallen sich abschied, spaltete schon bei Behandlung mit wässriger Normalkalilauge leicht sämtliche Sulfongruppen in Form von benzolsulfinsaurem Salz ab. Man darf annehmen, dass daneben Glycolaldehyd gemäss den Gleichungen:





sich bildete. Die Verseifung des Vinyltriphenylsulfons vollzieht sich hiernach analog der des Aethylsulfonsulfonals (Stuffer, diese Berichte XXIII, 3226) und des Aethylsulfonphensulfonals (Autenrieth, diese Berichte XXIV, 1515).

295. Emil Fischer: Ueber die Configuration des Traubenzuckers und seiner Isomeren.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 6. Juni.)

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Alle bisherigen Beobachtungen in der Zuckergruppe stehen mit der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in so vollkommener Uebereinstimmung, dass man schon jetzt den Versuch wagen darf, dieselbe als Grundlage für die Klassification dieser Substanzen zu benutzen. Die Theorie lässt sechszehn Isomere von der Structur des Traubenzuckers voraussehen. Diese Zahl reducirt sich auf zehn für ihre Derivate, deren Molekül symmetrisch ist.

Die folgende Tabelle, welche der Broschüre von van't Hoff-Herrmann: »Die Lagerungen der Atome im Raume« Seite 11 entnommen ist, enthält die sechszehn verschiedenen Formen für die Zucker, wovon die Nummern 11–16 identisch werden mit 5–10 bei den sechswerthigen Alkoholen und zweibasischen Säuren:

				11	12	13	14	15	16
				+	+	+	+	+	–
				+	+	+	–	–	+
				+	–	–	+	–	–
				–	+	–	–	–	–
+	+	–	–	–	+	–	–	–	–
+	–	+	–	+	–	–	+	–	–
+	–	+	–	+	+	+	–	–	+
+	+	–	–	+	+	+	+	+	–
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

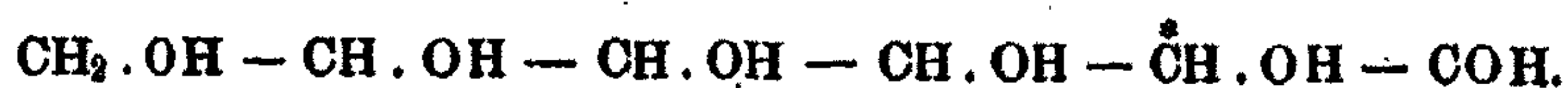
Um nun an der Hand der Thatsachen die dem Traubenzucker zugehörige Form auszuwählen, ist es zunächst nöthig, die Zucker-

säure zu betrachten. Von derselben sind die beiden optisch entgegengesetzten Formen bekannt; ferner entsteht die d. Zuckersäure einerseits aus dem Traubenzucker (d. Glucose) und andererseits aus der stereoisomeren d. Gulose¹⁾.

Daraus geht hervor, dass die beiden Zuckersäuren unter die Nummern 5–10 fallen müssen; denn nur diese können aus je zwei stereoisomeren Zuckern entstehen.

Unter diesen sechs Nummern sind aber zwei optisch inactive Systeme (7 und 8), welche mithin wegfallen.

Endlich können noch die Nummern 6 und 10 durch folgende Betrachtung ausgeschlossen werden. Glucose und Mannose unterscheiden sich nur durch die verschiedene Anordnung an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom, welches in der nachstehenden Formel mit * bezeichnet ist:



Dasselbe gilt auch für Glucon- und Mannonsäure oder Sorbit und Mannit oder endlich für Zuckersäure und Mannozuckersäure.

Ich stelle nochmals die Thatsachen zusammen, welche übereinstimmend zu diesem Schlusse führen.

1. Mannose und Glucose liefern dasselbe Osazon²⁾.
2. Arabinose giebt bei der Anlagerung von Blausäure gleichzeitig l. Mannon- und l. Gluconsäure³⁾.
3. Fructose wird durch Natriumamalgam in ein Gemisch von Mannit und Sorbit verwandelt⁴⁾.
4. Mannonsäure und Gluconsäure können durch Erhitzen mit Chinolin wechselseitig in einander übergeführt werden⁵⁾.
5. Alle Versuche, Glucon- und Mannonsäure in zwei Componenten zu spalten, sind erfolglos geblieben⁶⁾.

Besäße nun die Zuckersäure oder, was dasselbe bedeutet, der Sorbit die Configuration

	+	—	+	+	(No. 6)
oder	—	+	—	—	(No. 10),

so müsste die Mannozuckersäure oder der Mannit eine der beiden Configurationen

	—	—	+	+	(No. 7)
oder	—	+	—	+	(No. 8)

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 521.

²⁾ Diese Berichte XXII, 374.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 2611.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 3684.

⁵⁾ Diese Berichte XXIII, 800.

⁶⁾ Diese Berichte XXIII, 800.

haben. Das sind aber die optisch inactiven Systeme, welche wiederum durch die Activität des Mannits und der Mannozuckersäure ausgeschlossen werden.

Mithin bleiben für die d. und l. Zuckersäure nur die beiden Configurationen

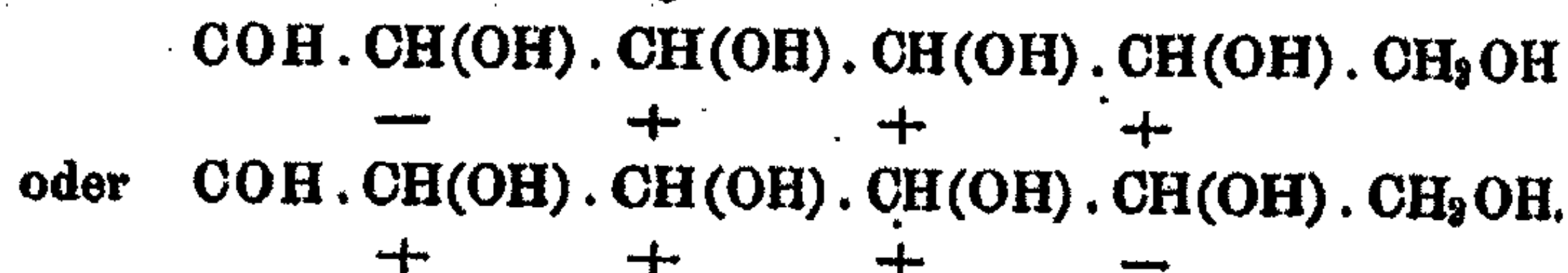


übrig. Da es gleichgültig ist, was man als + und - bezeichnet, so gebe ich willkürlich der d. Zuckersäure die Formel



und der l. Verbindung die umgekehrten Zeichen.

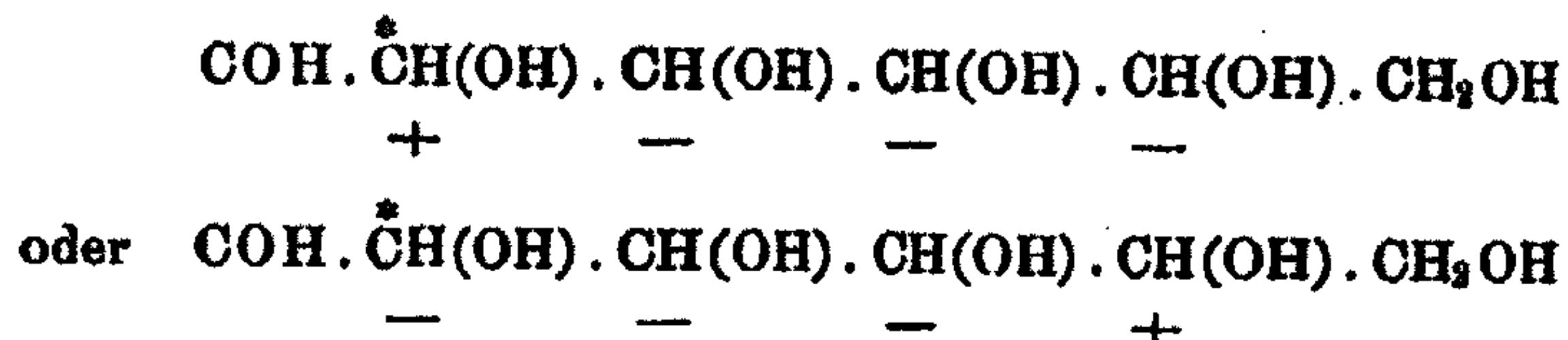
Der d. Zuckersäure entsprechen zwei Aldosen



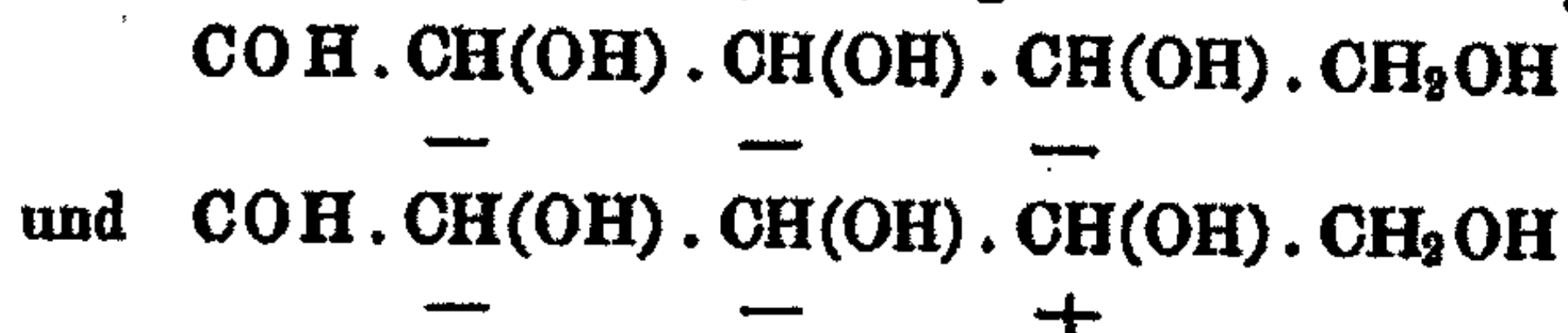
Um zu entscheiden, welche von diesen Formeln dem Traubenzucker und welche der d. Gulose gehört, ist es nöthig, die Arabinose und Xylose in die Betrachtung hineinzuziehen. Sie gehören allerdings in die l. Reihe; aber das ist für die Schlussfolgerung gleichgültig.

Arabinose lässt sich in l. Glucose verwandeln, während aus der Xylose unter denselben Bedingungen l. Gulose¹⁾ entsteht.

Für die l. Glucose und l. Gulose bleibt zunächst wieder die Wahl zwischen den Formeln



Nimmt man aus beiden das mit * bezeichnete asymmetrische Kohlenstoffatom, welches erst durch Synthese entsteht, heraus, so bleiben für die Arabinose und Xylose folgende Formeln übrig:

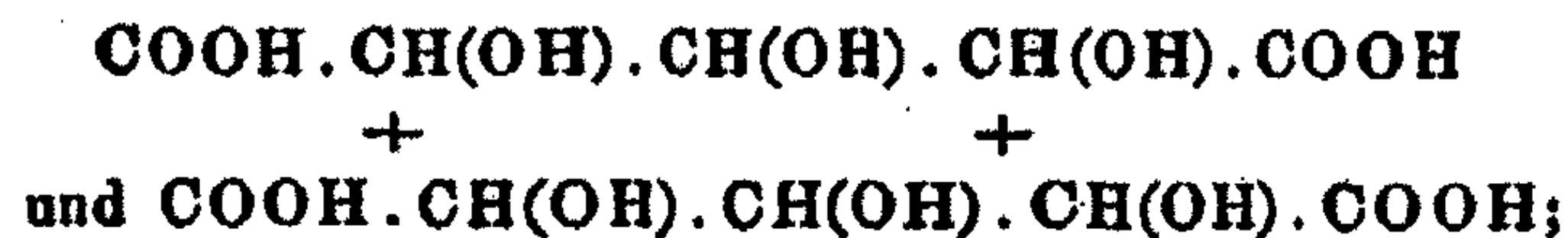


Für die Pentosen (von der Structur der Arabinose und Xylose) lässt nun die Theorie acht Isomere voraussehen; aber die Zahl redu-

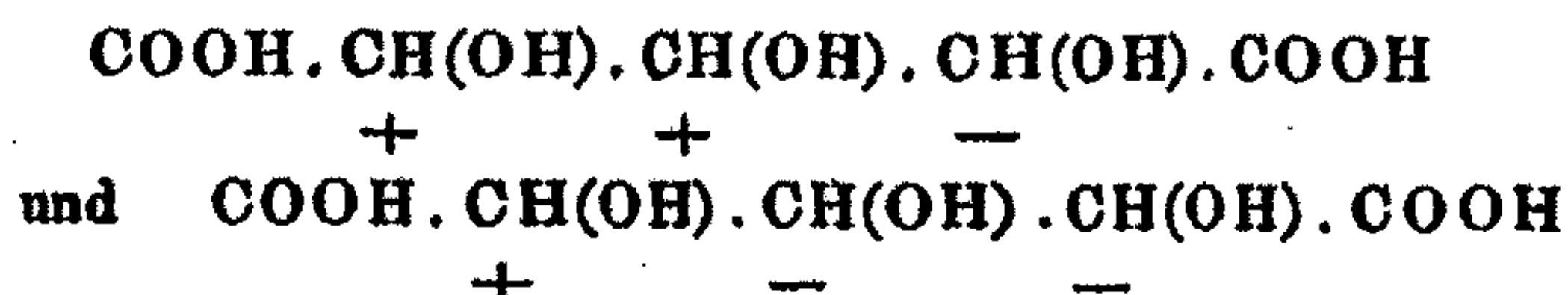
¹⁾ Diese Berichte XXIV, 529.

cirt sich auf vier, wenn das Molekül symmetrisch wird. Es giebt also nur vier fünfwerthige Alkohole $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ oder vier verschiedene Trioxyglutarsäuren ¹⁾.

Zwei davon sind optisch activ und entgegengesetzt. Das sind für die beiden Säuren die Formen:



dass mittlere Kohlenstoffatom hat hier seine Asymmetrie eingebüsst. Die beiden anderen Formen



sind dagegen mit ihrem Spiegelbilde identisch und müssen deshalb optisch inactiv sein. Möglicherweise sind derartige Isomere so ähnlich, dass man sie nicht unterscheiden kann, da die optische Probe selbstverständlich ausgeschlossen ist.

Damit ist die Möglichkeit gegeben, zwischen den obigen Formeln für Arabinose und Xylose zu entscheiden; denn es genügt, die den beiden Zuckern entsprechenden fünfwerthigen Alkohole oder zweibasischen Säuren optisch zu prüfen.

Der Versuch hat ein unzweideutiges Resultat ergeben.

Der von Kiliani aus Arabinose dargestellte Arabit dreht, wie schon früher²⁾ angegeben wurde, auf Zusatz von Borax das polarisirte Licht nach links. Dasselbe gilt für die ebenfalls von Kiliani aus der Arabinose gewonnene Trioxyglutarsäure, wie später gezeigt wird.

Andererseits bleibt der aus Xylose erhaltene Xylit selbst bei Gegenwart von Borax inactiv³⁾ und genau ebenso verhält sich die

¹⁾ In der Schrift von van't Hoff-Herrmann. Seite 10, ist dieser Fall nur ganz kurz erörtert und die Zahl der Isomeren auf drei festgesetzt. Aber Herr van't Hoff hatte die Güte, mir auf eine private Anfrage mitzutheilen, dass hier ein Versehen vorliege, dass vielmehr seine Theorie 4 Isomere und zwar 2 active und 2 inactive Formen verlange.

²⁾ E. Fischer und R. Stahel, diese Berichte XXIV, 538.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 538. Inzwischen hat auch Bertrand (Bull. soc. chim. [3. Ser.] V, 556) den Xylit beschrieben und angegeben, derselbe sei optisch activ. Er findet die spezifische Drehung $[\alpha]_D = 0.5$. Dieser Werth ist aber so klein, dass er durch einen Beobachtungsfehler oder eine kleine Verunreinigung des syrupförmigen Xylits erklärt werden kann.

aus dem Zucker resultierende und später beschriebene zweibasische Säure.

Da gerade die Oxysäuren durchgehends ein sehr starkes Drehungsvermögen besitzen, so darf man nach diesen Resultaten mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die betreffenden Derivate der Xylose in der That optisch inactive Substanzen sind. Daraus würde folgen, dass der Arabinose die erste der beiden oben angeführten Formeln



und der Xylose die zweite



gehört.

Für die Verbindungen der Hexosegruppe ergeben sich dann, wie leicht ersichtlich, folgende Configurationen:

Aldosen: $\text{COH} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

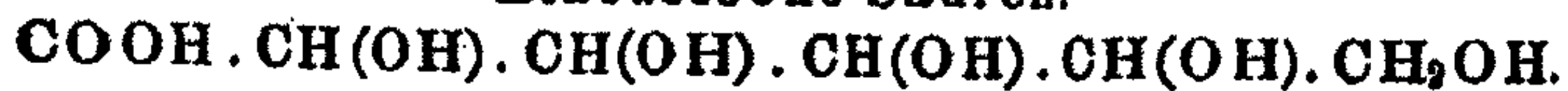
d. Glucose	—	+	+	+
l. Glucose	+	—	—	—
d. Gulose	+	+	+	—
l. Gulose	—	—	—	+
d. Mannose	+	+	+	+
l. Mannose	—	—	—	—

Für die Galactose bleibt noch die Wahl zwischen vier Configurationen, wie aus dem Vergleich mit den Formeln der Schleimsäure und Alloschleimsäure hervorgeht.

Ketosen: $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

d. Fructose	+	+	+
l. Fructose	—	—	—

Einbasische Säuren:



Sie besitzen dieselben Zeichen wie die entsprechenden Aldosen.

¹⁾ Das Osazon der Arabinose, welches nach dieser Formel ebenfalls noch ein asymmetrisches Molekül besitzt, zeigt nun allerdings keine wahrnehmbare Drehung. Ich habe daraus früher (Tageblatt der Naturforscherversammlung zu Heidelberg 1889, Seite 247) den Schluss gezogen, dass in der Arabinose nur das eine der Aldehydgruppe benachbarte asymmetrische Kohlenstoffatom die optische Activität bedinge. Diese Anschauung ist indessen jetzt nicht mehr haltbar und es muss vielmehr als ein Zufall betrachtet werden, dass das Osazon keine sichtbare Drehung zeigt. Ich habe nun aus dem Arabinosazon nochmals das Arabinoson dargestellt und gefunden, dass dasselbe eine allerdings schwache, aber doch unverkennbare Rechtsdrehung besitzt.

Aldehydsäuren: $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COH}$

Glucuronsäure + + + -

Alkohole: $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$

d. Mannit + + + +

l. Mannit - - - -

d. Sorbit - + + +

l. Sorbit + - - -

Zweibasische Säuren:

$\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$.

d. Zuckersäure - + + +

l. Zuckersäure + - - -

d. Mannozuckersäure + + + +

l. Mannozuckersäure - - - -

Ausserdem kennt man noch die Schleimsäure und Isozuckersäure. Die erstere ist optisch inactiv und liefert durch Umlagerung mit Pyridin die in der nachfolgenden Mittheilung beschriebene, ebenfalls inactive Alloschleimsäure. Höchst wahrscheinlich sind das die beiden Formen

- + - +
- - + +

Ein zweites neues Isomeres der Schleimsäure, welches aber optisch activ ist, habe ich aus der Galactonsäure durch Umlagerung mit Chinolin und nachfolgende Oxydation mit Salpetersäure erhalten. Wahrscheinlich ist das eine der beiden Formen

+ - + +
- + - -

Dann würden für die Isozuckersäure nur die beiden Configurationen

+ - - +
- + + -

übrig bleiben.

Alle vorhergehenden Betrachtungen sind selbstverständlich nur gültig unter der Voraussetzung, dass einmal die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms der Wirklichkeit entspricht und dass ferner die Reactionen, welche die Arabinose und Xylose mit der Zuckersäure und der Trioxyglutarsäure verknüpfen, ohne stereometrische Umlagerung verlaufen.

Ich werde mich bemühen, beide Punkte durch weitere Beobachtungen zu prüfen.

Von allen Thatsachen, welche im Vorstehenden benutzt wurden, ist neu nur die Verwandlung der Xylose in die optisch inactive Tri-

oxyglutarsäure und der Vergleich derselben mit dem entsprechenden Producte aus Arabinose.

Inactive Trioxyglutarsäure.

Die Verwandlung der Xylose in eine zweibasische Säure durch Oxydation mit Salpetersäure ist schon von Wheeler und Tollens¹⁾ studirt worden. Sie gewannen ein schwer lösliches Kalksalz, welches sie für ein Gemenge von trioxyglutarsaurem und trioxybuttersaurem Calcium hielten; dagegen ist ihnen die Isolirung der reinen Trioxyglutarsäure nicht gelungen.

Für die Bereitung der Säure erhitzt man nach der von Kiliani für die Oxydation der Arabinose gegebenen Vorschrift²⁾ 1 Theil Xylose mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.2 während acht Stunden auf 40° und verdampft dann die Lösung in einer Platinschale möglichst rasch unter fortwährendem Rühren auf dem Wasserbade zum Syrup. Um den Rest der Salpetersäure möglichst zu vertreiben, wird der Rückstand in wenig Wasser gelöst und abermals verdampft. Jetzt löst man den Syrup in der fünfzehnfachen Menge Wasser und kocht mit überschüssigem Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaction. Die mit Thierkohle behandelte und heiss filtrirte gelbbraune Lösung scheidet beim längeren Stehen bei Zimmertemperatur den grössten Theil des trioxyglutarsauren Calciums als gelbes Krystallpulver ab. Eine weitere Quantität erhält man aus der im Vacuum concentrirten Mutterlauge.

30 g Xylose lieferten im Ganzen 18 g Kalksalz. Um die freie Säure zu gewinnen, trägt man das gepulverte Salz in eine verdünnte Lösung von Oxalsäure, von welcher ungefähr die berechnete Menge angewandt wird, ein. Ein kleiner Ueberschuss wird schliesslich genau mit Calciumcarbonat ausgefällt und die filtrirte Lösung nach dem Entfärben mit Thierkohle im Vacuum zum Syrup eingedampft; derselbe erstarrt in der Regel sofort durch Krystallisation der Trioxyglutarsäure.

Dieselbe wird am besten in viel reinem, heissem Aceton gelöst. Aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung scheidet sich dann die Säure in schön ausgebildeten farblosen langgestreckten Tafeln ab, welche im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $C_5H_8O_7$ haben.

- I. 0.1885 g Substanz gaben 0.2275 g Kohlensäure und 0.088 g Wasser.
- II. 0.2654 g Substanz gaben 0.3203 g Kohlensäure und 0.1071 g Wasser.
- III. 0.2018 g Substanz gaben 0.2451 g Kohlensäure und 0.0762 g Wasser.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 254, 318.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3006.

Ber. für $C_5H_8O_7$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	33.3	32.9	32.9	33.1 pCt.
H	4.4	4.88	4.48	4.2 >

Die Säure ist in Wasser und heissem Alkohol ausserordentlich leicht löslich und krystallisirt erst beim Verdunsten dieser Lösungen wieder heraus. In warmem, reinem Aceton löst sie sich viel schwerer, in Chloroform und Aether ist sie fast unlöslich. Sie schmilzt bei 145.5° (corr.) und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Gasentwicklung. Sie ist optisch inactiv. Der Versuch wurde mit einer zwölfprocentigen Lösung im 1 dm-Rohr ausgeführt unter Bedingungen, bei welchen eine Drehung von 0.05° der Beobachtung nicht hätte entgehen können. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung nicht, dagegen die ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen unter Bildung eines Silberspiegels. Die Lösung der freien Säure wird durch Bleiacetat und Barytwasser gefällt. Baryumacetat liefert ebenfalls einen Niederschlag, welcher sich aber im Ueberschuss wieder auflöst. Silbernitrat giebt mit der freien Säure keinen Niederschlag, wohl aber mit der Lösung der neutralen Salze.

Das Calciumsalz bleibt, wenn es aus der rohen Säure mit Calciumcarbonat dargestellt und genügend viel Wasser angewandt wird, in der Siedehitze in Lösung; verwendet man aber reine Säure bei dem gleichen Versuch und nimmt selbst die 40fache Menge Wasser, so scheidet sich das Salz sofort ab und die heisse filtrirte Mutterlauge enthält nur kleine Mengen derselben; dem entsprechend ist denn auch das reine krystallisirte Salz in Wasser ausserordentlich schwer löslich.

Das neutrale Kalisalz ist in Wasser sehr leicht löslich und bleibt beim Verdunsten der concentrirten Lösung zunächst als Syrup, welcher aber nach mehrtägigem Stehen krystallisirt. Das Salz wurde durch Pressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit und nochmals aus sehr wenig Wasser umkrystallisirt. Es bildet kleine aber gut ausgebildete sechsseitige Tafeln oder Prismen, welche die Zusammensetzung $C_5H_8O_7K_2 + 2H_2O$ besitzen. Das Krystallwasser entweicht erst vollständig bei 130° .

0.279 g des Salzes verloren nach zweistündigem Trocknen bei 100° und nach weiterem sechsstündigem Erhitzen auf 130° 0.034 g Wasser.

Ber. für $2H_2O$	Gefunden
12.3	12.2 pCt.

0.2342 g des trockenen Salzes gaben 0.1573 g Kaliumsulfat.

Berechnet	Gefunden
30.5	30.1 pCt.

Durch die Zusammensetzung des Kalisalzes, den höheren Schmelzpunkt und die optische Inactivität unterscheidet sich die Säure scharf

von der isomeren Verbindung, welche Kiliani aus der Arabinose erhielt.

Erwärmt man die zehnpcentige Lösung der Säure mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, so beginnt etwa nach einer halben Stunde die Abscheidung des neutralen Hydrazids; dasselbe bildet farblose Blättchen und ist in heissem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. Es beginnt gegen 175° zu sintern und zersetzt sich beim raschen Erhitzen gegen 210° unter starker Gasentwicklung.

Verwandlung der inactiven Trioxyglutarsäure in Glutarsäure.

Obschon die Constitution der Xylose durch ihre Beziehungen zur l. Zuckersäure festgestellt ist und daraus mit grosser Wahrscheinlichkeit der Schluss gezogen werden kann, dass auch die vorliegende zweibasische Säure eine normale Kohlenstoffkette enthält, so schien es doch bei der Wichtigkeit, welche die Kenntniss derselben in den Speculationen über die Configuration der Zuckerarten hat, nicht überflüssig, ihre Beziehungen zur Glutarsäure durch einen directen Versuch festzustellen. Zu dem Zwecke wurde 1 Theil der Oxyssäure mit 10 Theilen concentrirter Jodwasserstoffsäure und $\frac{1}{2}$ Theil amorphem Phosphor 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, dann mit Wasser verdünnt, filtrirt und der Jodwasserstoff mit Silberoxyd entfernt. Die warm filtrirte farblose Lösung wurde durch Salzsäure vom Silber befreit und zum Syrup verdampft. Der letztere erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Zur Reinigung wurde das Product aus heissem Benzol umkrystallisirt und besass dann die Eigenschaften der Glutarsäure. Die feinen Nadeln schmolzen bei $95-96^{\circ}$, destillirten unzersetzt und gaben das charakteristische, in Wasser schwer lösliche Zinksalz. Die Ausbeute an ganz reiner Glutarsäure betrug allerdings nur 15 pCt. von der angewandten Oxyssäure, in Wirklichkeit ist aber die Menge jedenfalls viel grösser; denn der Versuch wurde nur mit $1\frac{1}{2}$ g Oxyssäure ausgeführt, und bei so kleinen Mengen ist die Herstellung von reinen Präparaten selbstverständlich mit unverhältnissmässig grossen Verlusten verbunden.

Optisches Verhalten der Trioxyglutarsäure aus Arabinose.

Die Säure wurde von Kiliani optisch nicht untersucht. Für den folgenden Versuch diente ein Präparat, welches nach seiner Vorschrift ¹⁾ dargestellt und durch Umkrystallisiren aus reinem Aceton gereinigt war. Dasselbe zeigte den von Kiliani angegebenen Schmelzpunkt 127° .

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3006.

Für die Bestimmung des Drehungsvermögens diente eine wässrige Lösung, welche 9.59 pCt. Säure enthielt und das spec. Gewicht 1.0441 besass. Dieselbe drehte bei 20° im 1 dm-Rohr 2.27° nach links; daraus berechnet sich die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -22.7$. Die Drehung war nach 24stündigem Stehen der Lösung unverändert.

Die obigen Betrachtungen über die Configuration der Glieder der Zuckergruppe lassen eine ganze Reihe von Umwandlungen voraussehen, welche experimentell mit den jetzigen Methoden verfolgt werden können. Als Beispiel mag

die Reduction der Mannozuckersäure

angeführt werden. Wenn dieselbe die oben angenommene Configuration



besitzt, so wird es gleichgültig sein, welches der beiden Carboxyle reducirt wird. Mit anderen Worten, es kann nur eine einbasische Säure bei dieser Reaction entstehen und das muss die *d*-Mannonsäure sein. Der Versuch hat diesen Schluss bestätigt.

8 g des Doppellactons der *d*-Mannozuckersäure wurden in 80 g Wasser gelöst und in die stark abgekühlte, mit verdünnter Schwefelsäure sauergehaltene Flüssigkeit unter heftigem Umschütteln allmählich 100 g 2½ procentiges Natriumamalgam eingetragen. Jetzt wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge übersättigt, um die noch unveränderte Lactongruppe in Carboxyl zu verwandeln und dann zur Reduction der entstandenen Aldehydgruppe die Behandlung mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung fortgesetzt, bis die Flüssigkeit Fehling's Lösung nicht mehr reducirte. Zur Isolirung der gebildeten einbasischen Säuren wurde die neutrale Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation des Natriumsulfats eingedampft, jetzt soviel Schwefelsäure hinzugefügt, dass alle organischen Säuren in Freiheit gesetzt wurden und die Lösung in kochenden absoluten Alkohol eingetragen. Aus der alkoholischen Mutterlauge konnte eine reichliche Menge von reinem *d*-Mannonsäurelacton isolirt werden. Eine isomere Säure wurde dagegen nicht beobachtet.

Bei diesen Versuchen habe ich mich der werthvollen Hilfe des Hrn. Dr. Oscar Piloty erfreut, wofür ich demselben besten Dank sage.

296. G. Forssell: Ueber die Einwirkung des Aethylendiamins auf Thioamide.

[Vorläufige Mittheilung.]

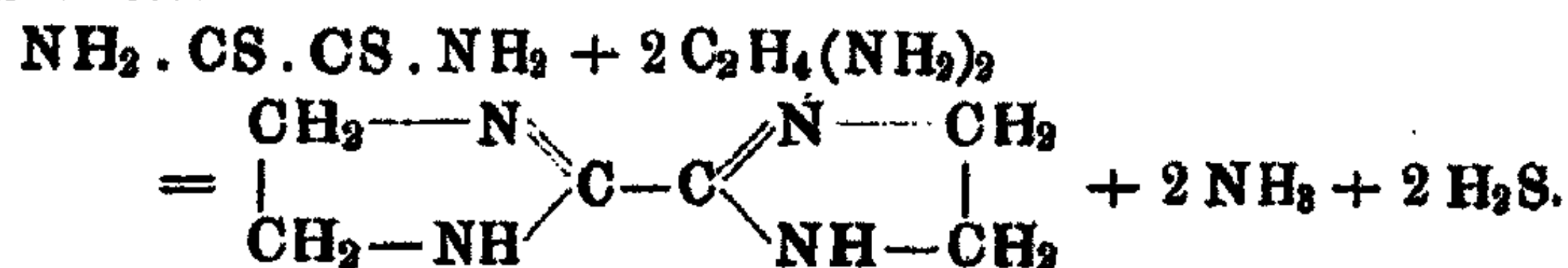
(Eingegangen am 9. Juni.)

Durch Erhitzen des Dibenzoyl- beziehungsweise Diacetylderivates des Aethylendiamins über seinen Schmelzpunkt hat A. W. v. Hofmann Anhydroverbindungen dargestellt, die er Aethylenbenzenyl- beziehungsweise Aethylenäthyldiamin nennt und welchen er die Formeln:



zuertheilt.

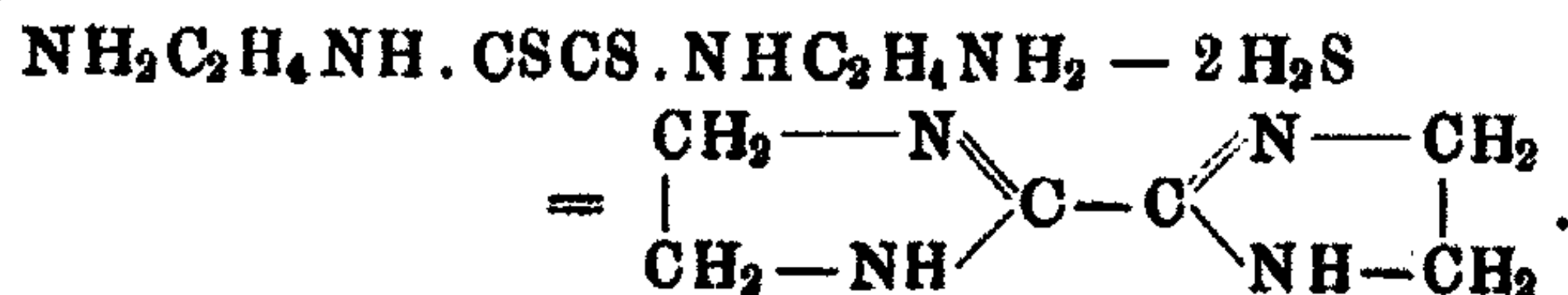
Es ist mir gelungen, solche Anhydroverbindungen auch bei Einwirkung des Aethylendiamins auf Thioamide zu erhalten. Wenn man Aethylendiamin und Rubeanwasserstoff (Dithiooxamid) vermischt, so entsteht eine lebhafte Entwicklung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff, und es resultirt ein Körper, welcher sowohl den Reactionserscheinungen als der Analyse entsprechend nach folgendem Schema gebildet ist:



Da sich zunächst der Geruch nach Ammoniak allein zu erkennen giebt, ist es wahrscheinlich, dass die Reaction in zwei Stufen verläuft, indem zuerst ein substituirtes Amid entsteht nach dem Schema:



welches sich dann unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff ringförmig schliesst:



Die Analyse ergab:

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4$	Gefunden
C	52.17	52.78 pCt.
H	7.25	7.41 „
N	40.58	40.22 „

Die Verbindung ist eine starke zweisäurige Base, welche auch in sehr verdünnter wässriger Lösung alkalisch reagirt und in Mineralsäuren sehr leicht löslich ist. Ausser der Base selbst wurden analysirt das Chloroplatinat und das Pikrat.

Die Analyse des Platinats ergab folgende Werthe:

Berechnet für $C_6H_{10}N_4 \cdot H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 35.70	35.31 pCt.

Die Analyse des Pikrats ergab:

Berechnet für $C_6H_{10}N_4 \cdot 2C_6H_5(NO_2)_3OH$	Gefunden
N 23.49	23.79 pCt.

Durch Erwärmen berechneter Mengen Aethylendiamin und Thio-benzamid auf dem Wasserbade habe ich das Hofmann'sche Aethylenbenzenyldiamin erhalten. Dass die von mir in dieser Weise dargestellte Verbindung mit dem Aethylenbenzenyldiamin identisch sei, war schon aus der Natur der reagirenden Körper zu vermuthen und wurde auch durch den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften der Substanz bestätigt. Eine Platinbestimmung des Chloroplatinats ergab einen Werth von 27.32 anstatt des berechneten von 27.88 pCt.

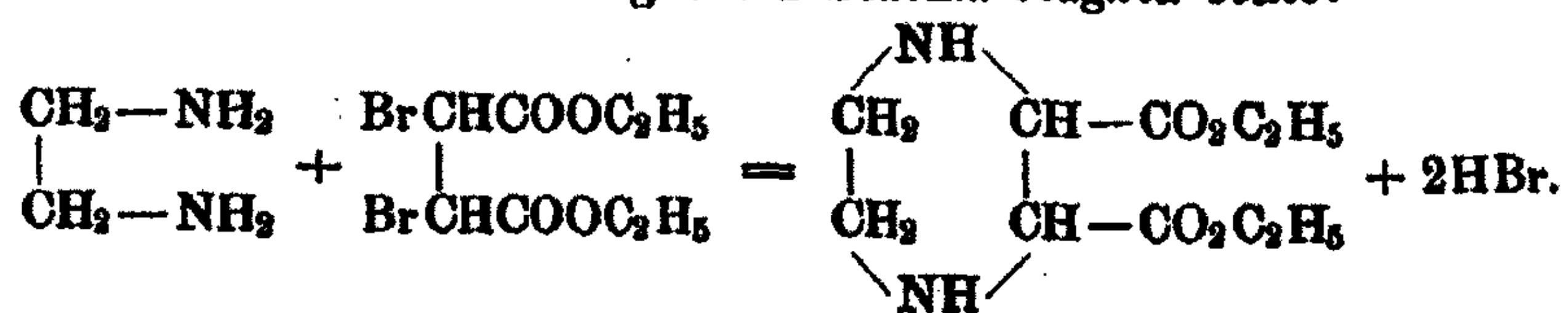
Auch auf Thioharnstoff und Xanthogenamid wirkt Aethylendiamin unter Entwicklung von Schwefelammonium ein. Die Producte sind noch nicht näher untersucht. Da vermuthlich auch nicht geschwefelte Säureamide die nämliche Reaction mit Aethylendiamin geben, habe ich die Absicht, Versuche sowohl in dieser Richtung anzustellen, als auch das Verhalten der Amide, Thioamide, Ester und Thioester zu den fetten und aromatischen Diaminen mit benachbarten Amidgruppen im Allgemeinen zu prüfen.

Upsala. Universitätslaboratorium, im Juni 1891.

297. G. Forssell: Ueber die Einwirkung des Aethylendiamins auf den Dibrombernsteinsäureester.

(Eingegangen am 9. Juni.)

Bekanntlich liefert Aethylendiamin mit Aethylenbromid das Bromhydrat des Piperazins. Von dieser Thatsache ausgehend, liegt es nahe, zu prüfen, wie sich Aethylendiamin gegen andere Bromadditionsproducte verhält. So konnte man erwarten, dass z. B. der Dibrombernsteinsäureester nach folgendem Schema reagiren sollte:

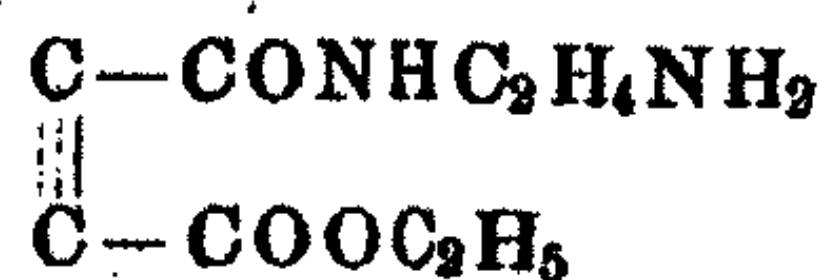


Um dieses zu prüfen, vermischte ich eine alkoholische Lösung von Dibrombernsteinsäureester (1 Mol.) mit durch Destillation über metallischem Natrium entwässertem Aethylendiamin (2 Mol.) und erwärmte auf dem Wasserbade. Um zu vermeiden, dass das Aethylendiamin als Alkali nur bromwasserstoffziehend wirken sollte, wendete ich absoluten Alkohol an. Nach einigen Minuten entstand eine Trübung der Lösung und die Krystallabscheidung begann. Bald erstarrte die ganze Flüssigkeit krystallinisch. Der Niederschlag bestand zum grössten Theil aus bromwasserstoffsäurem Aethylendiamin. Die abgesaugte Lösung wurde im Vacuum der freiwilligen Verdunstung überlassen, der trockene Rückstand mit Wasser gewaschen und schliesslich aus heissem Alkohol umkrystallisirt. So wurden schöne, farblose Nadeln oder Säulen erhalten vom Schmelzpunkt 161°.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{10}H_{18}N_2O_4$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C 52.17	52.07	52.47	—	— pCt.
H 7.83	6.11	6.52	—	— „
N 12.17	—	—	15.93	15.38 „

Die Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen zeigen deutlich, dass der erwartete Körper nicht entstanden ist. Dagegen genügen die Analysen der Formel:



in ziemlich befriedigender Weise. Diese Formel fordert folgende Werthe: Kohlenstoff 52.17, Wasserstoff 6.52, Stickstoff 15.21 pCt. Ungeachtet der Abwesenheit von Wasser hat also das Aethylendiamin ganz einfach bromwasserstoffziehend gewirkt. Dieses wird ausserdem dadurch bestätigt, dass ein Versuch mit bromirtem Zimmtsäureester ein bei Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung ausfallendes Oel gab, welches, mit alkoholischem Kali verseift, das Kalisalz der Phenylpropiolsäure, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot COOKa$, lieferte.

Der erhaltene Körper ist somit ein amidoäthylsubstituierter Ester des Monamids der Acetylendicarbonsäure. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali fällt das Kalisalz als spitze Nadeln nieder. Um das Salz zu reinigen, wurde es in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Dabei aber fiel es als ein Oel aus. Die Wasserlösung des Salzes giebt mit Silbernitrat, Kupfersulfat und Baryumchlorid Niederschläge. Das Kupfersalz wird fast unmittelbar unter Gasentwicklung zersetzt.

Upsala. Universitätslaboratorium, im Juni 1891.

298. **Pedro Arata und Carl Gelzer: Ueber das Morrenin und das Morrenol.**

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

Zu den amerikanischen *Asclepias*-arten, die vielfache medicinische Anwendung finden, gehört die von Grisebach in seinen »*Plantae Lorenzianae*« (Göttingen 1871, Seite 63 u. ff.) zum ersten Mal beschriebene *Morrenia Brachystephana*, in Argentinien Tásis genannt. Die Pflanze wächst wild im ganzen Gebiet der argentinischen Republik, wird aber jetzt der feinen Seidenhaare wegen, welche die Früchte enthalten, und die bisher von Indianern und Gauchos als Zündschwamm verwendet wurden, zur Ausbeutung vegetabilischer Seide im Grossen angebaut.

Den reichen Milchsaft des Rhizoms und der Früchte benutzen die Einwohner als Hausmittel gegen verschiedene Krankheiten; hauptsächlich aber wird er milcharmen Frauen verabreicht, da er die Absonderung der Milch in hohem Grade befördert. Ueber diese Eigenschaft sind ausführliche Berichte im »*Boletín oficial de la Exposición nacional de Córdoba en 1871*« Seite 63 ff. enthalten.

Der erste der Verfasser, selbst Arzt und Mitglied des nationalen Gesundheitsrathes, hat während anderthalb Jahren systematische Versuche mit dem Saft der »Tásis« in dieser Beziehung gemacht. So blieb bei seiner Frau 70 Tage nach der Geburt eines Sohnes die Milch beinahe ganz aus. Es wurde ihr eine Infusion des Milchsaftes genannter Pflanze gereicht. In kürzester Zeit stellte sich die Milch so reichlich ein, dass das Kind ohne Zuhilfenahme einer Amme gestillt werden konnte. Die tägliche Dosis, die verabreicht wurde, war etwa 30 g. Die Infusion ist gelblich und schleimig, hat süsslichen Geschmack mit bitterm Nachgeschmack. Sie ist nicht unangenehm zu nehmen, verursacht aber die ersten Male leichten Brechreiz und etwas Kopfschmerz; weiter wurde etwas vermehrte Schweissabsonderung bemerkt; der übrige Zustand blieb stets normal.

Gegenwärtig beschäftigen sich verschiedene Aerzte in Buenos Ayres mit dem Studium dieses Heilmittels.

Die botanischen Merkmale der *Morrenia Brachystephana* finden sich ausführlich in oben genanntem Werk von Grisebach.

Wir haben die Wurzeln und Früchte dieser Pflanze einer chemischen Untersuchung unterzogen und theilen im Folgenden unsere Resultate in Kürze mit:

Das Rhizom ist dunkelgelb, sein holziger Theil schön citronengelb; seine Länge variirt sehr, der Durchmesser ist 1—3 cm.

Das specifische Gewicht ist, in Rüdorff's Apparat bestimmt, 0.631, der Wassergehalt 9.06 pCt. Asche enthält die bei 105° getrocknete Wurzel 9.30 pCt. Sie enthält Silicate, Carbonate, Phosphate und Chloride von Calcium, Natrium, Magnesium, Kalium. Dazu Spuren von Mangan und Eisen. Aether, der als Extractionsmittel während 3 Tagen auf das fein gestossene Rhizom einwirkte, entzog ihm 3.87 pCt. Stoffe. Die ätherische Lösung war durch Chlorophyll grün gefärbt und zeigte saure Reaction. Beim Abdunsten des Aethers blieb eine grüne, hornartige, aromatisch riechende Masse zurück, die ausser Chlorophyll noch Harze, Fettsäuren und wachsartige Körper enthielt. Alkaloide konnten nicht nachgewiesen werden. Alkohol entzog dem Aetherextract einen gelbweissen, bei 60° schmelzenden wachsartigen Körper.

Der mit Aether erschöpfte Theil der Wurzel wurde 20 Stunden unter Rückfluss mit starkem Weingeist behandelt, wobei 1.52 pCt. der Materie in Lösung gingen. Die gelbe Lösung reagirt neutral. Nach Verjagen des Alkohols und Aufnehmen mit Wasser schieden sich an der Oberfläche des letzteren einige Flocken harziger Substanz ab, die durch Filtration entfernt wurde. Nach Entfernen des Wassers auf dem Wasserbade blieb ein rothbrauner, syrupöser Rückstand zurück, der in Alkohol und Wasser löslich ist. Er enthält Krystalle von Chlornatrium und Chlorkalium, sowie von apfelsaurem Kalk. Die alkoholische Lösung des Rückstandes gab Niederschläge mit Jodjodkaliumlösung, Tannin, Platinchlorid, mit phosphormolybdänsaurem Natrium und Phosphorantimonsäure, was die Anwesenheit eines Alkaloïds ausser Zweifel setzte.

Die nun folgende Extraction der bereits mit Aether und Alkohol erschöpften Wurzel stellte die Anwesenheit von Stärke, Albumin und Gummi fest. Bei darauf folgender Behandlung mit salzsäurehaltigem Wasser (20 ccm Salzsäure auf 500 ccm Wasser) und Neutralisiren mit Ammoniak erhielten wir reichlich oxalsauren Kalk (2 g oxalsauren Kalk auf 80 g Substanz).

Der Auszug mit Wasser, sowie der mit salzsäurehaltigem Wasser gaben nur sehr schwache Alkaloïd-Reactionen, woraus wir schlossen, dass das Alkaloïd zum weitaus grössten Theil in der alkoholischen Lösung vorhanden sein müsse.

Bei der Destillation der Wurzel mit Kalk entstand etwas Ammoniak, aber ein flüchtiges Alkaloïd war nicht nachzuweisen.

Zur Darstellung des Alkaloïds verfahren wir nach Methode Stas-Dracendorff.

Die möglichst fein gestossene Wurzel wurde 3—4 Tage mit zweiprocentiger Schwefelsäure macerirt. Wie spätere Versuche zeigten, wendet man an Stelle von Schwefelsäure besser zweiprocentige Salzsäure an.

Die hierauf filtrirte Flüssigkeit wurde zur Syrupconsistenz verdampft, mit calcinirter Magnesia in geringem Ueberschuss behandelt, auf dem Wasserbade zur vollen Trockne gebracht, pulverisirt und bei 30—50° mit Weingeist ausgezogen, filtrirt und die alkoholische Lösung zum Extract concentrirt.

Harzige Bestandtheile entfernten wir durch Auswaschen mit Petroläther und Benzol, denn das Alkaloid ist in diesen Solventien unlöslich.

Der so bleibende Rückstand wurde in Chloroform oder Amylalkohol, worin er vollständig löslich ist, wiederholt gelöst. Beim Verdampfen des Lösungsmittels blieb eine dunkelbraunrothe, gelatinöse Masse von scharfem Geruch und äusserst bitterem Geschmack zurück. Der Körper schmilzt bei 106°, ist löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Amylalkohol und giebt scharf alle charakteristischen Alkaloidreactionen. Wir nennen den so erhaltenen Körper »Morrenin«. Da die Saftzeit der Pflanze bereits vorüber war, konnten wir indessen aus Mangel an Material das Morrenin weder in genügender Menge, noch in nöthiger Reinheit darstellen, um zur Analyse schreiten zu können. Die Untersuchung wird bei günstiger Zeit fortgesetzt.

Erwähnen wollen wir nur noch, dass das von Harnack im »Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie«, Band II., pag. 303 und 434 beschriebene Asclepiadin, weil in Aether löslich, nicht identisch mit dem Morrenin sein kann. Das von Gram in oben genanntem Werk XIV., 389 beschriebene Asclepiadin ist ein Glycosid, was das Morrenin nicht ist, und das Asclepion von List zeigt keine physiologischen Eigenschaften.

Aus dem Angeführten schliessen wir, dass das Morrenin sehr wahrscheinlich ein neues Alkaloid darstellt.

Buenos Ayres, im Mai 1891. Oficina quimica municipal.
Privatlaboratorium des Prof. Dr. Arata.

299. Pedro Arata und Carl Gelzer: Ueber das Morrenol.
[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

Gleichwie die Wurzel der *Morrenia Brachystephana*, vulgo Tásis, einen Milchsafte enthält, woraus wir das Morrenin darstellen, so sind auch die birnengrossen Früchte der Pflanze sehr saftreich.

Sie wurden geschnitten, ausgepresst und der aromatisch riechende gelbweisse Milchsafte einige Stunden der Ruhe überlassen. Innerhalb

weniger Stunden scheiden sich weisse Flocken ab, und in 24 Stunden coagulirt der ganze Saft wie Milch. Die vom Coagulum gesonderte Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt, wobei sich viel eiweisshaltige Substanz ausschied. Die neuerdings filtrirte Flüssigkeit concentrirten wir im Wasserbade und erhielten so ein bräunlichweisses Extract, durchsetzt von Chlorkaliumkrystallen.

Der Extract ist unlöslich in Aether, löslich in Wasser, Alkohol und Amylalkohol, zeigt alle Alkaloidreactionen, kurz erwies sich mit dem aus der Wurzel dargestellten Morrenin als identisch.

Das Coagulum, eine in Wasser unlösliche Masse, schmilzt bei leichtem Anwärmen auf dem Platinspatel und verbrennt mit starkem Kautschukgeruch. Warmer Alkohol nimmt es fast völlig auf; die filtrirte Lösung ist hellgelb.

Der in Weingeist unlösliche, harzige Theil des Coagulums wird von Schwefelkohlenstoff leicht aufgenommen und beim Abdunsten des letztern als schön hellgelbes Harz mit ausgeprägtem Geruch nach Kautschuk zurückgelassen.

Salpetersäure reagirt lebhaft mit diesem Harz unter Bildung eines gelben, in Wasser und Alkohol unlöslichen Nitrokörpers, der nicht weiter untersucht wurde. Aus der alkoholischen Lösung des Coagulums fällt beim Erkalten eine weisse, krystallinische Substanz aus, die durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol gereinigt wurde.

Dieser Körper ist ganz unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, wird aber in der Wärme davon reichlich aufgenommen, sowie auch von Aether und Petroläther. Kalte concentrirte Schwefelsäure färbt ihn roth, warme löst ihn auf. Gleiches Verhalten bezüglich der Löslichkeit zeigen auch Salz- und Salpetersäure. Giebt man zur Säurelösung überschüssiges Wasser, so fällt eine weisse Substanz aus. Ob der ursprüngliche Körper aber vorlag, das konnten wir aus Substanzmangel einstweilen nicht feststellen.

Der eben beschriebene Körper, den wir »Morrenol« nennen, schmilzt bei 168°.

Seine Elementarzusammensetzung geht aus den folgenden 2 Analysen hervor:

- I. 0.1640 g Substanz gaben 0.1590 g Wasser und 0.4923 g Kohlensäure.
 II. 0.1447 g Substanz lieferten 0.1431 g Wasser und 0.4315 g Kohlensäure.
 was entspricht

	I.	II.	Mittel
C	81.36	81.86	81.61 pCt.
H	11.02	10.77	10.89 »

Zahlen, die der Formel: $C_{14}H_{22}O$, oder auch der Formel: $C_{15}H_{24}O$ entsprechen können.

Das Morrenol hat zweifelsohne Verwandtschaft mit dem von List aus der *Asclepia Syriaca* (Annalen der Chemie und Phar-

macie LXIX, 125) und mit dem Cynanchol, das A. Butlerow aus dem Saft der *Cynanchum acutum* (*Mélanges physiques et chimiques du Bulletin de l'Académie Imp. de St. Petersburg, Tome IX, pag. 381*) darstellte. Doch ist es mit keinem von beiden identisch.

Zwar ist die Elementarzusammensetzung des Morrenols und des Cynanchols sehr ähnlich (Cynanchol: C = 81.65, H = 11.11), doch schmilzt ersteres bei 168°, letzteres bei 135–140°.

Das Asclepion von List schmilzt bei 104° und enthält 74.8 pCt. Kohlenstoff und 10.77 pCt. Wasserstoff.

Wir glauben in Folge dessen zur Annahme berechtigt zu sein, dass unser Morrenol ein bisher unbekannter Körper ist.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Buenos Ayres, im Mai 1891. Oficina química municipal.
Privatlaboratorium des Prof. Dr. Arata.

**300. J. Traube: Zur Dissociationshypothese.
Ueber den Gefrierpunkt verdünnter wässriger Lösungen von
Nichtelektrolyten und Elektrolyten.**

(Eingegangen am 8. Juni.)

Im Anschluss an eine soeben in diesen Berichten¹⁾ erschienene Veröffentlichung habe ich über die Ausführung der kryoscopischen Methode noch die folgenden Einzelheiten mitzuteilen.

Die Richtigkeit der Thermometerangaben in der Nähe des Nullpunkts wurde in der Weise geprüft, dass durch Loslösung eines Quecksilberkügelchens in dem oberhalb der Theilung befindlichen Quecksilberbehälter meines Thermometers eine Verlegung des Nullpunkts vorgenommen wurde; die Ergebnisse waren dieselben.

Die täglichen Bestimmungen des Nullpunkts erwiesen sich als dringend erforderlich, zumal wiederholt bei grösserem Wechsel der Zimmertemperatur Aenderungen bis 0.01 ja 0.02° beobachtet wurden.

Eine Hauptbedingung für Erzielung guter Resultate war das Arbeiten unter genau gleichen Verhältnissen.

Als Temperatur der Kältemischung wählte ich zweckmässig 3 bis 4° C. Zu grosse Reibung des Rührers am Thermometergefässe vermied ich, und zog es vor, die dringend erforderlichen ständigen Vibrationen des Thermometers durch Bewegung der Stativklammer herbeizuführen.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1821, 1891.

Es wurde bereits erwähnt, dass bei Wasser und verdünntesten Lösungen der definitive Quecksilberstand erst nach 5—10 Minuten erreicht wurde; bei den concentrirten Lösungen trat dieser höchste Quecksilberstand schon nach 2—3 Minuten ein, blieb dann abgesehen von den concentrirtesten Lösungen einige Minuten constant, um allmählich, in Folge der Eisausscheidung zu sinken. Der so beobachtete Gefrierpunkt war daher wohl mit einem, wenn auch geringen so doch constanten, von der Grösse der Eisausscheidung abhängigen Fehler behaftet, so dass eine Correctur erforderlich war. Der Fehler war aber keineswegs der mit der Eisausscheidung verbundenen grösseren Concentrirung der Lösung proportional, sondern ganz wesentlich geringer wohl schon deshalb, weil das mehr oder weniger fein vertheilte Eis ja einen grösseren Theil der concentrirten Lösung fest einschloss. Um den Fehler zu bestimmen, wurden einmal Lösungen grösstentheils in Eis verwandelt, das Eis mit eingeschlossener Lösung aufgethaut, und die Gefrierpunkte dieser wieder verflüssigten Lösung mit der ursprünglichen Lösung verglichen. Dann aber wurde ein grosser Theil, auch der concentrirtesten Lösungen 10 und 20 Minuten beobachtet, und das Sinken des Gefrierpunkts in den ersten und letzten 10 Minuten nach vorhergegangenen kräftigen Rühren und Vibriren des Thermometers festgestellt. Es ergab sich so, dass für Gefrierpunktserniedrigungen von 2° C. die Correction nur $0.02-0.025^{\circ}$, bei 1° nur 0.015° , bei 0.5° nur 0.01° , bei 0.3° nur 0.005° betrug und bei 0.05° schon vernachlässigt werden konnte. Diese Correctionen wurden bei den von mir veröffentlichten Werthen angebracht. Für die verdünntesten Lösungen empfahl es sich, nicht nur den nach 10 Minuten langem ständigen Vibriren und Rühren erreichten höchsten Quecksilberstand mit demjenigen des Wassers zu vergleichen, sondern es zeigte sich, dass auch die in gleichen Zeitintervallen nach 3 und 5 Minuten gemessenen relativen Quecksilberhöhen bei gleichartiger Bewegung der Flüssigkeit und des Thermometers dasselbe Resultat ergaben. Indem ausserdem noch die Quecksilberhöhe durch Fallenlassen des Quecksilbers festgestellt wurde, war es möglich, auch $\frac{1}{128}$ ja selbst $\frac{1}{256}$ moleculare Lösungen mit einer Annäherung zu untersuchen, welche jedenfalls 0.005° Fehler ausschloss.

Obwohl ich es für richtiger halte, mit Rüdorff, Raoult und de Coppet¹⁾ Lösungen zu wählen, bei denen der Gehalt der Lösung an ungelöster Substanz auf 100 g Wasser bezogen wird, habe ich mit Hrn. Arrhenius Grammmolekeln pro Liter der Lösung gewählt, und zwar nur deshalb, um einen bequemen Vergleich mit dem elektrischen Leitvermögen durchführen zu können, welches bekanntlich stets auf moleculare bzw. äquivalente Lösungen berechnet wurde.

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. II, 493, 1888.

Gefrierpunkte wässriger Lösungen:

No.	M	Grammmoleküle im Liter der Lösung									
		2	1	1/2	1/4	1/8	1/16	1/32	1/64	1/128	
1.	Acetamid	—	—	0.978	0.500	0.263	0.143	0.082	0.050	0.028	59
2.	Phenol	—	—	—	0.490	0.261	0.145	0.080	0.042	0.025	94
3.	Harnstoff	—	1.910	0.988	0.528	0.285	0.155	0.086	0.054	0.023	60
4.	Methylalkohol	—	1.998	1.006	0.528	0.278	0.158	0.088	0.038	0.018	32
5.	Aethylalkohol	4.188	1.998	1.001	0.523	0.280	0.160	0.089	0.038	0.018	46
6.	Isoamylalkohol	—	—	—	0.523	0.278	0.160	0.091	0.050	0.030	88
7.	Paraldehyd	—	—	1.058	0.545	0.288	0.160	0.089	0.040	0.020	132
8.	Chloralhydrat	—	—	1.035	0.525	0.288	0.167	0.088	0.040	0.020	165.5
9.	Aceton	—	—	0.987	0.512	0.282	0.158	0.081	0.035	0.020	58
10.	Isobutylacetat	—	—	—	—	—	—	0.093	0.042	0.026	116
11.	Mannit	—	—	—	—	—	0.150	0.082	0.046	0.020	182
12.	Rohrzucker ¹⁾	—	—	—	0.551	0.280	0.157	0.086	0.054	0.028	342
13.	Bernsteinsäure	—	—	—	0.523	0.266	0.170	0.096	0.043	0.020	118
14.	Oxalsäure	—	—	—	0.701	0.390	0.224	0.136	0.080	0.040	90
15.	Kaliumchlorid	6.94	3.423	1.740	0.903	0.466	0.268	0.152	0.082	0.041	74.5
16.	Kaliumsulfat	—	—	—	1.040	0.575	0.322	0.180	0.098	0.059	174
17.	Magnesiumsulfat	—	—	1.012	0.554	0.315	0.179	0.104	0.063	0.035	120

¹⁾ Den Rohrzucker habe ich aus der vorhergehenden Arbeit in diesen Tabellen nochmals aufgenommen, weil ich in jener ersten Mittheilung die kleine Correction, von welcher oben die Rede war, nicht angebracht hatte.

Moleculardepressionen $(M \cdot \bar{P})_{11}^C$

No.	Grammmoleküle im Liter der Lösung										
	2	1	1/2	1/4	1/8	1/16	1/32	1/64	1/128		
1.	—	—	19.6	20.0	21.0	22.9	26.2	32.0	35.8		
2.	—	—	—	19.6	20.9	23.2	25.6	26.9	32.0		
3.	—	19.1	19.8	21.1	22.8	24.8	27.5	34.6	29.4		
4.	—	20.0	20.1	21.1	22.2	25.3	28.2	24.3	23.0		
5.	20.9	20.0	20.0	20.9	22.4	25.6	28.5	24.3	23.0		
6.	—	—	—	20.9	22.2	25.6	29.1	32.0	38.4		
7.	—	—	21.2	21.8	23.0	25.6	28.5	25.6	25.6		
8.	—	—	20.7	21.0	23.0	26.7	28.2	25.6	25.6		
9.	—	—	19.7	20.5	22.6	25.3	25.9	22.4	25.6		
10.	—	—	—	—	—	—	29.3	26.9	33.3		
11.	—	—	—	—	—	—	26.2	29.4	25.6		
12.	—	—	—	22.0	22.4	25.1	27.5	34.6	35.8		
13.	—	—	—	20.9	22.9	27.2	30.7	27.5	25.6		
14.	—	—	—	28.0	31.2	35.8	43.5	51.2	51.2		
15.	34.7	34.2	34.8	36.1	38.9	42.9	48.6	52.5	52.5		
16.	—	—	—	41.6	46.0	51.5	57.6	62.7	75.5		
17.	—	—	20.2	22.2	25.2	28.6	33.3	40.3	44.8		

Die vorstehenden Tabellen bedürfen keiner Erläuterung. Die erste Horizontalcolumnne bezeichnet die Anzahl Grammmoleküle bezw. den Theil eines solchen, welcher in 1 L der Lösung enthalten war. Die Präparate stammen aus der Fabrik von C. Kahlbaum, Berlin.

Was die Genauigkeit der Resultate betrifft, so halte ich namentlich in den grösseren Verdünnungen Fehler von 0.005° bei den Gefrierpunkten für ausgeschlossen; das Gesamtergebn wird daher keinesfalls von den Fehlerquellen beeinflusst, wenngleich die absoluten Werthe der Moleculardepression in der äussersten Verdünnung $= 1/128$ nicht auf grosse Zuverlässigkeit Anspruch machen können.

Die folgende Zusammenstellung zeigt den Grad der Uebereinstimmung meiner Ziffern mit denjenigen Raoult's ¹⁾:

Magnesiumsulfat			Oxalsäure			Rohrzucker		
Gr.-Mol. pro 1 L Lösung	$\frac{M}{P}$		Gr.-Mol. pro 1 L Lösung	$\frac{M}{P}$		Gr.-Mol. pro 1 L Lösung	$\frac{M}{P}$	
	R.	T.		R.	T.		R.	T.
$\frac{1}{2}$	20.3	20.2	$\frac{1}{4}$	26.3	28.0	$\frac{1}{4}$	20.2	22.0
$\frac{1}{4}$	21.5	22.2	$\frac{1}{8}$	29.9	31.2	$\frac{1}{8}$	22.8	22.4
$\frac{1}{8}$	23.9	25.2	$\frac{1}{16}$	33.2	35.8	$\frac{1}{16}$	26.5	25.1

Meine Zahlen liegen daher zwar meist etwas höher als diejenigen Raoult's, doch ist der Curvenverlauf ein sehr ähnlicher. Ein Gleiches ergibt sich, wenn man die Zahlen von mir auf die jüngst veröffentlichten Tabellen von Pickering ²⁾ bezieht; die Differenzen sind hier zwar aus mir noch unbekanntem Gründen nicht unwesentlich grösser als diejenigen von Raoult und mir, dennoch kann die Uebereinstimmung in den Gesamtergebnissen als recht befriedigend angesehen werden. Namentlich möchte ich hervorheben, dass sowohl Pickering wie ich bei einer grösseren Anzahl von Nichtelectrolyten in der Verdünnung $\frac{1}{64}$ und $\frac{1}{128}$ nach anfänglicher Zunahme eine Abnahme der Moleculardepression beobachteten. Bei $\frac{1}{256}$ Verdünnung ³⁾ scheint je-

¹⁾ Vergl. Raoult, Zeitschr. für physik. Chem. II, 489, 1888. »Die Werthe für Zucker wurden aus der gezeichneten Curve berechnet.« Ann. chim. phys. [6], 8, 313.

²⁾ Pickering, diese Berichte XXIV, 1469, 1891.

³⁾ Ich sehe wegen der Unsicherheit der absoluten Werthe bei $\frac{1}{256}$ Verdünnung von deren Veröffentlichung ab; immerhin gab die Untersuchung auch dieser Verdünnung wichtige Anhaltspunkte für die Richtigkeit der Resultate.

doch wieder eine Zunahme zu erfolgen. Ich möchte aber dieses Resultat mit einiger Vorsicht erwähnen, wenngleich die Versuchsergebnisse zu übereinstimmend waren, als dass ich sie, wenigstens in der Mehrzahl der Fälle, auf Fehlerquellen zurückführen möchte.

Was endlich die Uebereinstimmung mit den Werthen des Hrn. Arrhenius¹⁾ betrifft, so ist dieselbe recht mangelhaft; ebenso nicht befriedigend mit denen des Hrn. Beckmann²⁾; immerhin möchte ich hervorheben, dass nicht nur die Werthe des Hrn. Beckmann u. a.³⁾ sondern selbst bei weitem die meisten Werthe des Herrn Arrhenius sowohl bei Elektrolyten wie Nichtelektrolyten in der grössten Verdünnung die Tendenz einer Zunahme erkennen lassen.

Als ein geradezu auffallendes Resultat meiner hier vorliegenden Versuche muss aber die Thatsache bezeichnet werden, dass nicht nur die bisher als constant betrachteten Werthe der Moleculardepression bei den Nichtelektrolyten, sondern auch bei den Elektrolyten mit der Verdünnung eine ausserordentliche Zunahme erfahren, um sich — anscheinend — verschiedenen constanten Endwerthen zu nähern, deren Bestimmung, wie mir scheint, von grösster Bedeutung ist; die Versuche sollen nach dieser Richtung hin von mir fortgesetzt werden.

Die 3 von mir zunächst untersuchten Salze sind als Typen für verschiedene Klassen der Salze untersucht worden; es unterliegt keinem Zweifel, dass die von Raoult gefundenen Gesetzmässigkeiten in grössern Verdünnungen weit klarer zum Ausdruck kommen müssen, als dies bis jetzt der Fall ist.

Ganz besonders möchte ich noch hinweisen, bei den ersten 12 so verschieden constituirten Stoffen, auf die meist annähernd gleiche Grösse der Moleculardepression in den Verdünnungen 1 bis $\frac{1}{32}$; nach den Untersuchungen der 3 Alkohole zu schliessen, scheint dies speciell bei Körpern derselben Reihe der Fall zu sein. Rührt dies Anwachsen der Moleculardepression von einer mit der Verdünnung zunehmenden Dissociation complexerer Moleküle her, so dürfte jenes Ergebniss um so beachtenswerthere Schlüsse gestatten⁴⁾.

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. für physik. Chemie II, 495, 1888.

²⁾ Beckmann, Zeitschr. für physik. Chemie II, 723 und 724, 1888.

³⁾ Siehe hierüber die von mir: diese Berichte XXIII, 3527, 1890 citirten Arbeiten von Klobukow, Magnanini, Paternò, Eykman u. A.

⁴⁾ Vgl. hierüber gewisse Sätze (S. 50 — 51) meiner soeben in Liebig's Ann. Chem. Pharm. erscheinenden Abhandlung: Ueber Capillaritätsconstanten organischer Stoffe in wässrigen Lösungen.

Auch für die Methode der Moleculargewichtsbestimmung, für practische Zwecke sind die vorliegenden Ergebnisse nicht zu vernachlässigen; sie scheinen weitere Aussichten nach dieser Richtung hin zu eröffnen; ganz besonders aber, und dies war der Zweck der vorliegenden Untersuchung, zeigen die Resultate, auf wie überaus schwachen Grundlagen die Hypothese der elektrolytischen Dissociation fundirt ist.

Hannover, den 1. Juni 1891.

**301. J. Traube: Zur Dissociationshypothese.
Ueber elektrisches Leitungsvermögen und Gefrierpunkt.**

(Eingegangen am 8. Juni.)

In vorhergehenden Mittheilungen glaube ich gezeigt zu haben, dass die Schlüsse, welche Hr. van 't Hoff aus dem Verhalten der Rohrzuckerlösung gezogen hat, einzuschränken sind, wenigstens soweit dieselben für die Hypothese der elektrolytischen Dissociation in Betracht kommen.

Ausser dem osmotischen Verhalten der Rohrzuckerlösung, sowie den von Hrn. Nernst¹⁾ gelegentlich kritisirten thermodynamischen Beweisen ist es aber vor Allem ein Umstand, welcher Hrn. van 't Hoff²⁾ unter Annahme der Dissociationshypothese zu der Aufstellung des Satzes von Avogadro für verdünnte Lösungen veranlasst hat: nämlich die von Hrn. Arrhenius aufgefundenen nahen Beziehungen zwischen Gefrierpunkt und elektrolytischem Leitvermögen.

Derartig einfache Beziehungen, wie Hr. Arrhenius annimmt, bestehen aber überhaupt nicht, weder bei Elektrolyten, noch bei Nichtelektrolyten.

Das Urtheil, welches ich bereits früher über die Tabellen des Hrn. Arrhenius³⁾ gefällt habe, ist durch meine Versuche mehr als bestätigt worden.

Meine Mittheilungen über die absolut unzulässige, den Tabellen zu Grunde gelegte Ostwald'sche Berechnung von μ_{∞} für Nichtleiter⁴⁾ und über die Fehler, welche aus den abweichenden Concentrationen, für welche die beiden i -Werthe der ersten Haupttabelle berechnet wurden⁴⁾, entspringen, möchte ich noch hinzufügen, dass auch

¹⁾ Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. VI, 17, 1890.

²⁾ van 't Hoff, Zeitschr. f. physik. Chem. I, 501, 1887.

³⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. I, 633, 1887 und II, 495, 1888.

⁴⁾ J. Traube, diese Berichte XXIII, 3527, 1890 und XXIV, 742, 1891.

eine sehr fehlerhafte Berechnungsweise der zweiten Tabelle¹⁾, eine nicht immer berechnete Aufstellung der den Tabellen zu Grunde gelegten Werthe für das Leitvermögen, vor Allem aber eine fehlerhafte Beobachtung der kryoskopischen Werthe das Ihrige dazu beitragen, wenn die meisten Werthe mit Fehlern von 20, 30, ja sogar 50 pCt. behaftet sind.

Die von mir befolgte elektrolytische Methode war diejenige von Kohlrausch in der von Hrn. Ostwald²⁾ beschriebenen Form. Die Elektroden, 10 mm breit und 50 mm lang, waren in einer Entfernung von etwa 1 mm fest durch Glasperlen zusammengehalten; die Constante des Apparates wurde wiederholt mittelst $\frac{1}{50}$ Chlorkaliumlösung bestimmt; das Leitvermögen des Wassers wurde in Abzug gebracht.

Leider hatten meine Elektroden nicht die vortheilhafte Form und Grösse, wie beispielsweise bei Pfeiffer³⁾ u. A.; infolge dessen erhielt auch ich wegen der Polarisationserscheinungen⁴⁾ bei den eigentlichen Nichtleitern meist zu wenig scharfe Resultate, als dass mir die Veröffentlichung in den meisten Fällen geboten erscheint.

Es kam mir aber bei diesen Stoffen auch weniger auf absolut zuverlässige Werthe an, als auf die Constatirung der Thatsache, dass die eigentlichen Nichtleiter, wie Rohrzucker, Harnstoff, Phenol, die Alkohole etc. ein elektrolytisches Verhalten zeigten, welches abgesehen von meist vorhandenen und erklärlichen quantitativen Verschiedenheiten der Werthe μ sich in nichts unterschied von dem von Hrn. Ostwald so sorgfältig studirten Verhalten der organischen Säuren. Bei all diesen Stoffen habe ich ein in den meisten Concentrationen mit wachsender Verdünnung zunehmendes moleculares Leitvermögen feststellen können; übrigens hätte es hier meiner eigenen Feststellung kaum bedurft, wie aus den folgenden mitveröffentlichten Werthen von Fock⁵⁾ sowie denen von Pfeiffer über Alkohol-Wassergemische hervorgeht.

¹⁾ Vergl. meine Anmerkung, diese Berichte XXIV, S. 1325. Hr. Arrhenius hat thatsächlich, um die Grammmolekeln pro Liter der Lösung zu erhalten, die Anzahl Gramme auf 100 ccm Wasser durch das Moleculargewicht der gelösten Substanz dividirt. Diese Zahlen wurden auf die — entsprechenden? — Concentrationen des Leitvermögens bezogen, vergl. Zeitschr. f. physik. Chem. II, 501, die Berechnung aus Raoult's Zahlen mit S. 489, 493, 494, 495 derselben Zeitschrift. Im Gegensatze hierzu vergl. die richtige Berechnung von Beckmann, dieselbe Zeitschr., Bd. II, 736.

²⁾ Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. II, 561, 1888.

³⁾ Pfeiffer, Wiedemann's Annalen XXV, 295, 1885.

⁴⁾ Vergl. hierüber die Abhandlung von Pfeiffer, Kohlrausch, Wiedemann's Annalen XXVI, sowie Reichert, Fresenius' Zeitschr. XXVIII, 10, 1889.

⁵⁾ Fock, Fresenius' Zeitschr. XXIX, 48, 1890.

Sämmtliche Werthe sind angegeben in Quecksilbereinheiten $\times 10^{-7}$.

Moleculare Concentration	Acetamid μ_{15}	Paraldehyd μ_{15}	Moleculare Concentration	Rohrzucker (Fock) Leitvermögen
$\frac{1}{2}$	0.355	0.176	1	0.02054
$\frac{1}{4}$	0.380	0.283	$\frac{1}{2}$	0.01835
$\frac{1}{8}$	0.405	0.380	$\frac{1}{5}$	0.01425
$\frac{1}{16}$	0.490	0.563	$\frac{1}{10}$	0.01283
$\frac{1}{32}$	0.589	0.701	$\frac{1}{20}$	0.01158
$\frac{1}{64}$	0.736	1.120	$\frac{1}{40}$	0.01032
			$\frac{1}{60}$	0.00896
			Wasser	0.00637

Wenngleich schon wegen der hier keineswegs einwandfreien und sehr erheblichen Correction der Werthe auf Grund des Leitvermögens des angewandten Wassers ¹⁾ auf die absolute Richtigkeit derartiger Werthe trotz des beobachteten scharfen Tonminimums kein grosses Gewicht zu legen ist, so zeigen doch diese Werthe Hrn. Ostwald und Arrhenius, wie bedenklich es ist, in Bezug auf das Leitvermögen bei den organischen Stoffen nur an Säuren, Basen und Salze zu denken. Wenn hier aus der Zunahme der Werthe μ mit fortschreitender Verdünnung auf eine fortschreitende Dissociation in Ionen geschlossen wird, so würde es nur consequent sein, dieselbe Erscheinung bei Zucker, Alkohol etc. auch auf dieselbe Ursache zurückzuführen. In welcher Weise hier allerdings die Dissociation in Ionen vor sich geht, wie die Werthe μ_{∞} zu berechnen sind, da Hr. Ostwald selbst findet, dass das Leitvermögen in Bezug auf organische Stoffe keine additive, sondern eminent constitutive Eigenschaft ist, wie die gerade bei den schlechtest leitenden Säuren so erfolgreich angewandte Formel $\frac{\mu_{\infty}(\mu_{\infty} - \mu_v)}{\mu_v^2} \cdot v = c$ auch hier anzuwenden ist, wie endlich hier der Werth i berechnet werden soll, das sind Fragen, deren Beantwortung ich Hrn. Ostwald und Hrn. Arrhenius überlassen muss.

Als Beispiele der organischen Säuren habe ich die weniger gut leitende Bernsteinsäure und die gut leitende Oxalsäure gewählt. Der Index von μ bezeichnet die Beobachtungstemperatur.

¹⁾ F. Kohlrausch, Wiedemann's Annalen XXVI, 191, 1885 und Berthelot, Ann. chim. phys. [6] 23, 19, 1891; vergl. auch die Kritik der Dissociationshypothese in dieser Arbeit von Berthelot.

Concentration	Bernsteinsäure			Oxalsäure $C_2H_2O_4$	
	μ_6	μ_{18}	μ_{95} Ostwald	μ_{15}	μ_{95} Ostwald
$\frac{1}{9}$	—	—	—	59	—
$\frac{1}{4}$	3.77	4.88	—	84	—
$\frac{1}{8}$	5.56	7.36	—	119	—
$\frac{1}{16}$	7.99	10.09	11.40	175	—
$\frac{1}{32}$	11.39	14.91	16.03	213	267
$\frac{1}{64}$	15.52	20.03	22.47	255	299
$\frac{1}{128}$	21.49	28.89	31.28	275	324
$\frac{1}{256}$	29.06	38.94	43.50	298	346
$\frac{1}{512}$	39.68	52.43	59.51	317	364
$\frac{1}{1024}$	54.37	69.32	81.64	319	383
$\frac{1}{2048}$	75.16	99.12	109.5	362	409
$\frac{1}{4096}$	91.75	116.44	—	388	—
$\frac{1}{8192}$	—	129.43	—	441	—
$\frac{1}{16384}$	—	150.37	—	502	—
$\frac{1}{32768}$	—	—	—	603	—
$\frac{1}{65536}$	—	—	—	683	—

Die Werthe von Ostwald finden sich Zeitschr. f. physik. Chem. III, 1889, S. 281 und 282. Ob Hr. Ostwald berechtigt ist, bei den organischen Säuren die Constanz der Endwerthe μ_∞ anzunehmen, möchte ich sehr bezweifeln; in welcher schwierigen Lage ihn speciell das Verhalten der Oxalsäure bringt, darüber lese man seine eigenen Ausführungen Seite 280 u. f.; aber selbst angenommen, seine mehr als willkürlich gewählten Werthe $\mu_\infty = 365$ für Oxalsäure und $\mu_\infty = 356$ für Bernsteinsäure seien richtig, so ergeben sich unter Zuhilfenahme der kryoskopischen Werthe meiner vorigen Arbeit die folgenden beiden i-Werthe¹⁾:

Concentration	Bernsteinsäure		Oxalsäure	
	10 i (kryosk.)	10 i (elektr.)	10 i (kryosk.)	10 i (elektr.)
$\frac{1}{4}$	11.5	10.1	15.4	12.3
$\frac{1}{8}$	12.4	10.2	16.9	13.2
$\frac{1}{16}$	14.7	10.2	19.3	14.8
$\frac{1}{32}$	16.6	10.3	23.5	15.8
$\frac{1}{64}$	14.9	10.4	27.7	17.0
$\frac{1}{128}$	13.8	10.6	27.7	17.5

¹⁾ Arrhenius, Zeitschr. für physikal. Chem. I, 633, 1887.

Man erkennt, da der Fehler in den correspondirenden Werthen kaum mehr als einige Zehntel betragen kann, dass bei diesen, wie bei allen anderen organischen Stoffen an eine Uebereinstimmung der beiden i -Werthe gar nicht zu denken ist.

Dass bei den Salzen die Verhältnisse nicht anders liegen, zeigen die in meiner vorhergehenden Abhandlung von mir untersuchten drei Salze. Die Concentration ist hier angegeben in Aequivalenten:

Concentration	Chlorkalium		Kaliumsulfat		Magnesiumsulfat μ_{25} Walden ¹⁾
	μ_{25} Traube	μ_{25} Walden	μ_{25} Traube	μ_{25} Walden	
$\frac{1}{4}$	—	—	62.6	—	—
$\frac{1}{8}$	97.8	—	82.2	—	—
$\frac{1}{16}$	117.0	—	98.5	—	—
$\frac{1}{32}$	128.9	127.6	112.5	116.1	68.3
$\frac{1}{64}$	133.8	131.1	121.2	123.0	77.6
$\frac{1}{128}$	138.0	133.3	128.9	128.4	86.6
$\frac{1}{256}$	144.4	135.1	136.7	132.7	95.2
$\frac{1}{512}$	149.5	136.7	142.3	136.4	103.0
$\frac{1}{1024}$	150.5	137.8	146.4	139.3	109.3
$\frac{1}{2048}$	155.7	—	152.6	—	—
$\frac{1}{4096}$	163.8	—	159.3	—	—
$\frac{1}{8192}$	163.8	—	176.1	—	—

Concentration	Chlorkalium		Kaliumsulfat, $\frac{1}{2} K_2SO_4$		Magnesiumsulfat, $\frac{1}{2} MgSO_4$ ²⁾	
	10 i (kryosk.)	10 i (elektr.)	10 i (kryosk.)	10 i (elektr.)	10 i (kryosk.)	10 i (elektr.)
$\frac{1}{4}$	—	—	24.9	19.0	13.6	—
$\frac{1}{8}$	21.0	17.0	27.8	21.8	15.4	—
$\frac{1}{16}$	23.2	18.3	31.2	24.1	18.0	—
$\frac{1}{32}$	26.3	19.2	33.9	26.1	21.8	16.1
$\frac{1}{64}$	28.4	19.5	40.8	27.4	24.2	17.1
$\frac{1}{128}$	28.4	19.8	—	28.5	—	17.9

¹⁾ Die Werthe von Walden finden sich Zeitschr. für physikal. Chem. II, 59 und 71, 1888 und I, 535.

²⁾ Für Chlorkalium wurde der Werth $\mu_{\infty} = 140.3$ von Ostwald, für Kalium- und Magnesiumsulfat die Werthe $\mu_{\infty} = 139.3$ bez. 109.3 der Berechnung mittelst der von mir gefundenen Werthe μ zu Grunde gelegt.

Ich glaube, dass ich mir nach diesen — typischen — Beispielen eine Neuberechnung der Tabellen des Hrn. Arrhenius erlassen darf.

Es würde nicht einmal der Benutzung meines Zahlenmaterials bedürfen, um zu zeigen, dass eine Beziehung zwischen Leitvermögen und Gefrierpunkt, wie Hr. Arrhenius dieselbe gefunden zu haben glaubt, keinesfalls besteht.

Hannover, den 4. Juni 1891.

302. Ossian Aschan: Ueber die Hydrirung der Benzoëssäure.

(Eingegangen am 10. Juni.)

Nachdem ich im Jahre 1889 bei der Untersuchung der in dem Erdöl von Baku vorkommenden Säuren die Hexanaphtencarbonsäure isolirt hatte¹⁾, für welche die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_2$ einer Hexahydrobenzoëssäure festgestellt wurde, bin ich bestrebt gewesen, die letztgenannte Verbindung synthetisch darzustellen. Damals lag über die Hydrirung der Benzoëssäure nur eine vor längerer Zeit ausgeführte Arbeit von Herrmann²⁾ vor. Dieser Forscher hatte die Einwirkung von Natriumamalgam in saurer Lösung studirt und gefunden, dass die Benzoëssäure hierbei grösstentheils in Benzaldehyd, resp. dessen Reductionsproducte, Benzylalkohol und einen hydrobenzoinartigen Körper übergeht, zugleich constatirte er auch die Bildung einer öligen Säure, die er Benzolinsäure nannte und der er die Formel $C_7H_{10}O_2$ einer Tetrahydrobenzoëssäure zuschrieb.

Ich habe nun vor etwa zwei Jahren die Arbeit von Herrmann wiederholt und seine Resultate bestätigen können, nur erhielt ich aus 100 g Benzoëssäure nicht mehr als etwa 8 g der hydrirten Säure, welche die Baeyer'sche Kaliumpermanganatreaction in eminenter Weise zeigte. Sie wurde in den Methylester übergeführt, eine bei 185—187° (uncorr.) siedende Flüssigkeit, deren Geruch zugleich an Benzoësäureester und Fettsäureester erinnerte.

Mit der Untersuchung der höheren Homologen des Hexanaphtencarbonsäure beschäftigt³⁾, führte ich damals die Arbeit auf diesem Gebiete nicht weiter; der erhaltene Methylester wurde bei Seite gestellt und in einem Gefäss unter Korkverschluss aufbewahrt. Als ich nun nach Jahresfrist den Inhalt untersuchte, fand ich den

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 867.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 75.

³⁾ Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchung, welche schon beendet ist, werde ich bald berichten.

Kork inwendig ganz mürbe und gebleicht, und beim Destilliren stellte es sich heraus, dass der Ester viel Wasser enthielt und in Benzoësäureester verwandelt worden war; er siedete nunmehr grösstentheils mit Ausnahme eines geringen Vorlaufes und eines kleinen harzigen Rückstandes bei 192—194°. Beim Verseifen dieser Fraction erhielt ich Benzoësäure, welche nach Umkrystallisiren und Sublimation bei 122° schmolz. Der Ester war somit bei gewöhnlicher Temperatur durch den Sauerstoff der Luft grösstentheils in Benzoësäureester zurückverwandelt. Ich erwähne diesen Umstand, weil er möglicherweise bei künftigen Structurbestimmungen dieser Tetrahydrobenzoësäure Anwendung finden kann; bekanntlich hat Herb gefunden¹⁾, dass der Dimethylester der 2.5-Dihydroterephthalsäure eine ähnliche Umwandlung in Terephthalsäureester bei Wasserbadtemperatur durch den Luftsauerstoff erleidet.

Als es meine Zeit gegen Ende des Wintersemesters erlaubte, nahm ich die Versuche zur Hydrirung der Benzoësäure wieder auf. Wegen der spärlichen Ausbeute an Hydrobenzoësäure nach dem Herrmann'schen Verfahren versuchte ich das Ziel durch Arbeiten in alkalischer Lösung zu erreichen, und bin dabei zu folgenden Resultaten gekommen.

Wenn man das Natriumsalz der Benzoësäure mit Natriumamalgam in wässriger Lösung kocht, findet allerdings eine Hydrirung statt, allein die Reaction verläuft immer träger, je mehr Alkali sich in der Lösung ansammelt, und zu gleicher Zeit scheidet sich das in Natronlauge schwer lösliche Natronsalz der Benzoësäure aus, sodass man schliesslich in sehr verdünnter Lösung arbeiten muss, was die Reaction noch mehr verzögert. Versucht man diesem Uebelstand durch zeitweiliges Abstumpfen des Alkalis mit Mineralsäuren zu entgehen, so wird wohl das Amalgam schneller verbraucht, aber der Wasserstoff wird nicht fixirt, sondern entweicht unter starkem Schäumen. Dagegen geht die Hydrirung in alkalischer Lösung schnell und vollständig vor sich, wenn man das Alkali fortwährend durch Kohlensäure bindet. Ich arbeite in folgender Weise:

50 g Benzoësäure werden in 250 ccm Sodalösung (10 pCt.) gelöst und die Lösung in einem starkwandigen, mit Luftkühlrohr versehenen Kolben, der in ein geräumiges kochendes Wasserbad eingesenkt ist, mit 2½ kg Natriumamalgam²⁾ in Portionen von 300—400 g zu-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 17.

²⁾ Das Quecksilber, welches zur Bereitung des Amalgams verwendet wird, muss sorgfältig gereinigt sein und das Amalgam in einem Gefäss bereitet werden, worin seine Verunreinigung durch fremde Metalle ausgeschlossen ist, am besten in einem hessischen Tiegel. Ein Gehalt des Amalgams an Kohlenstoff ist auch zu vermeiden, weshalb das angewandte Natrium sorgfältig von Oel

sammengebracht. Durch ein weites Glasrohr wird ein schwacher Strom von Kohlendioxyd fortwährend in die Lösung eingeleitet. Es wird fast aller Wasserstoff fixirt. Von Zeit zu Zeit ist es nöthig, das zerflossene Quecksilber zu entfernen und auch kleine Mengen von Wasser zuzusetzen, wenn kohlsaures Natrium auskrystallisiren sollte. Nach 20—25 Stunden ist die Reaction zu Ende, was man daran erkennt, dass eine kleine Probe der Flüssigkeit nach dem Ansäuern eine Säure ausscheidet, die auch nach mehrstündigem Stehen in der Kälte flüssig bleibt. Sollten sich hierbei noch Krystalle absetzen, so muss die Operation fortgesetzt werden.

Diese ölige Säure ist nicht das einzige Product der Hydrirung. Schon bald nach dem ersten Eintragen des Amalgams bemerkt man den Geruch von Benzaldehyd in den entweichenden Dämpfen, und nach beendigter Einwirkung sieht man einzelne Oeltröpfchen auf der alkalischen Flüssigkeit schwimmen, welche aus Benzylalkohol und einer in glänzenden Blättern krystallisirenden Substanz bestehen. Während diese neutralen Körper die Hauptmenge bilden, wenn man in saurer Lösung nach Herrmann arbeitet, und die Menge der Hydrobenzoësäure auf einige Procente hinuntersinkt, bildet diese nach dem geschilderten Verfahren das Hauptproduct. Ich habe aus 50 g Benzoësäure bei verschiedenen Darstellungen 32—35 g von der öligen Säure, allerdings als Rohproduct erhalten, was eine Ausbeute von 60—70° beträgt.

Um die Hydrosäure zu isoliren, wird die heisse Lösung vom Quecksilber getrennt, mit Wasser verdünnt, abgekühlt und mit Aether gut ausgeschüttelt, wobei die neutralen Producte entfernt werden. Nachher wird sie mit Schwefelsäure schwach angesäuert, zur Abscheidung der Kieselsäure einige Stunden stehen gelassen, dann stark angesäuert und nach dem Sättigen mit Kochsalz zweimal ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium und Verdunsten des Aethers bleibt die Hydrosäure als schwach gelbliches Oel zurück, welche nicht erstarrt, schwerer als Wasser ist, einen unbehaglichen, baldriansäureartigen Geruch besitzt und übrigens der Hydrosäure von Herrmann in jeder Beziehung ähnlich ist.

befreit werden muss. Bevor ich zu dieser Erfahrung kam, habe ich im Anfang mehrere Kilogramm Amalgam unnütz verbraucht und eine mehrwöchentliche Arbeit ist verloren gegangen; die Hydrirung gelang nicht, weil das Amalgam in einem mit zinnhaltiger Emaille versehenen Topf bereitet worden war, wodurch es zinnhaltig wurde. Wenn man unreines Amalgam verwendet, entweicht fast die ganze Menge des Wasserstoffs unfixirt. Wahrscheinlich rufen die Beimengungen im Quecksilber galvanische Ströme hervor, welche den Wasserstoff in Form von Molekülen, und somit chemisch unwirksam, entbinden.

Die erhaltene Hydrosäure zeigt, in Soda aufgelöst, die Baeyer'sche Reaction ungesättigter Säuren und verhält sich durchaus als eine ungesättigte Fettsäure, was in völliger Uebereinstimmung mit den Erfahrungen v. Baeyer's über die hydrirten Phtalsäuren steht. Sie nimmt in Chloroformlösung 1 Molekül Brom leicht auf, wobei zwei Dibromide entstehen. Das eine, welches in grösserer Menge entsteht, ist in Ligroin schwer löslich und krystallisirt aus der mit etwas Benzol versetzten warmen Ligroinlösung in wohl ausgebildeten dicken Säulen, die bei 163° schmelzen. Es hat die Zusammensetzung $C_7H_{10}Br_2O_2$. (Gefunden Br 55.73 pCt.; berechnet 55.94 pCt). Das zweite Dibromid ist leichter in Ligroin löslich und krystallisirt in langen Nadeln. Die Lösung der Dibromide in Soda wird von Kaliumpermanganat kaum angegriffen, ein Beweis, dass diese Substanzen keine doppelten Bindungen mehr enthalten. Zur Charakterisirung der Dibromide sei noch erwähnt, dass das bei 163° schmelzende beim Kochen seiner Lösung in Soda fast quantitativ in einen gut krystallisirenden neutralen Körper, wahrscheinlich ein bromirtes Lacton, übergeht, während das Andere eine feste ungesättigte Säure giebt.

Den Charakter eines ungesättigten Körpers zeigt die erhaltene Hydrosäure auch darin, dass sie Brom- und Jodwasserstoff mit grösster Leichtigkeit aufnimmt, wobei gesättigte Verbindungen entstehen, wie aus dem Verhalten ihrer alkalischen Lösungen gegen Kaliumpermanganat hervorgeht. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.7) bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, liefert die Hydrosäure ein festes Jodwasserstoffadditionsproduct, und wenn man sie mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 10 Stunden im Wasserbade erwärmt, so bildet sich fast quantitativ die entsprechende Hydrobromsäure, eine halbfeste Masse, welche ohne Zweifel aus mehreren Isomeren besteht.

Wenn man diese Gemenge bromirter Hexahydrobenzoësäuren in wenig Sodalösung auflöst und mit Natriumamalgam in der Kälte unter häufigem Umschütteln stehen lässt und schliesslich einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so wird das Brom durch Wasserstoff ersetzt. Die Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt, nachher mit Kohlensäure gesättigt und mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt, um die kleine Menge zurückgebildeter ungesättigter Säuren zu zerstören, die filtrirte Lösung angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine flüssige Säure zurück, welche die gesuchte Hexahydrobenzoësäure darstellt.

Zur Reinigung wurde sie in Kalkwasser gelöst, wobei geringe Mengen harziger Substanzen zurückbleiben, und die Lösung ein-

gedampft, bis sich das Salz abzuschleiden beginnt, dann im Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen. Hierbei scheidet sich das Calciumsalz in langen Prismen aus, die noch aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt wurden. Durch dieses Verfahren wird eine in kleinen Mengen auftretende feste Säure, welche zugleich entsteht, entfernt. Die Analyse des Calciumsalzes ergab Folgendes:

	Ber. für $(C_7H_{11}O_2)_2Ca$	Gefunden
Ca	13.60	13.08 pCt.
4H ₂ O	19.67	19.94 »

Aus der wässrigen Lösung des Calciumsalzes fällt Silbernitrat das Silbersalz als käsigen Niederschlag aus; die Analyse desselben zeigt, dass Hexahydrobenzoësäure vorliegt:

	Ber. für $C_7H_{11}O_2 \cdot Ag$	Gefunden
C	35.74	35.32 — pCt.
H	4.64	4.97 — »
Ag	45.96	45.88 45.94 »

Das Silbersalz bildet eine amorphe, leichte Masse, welche sehr an Glasgegenständen adhärirt. Es ist etwas löslich in heissem Wasser, leichter in warmem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in amorphen Flocken aus, eine farbenspielende Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildend. Das Salz schmilzt beim raschen Erhitzen, bevor es sich zersetzt, zu einer schwarzen, metallglänzenden Flüssigkeit.

Aus dem Obengesagten geht hervor, dass die flüssige Säure, welche beim Behandeln des Hydrobromproductes mit Natriumamalgam entsteht, die gesuchte Hexahydrobenzoësäure darstellt. Ob sie identisch mit der Hexanaphtencarbonsäure ist, darüber wird die eingehende Untersuchung derselben Aufschluss geben, die ich beabsichtige anzustellen, sobald ich grössere Mengen dieses gar nicht schwer zu erhaltenden Körpers dargestellt habe. Vorläufig sei nur bemerkt, dass die Säure ganz denselben unerträglichen und anhaftenden Geruch nach Valeriansäure besitzt, welcher der Hexanaphtencarbonsäure eigen ist, dass das Calciumsalz mit 4 Molekülen Wasser krystallisirt, wie hexanaphtencarbonsaures Calcium, und dass die sonstigen Eigenschaften der Calcium- und Silbersalze denen der entsprechenden Salze der letztgenannten Säure durchaus ähnlich sind.

Eine genauere Untersuchung der Hexahydrobenzoësäure hat auch ein theoretisches Interesse. Gelingt es nämlich nachzuweisen, dass diese Säure nur in einer einzigen Modification auftritt, so wird die Frage, ob die Kohlenstoffatome des Benzolringes sich in einer und derselben Ebene befinden¹⁾, erledigt, welche Frage die Grundlage der bekannten von A. v. Baeyer in geistreicher Weise entwickelten und

¹⁾ v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 258, 156.

experimentell begründeten Theorie der Hexahydrophthalsäuren bildet. An dieser Stelle möchte ich hervorheben, dass neben der öligen Hexahydrosäure, wie gesagt, eine feste Säure in kleiner Menge entsteht, und dass beim Erhitzen der Tetrahydrosäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 220—240° eine feste jodfreie Säure ebenfalls und in grösserer Menge entsteht, die indifferent gegen Kaliumpermanganat ist. Die diesbezüglichen Versuche sind indessen nur als vorläufig zu betrachten, weshalb die Besprechung dieser Frage natürlicherweise auf eine spätere Gelegenheit aufgeschoben werden muss.

Zur Charakterisirung der Tetrahydrobenzoësäure sei noch hinzugefügt, dass ihr Methylester bei 185—187° siedet und beim Destilliren langsam unter Wasserbildung zu Benzoësäureester durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird. Wenn man jenen Ester mit alkoholischem Kali verseift, erhält man ein in grossen Blättern krystallisirendes, in Alkohol schwer lösliches Kaliumsalz einer neuen, über 100° schmelzenden Säure, welche aus Wasser in Säulen krystallisirt und mit Kaliumpermanganat reagirt. Bis jetzt habe ich sie nicht in ganz reinem Zustande erhalten, werde aber später auch auf diesen Körper zurückkommen.

Ausser den im Vorigen erwähnten Reactionen der Dibromide und Hydrobromide der Tetrahydrobenzoësäure werde ich die Einwirkung von Alkalien in wässriger und alkoholischer Lösung auf dieselben eingehender studiren, um möglicher Weise einen Einblick in die Constitution dieser Verbindungen und der dabei entstehenden theilweise hydrirten Benzoësäuren zu gewinnen.

Zu dieser vorläufigen Beschreibung der bis jetzt in der geschilderten Weise erhaltenen Resultate bin ich gezwungen gewesen, weil das Studium hydrirter Benzoësäuren auch von anderer Seite aufgenommen worden ist. Ich erinnere nur an die interessante Arbeit von Einhorn und Eichengrün¹⁾, welche Forscher aus Anhydroecgonindibromid einen Dihydrobenzaldehyd erhielten, woraus sie die entsprechende Dihydrobenzoësäure dargestellt haben, und an eine vorläufige Mittheilung von Hutchinson²⁾, welcher mit der Hydrirung von aromatischen Amidien, unter Anderm auch von Benzamid¹, beschäftigt ist.

München, Laboratorium der Königl. Akademie.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2878.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 173.

803. Otto Fischer und Max Busch: Ueber eine neue Klasse von fluorescirenden Farbstoffen der Chinoxalinreihe II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen; mitgetheilt von Otto Fischer.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Unter obigem Titel habe ich vor 3 Monaten¹⁾ eine allgemeine Reaction mitgetheilt, welche gestattet, aus α -Ketonalkoholen und Orthodiaminen resp. am Stickstoff monosubstituirten Orthodiaminen der Benzolreihe Dihydrochinoxaline zu gewinnen. Es ergab sich dabei die neue Thatsache, dass diese hydrirten Körper lebhaft gefärbt sind und prächtig fluoresciren.

Die Körper sind sauerstofffreie Basen, von welchen diejenigen, welche aus nicht substituirten Diaminen entstehen, durch Oxydationsmittel leicht und glatt in die bekannten Chinoxaline übergehen. Die aus Ketonalkoholen und am Amidrest monosubstituirten Basen, welche aus Benzoin und *o*-Amido-*p*-ditolylamin resp. Phenyl- β -Naphtylendiamin etc. entstehen, sind ebenfalls sauerstofffreie Basen, welche meist unbeständige, leicht dissociirbare Salze geben.

Von diesen letzteren Basen glaubt nun Otto N. Witt²⁾, zweifellos ohne meine Versuche nachgemacht zu haben, dass sie vermuthlich identisch seien mit den von ihm³⁾ beschriebenen Azoniumbasen. »Ich habe, so schreibt Witt, auf diese vermuthliche Identität nicht aufmerksam machen zu müssen geglaubt, weil ich wohl annehmen durfte, dass Hr. Fischer den Identitätsnachweis selbst führen würde«. Die von Witt erhaltenen Basen sind nun nach seiner eigenen Annahme Ammoniumbasen, enthalten also Sauerstoff, was auch durch die Versuche von Kehrmann und Messinger⁴⁾ vollkommen bestätigt wurde. Wie ist es nun möglich, dass die von mir erhaltenen sauerstofffreien Basen mit Witt's Azoniumkörpern identisch sein sollen? Dies würde genau dasselbe sein, als wenn man Trimethylamin und Tetramethylammoniumhydroxyd für identisch erklärte. Diese Bemerkungen Witt's sind also für mich unverständlich.

Inzwischen habe ich nun eine ganze Reihe solcher Dihydrochinoxaline im hiesigen Laboratorium darstellen lassen und überall bestätigt gefunden, dass aus Ketonalkoholen und Orthodiaminen unter geeigneten Bedingungen, wozu namentlich Abwesenheit von Säuren oder gewissen Salzen, wie Chlorzink und Vermeidung von Oxydation gehören, immer sauerstofffreie Basen von den geschilderten Eigen-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 719.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1511.

³⁾ Diese Berichte XX, 1183.

⁴⁾ Diese Berichte XXIV, 1239.

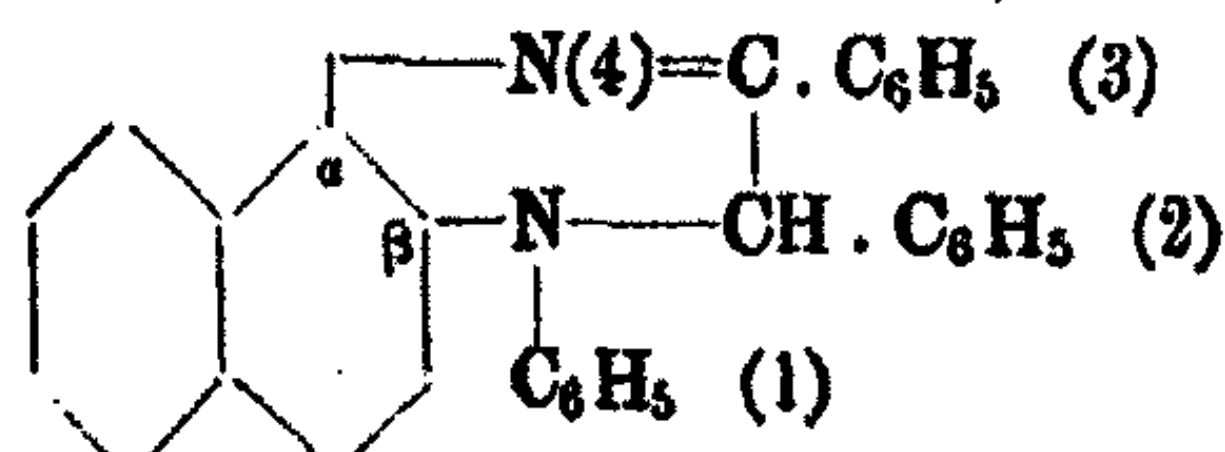
schaften entstehen. In Untersuchung sind die Basen aus Benzoin, Furoin, Cuminoïn etc. mit Orthodiaminen der Benzol- und Naphtalinreihe, ferner die aus Benzoylcarbinol und Acetylcarbinol entstehenden Producte.

Für jetzt seien noch einige neue Beobachtungen über diese Körper mitgeteilt, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. M. Busch verfolgt habe.

Oxydation der hydrirten Chinoxaline.

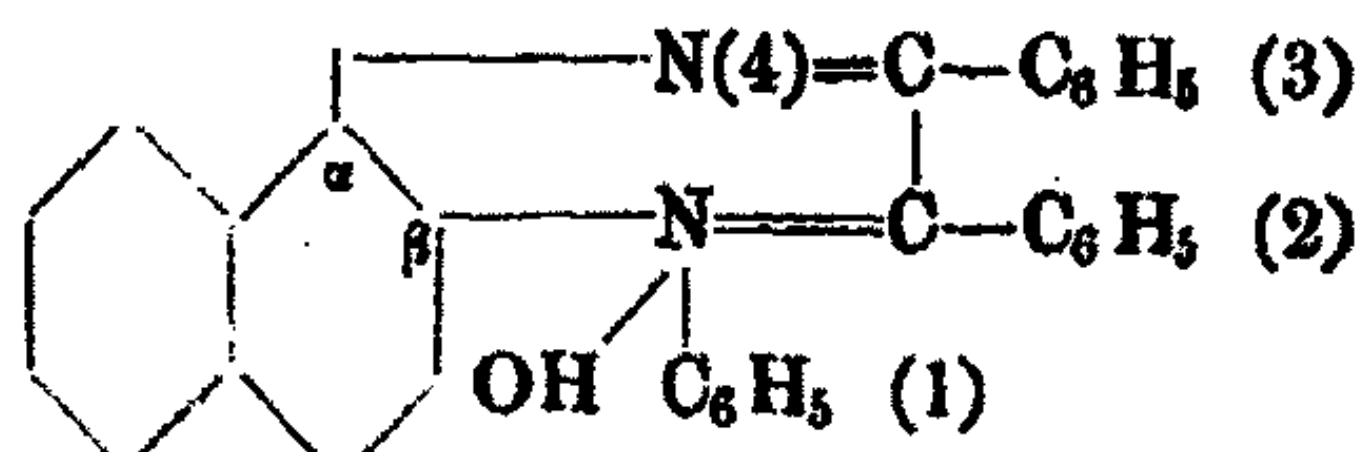
Wie bereits in der ersten Abhandlung mitgeteilt, gehen die einfachen Dihydrochinoxaline durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, leicht in die Chinoxaline über. Es war nun von Interesse, festzustellen, wie sich die am Amidrest substituirten Dihydrochinoxaline gegen Oxydationsmittel verhalten.

Als typisches Beispiel haben wir das aus Benzoin und β -Phenyl-*o*-naphtylendiamin entstehende, bei 163—164° schmelzende Product, für welches wir in der früheren Abhandlung die Constitutionsformel



1.2.3-Triphenylätho- α - β -hydronaphtochinoxalin

aufgestellt haben, gegen Oxydationsmittel untersucht. Hierbei geht nun unter Anwendung von Eisenchlorid die Base glatt in die entsprechende Azoniumbase über, welcher man die Constitution



1.2.3-Triphenylätho- α - β -naphtazoniumhydroxyd

zuertheilen muss.

Man löst zu diesem Zwecke die genannte Base in siedendem Alkohol und giebt zu der heissen Lösung wässriges Eisenchlorid im Ueberschuss hinzu. Die Lösung wird zunächst braunroth, dann hellgelb und scheidet nach wenigen Augenblicken ein eisenhaltiges Salz der Azoniumbase in Form glänzender, dunkler, braungelber Nadeln aus. Wird dieses Eisensalz in Wasser gelöst und dann mit überschüssigem Alkali versetzt, so extrahirt Aether die neugebildete Base, welche beim Abdestilliren des Aethers als eine krystallinische Masse zurückbleibt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet sie gelbe, glänzende Prismen, welche im auffallenden Licht schön grün erscheinen. Die Base ist leicht löslich in Aether, Eisessig, Benzol, schwerer in Alkohol,

unlöslich in Wasser. Die Lösungen in Alkohol, Benzol und Aether fluoresciren gelbgrün. Beim Erhitzen würden die Krystalle schon bei 110° glanzlos und schwach braun gefärbt, gegen 162° sintert der Körper zusammen und schmilzt bei etwa 167°.

	Gefunden		Ber. für $C_{20}H_{22}N_2O$
	I.	II.	
C	84.4	84.44	84.51 pCt.
H	5.44	5.53	5.16 „
N	6.9	—	6.6 „

Im Gegensatz zu dem entsprechenden Dihydronaphtochinoxalinderivat bildet die Azoniumbase beständige Salze, deren neutrale wässrige Lösungen starke, gelbgrüne Fluorescenz zeigen, welche auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet. Während ferner die alkoholische Lösung des entsprechenden Hydrochinoxalins mit Salzsäure schön roth wird, löst sich die Azoniumbase unter denselben Bedingungen rein gelb. Das salpetersaure Salz der Azoniumbase ist schwer löslich in Wasser und bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver.

Das Chlorid krystallisirt aus verdünnter alkoholischer Lösung in schönen, dunkelgelben Nadeln, die sich in Alkohol leicht, schwerer in Wasser lösen. Das Salz ist sauerstofffrei, wie die Analyse zeigt:

	Gefunden			Ber. für $(C_{20}H_{21}N_2Cl)$
	I.	II.	III.	
C	80.5 ¹⁾	—	—	81.17 pCt.
H	5.10	—	—	4.73 „
Cl	—	8.5	8.0	8.2 „

Auf dem geschilderten Wege gelangt man also zu Azoniumbasen, welche offenbar mit den aus Diketonen und am Amidrest substituirten Orthodiaminen von O. N. Witt erhaltenen Basen identisch sind.

Wie wir ferner gefunden haben, bilden sich solche Azoniumbasen auch unter gewissen Umständen direct aus Benzoin und den entsprechenden Diaminen. Erhitzt man z. B. Benzoin und β -Phenyl-*o*-naphtylendiamin im offenen Gefäss mit Chlorzink auf 200°, so bildet sich in nicht unbeträchtlicher Menge die oben beschriebene Azoniumbase.

Bromacetophenon und β -Phenyl-*o*-naphtylendiamin.

Wie aus dem zuletzt geschilderten Versuch hervorgeht, übt das Chlorzink ähnlich wie auch Säuren auf den Condensationsvorgang zwischen Ketonalkoholen und Orthodiaminen einen wesentlichen Einfluss aus, indem dadurch offenbar die Oxydation des zu erwartenden

¹⁾ Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich.

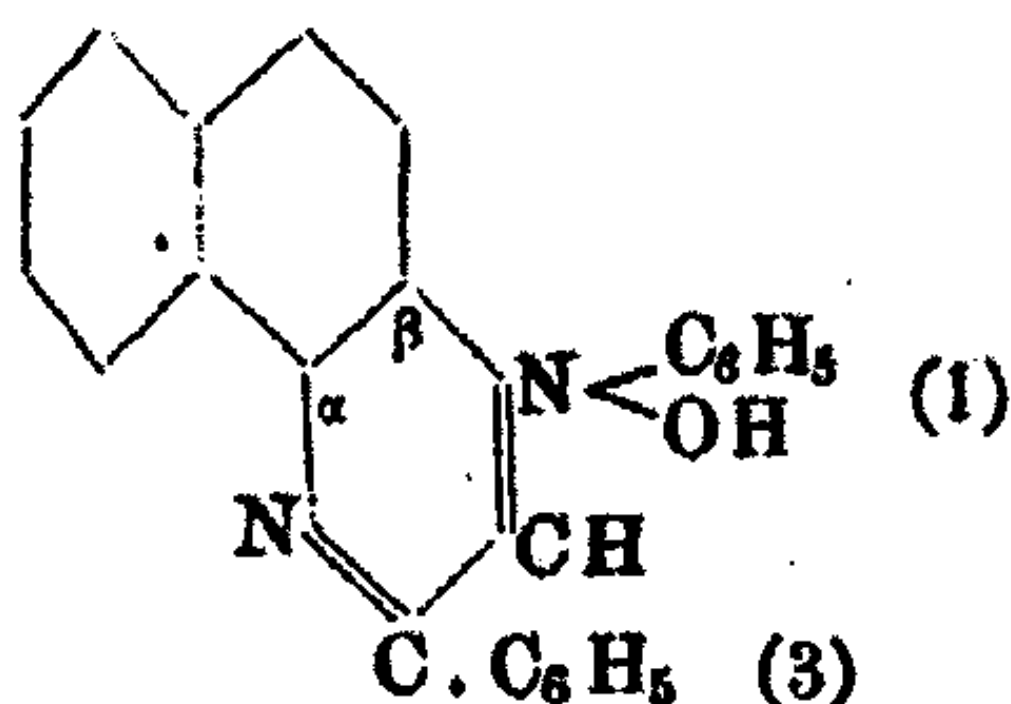
Hydroderivates gefördert wird. Dies ist wohl auch der Grund, weshalb Keton- α -halogensubstitutionsproducte, wie z. B. Bromacetophenon, bei der Condensation mit Orthodiaminen keine Hydroderivate geben. So hat bekanntlich O. Hinsberg¹⁾ aus Chloraceton und Monobromacetophenon keine Hydrochinoxaline, sondern direct Chinoxaline erhalten. Genau so verhält es sich nun auch bei der Einwirkung von Monobromacetophenon auf β -Phenyl- α -naphthylendiamin, indem auch hierbei keine Hydroverbindung, sondern direct deren Oxydationsproduct, nämlich 1.3-Diphenyläthionaphthazoniumhydroxyd entsteht.

Löst man moleculare Mengen des genannten Diamins und Bromacetophenon in etwa der 10fachen Gewichtsmenge Alkohol und erhitzt zum Sieden, so färbt sich die anfangs hellgelbe Flüssigkeit dunkelbraun; die Reaction vollzieht sich in wenigen Minuten und ist deren Beendigung daran zu erkennen, dass eine Probe der Flüssigkeit beim Verdünnen mit Alkohol intensiv gelbgrüne Fluorescenz zeigt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich aus derselben das Condensationsproduct in glänzenden, gelben Blättchen ab. Nach längerem Stehen filtrirt man die Flüssigkeit von den Krystallen ab und kann nun aus dem Filtrat die letzten Antheile der neuen Verbindung durch vorsichtigen Zusatz von Aether in krystallinischer Form ausfällen. Das zunächst auskrystallisirte Product ist gleich analysenrein und erweist sich als das

1.3-Diphenyläthionaphthazoniumbromid.

Dasselbe löst sich am besten in ganz verdünntem Alkohol und zwar mit gelbgrüner Fluorescenz; in absolutem Alkohol ist das Salz schwer löslich.

Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{17}N_2Br$.
HBr 19.33	19.61 pCt.



1.3-Diphenyläthionaphthazoniumhydroxyd.

Versetzt man die kalte wässrige Lösung des erwähnten Bromids mit Natronlauge, so fällt die Base in Form eines gelblichweissen Niederschlages aus; derselbe wird in Aether aufgenommen und die getrocknete ätherische Lösung abdestillirt. Der schwach braungefärbte Rückstand erstarrt nach kurzer Zeit krystallinisch. Zweckmässig

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 368.

krystallisirt man das Product aus absolutem Alkohol um und erhält auf diese Weise die neue Base in glänzenden durchsichtigen Säulen, die schwach grün gefärbt erscheinen. Der Körper löst sich leicht in Aether, sowie in heissem Benzol und Eisessig; schwerer in Alkohol und Ligroin und ist ganz unlöslich in Wasser. Die Lösungen in Alkohol und Eisessig — namentlich die letztere — fluoresciren schön gelbgrün, während diejenigen in Aether, Benzol und Ligroin nur schwache Färbung besitzen. Beim Erhitzen über 100° färben sich die Krystalle dunkelbraun unter Weichwerden und schmelzen bei 148°.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{18}N_2O$
C	82.3	82.4 pCt.
H	5.14	5.5 »

Das salpetersaure Salz erhält man in Form gelber, seidenglänzender Nadeln, wenn man zu der wässrigen Lösung des Bromide Salpetersäure im Ueberschuss hinzugeibt; beim Erkalten scheidet sich dann das Salz ab. Dasselbe ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, dem man etwas Alkohol zugesetzt hat.

304. F. Kehrman und J. Messinger: Zur Kenntniss der Azoniumbasen.

[Mittheilung aus dem anorganischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

Wir haben am Schlusse unserer letzten Mittheilung über Azoniumverbindungen ¹⁾ erwähnt, dass wir, anschliessend an unsere Untersuchung über die Indulone ²⁾, die Einwirkung von Benzoin auf Phenyl-o-phenylendiamin beobachtet hätten. Da nun Otto Fischer mehrere Repräsentanten der bei analogen Reactionen entstehenden interessanten hydrirten Chinoxalinbasen ³⁾ kürzlich beschrieben hat, so würden wir nicht weiter auf unsere Beobachtung zurückgekommen sein, wenn nicht Hr. Otto N. Witt in einer kürzlich erschienenen Reklamation ⁴⁾, welche durch eine entsprechende Berichtigung unsererseits ihre Er-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1239.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 584.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 719.

⁴⁾ Diese Berichte XXIV, 1511.

ledigung gefunden hat, die etwas kühne Behauptung aufstellte, dass die von Otto Fischer beschriebenen Chinoxalinbasen (trotz der ganz abweichenden Eigenschaften) mit seinen Azoniumbasen, von denen er übrigens nur eine in der angezogenen Arbeit beschreibt, vermuthlich identisch seien. Er habe auf die vermuthliche Identität nicht aufmerksam gemacht, weil er annehmen durfte, dass Hr. Fischer den Identitätsnachweis selbst führen würde.

Wir sind nun schon heute in der Lage, auf Grund unserer oben erwähnten Beobachtung, den Beweis der Nicht-Identität beider Körperklassen führen zu können. Die von uns bereits beschriebene Azoniumbase aus Benzil und Phenyl-*o*-phenylendiamin ist durchaus verschieden von dem unten beschriebenen Product der Einwirkung des Benzöins auf das gleiche Amin.

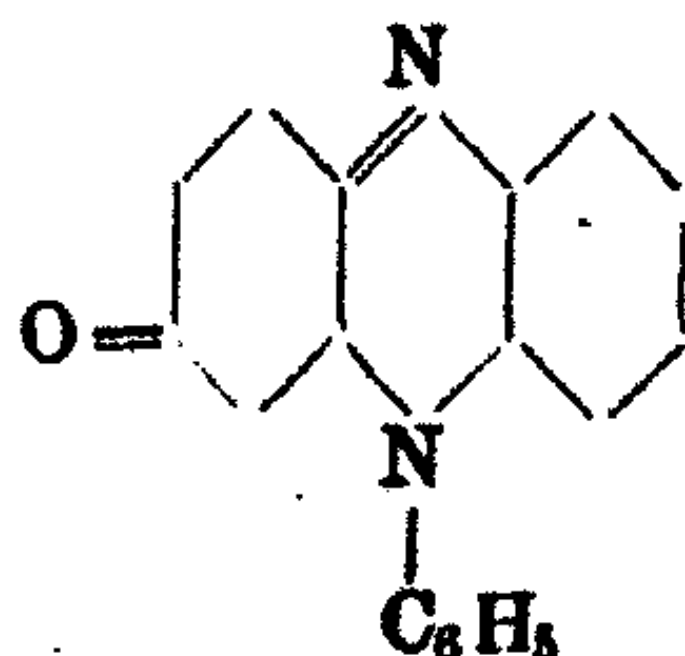
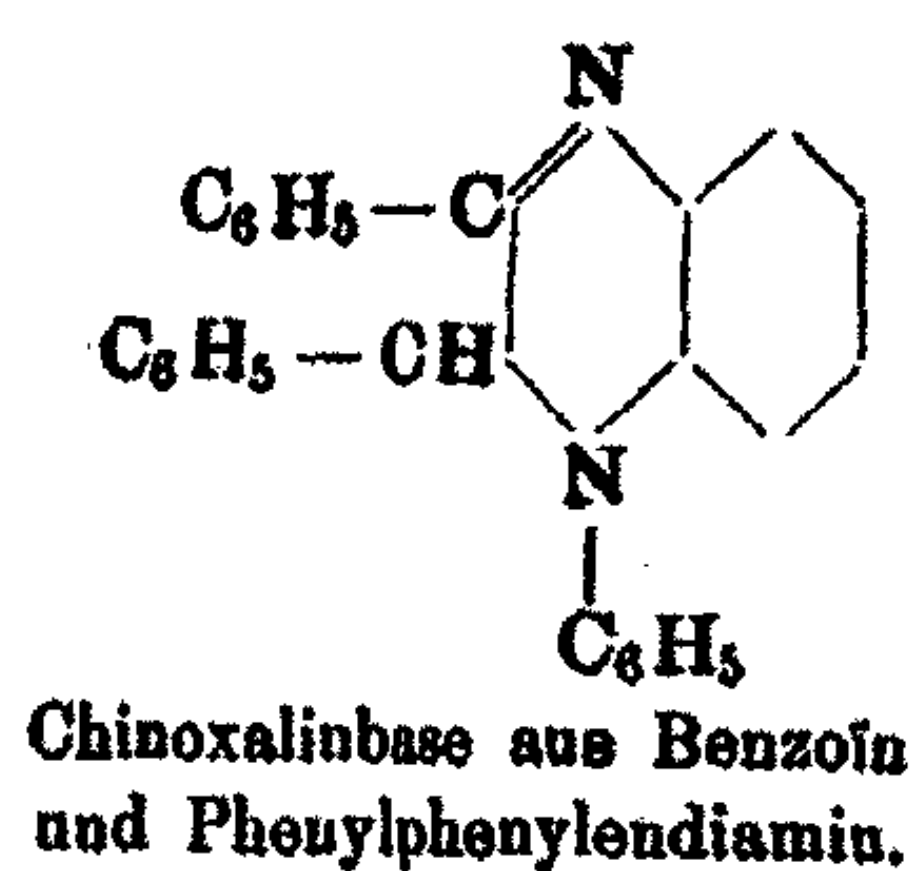
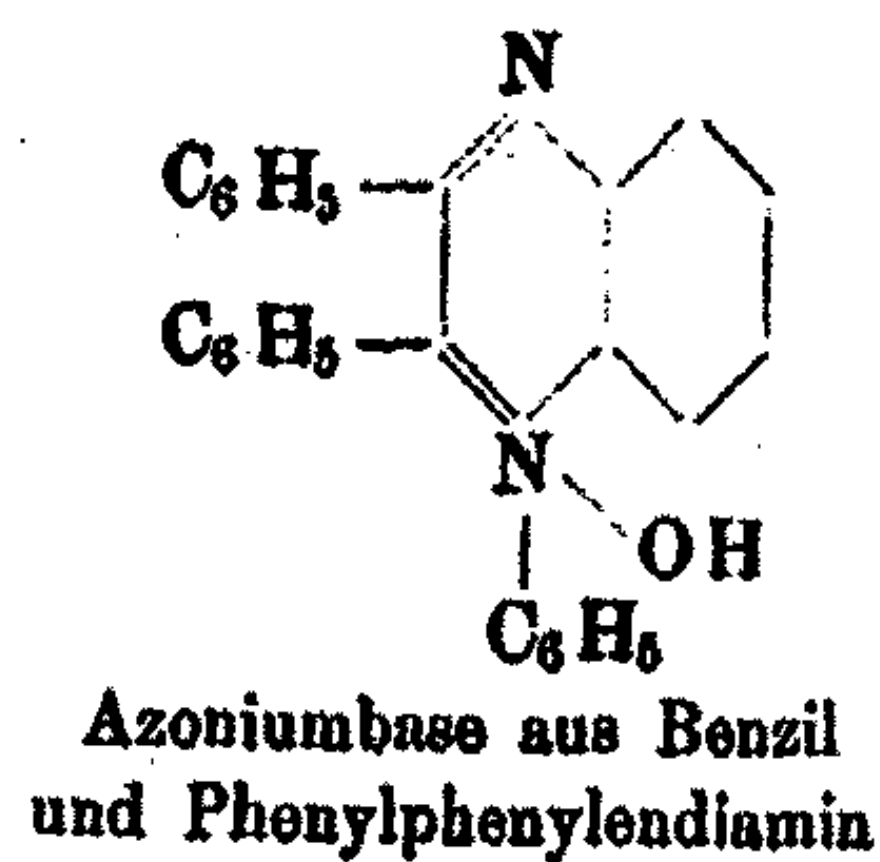
Zur Darstellung des Benzöinderivates haben wir 5 g Diamin und 6 g Benzöin in einem mit Kohlensäure gefüllten und zugeschmolzenen Rohre 10 Stunden auf 170—180° erhitzt und die orangegelbe Schmelze genau nach der von O. Fischer zur Reinigung seiner Base aus Benzöin und *o*-Amidodiparatolyllamin angegebenen Vorschrift verarbeitet. Aus 90procentigem Alkohol wurden so unangelbe, schön grün fluorescirende derbe Krystalle in fast theoretischer Ausbeute erhalten, welche nach vorheriger Sinterung bei 116—117° schmelzen und unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in Aether und Benzol, ziemlich gut löslich in siedendem Alkohol sind. Sämmtliche Lösungen zeigen eine prachtvolle blaugrüne Fluorescenz. Die alkoholische Lösung wird auf Säurezusatz dunkelblutroth gefärbt. Die Analyse der bei 120° getrockneten Krystalle ergab folgende Werthe:

0.1747 g lieferten 0.5548 g Kohlensäure (nach Messinger).

0.1986 g gaben 14.6 ccm Stickstoff bei 23° und 744 mm.

	Ber. für $C_{26}H_{20}N_2$	Gefunden
C	86.66	86.53 pCt.
N	7.77	7.93 »

Eigenthümlicher Weise fällt die Verbindung aus nahezu absolutem Alkohol leicht als zähes gelbes Oel aus, während aus 90procentigem Alkohol prachtvolle Krystalle erhalten werden. Der Körper zeigt überhaupt alle Eigenschaften der Base aus Benzöin und Amidodiparatolyllamin. Seine blutrothen Salze werden schon durch wenig Wasser vollkommen dissociirt, während die hellgelben Salze der Azoniumbasen aus Benzil und alkylirten *o*-Diaminen vollkommen beständig sind und nur durch starke Basen gespalten werden. Die Substanz nähert sich dagegen in den Eigenschaften den früher beschriebenen Indulonen. Die Beziehungen der genannten drei Körperklassen finden ihren Ausdruck in den folgenden Formelbildern:



Aachen, den 7. Juni 1891.

Anorgan. Laboratorium der Königl. technischen Hochschule.

**305. N. Zelinsky und L. Buchstab:
Ueber stereoisomere Phenylmethylbernsteinsäuren.**

(Eingegangen am 12. Juni.)

Bei fortgesetzter Untersuchung der Stereoisomeriefälle bei den gesättigten Kohlenstoffverbindungen beschlossen wir eine symmetrische Phenylmethylbernsteinsäure, die zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, darzustellen. Wir hatten wohl erwartet, in der Phenylmethylbernsteinsäure andere Verhältnisse der stereoisomeren Modificationen zu finden, als die, welche schon bei den anderen symmetrisch substituirten Bernsteinsäuren beobachtet wurden. Phenylmethylbernsteinsäure, welche wir zu untersuchen dachten, sollte eine Verbindung mit zwei Seitengruppen von ungleichem chemischen Charakter sein; aus diesem Grunde haben wir auch ein anderes Verhalten in der Aeusserung der Stereoisomerie erwartet.

Phenylmethylbernsteinsäure.

In der Absicht, eine noch unbekannte Phenylmethylbernsteinsäure darzustellen, wurde die Einwirkung von α -Bromphenyllessigsäureester auf Natriumcyanpropionsäureester untersucht. Die Bromirung der

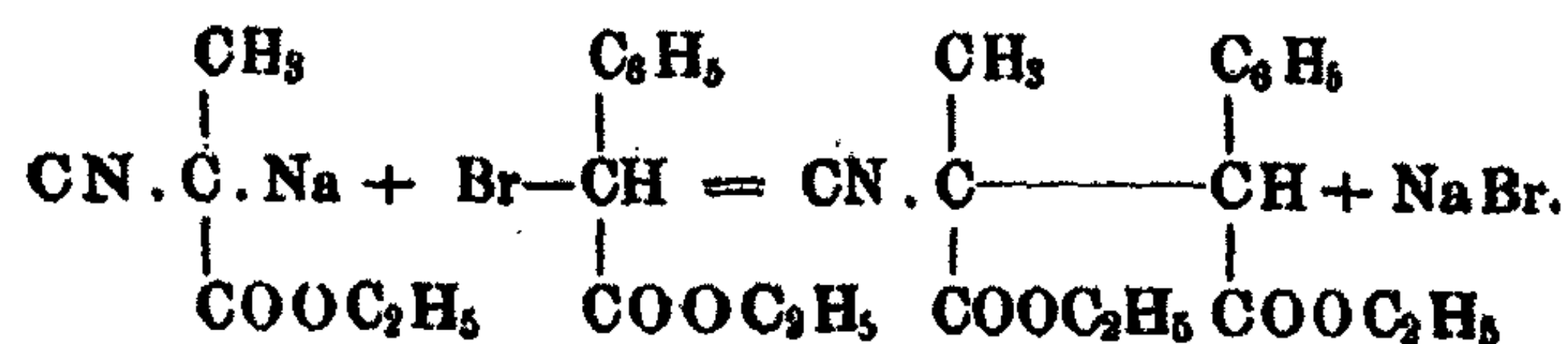
Phenyllessigsäure wurde nach der bekannten, von Zelinsky und Volhard für die Bromirung der Fettsäuren ausgearbeiteten Methode ausgeführt ¹⁾ und gab sehr gute, fast theoretische Ausbeute an Bromphenyllessigsäureester. H. Borinsky, der auf Veranlassung von dem Einen von uns die Einwirkung von Brom auf Phenyllessigsäurebromid näher studirt hat, hat bei dieser Gelegenheit die Beobachtung gemacht, dass die Bromirung der Phenyllessigsäure nach oben erwähnter Methode noch leichter und schneller und sogar bei niedrigerer Temperatur geschieht, als dies bei der Propion-, Butter-, Valerian- und Capronsäure der Fall ist ²⁾. In allerletzter Zeit wurde dieselbe Methode für die Bromirung von Phenylpropionsäure angewandt, und die Versuche haben ergeben, dass diese Säure sich auch sehr leicht und schnell bromiren lässt. Dass diese Methode eine allgemeine Anwendung hat, braucht kaum weiter erörtert zu werden.

Der α -Bromphenyllessigsäureester lässt sich unzersetzt im Vacuum destilliren und geht von 145—155° C. (Haupttheil 150—151° C.) bei 10—15 mm Druck über. Eine Brombestimmung ergab:

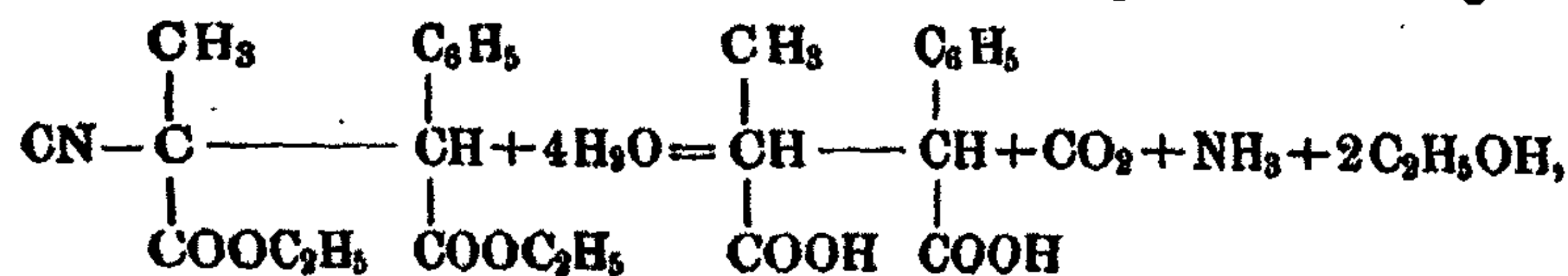
0.4356 g Substanz gaben nach Carius 0.8324 g Bromsilber.

	Versuch	Theorie für C ₁₀ H ₁₁ BrO ₂
Br	32.43	32.92 pCt.

Die Mengenverhältnisse der Ingredientien wurden nach folgender Gleichung genommen:



Der auf diese Weise erhaltene Phenylmethylcyanbernsteinsäureester hätte bei Verseifung und Abspaltung der Kohlensäure die Phenylmethylbernsteinsäure ergeben müssen, gemäss folgender Gleichung:



was auch thatsächlich der Fall war.

Die Reaction wurde unter folgenden Bedingungen ausgeführt:

Zur alkoholischen Lösung des Natriums wurde α -Cyanpropionsäureester (Sdp. 195—200° C.) hinzugesetzt. Darauf wurde allmählich der α -Bromphenyllessigsäureester zugesetzt. Die Umsetzung erfolgt

¹⁾ Diese Berichte XX, 2026; XXI, 3401 und Ann. Chem. Pharm. 242, 146.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3401.

schon bei gewöhnlicher Temperatur und die Mischung geräth bald in's Sieden. Um die Reaction zu Ende zu führen, wurde das Gemisch noch 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Hinzusetzen von Wasser schied sich ein schweres öliges Product ab, welches mit Aether extrahirt wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein Oel, das der Destillation unterworfen wurde. Bei gewöhnlichem Druck ging das Oel ohne Zersetzung bei 320—330° C. über. Die Analyse hat ergeben:

0.2802 g Substanz gaben 12.2 com feuchten Stickstoff bei 760 mm und 21° C.

	Versuch	Theorie für $C_{16}H_{19}O_4N$
N	4.94	4.84 pCt.

Daraus ergibt sich, dass der von uns dargestellte Ester die Zusammensetzung eines Phenylmethyleyanbernsteinsäureesters hat.

Die Verseifung dieses Esters wurde mit concentrirter, wässriger Kalilauge durch Erwärmen in einer Silberschale ausgeführt. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Aether gewaschen und darauf mit Salzsäure übersättigt. Nach der Extraction mit Aether und nach dem Verdunsten des letzteren wurde eine öartige Säure erhalten, die nicht krystallisirte. Da es keinem Zweifel unterlag, dass diese ölige Säure eine Tricarbonsäure war, die nach der Spaltung der Kohlensäure die gesuchte Phenylmethylbernsteinsäure ergeben musste, so erhitzen wir dieselbe mit Schwefelsäure, ohne die Tricarbonsäure näher zu untersuchen, und verfahren dabei folgendermaassen: die Tricarbonsäure wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst, Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt und die Mischung einige Zeit gekocht. Die Abspaltung der Kohlensäure geht sehr leicht vor sich, und nach Verlauf von 5—10 Minuten ist schon die Ausscheidung von fester, krystallinischer Phenylmethylbernsteinsäure zu bemerken.

Die Säure wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und hat einen Schmp. 169—172° C. Aus dieser Säure wurde in üblicher Weise das Silbersalz dargestellt und die Analyse dieses Salzes ergab folgende Zahlen:

0.1588 g Salz gaben 0.0814 g Silber.

	Versuch.	Theorie für $C_{11}H_{10}O_4Ag$
Ag	51.23	51.18 pCt.

Bei einer zweiten Darstellung der Phenylmethylbernsteinsäure wurden Krystalle erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser einen etwas höher liegenden Schmelzpunkt zeigten, 189—190° C.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gelang es leicht, die Phenylmethylbernsteinsäure in zwei Fractionen zu theilen, die constant bei 170—171° C. und 192—193° C. schmolzen. Die höher

schmelzende Säure erwies sich als die schwerer lösliche. Die Analyse der beiden Säuren hat folgende Werthe ergeben:

- I. 0.1190 g Säure (170—171°) gaben bei der Verbrennung 0.2772 g Kohlensäure und 0.0630 g Wasser.
 II. 0.1180 g Säure (192—193° C.) gaben 0.2732 g Kohlensäure und 0.0600 Wasser.

	Versuch		Theorie für $C_{11}H_{19}O_4$
	I.	II.	
C	63.52	63.14	63.46 pCt.
H	5.88	5.65	5.76 »

Die Ausbeute an Phenylmethylbernsteinsäure bei der oben beschriebenen Reaction ist sehr gut: aus 25 g α -Cyanpropionsäureester, 49 g α -Bromphenyleessigsäureester und 4.4 Natrium erhielten wir 35 g Phenylmethylocyanbernsteinsäureester; aus dieser Menge wurden nach Verseifung und Spaltung 35 g Phenylmethylbernsteinsäure erhalten. Der grössere Theil dieser Menge bestand aus der schwerer löslichen und höher schmelzenden Modification (192—193°); von der niedrig schmelzenden und etwas leichter löslichen Modification war ziemlich wenig vorhanden.

Die schwerer lösliche Phenylmethylbernsteinsäure verliert unter Schmelzen bei 192° C. sofort Wasser, was für diese Modification charakteristisch ist.

Verhalten der symmetrischen Phenylmethylbernsteinsäure bei höherer Temperatur.

Beim Erhitzen der bei 192—193° schmelzenden Phenylmethylbernsteinsäure steigt die Temperatur zuerst langsam bis 120—180° C., wobei Wasser übergeht, alsdann steigt die Temperatur rasch bis zu 310° C., und bei 310—320° geht ein öliges Product über, das nicht krystallisirt. Die Analyse dieses Productes zeigte, dass es ein ziemlich reines Anhydrid der Phenylmethylbernsteinsäure darstellt.

0.2060 g Substanz gaben 0.5290 g Kohlensäure und 0.0930 g Wasser.

	Versuch		Theorie für $C_{11}H_{10}O_3$
C	70.00		69.47 pCt.
H	5.01		5.26 »

Zur Lösung der Frage, in welche Säure dieses Anhydrid bei der Hydratation übergeht, wurden folgende Versuche angestellt: I. Das Anhydrid wurde mit Wasser übergossen, beim Erwärmen löste sich das Anhydrid allmählich auf. Nach dem Erkalten der Lösung schieden sich Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren einen Schmp. von 191°—193° C. ergaben. Das Filtrat von diesen Krystallen wurde eingeeengt und nach dem Erkalten schied sich eine neue Krystallisation aus, die grösstentheils aus der niedriger schmelzenden Phenylmethylbernsteinsäure (170°—171°) bestand. Diese letzte Säure verliert

beim blossen Schmelzen kein Wasser, wie es bei ihrer höher schmelzenden Modification der Fall ist; nur über 193° erhitzt, beginnt sie Wasser zu verlieren.

Besonders charakteristisch ist es, dass das Anhydrid der Phenylmethylbernsteinsäure beim Stehen an der Luft langsam Wasser anzieht und ausschliesslich in die niedriger schmelzende Modification übergeht. Also je nach den Umständen, bei welchen sich das Wasser addirt, giebt das Anhydrid bald eine, bald beide stereoisomeren Modificationen der Phenylmethylbernsteinsäure.

Zur weiteren Charakterisirung der von uns erhaltenen Phenylmethylbernsteinsäuren schien es uns wichtig, das elektrische Leitvermögen dieser Säuren zu bestimmen; wir haben folgende Werthe gefunden:

Maleinoide Phenylmethylbernsteinsäure	(170° — 171°)	. . K = 0.0233
Fumaroide	»	(192° — 193°) . . K = 0.0372
		bei $\mu_{\infty} = 345$.

Die beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren haben bekanntlich die Constanten ¹⁾ K = 0.0122 und K = 0.0204; sie leiten 1.91, und 1.82 mal schlechter als die Phenylmethylbernsteinsäuren, bei denen das stark »negative« Phenyl seinen Einfluss geltend macht.

Durch diese Untersuchung, welche noch nicht ganz abgeschlossen ist, wollten wir uns nochmals von der Bedeutung der Anwesenheit der asymmetrischen Kohlenstoffatome in einer chemischen Verbindung für die Stereoisomeriefälle überzeugen. Was aber den Einfluss der Phenylgruppe auf diese oder jene Beziehung der stereoisomeren Phenylmethylbernsteinsäuren betrifft, so ist derselbe nicht von solch grosser Bedeutung, um die Verhältnisse zu ändern, welche beobachtet worden sind bei den symmetrischen substituirten Bernsteinsäuren, bei denen die beiden Seitenketten von demselben chemischen Charakter sind.

Die Frage über die Anhydride der Phenylmethylbernsteinsäuren soll noch weiter studirt werden, da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass Phenylmethylbernsteinsäureanhydrid in zwei stereoisomeren Formen zu existiren vermag. Die Existenz solcher stereoisomeren Anhydride ist vor Kurzem von H. Tillmann ²⁾ und R. Anschütz und P. Bendix ³⁾ bei ihrer Untersuchung über Diphenylbernsteinsäuren constatirt worden.

Odessa, Organisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Zeitschr. für physik. Chemie V, 405.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 258, 87.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 259, 73.

306. G. A. Barbaglia und A. Marquardt: Ueber die
Einwirkung des Schwefels auf Benzaldehyd.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Wie der Eine von uns gezeigt hat¹⁾, reagirt der Schwefel auf die Aldehyde der Fettreihe in der Weise, dass ein Theil des Aldehyds in Sulfaldehyd verwandelt wird, während der andere in die entsprechende Säure übergeht; z. B. beim Valeraldehyd:



Bei fortgesetzter Einwirkung werden dann noch 2 resp. 4 Atome Wasserstoff unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff durch Schwefel ersetzt und Di- resp. Trisulfaldehyd gebildet: z. B.



Die erste Phase der Reaction gilt ganz allgemein für alle einfachen oder monomolecularen Aldehyde der Fettreihe und unterscheiden sich dieselben dadurch von den Acetonen, welche, auf dieselbe Weise mit Schwefel behandelt, sich ganz indifferent gegen denselben verhalten.

Es schien uns von Interesse, auch die Einwirkung des Schwefels auf einige andere Aldehyde, z. B. Acrylaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd u. a. zu studiren.

Beim Acrolein ist der Verlauf der Reaction nur schwierig zu verfolgen, da sich dasselbe äusserst leicht polymerisirt und alsdann gegen Schwefel sich indifferent zeigt. Lässt man Acrolein mit Schwefel im zugeschmolzenen Rohre bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so polymerisirt sich dasselbe in ganz kurzer Zeit, ohne weitere Einwirkung zu erleiden; erhitzt man es dagegen mit Schwefel im Wasserbade, so erhält man nur harzartige Products, aus denen sich nichts isoliren lässt.

Ganz andere unerwartete Resultate erhielten wir beim Benzaldehyd. Die Reaction ist auf Veranlassung des einen von uns schon von Gazzarrini studirt worden²⁾; derselbe erhielt indessen nur unbestimmte und zum Theil unrichtige Resultate. Wir setzten deshalb seine Versuche fort.

Erhitzt man, wie Gazzarrini angegeben, 30 g Benzaldehyd mit 10 g Schwefel 36 Stunden lang auf 180°, so erhält man nach dem Erkalten eine feste, röthlich gefärbte Krystallmasse, in der sich deutlich 2 Krystallformen unterscheiden lassen: kleine, glänzende Blättchen und lange, rechteckige Prismen; beim Oeffnen des Rohres entweicht wenig oder gar kein Schwefelwasserstoff, es kann also keine Sub-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2574; Gazz. chim. ital. XI, 95 und diese Berichte XVII, 2564; Gazz. chim. ital. XVI, 426.

²⁾ Gazz. chim. ital. XVIII, 90—185 (1888).

stitution von Wasserstoff durch Schwefel stattgefunden haben. Behandelt man jetzt den Rohrinhalt mit Aether, so lösen sich die Krystalle und es hinterbleibt fast die gesammte Menge des angewandten Schwefels, von 10 g über 9 g, dem indessen, wie weiter unten gezeigt wird, ein anderer schwefelhaltiger Körper beigemischt ist. Die Aetherlösung wird nun mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt und mittelst Scheidetrichter abgetrennt. Der wässrige Theil giebt beim Ansäuern mit Salzsäure einen reichlichen Niederschlag von Benzoesäure; aus der ätherischen Lösung scheiden sich beim Verdunsten in grossen Mengen lange, prismenförmige Krystalle ab. Man filtrirt, destillirt den Aether vollständig ab und krystallisirt den Rückstand aus heissem Alkohol um und erhält dann beim Erkalten abermals Krystalle, welche mit den vorigen identisch sind.

Mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bilden dieselben prächtige, weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 121—122°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2193 g Substanz lieferten 0.1306 g Wasser und 0.7501 g Kohlensäure.
0.2021 g Substanz lieferten 0.1185 g Wasser und 0.6923 g Kohlensäure.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₂	Gefunden	
C ₁₄	93.33	93.39	93.42 pCt.
H ₁₂	6.67	6.61	6.51 »

Analyse und Schmelzpunkt lassen den Kohlenwasserstoff als Stilben, Diphenyläthylen erkennen. Zur weiteren Identificirung wurde dasselbe noch durch Behandeln mit Brom in ätherischer Lösung in Stilbendibromid übergeführt. Wir erhielten so weisse, glänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt 230° (uncorr.). Eine Brombestimmung ergab 47.00 pCt., während sich 47.06 pCt. berechnen.

Die Reaction verläuft also anscheinend nach der Gleichung:



Der Schwefel würde demnach nur durch seine Gegenwart wirken, so dass man eine Contactwirkung annehmen könnte. Seine Gegenwart ist indessen zum Zustandekommen der Reaction nothwendig, denn reiner Benzaldehyd, auf 180° im zugeschmolzenen Rohr beliebig lange erhitzt, zeigt, wie vorauszugehen war, keinerlei Aenderung.

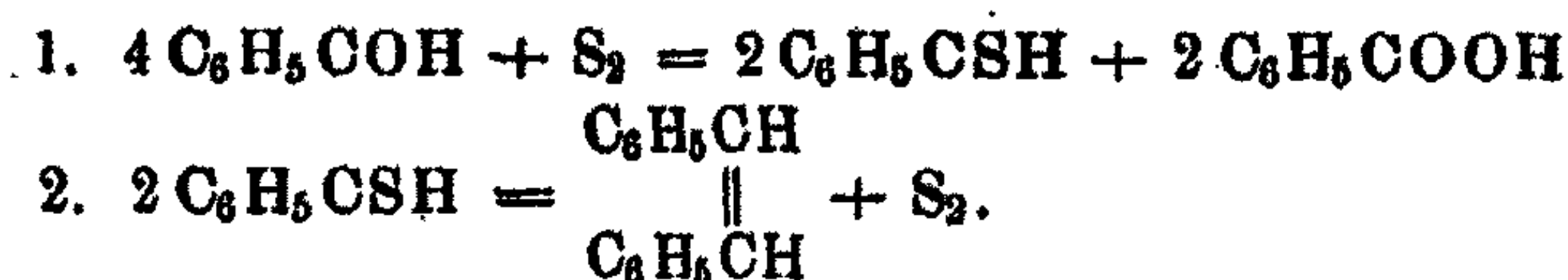
Einfacher ist es, anzunehmen, dass sich beim Erhitzen des Schwefels mit dem Benzaldehyd zunächst wirklich der Thiobenzaldehyd bildet, der jedoch beim weiteren Erhitzen sogleich unter Rückbildung des Schwefels zersetzt wird und Stilben liefert. In der That gelang es uns, aus dem zurückbleibenden Schwefel geringe Mengen eines Körpers zu isoliren, der alle Eigenschaften des von Baumann und Fromm¹⁾ entdeckten γ -Thiobenzaldehydes zeigt. Extrahirt man

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2600.

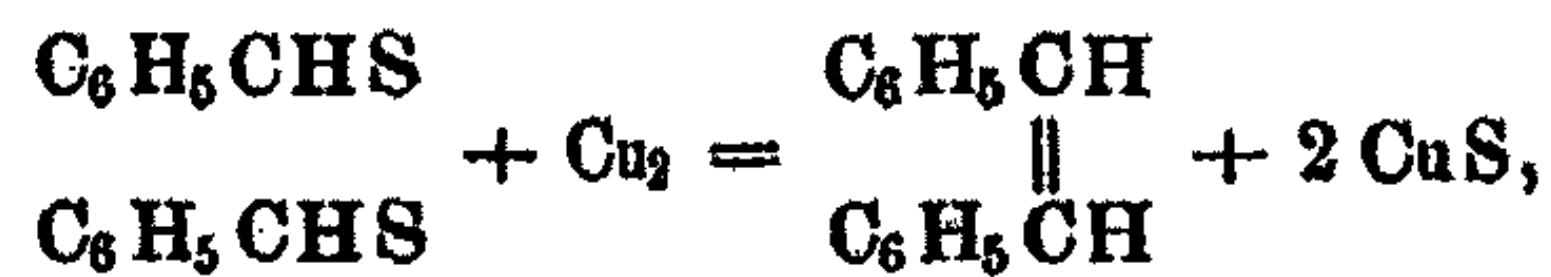
nämlich den Schwefel mit Benzol oder Chloroform, so bekommt man auf Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol zu der Lösung einen in glänzenden, weissen Nadelchen krystallisirenden Körper, der in Aether und kaltem Alkohol fast unlöslich, mehr löslich in heissem Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform ist. Der Körper schmolz unter Zersetzung bei 164—167°, während Baumann und Fromm angeben, dass der γ -Thiobenzaldehyd unter Zersetzung bei 166—167° schmilzt. Doch gelang es uns nicht, bei der Analyse genaue Zahlen zu erhalten; wir müssen daher annehmen, dass das analysirte Product noch nicht hinreichend rein war.

Ist die ausgesprochene Ansicht richtig, so werden sehr kleine Mengen von Schwefel hinreichen, um unbegrenzte Mengen von Benzaldehyd in Stilben und Benzoesäure überzuführen. Der Versuch zeigte auch, dass 1 g, ja selbst 0.25 g genügten, um bei 25 g Benzaldehyd diese Transformation zu bewirken, wenn man nur lange genug erhitzt.

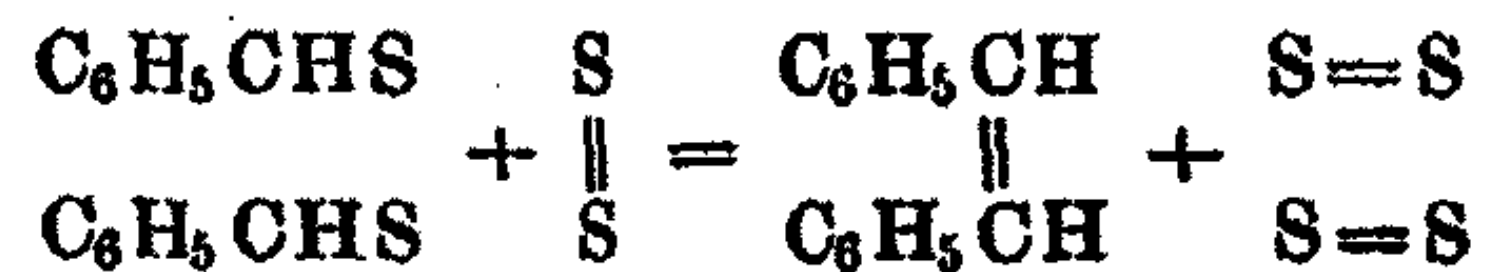
Die Reaction verläuft demnach in 2 Phasen:



Beachtet man ferner, dass Klinger¹⁾ gleichfalls Stilben erhielt, als er den amorphen Thiobenzaldehyd mit Kupferpulver gemischt erhitzte, nach der Gleichung:



so kann man die zweite Phase der Reaction auch so formuliren:



Die Ausdehnung dieser Reaction auf andere Aldehyde der aromatischen Reihe möchten wir uns eine Zeit lang vorbehalten.

Pisa. Istituto di Chimica medica, farmaceutica e tassicologica della R. Università.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1895; X, 1878.

307. E. Beck und Willi Luzi:

Ueber die Bildung von Graphit bei der Contactmetamorphose¹⁾.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Der Graphit findet sich in der Natur auf mehrfache Weise. Zunächst tritt er innerhalb der archaischen Formation in Gneissen, Glimmerschiefern, Thonschiefern, körnigen Kalken u. s. w. in Form von Lagern, Linsen, Gängen und Nestern auf. Dies ist die am meisten in die Augen fallende und technisch verwertbare Art des Vorkommens. Eine zweite, höchst eigenthümliche Weise des Auftretens ist die, wenn der Graphit in gewissen (archaischen) Gesteinen ganz oder theilweise für den Glimmer eintritt. So kennt man Graphitglimmerschiefer und Graphitgneisse, d. h. Glimmerschiefer und Gneisse, deren Glimmerschüppchen ganz oder zum Theil durch Graphitschüppchen vertreten werden. Zu dieser Art des Vorkommens und durch Uebergänge mit dem Graphitglimmerschiefer verbunden, gehört auch der sog. Graphitschiefer, ein deutlich schiefriges und geschichtetes Gestein, welches im Wesentlichen aus Graphit und Quarz besteht. Noch merkwürdiger ist das Vorkommen von Graphitschüppchen an Stelle von Glimmerschüppchen in Graniten.

Schliesslich treten, wie dies neuerdings von den beiden Verfassern dieser Abhandlung sicher nachgewiesen ist, schön krystallisirte Graphitkryställchen in Gesteinen auf, welche durch den Contact mit alten Eruptivgesteinen metamorphosirt wurden. Die Graphitkryställchen sind in diesem Falle nachweisbar aus der amorphen, kohligen Substanz von ursprünglichen Thonschiefern und Kieselschiefern entstanden. In der Literatur fanden sich bisher einige Angaben, dass in gewissen, durch Granit metamorphosirten Schieferen Graphit aufzutreten scheine. Dies ist jedoch nie bewiesen worden, denn es wurde die fragliche Substanz nie analysirt und ausserdem wurden auch keine Angaben über krystallographische (hexagonale) Umriss der beobachteten Durchschnitte gemacht.

Für einige sächsische Vorkommnisse haben nun die Verfasser sichere Beweise dafür erbracht, dass in diesen Gesteinen durch Contactmetamorphose aus kohligen Substanzen Graphit entstanden ist.

In den Sectionen Pirna und Kreischa finden sich obersilurische Thonschiefer und Kieselschiefer, welche sehr reich an Kohletheilchen sind. Diese Thonschiefer und Kieselschiefer liegen theilweise im Contactbereich von Granit und Hornblendegranit; wie nun die näheren Untersuchungen lehrten, waren sie innerhalb dieses Contact-

¹⁾ Siehe Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie, 1891. Band II.

bereiches zu graphitreichen Gesteinen umgewandelt worden. Zur Untersuchung des Graphites waren besonders ein daran sehr reicher Chiasolithschiefer und ein Graphitquarzit geeignet. Ersterer tritt in Form von Einlagerungen in der stark umgewandelten obersilurischen Grauwacke von Burkhardtswalde auf; letzterer repräsentirt sich als ein echtes Contactgestein aus der unmittelbaren Nachbarschaft des Granits (er steht im Röhrsdorfer Thale bei Kreischa an). Beide Gesteine sind aus ursprünglichen Kieselchiefern hervorgegangen. Schon die mineralische Zusammensetzung und Structur beider Graphitgesteine zeigt, dass sie echte Contactproducte sind.

Was zunächst den Chiasolithschiefer von Burkhardtswalde anbelangt, so ist in ihm an die Stelle der schon über dem Bunsenbrenner leicht verbrennenden, überaus fein vertheilten, kohligen Substanz des unveränderten Kieselachiefers Graphit getreten. Dieser Graphit wurde aus dem Gestein isolirt. Er bildet völlig undurchsichtige, bei auffallendem Lichte metallisch glänzende, dunkelgrau abfärbende, zackig umrandete Klümpchen, deren Dimensionen zwischen 0.003 und 0.02 mm liegen, während die Kohlestäubchen in den unveränderten obersilurischen Kieselchiefern und Thonschiefern fast sämtlich unter 0.001 mm bleiben und überhaupt kaum noch messbar sind. Neben den grösseren krystallinen Aggregaten des Graphites sieht man auch wohlentwickelte, rundum ausgebildete Einzelkrystalle desselben mit hexagonalen Umrissen.

Der Quarzit von Röhrsdorf enthält Graphit noch reichlicher und zum Theil noch schöner auskrystallisirt. Er besteht wesentlich aus einem ziemlich grobkrystallinen Gemenge von Quarz und Graphit, wie man schon durch die Lupe erkennt. Dieses Gestein ist also als »Graphitquarzit« aufzufassen. Der Graphit bildet hier häufig hexagonal umrandete Durchschnitte, welche theils scharfe Ecken und geradlinige Seiten besitzen, theils auch etwas abgerundet sind und sich dadurch mehr der Scheibenform nähern. Einzelne wohl entwickelte Krystalle erreichen 0.03 mm im Durchmesser. Noch häufiger bildet der Graphit nur unregelmässige Körner und zackig-hakige, verästelte, körnig krystalline Aggregate bis 0.3 mm im Durchmesser, an denen zuweilen einzelne Krystallflächen zur Entwicklung gelangt sind oder denen auch fast rundum scharf krystallographisch ausgebildete Individuen ansitzen. Der aus diesem Quarzit isolirte Graphit fühlt sich fettig an und giebt metallischen Strich. Auch an diesem herauspräparirten Graphit bemerkt man bei entsprechender Beleuchtung spiegelnde, mit metallischem Glanze versehene Flächen an den einzelnen Körnern und Kryställchen.

Die chemischen Analysen der aus dem Chiasolithschiefer und dem Graphitquarzit isolirten Graphite ergaben, dass dieselben vollkommen typische Graphite sind.

Der Graphit aus dem Chistolitheschiefer hat folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	98.84 pCt.
Wasserstoff	0.21 „
	<hr/>
	99.05 pCt.

Die Verbrennung dieses Graphites war schwierig und gelang erst bei stärkerem Sauerstoffstrom (während die Kohletheilchen gewöhnlicher, unveränderter Thonschiefer und Kieselschiefer bereits an der Luft über dem Bunsenbrenner leicht verbrennen). — Die Erklärung der 0.21 pCt. Wasserstoff dieses Graphites könnte darin liegen, dass er Einschlüsse von Wasserstoffverbindungen enthält.

Die Elementar-Analyse des vorzüglich krystallisirten Graphites aus dem Graphitquarzit des Röhrsdorfer Thales ergab:

Kohlenstoff	99.94 pCt.
Wasserstoff	0.05 „
	<hr/>
	99.99 pCt.

Die chemische Zusammensetzung der isolirten Substanzen ist also eine rein graphitische.

Schliesslich sei an dieser Stelle noch angeführt, dass der Graphitquarzit (wie eine Kohlenstoffbestimmung des Gesteins ergab) über 2 pCt. Graphit enthält. Das specifische Gewicht des möglichst homogenen Graphitquarzits ergab sich aus vier Bestimmungen zu 2.62 bis 2.637.

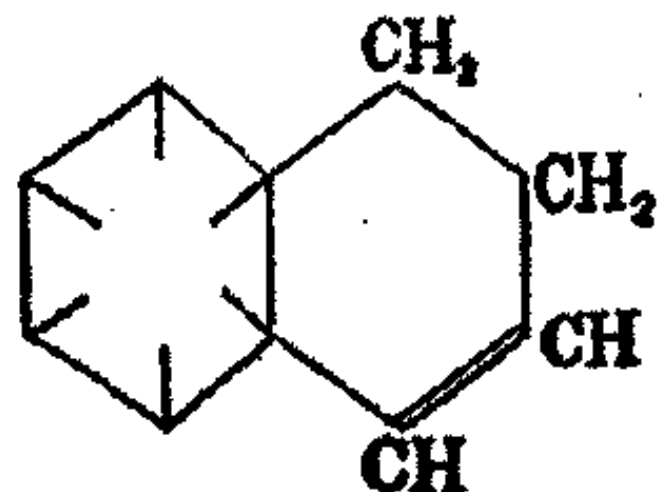
Es ist dieser Nachweis, dass der Graphit in Contactgesteinen auftritt und dass er darin unter Einwirkung der vom Eruptivgestein ausgehenden metamorphosirenden Agentien aus amorphen, kohligen Substanzen entstanden ist, von Wichtigkeit, und zwar deshalb, weil er ganz allgemein zeigt, dass überhaupt in der Natur Graphit aus Kohlen, resp. kohligen Substanzen entstehen kann und thatsächlich entstanden ist. Bisher hatte man wirkliche Beweise dafür, dass Graphit auf irgend eine Weise in der Natur aus Kohlen oder kohleähnlichen Substanzen entstehen kann, resp. entstanden ist, nicht, und auch alle bekannten künstlichen Bildungsweisen von Graphit waren ja kaum dazu angethan, eine Erklärung für die Entstehung von natürlichen Graphitvorkommnissen zu liefern.

308. Eug. Bamberger und W. Lodter:
 Ueber ein ringförmiges Analogon des Aethylens.

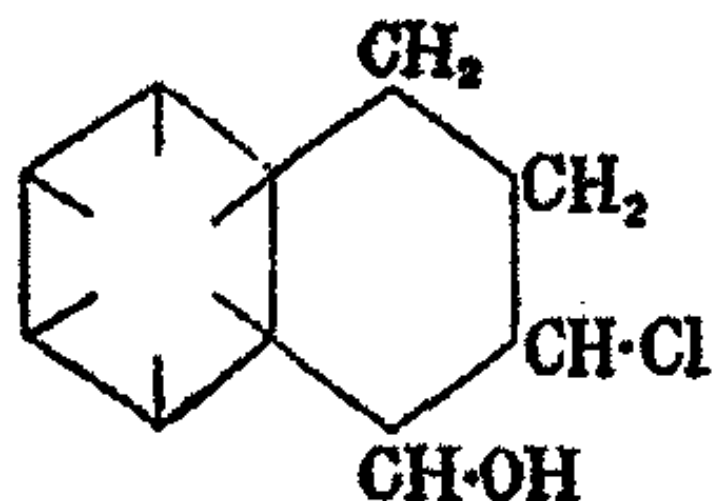
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

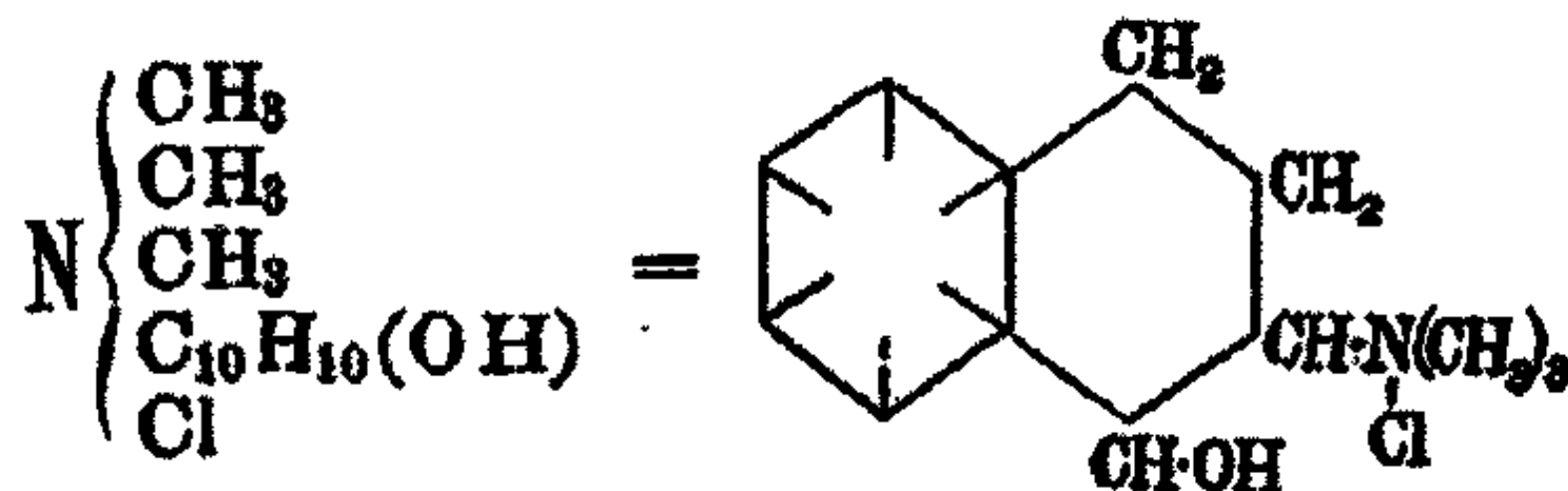
Das Ergebnis einer uns seit geraumer Zeit beschäftigenden Untersuchung über das Naphtalindihydrid ist, dass dieser Kohlenwasserstoff im Wesentlichen dem Aethylen entspricht. Seine Formel ist:



Er vereinigt sich leicht mit den Elementen der unterchlorigen Säure zu einem Chlorhydrin



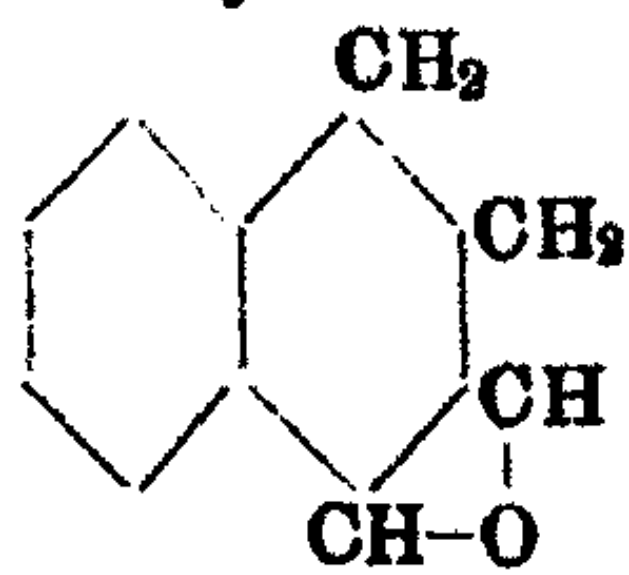
von welchem sich ein dem gewöhnlichen salzsauren Cholin entsprechendes, prachtvoll krystallisirendes Ammoniumchlorid



ableitet.

Die Einwirkung der Alkalien auf Tetrahydronaphthylenchlorhydrin führt — je nach den Operationsbedingungen — zu fünf verschiedenen Substanzen: man erhält drei Isomere der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$, einen zweiatomigen Ringalkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ und Naphtalin.

Das erste Einwirkungsproduct — wegen seiner ausgesprochenen Neigung zur Atomumlagerung nur unter bestimmten Bedingungen in reinem Zustand fixirbar — ist in jedem Falle Tetrahydronaphthylenoxyd



eine herrlich krystallisirende, verhältnissmässig leicht flüchtige Substanz — als erster Repräsentant ringderivirender Oxyde von besonderem Interesse. Die Spannung, welche in diesem Körper herrscht, drückt ihm ein besonderes Gepräge auf; er hat das Bestreben, die verschiedenartigsten Radicale additionell aufzunehmen, um auf diese Weise die durch das Sauerstoffatom vermittelte Bindung zweier Kohlenstoffatome zu lösen.

Die Neigung zu Additionen geht so weit, dass er einer Eisenchloridlösung die Elemente der Salzsäure entzieht und das Oxyd niederschlägt — als ob er mit basischen Eigenschaften begabt wäre.

Obwohl bereits seit längerer Zeit im Besitz der hier angedeuteten Resultate, werden wir nähere Details erst später nachfolgen lassen, wenn die Untersuchung in abgerundeter Form mitgetheilt werden kann.

309. L. Claisen und P. Roosen: Ueber einige Pyrazolderivate.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Durch die von dem Einen von uns aufgefundene Methode zur Synthese der 1 — 3-Diketone, Ketoaldehyde und Ketonoxaläther sind auch die Pyrazole zu leicht erhaltbaren Körpern geworden. Es verblieb noch die Constitution der auf diese Weise dargestellten Pyrazole, d. h. die Stellung der Substituenten in denselben zu ermitteln, und haben wir zu dem Zwecke zunächst das Methylphenylpyrazol, welches einerseits aus Acetessigaldehyd,

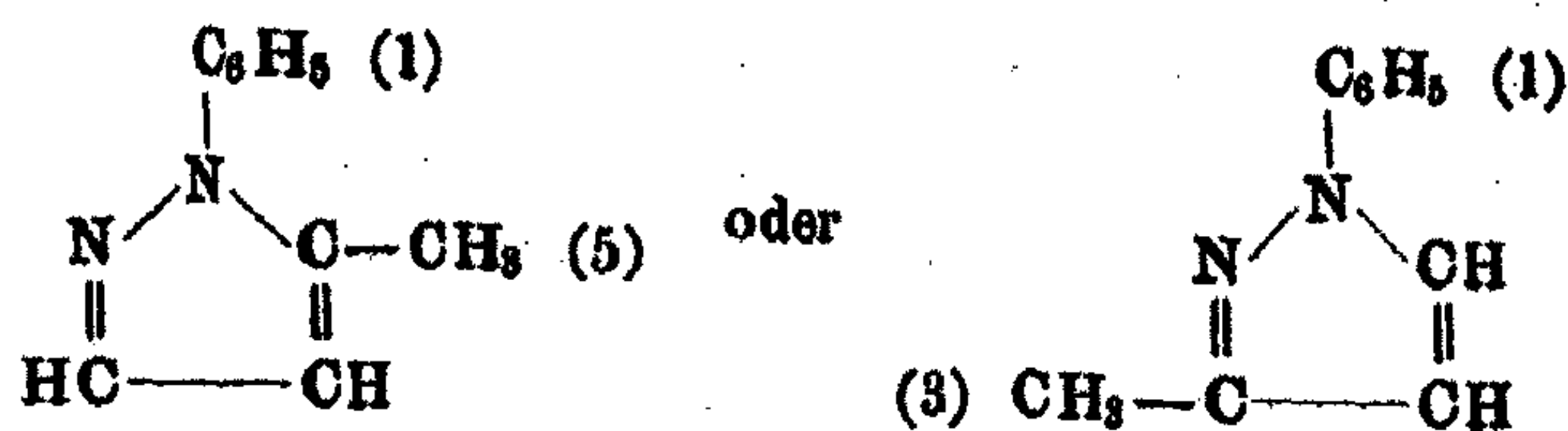


und andererseits aus Acetonoxalsäure

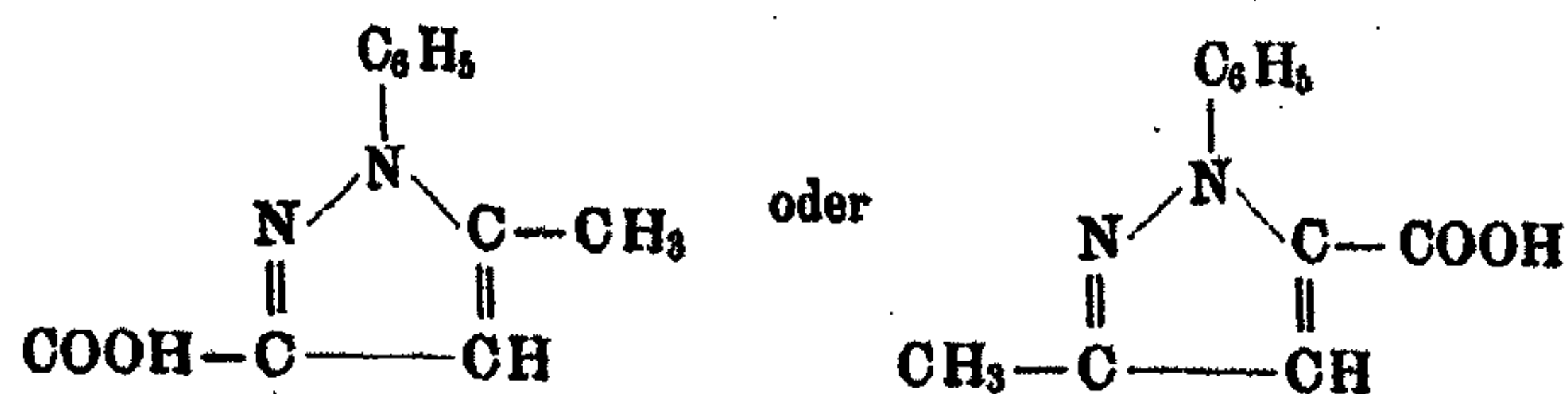


leicht gewonnen werden kann, einer etwas eingehenderen Untersuchung unterzogen.

In beiden Fällen ist ein doppelter Verlauf der Reaction denkbar. Je nachdem das Phenylhydrazin zuerst auf den Aldehyd oder Keton-sauerstoff einwirkt, wird das aus dem Acetessigaldehyd entstehende Pyrazol entweder ein (1)-Phenyl-(5)-methyl- oder ein (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazol sein:

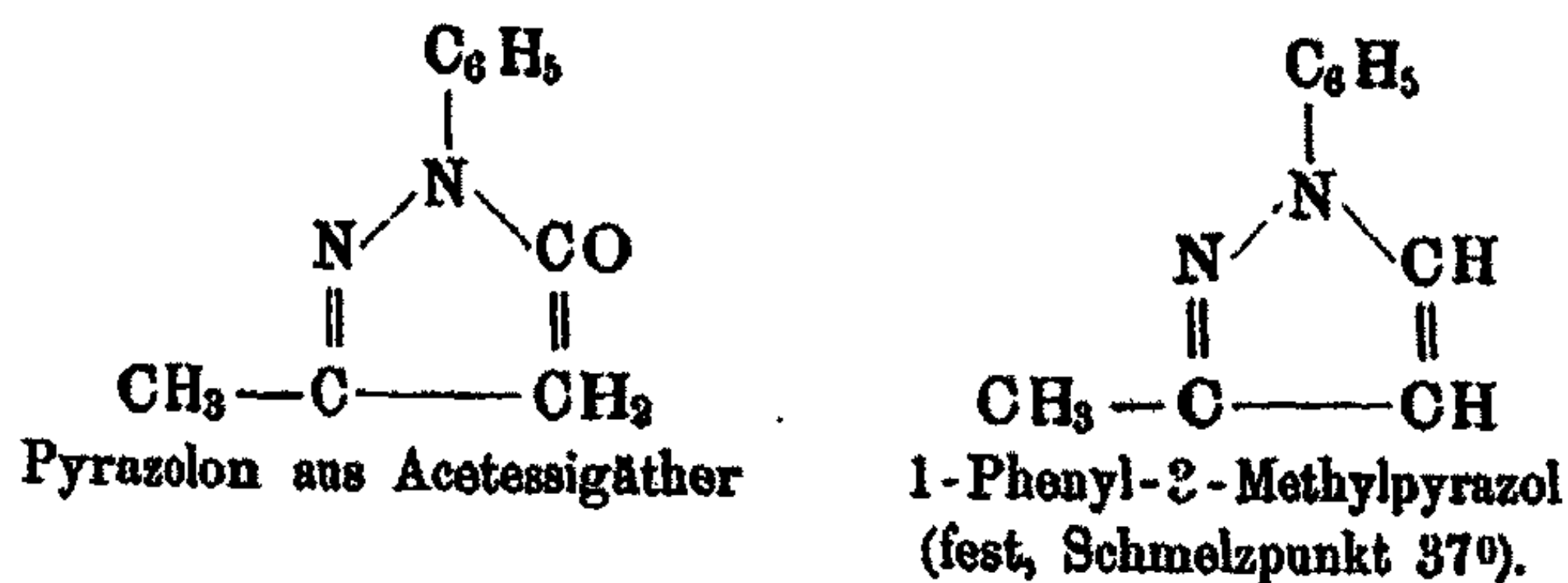


Ebenso können sich aus der Acetonoxalsäure, je nach dem Verlauf der Reaction zwei isomere Methylphenylpyrazolcarbonsäuren:



bilden, aus denen dann durch Kohlensäureabspaltung (Destillation) das eine oder das andere der oben formulirten Pyrazole erzeugt wird.

Zwei Methylphenylpyrazole von bekannter Stellung der Substituenten sind nun inzwischen von Knorr¹⁾ etwas eingehender beschrieben worden. Das aus Acetessigäther und Phenylhydrazin leicht darstellbare 1-Phenyl-3-methylpyrazolon geht durch Reduction (Destillation mit Zinkstaub) in ein festes, bei 37° schmelzendes Pyrazol über, in welchem nach seiner Bildungsweise die Substituenten die Stellung 1-3 einnehmen müssen:



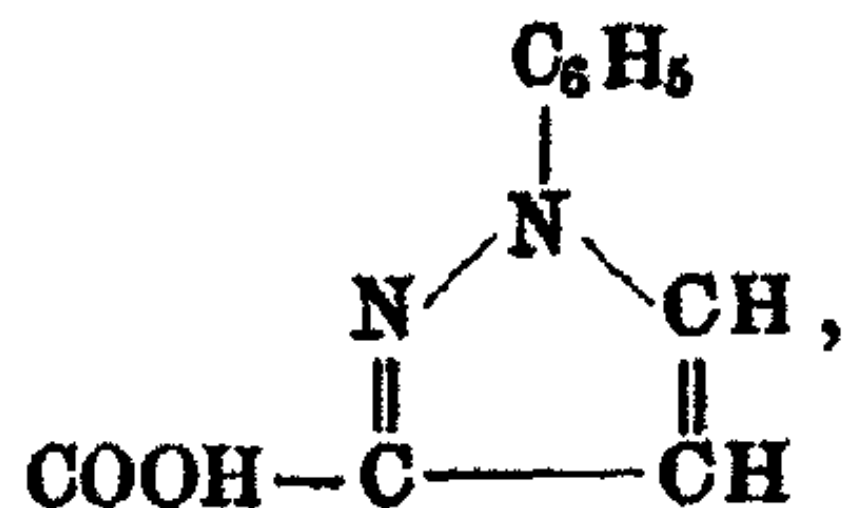
Auf anderem Wege (vom Aethyliden- und Acetylacetessigäther aus) stellte Knorr¹⁾ ein 1-Phenyl-5-methylpyrazol dar, welches sich namentlich durch seinen flüssigen Aggregatzustand von dem erwähnten Isomeren unterscheidet.

Mit diesen beiden Knorr'schen Phenylmethylpyrazolen wurden die von uns aus den oben erwähnten Verbindungen dargestellten Pyrazole verglichen. Dabei hat sich gezeigt, dass das Product aus Acetessigaldehyd ein Gemenge von 1-3- und 1-5-Phenylmethylpyrazol ist, während das aus der Acetonoxalsäure resultirende ausschliesslich aus der 1-5-Verbindung besteht.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 178.

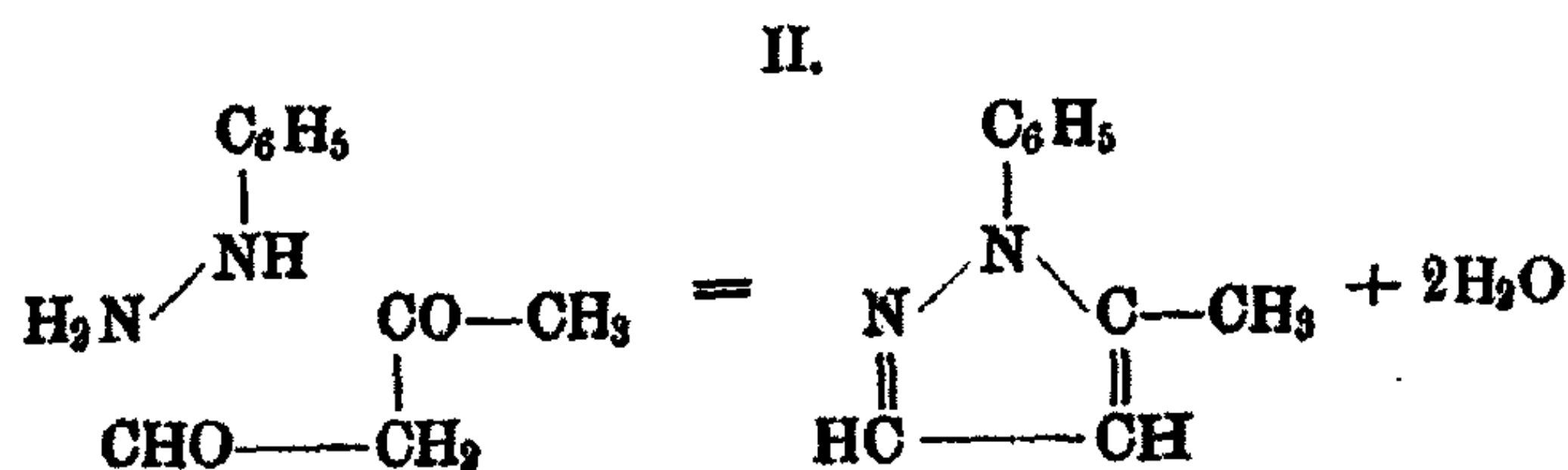
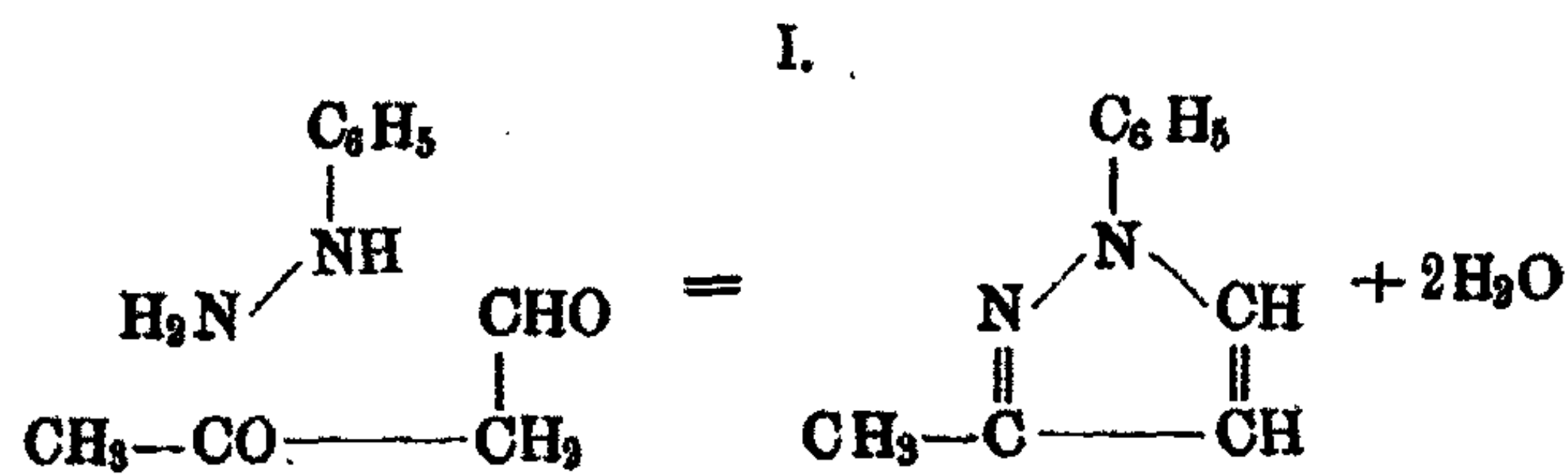
1. Phenylmethylpyrazol aus Acetessigaldehyd.

Das bei 254 — 256° siedende Rohproduct erstarrte, in Uebereinstimmung mit der früheren Angabe ¹⁾, in einer Kältemischung theilweise zu einer krystallinischen Masse, welche nach Entfernung des flüssigen Antheils alle Eigenschaften des Knorr'schen (1)-Phenyl-(3)-methylpyrazols zeigte. Die Verbindung schmolz bei 37° und siedete constant bei 254 — 255° bei 719 mm (Thermometer bis 190° im Dampf). Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielten wir daraus eine bei 146° schmelzende (1)-Phenylpyrazol-(3)-carbonsäure,



während der flüssig gebliebene Antheil ausserdem noch eine isomere Säure, die gleich zu beschreibende (1)-Phenylpyrazol-(5)-carbonsäure, ergab.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Acetessigaldehyd erfolgt demnach gleichzeitig im Sinne der folgenden Gleichungen:



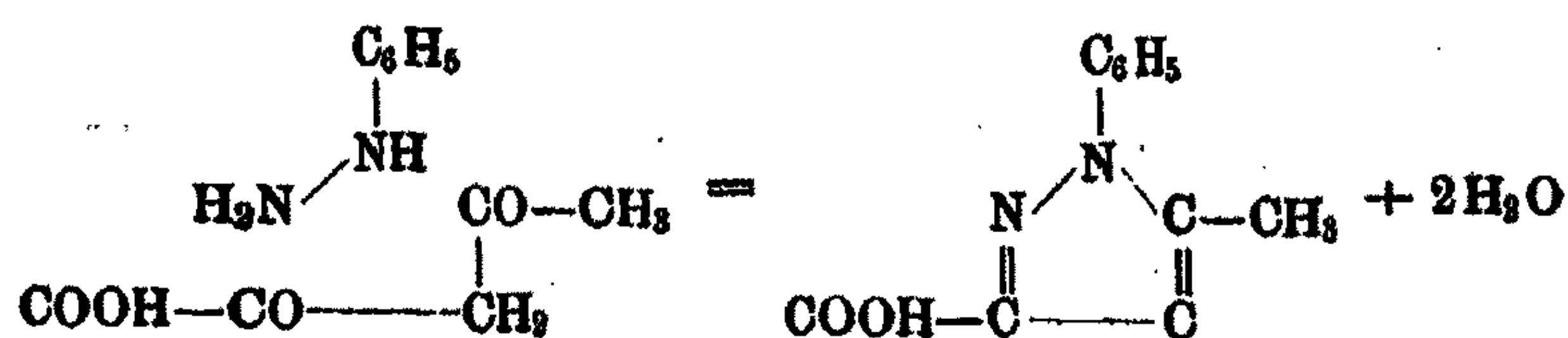
2. Phenylmethylpyrazol aus Acetonoxalsäure.

Phenylhydrazin und Acetonoxalsäure verbinden sich nach Claisen und Stylos ²⁾ zu einer Phenylmethylpyrazolcarbonsäure, welche beim Destilliren Kohlensäure abgibt und in ein Phenylmethylpyrazol übergeht. Letzteres ist, wie sich aus dem Folgenden ergibt, ein einheitlicher Körper und enthält die Substituenten in der Stellung 1—5. Die Bildung der aus der Acetonoxalsäure zunächst entstehenden

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1147.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1142.

Pyrazolcarbonsäure muss daher durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

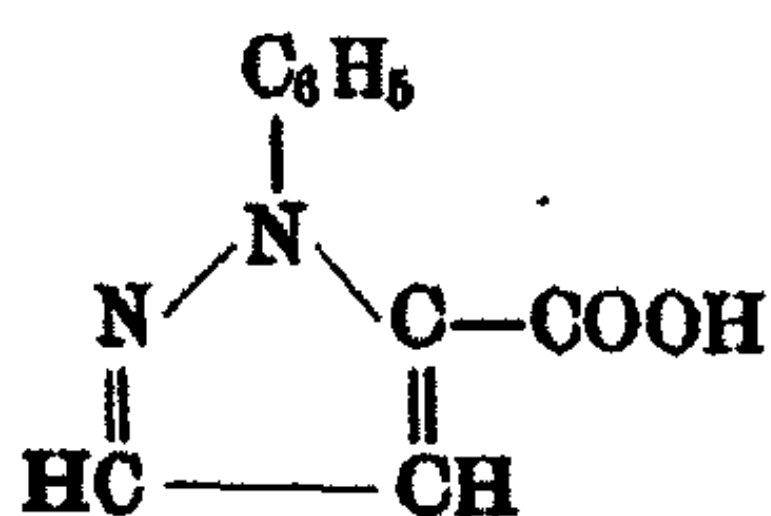


Diese (1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazol-(3)-carbonsäure krystallisirt aus Wasser mit einem Molekül Krystallwasser in kurzen Prismen, deren Schmelzpunkt etwas höher liegt als früher angegeben wurde, nämlich bei 106°. Ihr Methyläther ist flüssig und siedet bei 255—256° bei 109 mm, das Amid schmilzt bei 146°. Das Natriumsalz ist, wie Hr. Prof. Tappeiner feststellte, durch stark diuretische Wirkungen ausgezeichnet.

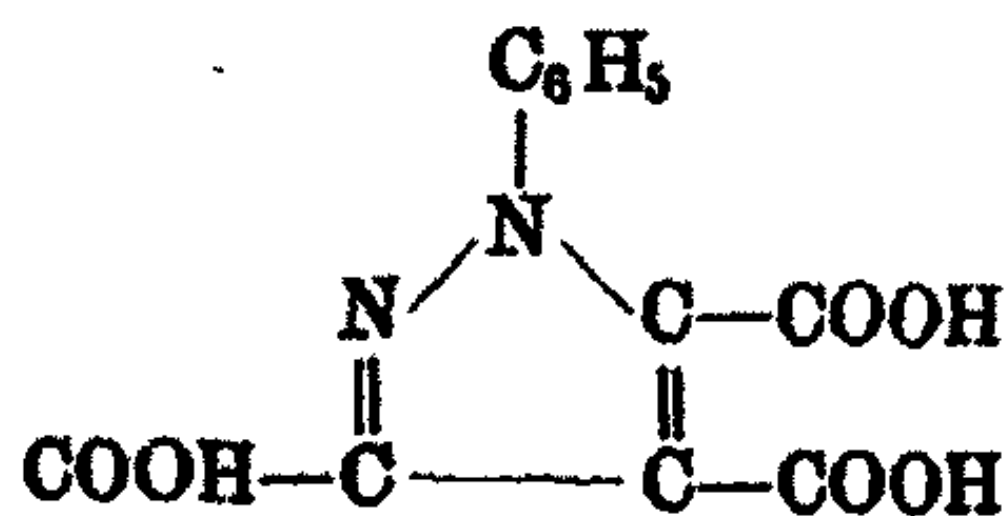
Das aus dieser Carbonsäure durch Erhitzen entstehende (1)-Phenyl-(5)-methylpyrazol siedet (unter den bei dem Isomeren angegebenen Bedingungen) gleichfalls bei 254—255°; sein spec. Gewicht ist 1.085 bei 15°. In einer Kältemischung andauernd abgekühlt, scheidet es zwar einige Kryställchen ab, welche sich aber beim Herausnehmen sofort wieder verflüssigen.

Die Identität der beiden beschriebenen Phenylmethylpyrazole mit den von Knorr dargestellten wurde durch ein eingehendes Studium der Jodmethylate, Jodäthylate und Platindoppelsalze festgestellt. Ueber diese Derivate soll später ausführlicher berichtet werden.

Das (1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazol liefert bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium eine bei 183° schmelzende Säure, die (1)-Phenylpyrazol-(5)-carbonsäure:

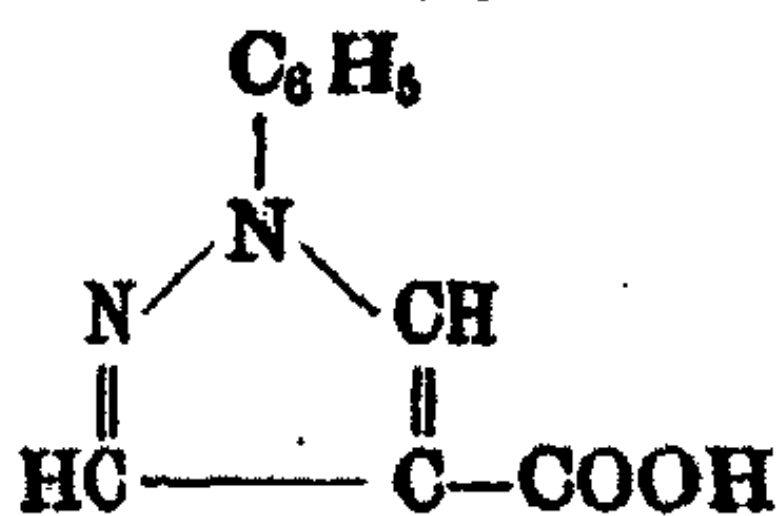


Eine dritte Phenylpyrazolcarbonsäure, bei 219—220° schmelzend, hat Knorr ¹⁾ durch Destillation der Tricarbonsäure



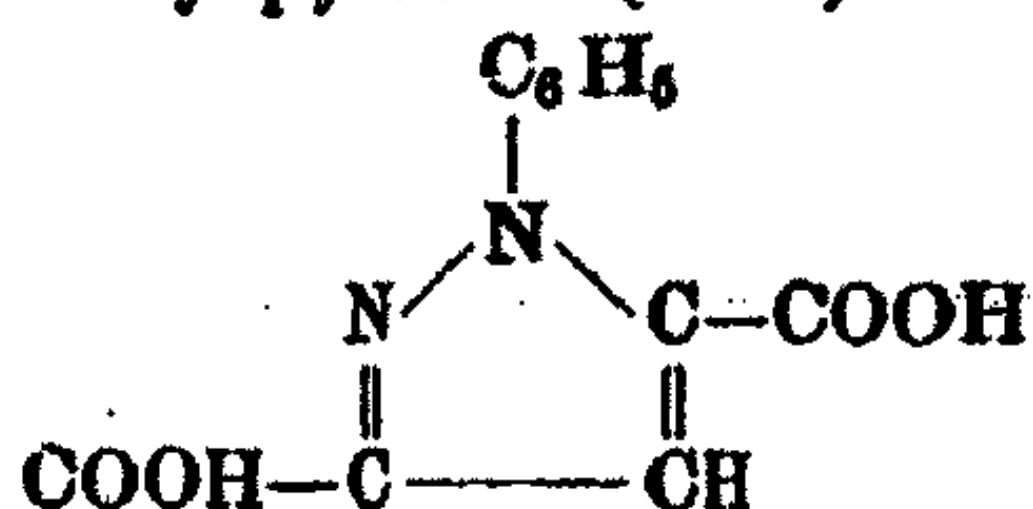
¹⁾ Diese Berichte XXII, 180.

erhalten. Aus dem Vorigen ergibt sich, dass diese Knorr'sche Monocarbonsäure nur die (1)-Phenylpyrazol-(4)-carbonsäure



sein kann. Diese letztere Säure ist (im Gegensatz zu den von uns dargestellten isomeren Monocarbonsäuren) fast unzersetzt destillierbar.

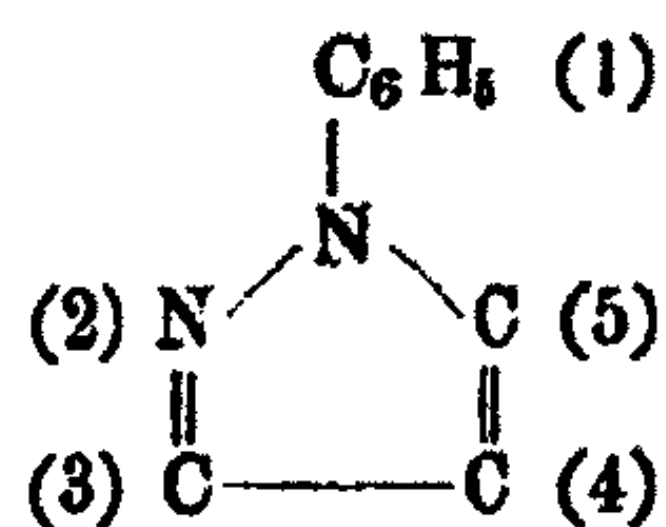
(1)-Phenylpyrazol-(3--5)-dicarbonsäure



ist bereits von Balbiano¹⁾ durch Oxydation des entsprechenden Phenylmethylpyrazols (aus Acetylaceton und Phenylhydrazin) mit Kaliumpermanganat gewonnen worden. Die Darstellung nach Balbiano's Vorschrift ist, wegen der Unlöslichkeit des Pyrazols in Wasser, eine unbequeme und zeitraubende Operation; viel leichter und schneller kann die Dicarbonsäure aus der (1)-Phenyl-(5)-Methylpyrazolcarbonsäure (aus Acetonoxalsäure) durch Erhitzen mit Permanganatlösung erhalten werden; die Oxydation ist dann in 1-2 Stunden beendet. Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 266° (nach Balbiano bei 255-256°). Sie liefert einen festen Dimethyläther (Schmelzpunkt 127-128°) und ein schön krystallisirendes Diamid (Schmelzpunkt 190°).

Wir stellten uns diese Säure namentlich zu dem Zwecke dar, um zu entscheiden, welche der beiden Carboxylgruppen beim Erhitzen zuerst in Form von Kohlensäure abgespalten wird. Es zeigte sich, dass sowohl beim Erhitzen des sauren Calciumsalzes als auch beim vorsichtigen Schmelzen der freien Säure nur die bei 146° schmelzende (1)-Phenylpyrazol-(3)-monocarbonsäure resultirt, welche auf diesem Wege am bequemsten zu erhalten ist.

Aus dem Vorhergehenden folgt, dass von den drei Plätzen (3), (4) und (5), welche nach dem Knorr'schen Phenylpyrazolschema



¹⁾ Diess Berichte XXIII, 1449.

die Carboxylgruppen einnehmen können, die von dem Stickstoff am weitesten entfernte Stellung (4) diejenige ist, in welcher die Carboxylgruppe am festesten haftet; denn die Phenylpyrazol-(4)-carbonsäure kann nach Angabe ihres Entdeckers fast unzersetzt destillirt werden, während die von uns dargestellten (5)- und (3)-Monocarbonsäuren dabei in Kohlensäure und Phenylpyrazol zerfallen. Andererseits ergibt sich, dass von den dem Stickstoff benachbarten Plätzen (3) und (5) die Stellung (3) die Carboxylgruppe wieder fester bindet als die Stellung (5). Die Thatsache, dass die Carboxylgruppe um so fester gebunden ist, je weiter sie von den Stickstoffatomen entfernt ist, entspricht vollkommen den Erfahrungen in der Pyridinreihe; denn von den drei Pyridinmonocarbonsäuren ist die α -Säure (Picolinsäure) die unbeständigste, die γ -Säure (Isonicotinsäure) die beständigste; beim Erhitzen von Pyridinpolycarbonsäuren werden immer die in α -Stellung befindlichen Carboxyle zuerst abgespalten. Weiterhin hat Skraup darauf hingewiesen, dass sowohl bei den Amidobenzoësäuren als auch den Pyridinmonocarbonsäuren der Schmelzpunkt um so höher liegt, je weiter die Carboxylgruppe von dem Stickstoffatom entfernt ist:

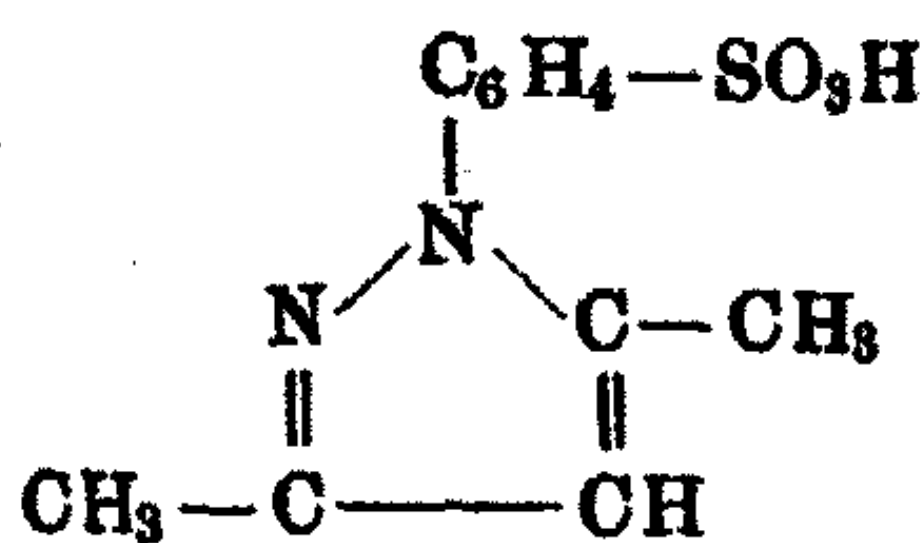
Amidobenzoësäure		Pyridinmonocarbonsäure	
Ortho	145°	α	135°
Meta	174°	β	230°
Para	186°	γ	309°

Dieselbe Regelmässigkeit zeigt sich auch bei den obigen Phenylpyrazolmonocarbonsäuren, indem von den drei Isomeren die (4)-Carbonsäure den höchsten Schmelzpunkt besitzt.

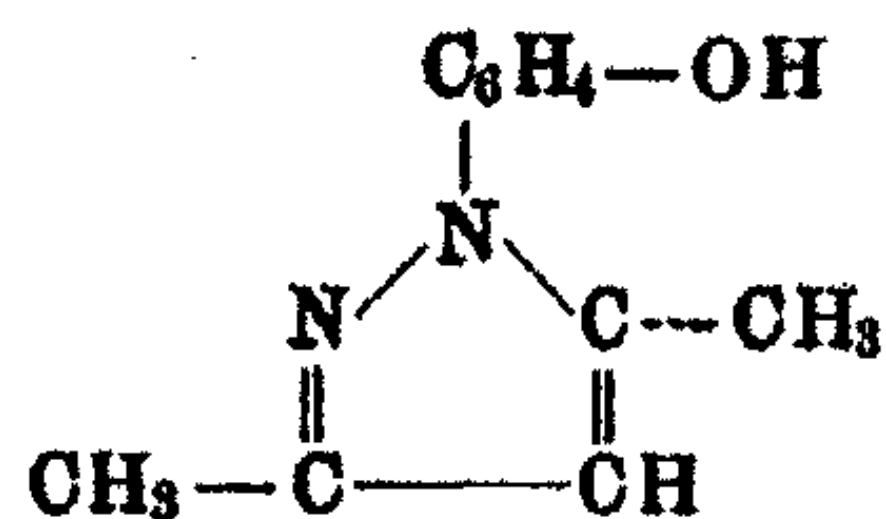
Im Phenylkern sulfurirte Phenylpyrazole können, wie wir gefunden haben, leicht erhalten werden, indem man auf 1—3-Diketone und Ketoaldehyde statt des Phenylhydrazins dessen Sulfosäure (Parahydrazinbenzolsulfosäure)



einwirken lässt. So giebt Acetylaceton, mit der genannten Sulfosäure in Lösung erwärmt, die schön krystallisirende und in Wasser schwer lösliche Sulfoverbindung



welche mit Kali verschmolzen das (1)-Phenol-(3—5)-Dimethylpyrazol



liefert. Analoge Sulfosäuren und Phenolpyrazole wurden noch aus Benzoylacetone, Formylacetone und Acetonoxalsäure dargestellt und soll später über diese Verbindungen eingehender berichtet werden.

310. St. v. Kostanecki und B. Nessler: Synthesen von Oxyxanthonen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Nachdem der Eine von uns bei seinen Arbeiten über das Gentisin, welche in den Sitzungsberichten der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien erscheinen werden, im Gentisin eine Substanz gefunden hat, welche sich als ein Trioxyxanthon charakterisirt und eine Reihe von Eigenschaften mit einigen in der Natur vorkommenden, gelben Farbstoffen theilt, erschien es uns wünschenswerth, nach einer Darstellungsweise neuer Oxyxanthere zu suchen, um diese so interessante Körperklasse näher kennen zu lernen.

Eine Andeutung zur Lösung dieser Aufgabe bot uns die Beobachtung, dass sowohl die Orsellinsäure als auch die Paraorsellinsäure beim Destilliren mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid dasselbe Oxymethylxanthon liefern. Dasselbe erwies sich als identisch mit dem von Michael beschriebenen Salicylorcinäther. Die Reaction konnte nur so gedeutet werden, dass die Carboxylgruppe beider Carbonsäuren abgespalten und das gebildete Orcin mit der Salicylsäure zum Oxymethylxanthon condensirt wurde.

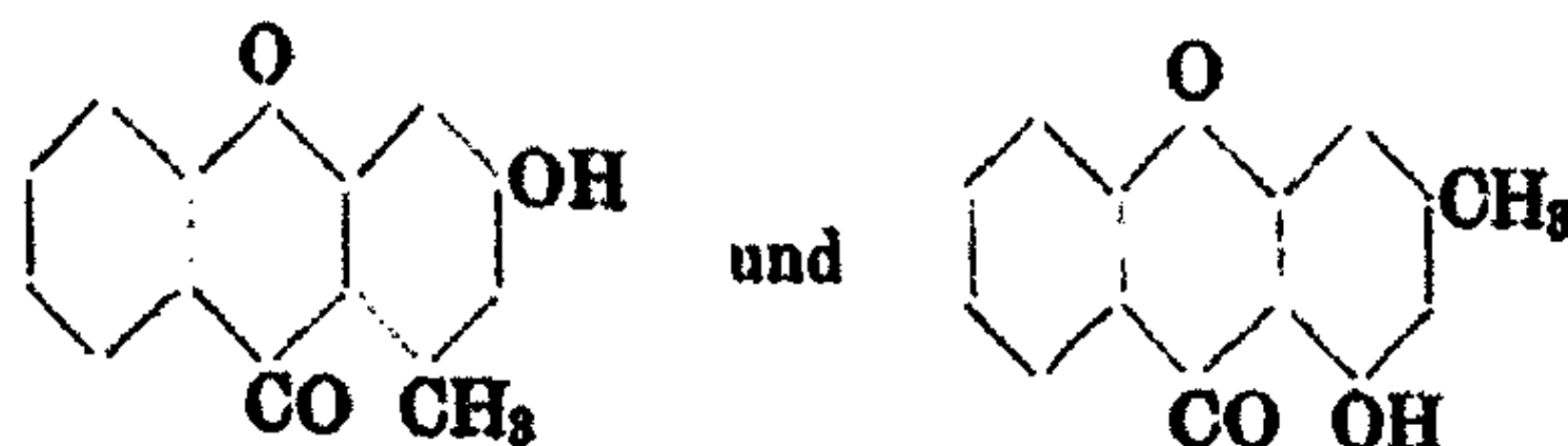
Ein mit Orcin ausgeführter Versuch bestätigte diese Annahme. Wir konnten die Bildung des von Michael¹⁾ beschriebenen Oxymethylxanthons leicht nachweisen. Dasselbe besass den richtigen Schmelzpunkt 140°, lieferte das charakteristische, schwer lösliche, gelbe Natriumsalz und gab eine Acetylverbindung, welche weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 152° bildete.

¹⁾ American chem. Journ. 5, 95.

Dieses Oxymethylxanthon ist jedoch nicht das einzige Product der Reaction. Es ist uns gelungen, aus dem Reactionsproducte noch eine zweite Verbindung in reinem Zustande zu isoliren, welche sich wie ein isomeres Oxymethylxanthon verhält.

Wir nennen dasselbe β -Oxymethylxanthon zum Unterschiede von dem ersteren, das als α -Oxymethylxanthon bezeichnet werden mag.

Den beiden Verbindungen kommen die Formeln zu:



Es lässt sich jedoch nicht angeben, welche dieser Formeln das α - und welche das β -Oxymethylxanthon vorstellt.

β -Oxymethylxanthon, $C_{13}H_8O_2(OH)(CH_3)$.

Dieser Körper ist im Gegensatz zu seinem Isomeren in Alkali leicht löslich. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 285° schmelzenden Nadeln, die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen. Die Analyse zeigte, dass er die Zusammensetzung eines Oxymethylxanthons besitzt:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$
C	74.36	74.33 pCt.
H	4.68	4.42 »

Auch in dem bei Anwendung der Orcincarbonsäuren gewonnenen Reactionsproducte liess sich ein hoch schmelzender, in Alkali leicht löslicher Körper nachweisen, der höchst wahrscheinlich identisch mit dem obigen ist.

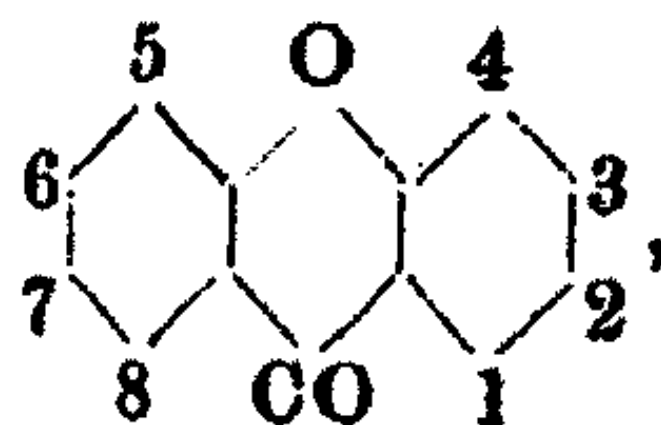
Die Destillation des Resorcins mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid ergab gleichfalls Oxyxanthere, von denen der grösste Theil das von Michael zuerst erhaltene, sogenannte *m*-Oxyxanthon war. Neben diesem α -Oxyxanthon bildet sich noch ein hochschmelzender Körper, der in Alkali mit gelber Farbe leicht löslich ist und wahrscheinlich ein Analogon zu dem β -Oxymethylxanthon ist. Bisher haben wir jedoch nur das erstere (α -)Oxyxanthon in völlig reinem Zustande erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_8O_3$
C	73.49	73.58 pCt.
H	3.95	3.77 »

Sein Schmelzpunkt lag, wie Michael ihn angiebt, bei 146°. Die Acetylverbindung bildete weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 167°.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_7O_2(CO_2CH_3)$
C	70.44	70.86 pCt.
H	4.21	3.98 »

Benutzt man für die Xanthonderivate das von Graebe vorgeschlagene Schema:



so kann das α -Oxyxanthon seiner Bildungsweise nach das Hydroxyl entweder an den Stellen 1 oder 3 besitzen. Auf Grund der Thatsache, dass es bei der Destillation von Resorcincarbonsäure (1, 3, 4) mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid entsteht, sprach es Graebe als 3-Oxyxanthon an. Diese Ansicht kann nun nicht mehr als sicher bewiesen gelten, da, wie oben gezeigt, α -Oxyxanthon auch bei Anwendung des Resorcins statt seiner Carbonsäure als Hauptproduct auftritt¹⁾.

1.3-Isoeuxanthon, $C_{13}H_6O_2(OH)_2$.

Durch Paarung des Phloroglucins mit Salicylsäure war die Bildung eines neuen Isoeuxanthons zu erwarten. Der Versuch ergab in der That den gesuchten Körper; jedoch ist derselbe nicht das einzige Product der Reaction. Durch verdünntes Alkali lässt sich vielmehr das Destillat in zwei Theile zerlegen, von denen der in Alkali lösliche Theil sich bei der Analyse als Isoeuxanthon erwies.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_6O_4$
C	68.80	68.42 pCt.
H	4.20	3.51 »

Das 1.3-Isoeuxanthon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sehr schwach gelblich gefärbten Nadeln, welche bei 247° schmelzen. Es löst sich in Alkalien mit gelber Farbe auf. Beizen färbt es nicht an.

Der in Alkali unlösliche, gelb gefärbte Theil des Reactionproductes ist das Natriumsalz eines Körpers, der in Alkohol fast unlöslich, in Eisessig schwer löslich ist. Mit der Untersuchung dieses Körpers, der ein ganz ähnliches Natriumsalz wie das α -Oxyxanthon und das α -Oxy-

¹⁾ Dasselbe gilt auch für die Constitution des von Bistrzycki und v. Kostanecki dargestellten Isoeuxanthons (diese Berichte XVIII, 1983). Seiner Bildungsweise nach kann es das 3.6- oder das 1.6-Dioxyxanthon sein

methylxanthon liefert, sind wir beschäftigt. Es erscheint nicht unmöglich, dass hier ein Oxydixanthon vorliegt. Auch sind im hiesigen Laboratorium Versuche im Gange, um die Salicylsäure mit anderen Phenolen und phenolartigen Körpern zu Xanthoderivaten zu paaren. Wir haben bereits festgestellt, dass aus Salicylsäure und Hydrochinon ein gelber Körper entsteht, der seinen Eigenschaften nach als ein Oxyxanthon angesprochen werden kann. Mit den beiden Naphtolen erhielt Hr. P. Bener Pheno-Naphtoxanthe. Ferner hat Hr. Bener constatirt, dass man bei dieser Synthese die Salicylsäure durch die α -Naphtolcarbonsäure und die β -Naphtolcarbonsäure (Schmp. 156°) ersetzen kann. Diese Säuren geben z. B. mit Resorcin Oxyphenonaphtoxanthe, welche ebenfalls sehr charakteristische, gelbe Natriumsalze liefern.

Bern. Universitätslaboratorium.

311. Eug. Bamberger: Ueber »alicyclische Homologie«.

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

(Eingegangen am 3. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Ich habe kürzlich die Ansicht geäußert, dass vollständig hydrirte Ringsysteme ¹⁾ — unabhängig von der Zahl und Natur der ringbildenden Elemente — die Functionen kettenförmiger Kohlenstoffsysteme besitzen, mit anderen Worten alicyclisch sind.

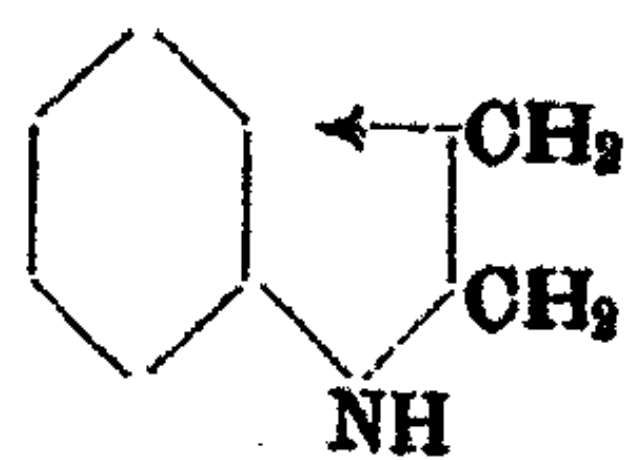
Demgemäss sollte z. B. Dihydroindol — ebenso wie Tetrahydrochinolin — functionell ein alkyirtes Anilin sein; beide sollten sich — obwohl von grundverschiedenen Muttersubstanzen derivirend — trotz der ungleichen Spannweite ihrer Ringe ebenso gleichartig verhalten wie etwa Methyl- und Aethylanilin.

Dihydroindol selbst ist nicht bekannt und dürfte auch schwer zugänglich sein. Es wurde daher das homologe Dihydromethylketol zum Gegenstand der Parallele mit Tetrahydrochinolin gewählt.

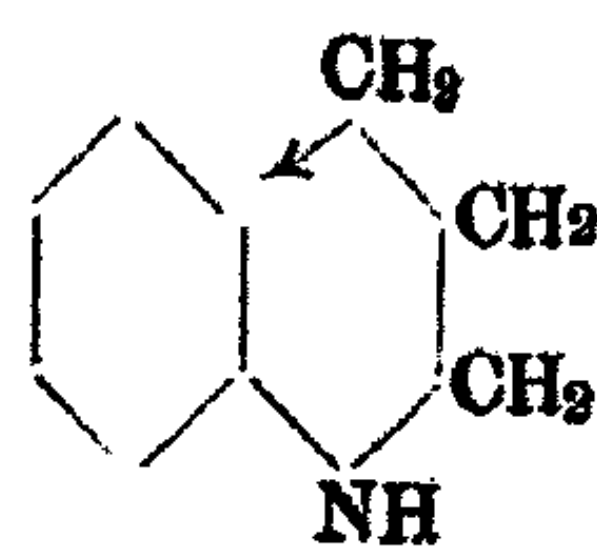
Ich erwartete in diesen Basen »wahre« Homologe des Dihydroindols zu finden, welche sich nur insofern von einander unterscheiden, als Hydrochinolin aus dem hydrirten Indol durch Ver-

¹⁾ Es ist nur von fünf- und sechsgliedrigen die Rede. Diese Berichte XXIV, 1758.

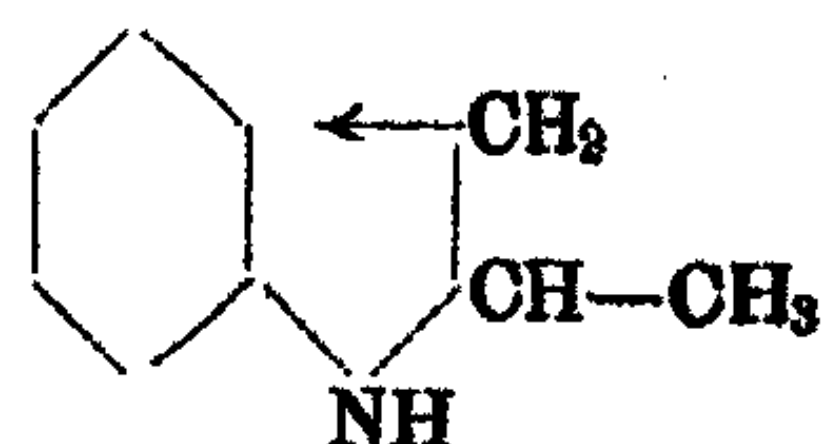
längerung der ringförmigen Seitenkette, Hydromethylketol dagegen durch seitliche Verzweigung derselben hervorgegangen ist:



Dihydroindol



Tetrahydrochinolin

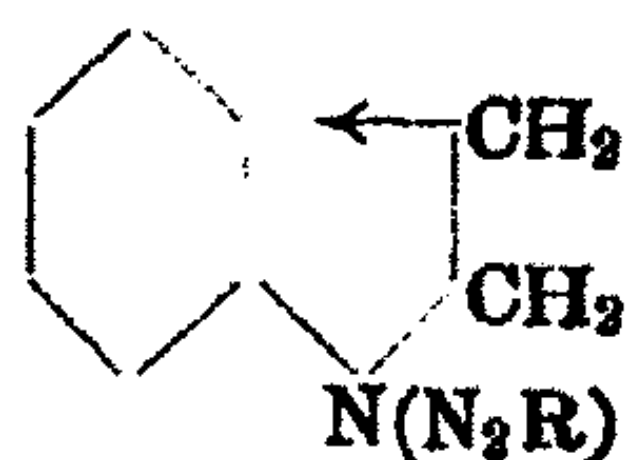


Dihydromethylketol

Beide Basen sollten also im gleichen Verhältnisse stehen wie Propylanilin und Isopropylanilin oder wie Butan und Isobutan. Sie sollten »alicyclisch isomere« sein.

Die bisher — in Gemeinschaft mit Hrn. Zambro — ausgeführten Versuche sind eine glänzende Bestätigung dieser Ansicht. Hydromethylketol und Hydrochinolin sind einander überraschend ähnlich¹⁾; die Uebereinstimmung lässt sich bis zu den unbedeutendsten Details verfolgen (z. B. bis zu den Farbreactionen gegen Eisenchlorid, Kaliumbichromat, Benzochinon etc.).

Lässt man eine Diazoverbindung auf Hydromethylketol bei Gegenwart von Natriumacetat einwirken, so tritt der Substituent an das Stickstoffatom — wie beim Hydrochinolin — und es resultirt eine in prachtvollen Säulen krystallisierende Diazoamidoverbindung

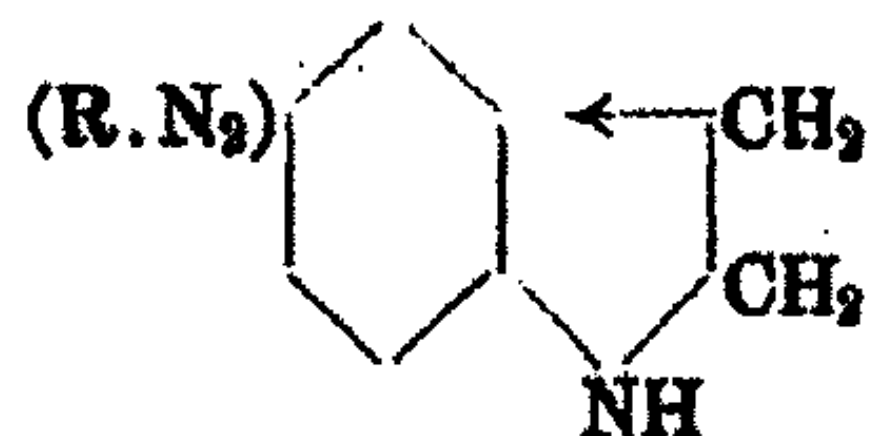


welche die typischen Reactionen ihrer Gattung zeigt.

Führt man die gleiche Reaction aber mit einer mineral-sauren Lösung aus, so tritt — wieder in gleicher Weise wie beim Hydro-

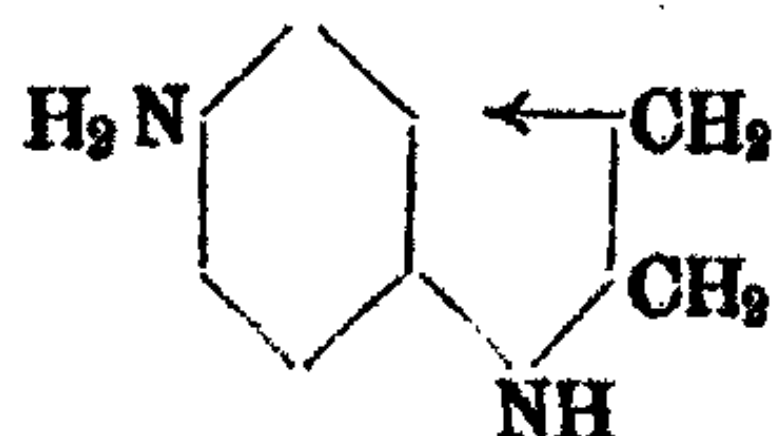
¹⁾ Die von mir supponirten Beziehungen treten auch in den Siedepunkten hervor. Hydrochinolin siedet bei 244°, Hydromethylketol (mit verzweigterem Molekül) 16° niedriger. Aehnlich dürfte es bei Propylanilin (S. P. 219—221°, Noelting) und dem noch unbekanntem Isopropylanilin sein. Butylanilin siedet etwa 10° höher als Isobutylanilin. Propyl-*p*-toluidin 12° höher als Isopropyl-*p*-toluidin, s. Hori und Morley, Transactions of the Chemical Society 1891, Seite 83.

chinolin — die Azogruppe in die Parastellung der Benzolkerns und es entsteht ein hübsch krystallisirender Azofarbstoff



dessen Formel und Eigenschaften dem vor Kurzem beschriebenen Hydrochinolinfarbstoff entsprechen.

Bei der Reduction liefert er ein Diamin



welches dieselben charakteristischen Farbreactionen gegenüber Salzsäure und Eisenchlorid zeigt wie *p*-Amidotetrahydrochinolin und wie dieses das typische Verhalten eines Alkyl-*p*-phenylendiamins in brillanten Farbreactionen erkennen lässt.

Die Parallele zwischen Hydromethylketol und Hydrochinolin wird in anderer Richtung fortgesetzt. Wir sind im Begriff, das Verhalten des ersteren gegen salpetrige Säure, Acetessigäther, Benzaldehyd und Oxydationsmittel zu studiren.

Ohne Zweifel kann man schon jetzt behaupten, dass Dihydroindol und Tetrahydrochinolin im Verhältniss »wahrer« Homologie¹⁾ stehen. Ich bezeichne diese Art von Homologie, welche sich von der aliphatischen nur der Form — nicht dem Wesen nach — unterscheidet und welche durch die Differenz in der Zahl ringbildender Methylengruppen defnirt ist, als »alicyclische Homologie«. Ihr Auftreten beweist, dass die Zahl der Ringglieder, also die Grösse des Ringes ohne wesentliche Bedeutung für den Chemismus des hydrirten Systems ist.

Man wird die alicyclische Homologie ohne Zweifel auch bei Penta- und Hexamethylen, bei Pyrrolidin und Piperidin, bei Hydrinden und Hydronaphtalin nachweisen können.

Ob sie auch bei anderen als fünf- und sechsgliedrigen Ringen besteht, darüber müssen Versuche entscheiden.

¹⁾ Das heist solcher, bei welcher die Eigenschaften eines Gliedes der Reihe trotz des Increments von CH₂ erhalten bleiben.

312. W. v. Miller: Gesetzmässigkeiten bei der Oxydation von Chinolinderivaten ¹⁾.

[Zweite Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laborat. der königl. techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

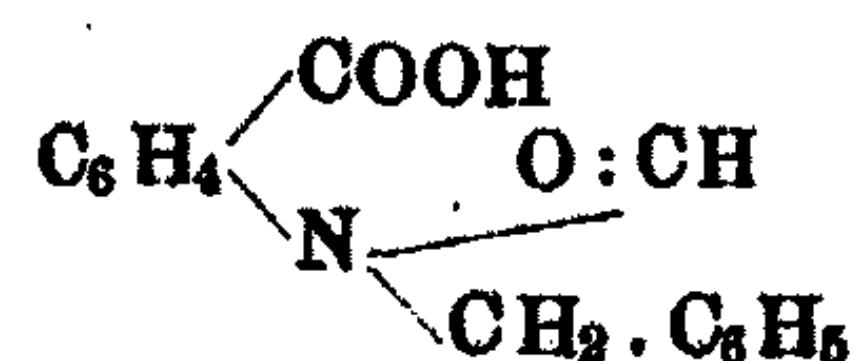
Oxydation mit übermangansaurem Kalium.

Während in der Literatur Oxydationen mit Chromsäuregemisch nur spärlich beschrieben sind, lesen wir mit Permanganat ausgeführte desto häufiger.

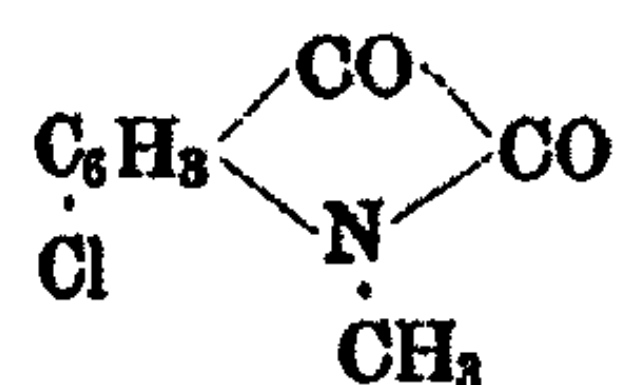
Die Oxydation führt hier im Gegensatz zu den Oxydationen mit Chromsäure in ihrem weiteren Verlauf regelmässig zur Sprengung des Benzol- oder Pyridinringes oder beider.

Die Arbeiten von Claus und Glyckherr ²⁾, von Lacoste und Bodewig ³⁾, sowie von Bamberger ⁴⁾ haben gezeigt, dass die Alkylhalogenüradditionsproducte des Chinolins durch Permanganat die Pyridinspaltung erleiden und substituirte *o*-Amidobenzoëssäuren geben.

So liefert Chinolinbenzylchlorid die Formylbenzylamidobenzoëssäure:



Chinolinäthylbromid ⁵⁾ die Formyläthylamidobenzoëssäure und Aethylamidobenzoëssäure, *m*-Chlorchinolinmethylchlorid die Methylformylamidochlorbenzoëssäure neben Methylpseudochlorisatin:



Chinolinphenacylbromid die Formylphenacylanthranilsäure ⁶⁾ neben Benzoëssäure.

Sämmtliche Oxydationen geschahen in wässriger oder alkalischer Flüssigkeit, die des Phenacylbromidadditionsproductes auch in saurer Lösung mit wesentlich dem gleichen Resultat. (Bamberger, l. c.)

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2252.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1283 u. f.

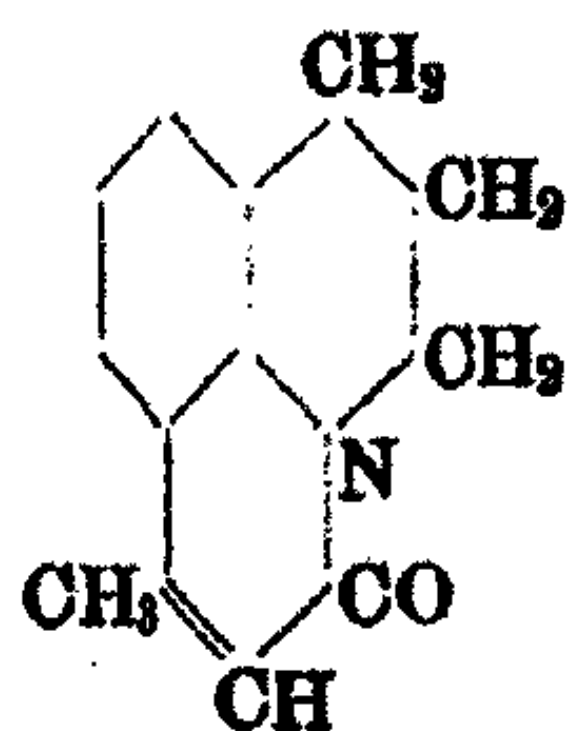
³⁾ Diese Berichte XVIII, 423.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 3342.

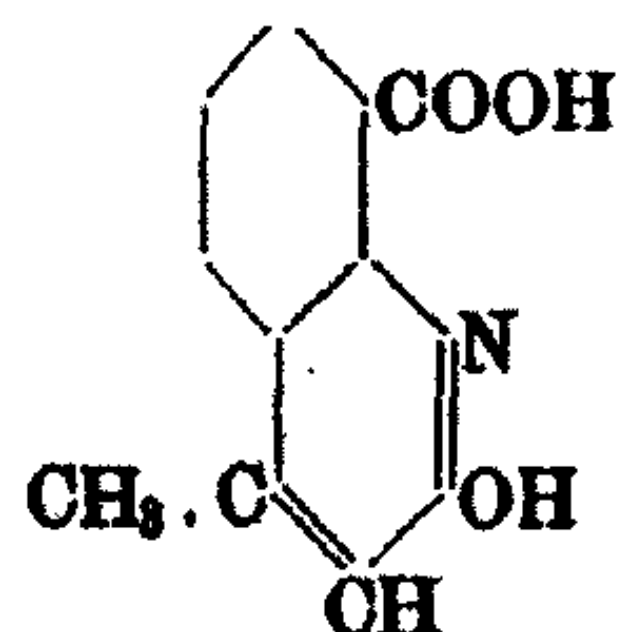
⁵⁾ Zieger, diese Berichte XVI, 1286.

⁶⁾ Bamberger, diese Berichte XX, 3342.

Von den Wasserstoffadditionsproducten des Chinolins lieferte das Acetyltetrahydrochinolin mit kalter verdünnter Permanganatlösung Oxalylanthranilsäure, das Tetrahydrochinolin Oxalsäure und Spuren von Anthranilsäure (W. Koenigs und Hoffmann)¹⁾. Aus Benzoyltetrahydrochinolin hat Schotten²⁾ bei der Oxydation in wässriger Flüssigkeit und Anwendung von Siedehitze Benzoylisatinsäure neben einer andern nicht untersuchten Säure und geringen Mengen von Kohlensäure und Oxalsäure erhalten. Reissert³⁾ erhielt bei der Oxydation des α_1 -Keto- γ_1 -methyljulolins:



das wohl ebenfalls hier erwähnt werden darf, in schwefelsaurer Lösung mit heisser Permanganatlösung unter Vermeidung längeren Erhitzens α -Oxylepidin-*o*-carbonsäure:



neben einer geringen Quantität, einer bei ca. 230° schmelzenden, stickstofffreien Säure.

Was die Substitutionsproducte des Chinolins betrifft, so trat die Pyridinspaltung ein bei Carbostryl, das in alkalischer Flüssigkeit mit verdünnter Permanganatlösung nach Friedländer und Ostermaier Oxalylanthranilsäure und Isatin gab⁴⁾ und bei Kynurin, das nach Kretschy ebenfalls Oxalylanthranilsäure gab (in alkalischer Flüssigkeit)⁵⁾. Beide Kerne wurden verbrannt beim Carbostrylmethyläther, der nach Geigy lediglich Oxalsäure und Kohlensäure lieferte⁶⁾, und dasselbe geschah vermuthlich auch beim Methylpseudo-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 734.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 772.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 852.

⁴⁾ Diese Berichte XIV, 1920 und XV, 332.

⁵⁾ Monatsh. für Chem. 5, 16 u. f.

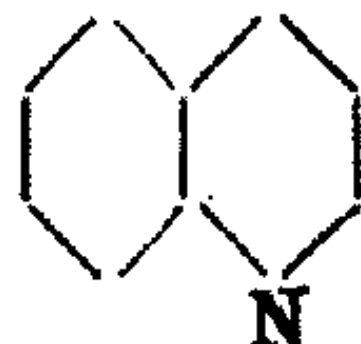
⁶⁾ Dissertation p. 28; vergl. auch Koenigs und Feer, diese Berichte XVIII, 2395.

carbostyryl von Friedländer und Müller, wobei ein Körper entstand, den Friedländer und Müller für ein methyliertes Säureamid halten ¹⁾).

Die Benzolspaltung trat in wässriger resp. alkalischer Flüssigkeit, wie beim Chinolin selbst (Hoogeworff und v. Dorp ²⁾), so in folgenden im Benzolkern substituirten Chinolinderivaten unter Bildung von Pyridincarbonsäuren ein:

Beim *p*-Bromchinolin ³⁾ (Claus und Tornier), beim *p*-Brom-*ana*-nitrochinolin ⁴⁾ (Claus und Zuschlag), bei *o*- und *p*-Nitrochinolin ⁵⁾ und bei α - und β -Dinitrochinolin (Stellung der Nitrogruppen im Benzolkern nicht bekannt) ⁶⁾ (Claus und Kramer), ferner bei der *o*- und *p*-Oxychinolincarbonsäure ⁷⁾, sowie der *o*-Oxydithiochinolincarbonsäure ⁸⁾ (Lippmann und Fleissner), endlich bei der *o*-Chinolinsulfosäure ⁹⁾, dem *o*-Oxychinolin ¹⁰⁾ und dem *o*-Oxy-*p*-amidochinolin ¹¹⁾ (Fischer und Renouf). α -Oxychinolinsulfosäure ¹²⁾, welche Lacoste und Valeur aus α -chinolindisulfonsaurem Kalium bei der Kalischmelze erhalten haben, lieferte eine Säure, die nach den citirten Autoren Chinolinsäure sein dürfte.

In saurer Lösung ergab Benzolspaltung das *p*-Amidophenylchinolin: $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot$



welches nach Weidel und Geor-

gievics neben Spuren einer für *p*-Chinolinbenzcarbonsäure gehaltenen Säure vom Schmelzpunkte 285° α -Oxynicotinsäure lieferte ¹³⁾.

Pyridin- und Benzolspaltung geht nach Claus und Collischonn in wässriger Flüssigkeit neben einander her beim γ -Bromchinolin, das Oxalylanthranilsäure und Brompyridindicarbonsäure gab ¹⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2011.

²⁾ Diese Berichte XII, 747; vergl. auch Golenkin und Klepikow, diese Berichte XXIV, 270 c.

³⁾ Diese Berichte XX, 2874.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. 40, 463.

⁵⁾ Diese Berichte XVIII, 1245.

⁶⁾ Diese Berichte XVIII, 1247 und 1249.

⁷⁾ Wiener Monatshefte 8, 312 und 315.

⁸⁾ Wiener Monatshefte 9, 299.

⁹⁾ Diese Berichte XVII, 755.

¹⁰⁾ Diese Berichte XVII, 756.

¹¹⁾ Diese Berichte XVII, 1646.

¹²⁾ Diese Berichte XX, 103.

¹³⁾ Wiener Monatshefte 9, 144.

¹⁴⁾ Diese Berichte XIX, 2766 und f; H. Decker, diese Berichte XXIV, 690, Fussnote, hält für nicht unmöglich, dass das sogenannte γ -Bromchinolin von Claus und Collischonn β -Bromchinolin ist.

Die in beiden Kernen substituirten Chinolinderivate haben grösserentheils die Benzospaltung gezeigt. — Die hierher gehörenden, in der Literatur verzeichneten Oxydationen wurden sämmtlich in wässriger oder alkalischer Flüssigkeit ausgeführt.

So gab γ -para (?) Bibromchinolin nach Claus und Küttner eine Bromchinolinsäure¹⁾. (Ob auch Oxalylanthranilsäure entsteht, lassen Claus und Küttner unentschieden).

Tribromoxychinolin (mit einem Brom in der γ (?)-Stellung, den beiden andern Brom-Atomen an unbekannter Stelle im Benzolkern und dem Hydroxyl in der Parastellung) lieferte nach Srpek die γ -Bromchinolinsäure von Claus und Collischonn²⁾.

Amidocarbostyrlmethyläther (Amidogruppe im Benzolkern) giebt nach Koenigs und Feer α -Methoxypyridindicarbonsäure³⁾, während Carbostyrl die Pyridinspaltung erleidet (Vergl. früher). Es ist also hier der Benzolkern durch die Amidogruppe geschwächt worden. Parachlorcarbostyrl erfährt dagegen, wie Carbostyrl, wieder eine Pyridinspaltung, sofern es ein gechlortes Isatin (neben einer nicht weiter untersuchten andern Säure) liefert⁴⁾ (Einhorn und Lauch).

Chininsäure⁵⁾ (S kraup), sowie Metaoxy- und Orthooxycinchoninsäure⁶⁾ (Weidel und Cobenzl) liefern sämmtlich Pyridintricarbonsäure.

Aus diesen zahlreichen, von den verschiedensten Forschern ausgeführten Oxydationen, lassen sich keine Gesetzmässigkeiten ableiten, wenn man nicht etwa zugeben will, dass in all den Fällen, wo nach der Anschauungsweise von v. Baeyer und Bamberger das Gleichgewicht der sogenannten »centralen« oder »potentiellen« Valenzen des Pyridinkerns gestört ist, wie im Acetyl- und Benzoyltetrahydrochinolin und dem Carbostyrl — als Lactamform gedacht — oder wo der Pyridinstickstoff fünfwerthig geworden ist, wie in den Alkyladditionsproducten⁷⁾, Pyridinspaltung eintritt. In diesen Fällen scheint der ursprünglich dem Benzolkern an Festigkeit überlegene Pyridinkern geschwächt zu sein und deswegen Pyridinspaltung stattzufinden.

Vielleicht gilt Letzteres auch für diejenigen Fälle, in welchen die Chinolinderivate, wie bei der Oxydation in saurer Lösung, als Salze, das heisst wiederum mit fünfwerthigem Stickstoff zur Oxydation kommen. So erleidet z. B. die Aniluvitonsäure, die nach Böttinger⁸⁾ und

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2884.

²⁾ Wiener Monatshefte 10, 712.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2398.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 243, 356.

⁵⁾ Wiener Monatshefte 4, 695.

⁶⁾ Wiener Monatshefte 1, 865 und 2, 578.

⁷⁾ Vergl. Claus und Glyokherr, diese Berichte XVI, 1285.

⁸⁾ Böttinger, diese Berichte, XIV, 134.

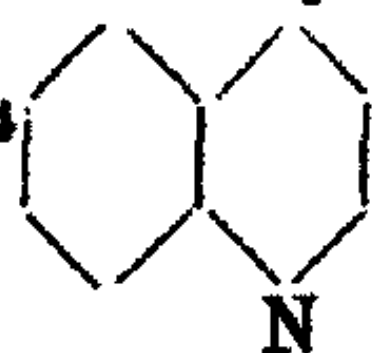
auch nach im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen (Lettenmayer, siehe später) in alkalischer Flüssigkeit Benzolspaltung erfährt, in saurer Lösung die Pyridinspaltung.

In einigen anderen Fällen, wo die Oxydation in alkalischer Flüssigkeit sehr schlecht vor sich ging, wie beim α -Aethylchinolin und α -Phenylchinolin, wurde in saurer Lösung relativ glatt und leicht Pyridinspaltung erzielt.

Dass Chinaldin in saurer Lösung Acetantranilsäure gab (Fraass) und Orthotoluchinolin in entsprechender Weise die Orthomethylacethranilsäure (R. Meyer s. sp.), war nach dem Bisherigen vorauszusehen. Bisweilen ist die Wirkung des Permanganats in saurer Lösung jedoch so kräftig, dass gänzliche Zerstörung des Chinolinmoleküls resp. der gebildeten Anthranilsäure eintritt. Man bemerkt indess in diesen Fällen das Auftreten von Essigsäure, den Geruch von Acetamid u. s. w. Dies wurde beispielweise beobachtet bei der Oxydation der Chinaldinmetacarbonsäure des α - γ -Methylchinolins u. a.

Die Versuche der Oxydation in saurer Lösung werden fortgesetzt und es werden eben Chinolin, Lepidin und andere Chinolinderivate, die in alkalischer Flüssigkeit Pyridincarbonsäuren geben, auf die Pyridinspaltung in saurer Flüssigkeit untersucht.

Ein Ausnahmefall findet sich indess schon in den Eingangs gegebenen Beispielen in dem Paramidophenylchinolin von Weidel und Georgievics $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$



das bei seiner Oxydation in saurer Lösung als Hauptproduct α -Oxynicotinsäure giebt, nebenbei trat in Spuren *p*-Chinolinbenzcarbonsäure auf ¹⁾.

Sollte auch hier die Amidogruppe wirksam gewesen sein, die beim Amidocarbostyrilmethyläther ²⁾ benzolschwächend gewirkt hat?

Wie bei den Oxydationen mit Chromsäuregemischen, so wurden auch bei den Oxydationen mit Permanganat, die in unserem Laboratorium ausgeführt wurden, ausschliesslich alkyl- und carboxyl-substituirte Chinoline verwendet.

Aus den, bei solchen Chinolinderivaten erzielten Oxydationsergebnissen mit Permanganat, möchte ich Gesetzmässigkeiten ableiten und sie sollen das Bild vervollständigen, welches ich in einer ersten Mittheilung ³⁾, betreffend die Oxydation mit Chromsäuremischungen entworfen habe.

¹⁾ Weidel und Georgievics, Wiener Monatshefte 9, 144.

²⁾ Königs und Feer, diese Berichte XVIII, 2398.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 2252.

Aus den im Vorhergehenden auseinandergesetzten Gründen muss man hier, wie vielleicht in noch vielen Fällen, wo es bisher noch nicht geschehen ist, streng unterscheiden, ob in alkalischer oder in saurer Lösung das Permanganat angewendet wurde.

Oxydationen mit Kaliumpermanganat in alkalischer oder bei der Oxydation alkalisch werdender Flüssigkeit.

Wenn man Chinolin in wässriger Flüssigkeit mit übermangansaurem Kali oxydirt, so wird der Benzolkern gesprengt und man erhält Pyridindicarbonsäure (Chinolinsäure¹⁾).

Dieses Verhalten wird nicht geändert dadurch, dass im Benzolkern sich ein Alkyl befindet, denn die gleiche Spaltung beobachtet man bei den Toluchinolin:

Orthotoluchinolin und Paratoluchinolin gehen in Chinolinsäure über²⁾).

Ganz besonders interessant ist das Verhalten der Py-Methylchinoline, denn hier hängt das Oxydationsresultat von der Stellung des Methyls ab.

Die Widerstandsfähigkeit des Pyridinkerns bleibt nämlich erhalten, wenn das Methyl in γ -Stellung sich befindet. So giebt Lepidin nach Hoogewerff und van Dorp Methylpyridindicarbonsäure³⁾).

Ist jedoch Methyl in der α -Stellung des Pyridinkerns, so wird dieser gesprengt und der Benzolkern bleibt erhalten:

α -Methylchinolin (Chinaldin) giebt Acetantranilsäure⁴⁾ (Doebner und v. Miller).

Dasselbe gilt wohl auch für α -Aethylchinolin und α -Phenylchinolin. In letzteren beiden Fällen geht jedoch die Oxydation in alkalischer Flüssigkeit, wie schon erwähnt, so schlecht, dass die Oxydationsproducte nicht gefasst werden konnten. Leicht gelingt dies jedoch in saurer Lösung, wobei relativ glatt und leicht Propionyl-antranilsäure (R. Meyer, s. später), bzw. Benzoylantranilsäure⁵⁾ (Doebner und v. Miller) erhalten wurden.

Substitutionen im Benzolkern scheinen an diesem Verhalten nichts zu ändern. Paramethyl- α - β -dimethylchinolin giebt *p*-Methylacet-antranilsäure (Ohler, s. später) und auch in der Chinaldinmetacarbonensäure scheint der Pyridinring gesprengt worden zu sein. Das

¹⁾ Hoogewerff und v. Dorp, diese Berichte XII, 747 und Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas I, 107.

²⁾ Skraup, Wiener Monatshefte 2, 157 und 162.

³⁾ Diese Berichte XVI, 1382 und Rec. d. trav. chim. des Pays-Bas II, 1.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 3077.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 1196.

eigentlich nicht hierher gehörende γ -Oxychinaldin giebt nach Epstein¹⁾ ebenfalls Acetantranilsäure.

Nachdem nun Methyl in γ -Stellung den Benzolring, Methyl in α -Stellung den Pyridinring schwächt, musste es höchst interessant erscheinen, wie sich das β -Methylchinolin verhalten möchte. Hier trat nun der Fall ein, dass das Methyl beide Kerne derart schwächte, dass bei der Oxydation weder ein Benzol- noch ein Pyridinabkömmling, sondern lediglich Oxalsäure und Kohlensäure neben Ammoniak erhalten wurde (Brunner, s. später).

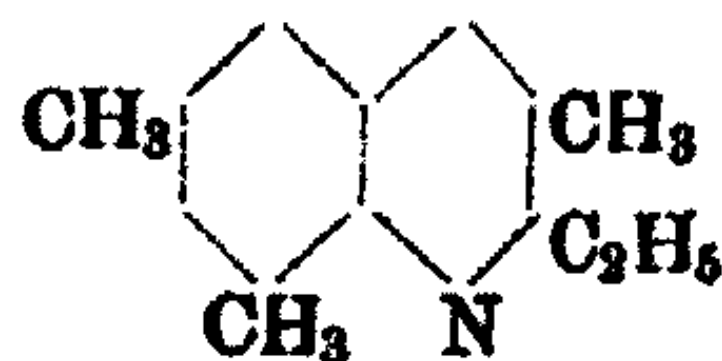
Ist neben dem Methyl in der α -Stellung noch ein zweites Methyl vorhanden, so erhält man verschiedene Resultate, je nachdem das zweite Methyl dem α -Methyl benachbart ist, oder in γ -Stellung sich befindet.

In ersterem Falle bleibt, obwohl β -Methyl auf beide Kerne schwächend wirkt, der Benzolkern erhalten; in letzterem Falle aber überwiegt die benzolschwächende Kraft des γ -Methyls und der Benzolkern wird gesprengt.

So wird Paramethyl- α - β -dimethylchinolin zur Methylacetantranilsäure (Ohler, s. später), dagegen α - γ -Dimethylchinolin zu Picolintricarbonsäure oxydirt (Brunner, s. später).

Complicirter werden die Verhältnisse, wenn im Pyridin- und Benzolring gleichzeitig mehrere Substituenten sind.

Hr. Jungmann hat beispielsweise die Oxydation von Py- α -äthyl- β -methylorthoparadimethylchinolin²⁾



in Angriff genommen. Wenn nun, wie es scheint, analog der Oxydation mit Chromsäuregemisch³⁾, wobei das Aethyl in α -Stellung schützend auf das Methyl in p -Stellung wirkt, ausser dem Orthomethyl auch β -Methyl oxydirt wird (es entsteht eine Aldehydsäure), so wird es bei weiterer Oxydation statt zu einer substituirten Anthranilsäure wahrscheinlich zu einer Pyridincarbonsäure kommen, denn vermuthlich fällt eine α -Alkyl- β -carbonsäure in alkalischer Lösung der Oxydation im Benzolkern anheim. In der That hat auch Jungmann eine Pyridincarbonsäure zweifellos nachweisen können. Solche Erweiterungen dieser Oxydationen versprechen sehr interessant zu werden und sind deshalb trotz ihrer augenscheinlichen Schwierigkeit in Angriff genommen worden.

¹⁾ Diese Berichte XX, 951.

²⁾ Siehe auch Waldbott, Dissert. 27.

³⁾ Diese Beichte XXIII, 2255.

Ist im Pyridinkern nicht Methyl, sondern Carboxyl, so wird, gleichviel an welcher Stelle es sich befindet, immer der Benzolkern gesprengt und es entsteht eine Pyridincarbonsäure. So giebt die Cinchoninsäure¹⁾ wie auch die Chinolin- β -carbonsäure²⁾ Pyridincarbonsäuren.

Gleicherweise giebt die Chinolin α -carbonsäure (Chinaldinsäure) Pyridincarbonsäure (Lucas und Krämer, s. sp.). Damit klärte sich ein vermeintlicher Ausnahmefall auf, der darin bestand, dass Flavenol (α -Oxyphenyl- γ -methylchinolin) nach O. Fischer und Besthorn die Benzospaltung zeigte und Picolintricarbonsäure gab³⁾.

O. Fischer und Besthorn haben nämlich bei dieser Oxydation zuerst γ -Methylchinaldinsäure erhalten und erst bei weiterer Einwirkung überschüssigen Permanganats die Picolintricarbonsäure.

Freilich hätte diese Richtung der Oxydation nach den späteren Erfahrungen (Brunner) auch schon das Methyl in der γ -Stellung bewirken können.

Das Carboxyl im Pyridinkern hebt die benzolerhaltende Wirkung des α -Methyls auf, so kommt es, dass die Aniluvitoninsäure nach Böttinger in alkalischer Flüssigkeit eine Pyridintricarbonsäure⁴⁾ giebt, was auch in unserem Laboratorium durch Hrn. Lettenmayer in soweit bestätigt werden konnte, als er eine Pyridincarbonsäure bekam. Sie war aber eine Picolintricarbonsäure, nicht die Pyridintricarbonsäure, die Böttinger gefunden hat⁵⁾.

Das eigenthümliche Verhalten der Chinolinderivate, welches sich bei Gegenwart eines Alkyls in der α -Stellung zeigt, findet keine Anwendung auf die Naphtochinolinderivate. Diese werden wie die Naphtochinoline (α und β)⁶⁾ und die β -Naphtochinolinsulfosäure⁷⁾ durchgängig zu Pyridinderivaten abgebaut. Es hängt dies zusammen mit der Neigung zweier Kohlenstoffatome des mittleren

¹⁾ Skraup, diese Berichte XII, 2332 und Hoogewerff und v. Dorp, diese Berichte XIII, 153.

²⁾ Riedel, diese Berichte XVI, 1615.

³⁾ O. Fischer und Besthorn, diese Berichte XVI, 70.

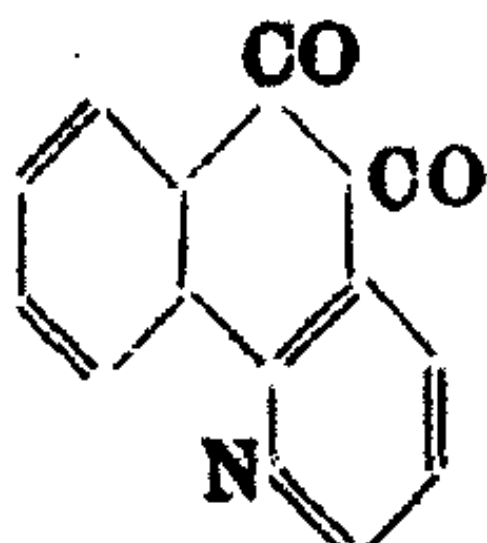
⁴⁾ Böttinger, diese Berichte XIV, 134.

⁵⁾ In saurer Lösung giebt, wie erwähnt, die Aniluvitoninsäure Acetantranilsäure. Diese Thatsache erscheint hier zum ersten Male in der Literatur. Wie nun Böttinger in Lieb. Ann. Bd. 263, 247 mit Bezug auf die Publikationen von Doebner und mir über Oxydation von Chinaldin und α -Phenylchinolin (diese Berichte XV, 3077 und 19, 1195) dazu kommt, zu behaupten, wir schienen seine Arbeit (diese Berichte XIV) übersehen zu haben, ist mir absolut unerfindlich.

⁶⁾ Skraup und Cobenzl, Wiener Monatshefte IV, 442 und 463.

⁷⁾ Immerheiser, diese Berichte XXII, 405 und 408.

Benzolringes sich zu oxydiren. Dies zeigt sich schon bei der Oxydation des α -Naphtochinolins mit Chromsäuremischung, wobei es in Naphtochinolinchinon:



übergeht¹⁾. Bei der Oxydation mit Permanganat findet ein noch kräftigerer Angriff des mittleren Benzolkernes an der angedeuteten Stelle statt, während der Pyridinkern intact bleibt. Das zeigen die Oxydationen von α -Cinnameryl- α -naphtocinchoninsäure und α -Cinnameryl- β -naphtocinchoninsäure²⁾ zu den Phenylpyridin-ketondicarbonsäuren. Man könnte zwar hier die Erhaltung des Pyridinkerns auf die primäre Ueberführung des α -Alkyls in Carboxyl zurückführen, aber die Bildung von Methylphenylpyridindicarbonsäure bei der Oxydation von β -Naphtochinaldin durch Seitz³⁾, selbst in saurer Lösung, und die Ueberführung des α - γ -Dimethyl- β -naphtochinolins in Dimethylphenylpyridin-dicarbonsäure durch Reed⁴⁾, wobei also das α -Methyl nicht erst in Carboxyl überging, lassen den Unterschied der Naphtochinolinderivate gegenüber den anderen unzweideutig erkennen. Das zeigt sich auch in dem Verhalten der α -Phenylnaphtocinchoninsäuren, die Doebner und Kuntze⁵⁾ in Pyridinabkömmlinge übergeführt haben, wenn auch hier die Carboxyle im Pyridinkern (γ -Stellung) noch ausserdem festigend auf den Pyridinkern gewirkt haben mögen. Auch bei der Oxydation von α -Phenyl- β -naphtochinolin glaubt Doebner⁶⁾ einen Pyridinabkömmling erhalten zu haben.

Das Gleiche wie für die Naphtochinoline gilt auch für die Phenanthroline⁷⁾.

Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung.

Bei alkylirten und carboxylirten Chinolinderivaten konnte, wie erwähnt, bisher immer nur tiefgreifende Zersetzung oder das Auftreten von Anthranilsäurederivaten beobachtet werden; dagegen wurden bisher noch nicht Pyridinabkömmlinge beobachtet.

¹⁾ Skraup und Cobenzl, Wiener Monatshefte IV, 463.

²⁾ Doebner und Peters, diese Berichte XXIII, 1234 und 1240.

³⁾ Seitz, diese Berichte XXII, 257.

⁴⁾ Reed, Journ. f. pract. Chem. 35, 311.

⁵⁾ Doebner und Kuntze, Lieb. Ann., Bd. 249, 118, 126 und 127.

⁶⁾ Doebner, Lieb. Ann., Bd. 249, 136.

⁷⁾ Skraup und Vortmann, Monatshefte III, 587 und IV, 583.

Experimenteller Theil.

Oxydationen mit übermangansaurem Kalium.

R. Meyer: Oxydation von *o*-Toluchinaldin.

10 g der Base wurden in 1½ Liter Wasser suspendirt und allmählich unter kräftigem Umschütteln 42 g Permanganat in 500 ccm Wasser zugegeben. Es wird durch zeitweisen Zusatz von Schwefelsäure das Gemisch neutral oder schwach sauer erhalten und schliesslich 1–2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wird neutralisirt und unter Röhren zur Trockne verdampft; dabei tritt offenbar durch partielle Zersetzung der Säure ein acetamidartiger Geruch auf. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol extrahirt. Beim Stehen der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure tritt eine krystallinische Ausscheidung ein, welche ein Gemisch der Säure und ihres Kalisalzes ist. Nimmt man das Product in Sodalösung auf und übersättigt mit Salzsäure, so erhält man die freie Säure in flimmernden weissen Blättchen. Aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, erscheinen sie als glänzende Nadeln von prismatischem Habitus (Ausbeute 8 g von 40 g Basis).

Die Säure schmilzt bei 193–194°, ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in verdünnten Mineral-Säuren; in concentrirten Säuren löst sie sich unter Zersetzung und scheidet sich dann beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr aus.

Analytische Ergebnisse:

	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	62.17	61.43	61.71	— pCt.
H	5.69	5.87	5.80	— „
N	7.25	—	—	7.28 „

Diese Zahlen sowie die gleich zu erwähnende Spaltung der Säure zeigen, dass sie Acetylamidotoluylsäure ist.

Silbersalz: Weisse Nadeln, die sich am Licht schnell bräunen.

Ber. für $C_{10}H_{10}NO_3Ag$		Gefunden	
Ag	36.0	35.55	35.6 pCt.

Kalksalz: Weisse, glänzende Blättchen.

Ber. für $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca$		Gefunden	
Ca	9.43	9.24	pCt.

Trockene Destillation der Säure.

Erhitzt man die Säure über 200°, so spaltet sich Kohlensäure ab und die dabei entstehende Basis wurde als Orthotoluidin erkannt. Dieselbe Basis wurde auch bei der Destillation der Säure mit Baryum-

oxyd erhalten. Zunächst erschien sie als braunes Oel, das mit Wasserdampf gereinigt wurde. Es gab die Isonitrilreaction, mit Chlorkalklösung eine violette Färbung und konnte durch Kochen mit Eisessig in Acetoluid vom Schmp. 108° übergeführt werden.

Es hat also auch hier wie beim Chinaldin und α -Phenylchinolin eine Aufspaltung des Pyridinringes stattgefunden.

L. Ohler: Oxydation des α - β -Dimethylparatolnchinolins.

Es wurde in derselben Weise verfahren, wie Doebner und v. Miller das Chinaldin oxydirt haben. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde eingedampft. Beim Ansäuern der concentrirten Lösung mit Schwefelsäure fiel sofort die Säure aus und gleichzeitig trat der Geruch nach Essigsäure auf. Die Säure wurde durch Auflösen in absolutem Alkohol und Verdünnen mit Wasser in weissen, asbestartigen Nadelchen erhalten vom Schmp. 193 — 194° .

Die analytischen Zahlen ergaben:

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$	Gefunden
C	62.17	62.35 pCt.
H	5.69	6.00 »
N	7.25	7.66 »

Dies sind aber Zahlen, welche auf Methylacetanthranilsäure hinweisen und damit stimmt auch, dass beim Erhitzen der Säure für sich weder der Geruch nach Chinolin noch nach Pyridin bemerkbar war.

Henle: Oxydation von α -Aethylchinolin.

Alle bisher mit Permanganat in Amidobenzoësäurederivate übergeführten Chinolinderivate hatten in der α -Stellung die Methylgruppe oder Phenylgruppe. Es war zu untersuchen, ob diese Art Zersetzung auch dann eintritt, wenn an Stelle des Methyls ein Aethyl in der α -Stellung sich befindet. Deshalb unternahm ich die Oxydation des α -Aethylchinolins, dessen Darstellung genau nach den Angaben Doebner's ¹⁾ vorgenommen wurde.

Die Oxydation wurde Anfangs in alkalischer Lösung versucht, aber mit ausserordentlich schlechtem Erfolg. Sie gelingt dagegen leicht und schon in der Kälte in saurer Lösung.

Zu 12 g Basis, in verdünnter Schwefelsäure eben gelöst und mit $\frac{1}{2}$ Liter Wasser versetzt, wurden allmählich und unter Umrühren 50 g Permanganat in 2000 ccm Wasser zutropfen gelassen und von Zeit zu Zeit Schwefelsäure zugefügt. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde mit kohlensaurem Kali alkalisch gemacht, eingeengt und mit Schwefelsäure dann angesäuert. Es fiel sofort eine Säure,

¹⁾ Diese Berichte XX, 279.

die (nach dem Trocknen) am besten aus hoch siedendem Ligroin, in dem sie sich sehr schwer löst, rein erhalten werden konnte. Sie stellt so weisse, sternförmig gruppirte, glänzende Nadeln dar, deren Schmelzpunkt bei 117° liegt. Sie ist nach Allem identisch mit der von A. Pictet und L. Duparc¹⁾ auf anderem Wege erhaltenen Propionyl-*o*-amidobenzoësäure.

Damit stimmen auch die analytischen Zahlen:

	Ber. für C ₁₀ H ₁₁ NO ₂	Gefunden	
C	62.18	61.98	— pCt.
H	5.69	5.99	— „
C	7.25	—	7.39 „

Der in Ligroin unlösliche Rückstand gab an Benzol in geringer Menge eine zweite Säure ab vom Schmp. 179°, die offenbar Acetantranilsäure war.

	Berechnet	Gefunden
C	60.38	60.09 pCt.
H	5.08	5.05 „
N	7.83	8.40 „

Ihre Entstehung weist darauf hin, dass ich nicht ganz reines α -Methylchinolin hatte, sondern dass demselben noch etwas Chinaldin beigemischt war. Die Anwesenheit des letzteren ist aber leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass α -Methylcinchoninsäure (Aniluvitonsäure) nach Böttinger²⁾ schon aus Brenztraubensäure und Anilin allein entstehen kann, dass sie also neben der α -Aethylcinchoninsäure in geringer Menge entstehen konnte und dann weiterhin Chinaldin und Acetantranilsäure liefern musste.

Jos. C. A. Brunner: Oxydation des β -Methylchinolins.

Doebner und W. von Miller haben schon früher³⁾ einmal das β -Methylchinolin mit übermangansaurem Kali oxydirt, dabei aber nur Kohlensäure und Oxalsäure erhalten und den Versuch als nicht entscheidend der Wiederholung bedürftig erklärt. Diesen Versuch habe ich nun wiederholt, bin aber zu keinen anderen Resultaten wie obige Forscher gelangt.

Zur Darstellung des β -Methylchinolins standen zwei Wege offen, entweder der, den Kugler⁴⁾ eingeschlagen hat, ausgehend von der β -Methylchinaldinsäure oder der, auf dem W. v. Miller und Kinkelin durch Condensation von Methylal, Propylaldehyd, Anilin und Salzsäure

¹⁾ Diese Berichte XX, 3421.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 336 und 191, 321.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1645.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 1715.

zum β -Methylchinolin gelangt sind¹⁾. Der erstere ist ein ungeheurer Umweg, der letztere liefert aber so schlechte Ausbeuten, dass diese Basis zu den schwerst zugänglichen gehört.

Ich schlug den Weg von W. von Miller und Kinkelin ein mit der Modification, dass ich statt des theuren Methylals den fabrikmässig dargestellten 40 procentigen Formaldehyd anwendete, wobei ich sogar noch etwas bessere Ausbeuten erzielte. Ich habe 100 g dieses Formaldehyds und 85 g Propionaldehyd mit trockenem Salzsäuregas in einer Kältemischung (innerhalb 4—5 Stunden) gesättigt, dann zu einem Krystallbrei von 120 g Anilin und 240 g conc. Salzsäure gegossen und mehrere Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, wobei aus dem Kühlrohre während der ganzen Dauer der Condensation ein gleichmässiger Strom eines Gases entwich, das mit Wasser gewaschen und entzündet mit grünesäumter Flamme brannte und demnach wohl Methylchlorid war. Die übrige Verarbeitung des Condensationsproductes auf die gesuchte Basis geschah in bekannter Weise. Aus 500 g Propionaldehyd, 600 g Formaldehyd und 720 g Anilin wurden nur 30 g β -Methylchinolin gewonnen.

Oxydation.

Je 10 g reines β -Methylchinolin wurden in 1500 g einer 5procentigen Kalilauge suspendirt und am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Der Kühler trug Absorptionsapparate für Kohlensäure und Ammoniak. — Es hatten sich beträchtliche Mengen Ammoniak und Kohlensäure gebildet und ein grosser Theil der Basis war unangegriffen geblieben. Nach mehrmaligen Operationen wurden die vereinigten Filtrate vom Braunsteinniederschlag neutralisirt, eingedampft (wobei mir immer Dissociation des Salzes eintrat) und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der Alkoholauszug ergab geringe Mengen von Oxalsäure. Der Rückstand war eine braune, zähflüssige Masse, die nach Oxaläther roch. Mit Wasser behandelt, erhielt ich einen Theil als bräunliche Lösung, die beim Einengen und Erkalten krystallinisch erstarrte; ein anderer Theil blieb amorph zurück und präsentirte sich als unerquickliche Harzmasse, die sich einer weiteren Untersuchung entzog. Das Krystallisat wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt und in glänzenden, hellen Krystallen erhalten. Diese erwiesen sich nun als oxalsaures Salz der unveränderten Basis. Nach dem Versetzen mit Kalilauge konnte die Basis mit Wasserdampf übergetrieben und im angesäuerten alkalischen Rückstande die Oxalsäure mit essigsaurem Kalk nachgewiesen werden.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1916.

*Jos. C. A. Brunner: Oxydation von α -, γ -Dimethylchinolin
in alkalischer Lösung.*

Das aus der Rohbase durch Ueberführen in das Pikrat, Zersetzen desselben mit Natronlauge und Ueberdestilliren mit Wasserdampf, dann wiederholtes Fractioniren resultirende Hauptproduct vom Siedepunkt $260-261^{\circ}$ wurde zu den Oxydationen verwendet.

10 g dieser Base wurden mit 1500 ccm 7 procentiger kohlensaurer Kalilösung durchgeschüttelt und nun mit 4 procentiger Permanganatlösung während 6 Stunden in Portionen von ca. 25 ccm unter gleichzeitigem Erhitzen auf dem Wasserbade und Schütteln versetzt; die Reaction blieb nach Zugabe von 63 g Permanganat stehen, selbst über Nacht trat keine Entfärbung des Ueberschusses mehr ein. Eine angesäuerte Probe gab mit Eisensulfat röthliche Färbung.

Das Reactionsgemisch enthielt beträchtliche Mengen Oxalsäure und ergab auf mancherlei Umwegen, nachdem neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt worden war, aus dem Silbersalz schliesslich ein schwer lösliches Barytsalz, aus dem eine Säure in kleinen Krystallnadeln gewonnen wurde, die noch etwas Asche enthielten, in absolutem Alkohol aber leicht löslich waren und daher in dieser Lösung mit Knochenkohle entfärbt wurden, und über Schwefelsäure auskrystallisirt nun keine Asche mehr enthielten und in glänzend weissen, faserigkrystallinischen Krusten sich an die Wandung der Schale angelegt hatten.

Die Schmelzpunktbestimmung der so gereinigten Säure ergab:

Bei 189° gelblich werdend, 195° beginnende Sublimation, 210° deutlich gelb, von $210-230^{\circ}$ zunehmende Bräunung und Sublimation, bei 235° plötzliches Schmelzen unter starkem Aufschäumen, Dunkelbraunfärbung und Kohlensäureentwicklung.

Hiermit stimmt fast genau die Schmelzpunktbeobachtung, welche Fischer und Besthorn (diese Berichte XVI, 71) bei ihrer durch Oxydation des Flavenols erhaltenen Picolintricarbonsäure machten: dieselbe »färbte sich bei 190° schon etwas dunkel, über 210° braun, schmilzt jedoch erst bei $230-232^{\circ}$, wobei unter lebhafter Kohlensäureentwicklung ein weisses krystallinisches Sublimat (vielleicht Picolinmoncarbonsäure) entsteht.»

Die Analyse meiner Säure ergab:

0.2545 g der Säure lieferten 0.3842 g Kohlensäure und 0.1056 g aq.

Ber. für $C_9H_7NO_6 + 2aq$		Gefunden
C	41.37	41.16 pCt.
H	4.21	4.57 »

In anderen Verarbeitungsportionen schien auch Tetracarbonsäure vorhanden zu sein, da eine in Alkohol unlösliche Säure in geringer Menge erhalten wurde.

Anscheinend gleiche Resultate erhielt ich, wenn ich die Oxydation in der Kälte vornahm.

L. Krämer. Oxydation der Chinaldinsäure.

Diese Oxydation hat schon Lucas in hiesigem Laboratorium durchgeführt und dabei eine Pyridincarbonsäure constatiren können, an deren vollständiger Reinigung er durch seinen Abgang von der Schule verhindert war. Besondere Schwierigkeiten verursachte die Darstellung von Chinaldinsäure in grösseren Mengen.

Nach der Methode von Doebner und v. Miller¹⁾ (Oxydation von Chinaldin) erhält man nur sehr geringe Ausbeuten. W. Koenigs und Nef²⁾ empfehlen zur Darstellung der γ -Phenylchinaldinsäure die Oxydation von Chinophtalon, aber auch diese Methode auf das Chinaldin übertragen, liefert geringe Ausbeuten. Lucas versuchte endlich durch Oxydation von Benzylidenchinaldin mit Permanganat zu erheblicheren Mengen von Chinaldinsäure zu gelangen, also auf einem Wege, auf dem Doebner (l. c.) sich Carbonsäuren verschafft hat. Aber die Benzylidenbase wurde (offenbar wegen ihrer Unlöslichkeit) schlecht angegriffen und die etwa entstandene Säure gerade durch das gewählte Oxydationsmittel gleich weiter zersetzt.

Endlich wurde in der Oxydation des Benzylidenchinaldins mit Chromsäure der geeignete Weg gefunden, die Chinaldinsäure in einigermaßen annehmbarer Ausbeute zu erhalten. Reines Benzylidenchinaldin giebt bei der Oxydation mit Chromsäure in stark schwefelsaurer Lösung Chinaldinsäure und Benzoëssäure.

Behufs Darstellung des Benzylidenchinaldins verfährt man im Wesentlichen nach den Angaben von Wallach und Wüsten³⁾ und von Jacobsen und Reimer⁴⁾.

Je 115 g sorgfältig fractionirtes Chinaldin werden mit 90 g Benzaldehyd während 4—5 Stunden im Schwefelsäurebade auf 140—150° erhitzt und von Zeit zu Zeit etwas festes Chlorzink eingetragen. Die Lösung färbt sich dunkelgelb, und, wenn eingetragenes Chlorzink keine Reaction mehr giebt, bringt man die dicke Flüssigkeit noch heiss in eine Schale, wodurch sie sofort erstarrt. Die feste Masse wird hierauf mit concentrirter Salzsäure und viel heissem Wasser ausgekocht, wodurch salzsaures Benzylidenchinaldin leicht in Lösung geht und von einer geringen Menge eines braunen Harzes durch Filtriren getrennt wird. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich das salzsaure Benzylidenchinaldin in feinen, gelben Nadelchen aus, welche abgesaugt und mit Ammoniak zersetzt werden. Das hierdurch erhaltene freie Benzylidenchinaldin wird mit Wasser gewaschen, filtrirt, abgesaugt und auf porösem Thonteller getrocknet.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2472.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2427.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2008.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 2606.

Es löst sich leicht in heissem Alkohol und krystallisirt aus demselben in farblosen Nadeln, welche bei 99–100° schmelzen. Die freie Basis ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Das salzsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich in heissem Wasser.

Oxydation der Base:

Je 10 g Benzylidenchinaldin werden mit 200 g verdünnter Schwefelsäure (1 concentrirte Schwefelsäure und 5 Wasser) versetzt, wodurch sich das gelb gefärbte, schwefelsaure Benzylidenchinaldin bildet. Die Flüssigkeit, welche sich in einem mit Tropftrichter und Rückflusskühler verbundenen Kolben befindet, wird in gelindem Sieden erhalten und dann tropfenweise mit einer Lösung von 15 g Chromsäure in 70 g Wasser und 75 g concentrirter Schwefelsäure versetzt. Das schwefelsaure Benzylidenchinaldin wird orangeroth, löst sich allmählich auf, der Kolbeninhalt wird gelbgrün und zeigt nach längerem Kochen, nachdem die Chromsäure vollständig eingetragen ist, die rein grüne Farbe der schwefelsauren Chromoxydlösung. Nachdem der Kolben etwas abgekühlt ist, füllt man ihn zu $\frac{3}{4}$ Liter mit Wasser und lässt ihn 48 Stunden stehen. Hierauf filtrirt man von der ausgeschiedenen Benzoesäure ab und entzieht dem Filtrate den Rest der Benzoesäure durch viermaliges Ausschütteln mit Aether, der nach dem Verdunsten die Säure vom Schmelzpunkt 121° hinterlässt.

Aus der von Benzoesäure befreiten Lösung fällt man das Chrom nach starkem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser durch Ammoniak in der Wärme als Hydroxyd aus. Man erhitzt die Flüssigkeit mit dem Niederschlag längere Zeit und filtrirt heiss vom Chromhydroxyd ab. Letzteres wird mit heissem Wasser ausgezogen und das so erhaltene Filtrat zum ersten gegeben, oder man benutzt es, wenn man mehrere Oxydationen macht, zum Verdünnen der von Benzoesäure befreiten Lösung der folgenden Portion. Das Filtrat wird hierauf zur Trockne verdampft und der staubtrockne Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen, der das schwefelsaure Ammon zurücklässt. Vier- bis fünfmaliges Ausziehen am Rückflusskühler im Wasserbade genügt für die Extraction.

Die Chinaldinsäure krystallisirt aus der heissen, alkoholhaltigen Flüssigkeit beim Erkalten und Stehen aus und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt.

Die aus heissem Wasser krystallisirte Chinaldinsäure bildet verfilzte, asbestähnliche Nadeln, welche bei 156° schmelzen und bei 100° das Krystallwasser verlieren. Das chinaldinsaure Calcium wird als weisser Niederschlag erhalten, wenn man zu einer mit Ammoniak

neutralisirten Lösung von Chinaldinsäure Chlorcalcium setzt. Es ist im Ammoniak löslich.

0.165 g chinaldinsaures Calcium ergaben beim Glühen im Platintiegel über dem Gebläse bis zu constantem Gewicht 0.024 g Calciumoxyd.

	Ber. für $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_2$	Gefunden
Ca O	14.58 pCt.	14.54 pCt.

Oxydation der Chinaldinsäure.

Je 10 g Chinaldinsäure werden unter Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge kohlsauren Kalis, welche nöthig ist, um alle Chinaldinsäure in das Kalisalz zu verwandeln, in 500 g Wasser gelöst. Die schwach alkalische Flüssigkeit wurde in der Kälte mit einer kalt gesättigten Lösung von 41 g Kaliumpermanganat nach und nach versetzt. Die Entfärbung fand anfangs rasch statt, die Flüssigkeit wurde mit dem zugegebenen Permanganat unter öfterem Umschütteln sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Nach mehrtägigem Stehen war der Kolbeninhalt völlig entfärbt. Die Lösung wurde hierauf im Wasserbade erhitzt und vom Braunstein filtrirt. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure (1.3) sauer gemacht und unter guter Kühlung mit einer verdünnten Permanganatlösung tropfenweise unter beständigem Umrühren versetzt, bis das Permanganat nicht mehr sofort entfärbt wurde. Die Lösung wurde nun mit Ammoniak annähernd neutralisirt, auf dem Wasserbade möglichst rasch concentrirt, dann wieder mit Schwefelsäure angesäuert, bis durch Tropäolinpapier eine schwach saure Reaction der Flüssigkeit angezeigt wurde. Dieselbe wurde hierauf in das doppelte Volumen Alkohol gegossen, wodurch die schwefelsauren Salze abgeschieden wurden, dann vom Niederschlag filtrirt und aus dem Filtrate der Alkohol auf dem Wasserbade entfernt. Die restirende Flüssigkeit enthielt noch freie Schwefelsäure und wurde vorsichtig mit Ammoniak versetzt, bis Tropäolinpapier nur mehr schwach bräunlich gefärbt wurde. Dann wurde sie concentrirt und zur Abscheidung des schwefelsauren Ammons in das doppelte Volumen Alkohol gegossen. Nachdem der Niederschlag abfiltrirt war, wurde die Lösung wieder concentrirt und in derselben Weise noch einige Male behandelt, um das schwefelsaure Ammon zu entfernen. Aus dem letzten alkoholischen Filtrate wurde der Alkohol auf dem Wasserbade grösstentheils verjagt und die Lösung längere Zeit sich selbst überlassen.

Nach mehrtägigem Stehen hatten sich fast farblose, harte Krystallkrusten abgesetzt. Dieselben wurden abfiltrirt, abgesaugt und zwischen Filtrirpapier abgepresst. Sie sind wahrscheinlich ein in kaltem Wasser leicht lösliches, saures Ammonsalz der $\alpha\alpha'\beta'$ -Pyridintricarbonsäure. Die Krystalle geben beim Erhitzen mit reinem Natronkalk intensiven

Pyridingeruch und entwickeln beim Erhitzen mit Kalilauge Ammoniak, sie sind frei von schwefelsaurem Ammon, da die heisse, wässrige Lösung auf Zusatz von Salzsäure und Chlorbaryum vollständig klar bleibt.

Die Lösung der Krystalle in heissem Wasser wurde mit frisch gefälltem, aufgeschlämmten kohlensauren Kalk versetzt und so lange gekocht, bis alles Ammoniak entfernt war, der Niederschlag hierauf mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, bis die Lösung auf Tropfölinpapier schwach reagirte. Zur Entfernung des schwefelsauren Calciums wurde die Lösung in das gleiche Volumen Alkohol gegossen, vom ausgeschiedenen Gyps filtrirt, das Filtrat concentrirt, der Alkohol aus demselben durch Erhitzen im Wasserbade entfernt und durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operationen der Gyps vollständig ausgeschieden.

Aus dem letzten, alkoholischen Filtrate schieden sich beim längeren Stehen über Schwefelsäure Krystalle aus. Dieselben wurden abgesaugt und zeigten alle Reactionen der $\alpha\alpha'\beta'$ -Pyridintricarbonsäure. Da sie jedoch beim Erhitzen auf dem Platinbleche einen geringen Rückstand hinterliessen, welcher alkalisch reagirte, so wurden sie in Wasser gelöst und die heisse Lösung in der Wärme mit einer heisse gesättigten, wässrigen Lösung von Silberacetat genau gefällt. Im Anfange entsteht beim Zusatze der Silberlösung ein weisser Niederschlag, der sich sogleich wieder auflöst, da wahrscheinlich ein saures, in heissem Wasser lösliches Silbersalz der $\alpha\alpha'\beta'$ -Pyridintricarbonsäure entsteht.

Beim weiteren Zusatze der Silberlösung wird ein bleibender, weisser Niederschlag ausgeschieden, der sich rasch absetzt, nachdem die berechnete Menge essigsaures Silber zugegeben ist. Der Niederschlag wird heiss filtrirt, mit warmem Wasser ausgewaschen und abgesaugt, dann mit Schwefelwasserstoff unter Erwärmen im Wasserbade zersetzt. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Schwefelsilber wurde auf dem Wasserbade concentrirt und schliesslich über concentrirte Schwefelsäure gestellt.

Nach langem Stehen hatte sich eine weisse Krystallmasse von feinen Blättchen abgeschieden, welche in Wasser leicht löslich war. Die Substanz zeigte im Wesentlichen alle Eigenschaften der von Weiss¹⁾ durch Oxydation der Latidinmonocarbonsäure erhaltenen $\alpha\alpha'\beta'$ -Pyridintricarbonsäure. Die Säure spaltet beim Erhitzen über 130° Kohlensäure ab, indem sie bei dieser Temperatur beginnt in Kohlensäure und Isocinchomeronsäure zu zerfallen, wird bei 236 bis 237° (dem Schmelzpunkte der Isocinchomeronsäure) flüssig und zersetzt sich über 237° momentan unter lebhafter Kohlensäureentwicklung.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1809.

Die Krystalle sind, wie schon erwähnt, in Wasser und in gewöhnlichem Alkohol leicht löslich, dagegen so gut wie unlöslich in Aether, absolutem Alkohol und Eisessig.

Aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure werden durch Chlorbaryum, Chlorcalcium, salpetersaures Blei und Quecksilberoxydulnitrat weisse, in Wasser fast unlösliche Niederschläge gefällt. Mit Kupferacetat erhält man erst nach einigem Kochen einen olivgrünen Niederschlag, mit Eisenchlorid entsteht in neutraler Lösung ein gelblich weisser Niederschlag, mit schwefelsaurem Eisenoxydul eine carminrothe Färbung.

Da die so erhaltene Säure beim Glühen auf dem Platinbleche immer noch einen geringen Rückstand hinterliess, wurde sie nochmals in das Silbersalz übergeführt und letzteres mit warmem Wasser vollständig ausgewaschen. Das Silbersalz ist lichtempfindlich; es wurde abgesaugt und schliesslich über concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Als nach längerem Stehen über Schwefelsäure das Salz keine Gewichtsabnahme mehr zeigte, wurden 2 Silberbestimmungen gemacht.

- I. 0.5685 g Silbersalz lieferten 0.3434 g metallisches Silber.
 II. Aus 0.6468 g Silbersalz wurden 0.3918 g Silber erhalten.

Ber. für $C_8 H_7 NO_6 Ag_3$	Gefunden	
	I.	II.
Ag 60.9	60.40	60.49 pCt.

0.5646 g Silbersalz lieferten bei der Elementaranalyse 0.3649 g Kohlen- säure und 0.038 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	18.05	17.62 pCt.
H	0.38	0.75 »

Ludwig Lettenmayer: Ueber Oxydation der Aniluvitonin- säure: (α -Methyl-Cinchoninsäure).

Darstellung der Aniluvitoninsäure.

Die Aniluvitoninsäure stellte ich nach dem von Oscar Doebner¹⁾ angegebenen Verfahren, einer allgemeiner Synthese von α -Alkyl- Chinolin- γ -Carbonsäuren, durch directe Combination von Aldehyd, in diesem Falle Acetaldehyd mit Brenztraubensäure und Anilin dar.

Die hierzu erforderliche Brenztraubensäure erhielt ich nach der von Erlenmayer²⁾ angegebenen Methode durch trockne Destillation von je 150 g Weinsäure mit 300 g Kaliumbisulfat. Die zwischen 130°—180° C. aufgefangene Fraction der Brenztraubensäure wurde zur Condensation mit Anilin und Acetaldehyd wie folgt angewandt:

¹⁾ Oscar Doebner, Ann. Chem. Pharm. 242, 265.

²⁾ Erlenmayer, diese Berichte XIV, 320.

Brenztraubensäure und Acetaldehyd wurden in fast molecularen Mengen, (ein Ueberschuss von Brenztraubensäure ist zu vermeiden) mit absolutem Alkohol verdünnt und zur Mischung eine etwas mehr als moleculare Menge Anilin aus einem Tropftrichter zufließen gelassen. Das Gemisch, welches sich anfangs unter Dunkelfärbung stark erwärmte, wurde noch 4-5 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbad gekocht. Nach dem Erkalten schied sich eine gelbe krystallisirte Masse, die α -Methylcinchoninsäure, zum grössten Theil aus. Eine weitere Menge wurde aus der Mutterlauge gewonnen, indem dieselbe zum grossen Theil verdampft und der Rückstand mit Natronlauge ausgekocht wurde. In der nun kalt filtrirten alkoholischen Lösung fällte ich durch genaues Neutralisiren mit Salzsäure noch einen geringen Theil der Aniluvitoninsäure aus. Die noch unreine Säure wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Die von Böttinger¹⁾ angegebene Methode giebt indess bessere Ausbeuten, aber nur dann, wenn die Condensationen von Anilin und wässriger Brenztraubensäure in kleinen Quantitäten ausgeführt werden.

Oxydation. 10 g dieser Säure löste ich in warmem Wasser auf und gab kohlen-saures Kalium zu bis die Lösung alkalisch reagirte. Hierzu wurde die berechnete Menge Permanganat 56 g in $1\frac{1}{2}$ L warmen Wassers gegeben. Anfangs entfärbte sich die Lösung rasch, später musste man erwärmen. Es wurde von ausgeschiedenem Braunstein abfiltrirt, die Filtrate mit Schwefelsäure neutralisirt und eingedampft. Die der Lösung entnommenen Proben gaben die für die Pyridincarbon-säuren charakteristischen Reactionen mit schwefelsaurem Eisenoxydul und der gelbe, flockige Niederschlag mit Eisenchlorid konnte auf entstandene 1.2.4.5.6-Tetracarbon-säure gedeutet werden.

Um nun die Säure frei von anorganischen Bestandtheilen (schwefelsauren Salzen) zu erhalten, behandelte ich den Eindampfrückstand mehrmals mit absolutem Alkohol, den ich wieder verjagte. Aus der Lösung, welche das Oxydationsproduct enthielt, stellte ich das Silbersalz dar, und erhielt hierbei eine starke Fällung in Form eines voluminösen weissen Niederschlages, der jedoch, wie sich alsbald zeigte, zum grossen Theil aus oxalsaurem Silber neben wenig Silbersalz der Pyridincarbon-säure bestand. Das Silbersalz zersetzte ich durch Schwefelwasserstoff und entfernte in dem vom Schwefelsilber abgeschiedenen Filtrat zunächst die Oxalsäure, welche sich bei der Oxydation in beträchtlicher Menge gebildet hatte. Zu dem Zweck versetzte ich die warme Lösung mit in warmem Wasser suspendirtem, frisch gefälltem, kohlen-saurem Kalk, und filtrirte rasch den ausgeschiedenen oxalsauren Kalk ab. Nebenbei bildet sich jedoch auch

¹⁾ Böttinger, Ann. Chem. Pharm. 188, 336.

ein saures Kalksalz der Pyridincarbonensäure, welches im Filtrat in Lösung blieb. Eine kleine Probe dieser Lösung versetzte ich mit einem geringen Ueberschuss von kohlensaurem Kalk und erhielt nun einen Niederschlag von neutralem Kalksalz der Säure; das neutrale Kalksalz war somit gleichfalls unlöslich in Wasser, ebenso wie der oxalsaure Kalk. Ich entfernte nun im Filtrat den an die Säure gebundenen Kalk durch äusserst vorsichtige Zugabe einer Oxalsäurelösung. Es gelang zwar, die Oxalsäure vollständig zu entfernen, ich erhielt aber noch keine reine Pyridincarbonensäure. Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Lösung der Carbonensäure engte ich in einer Platinschale auf dem Wasserbade ein und stellte sie über Schwefelsäure in eine Glocke. Aus der wässrigen Lösung krystallisirten kleine, weisse Nadelchen aus, welche auf dem Thonteller getrocknet, beim Verbrennen auf dem Platinblech sich stark aufblähten, und einen alkalisch reagirenden Rückstand hinterliessen, der von noch fest gehaltenem Kalk herrührte. Aber nicht nur Kalk, sondern auch Kalium, wie sich später zeigte, wurde von der Pyridincarbonensäure festgehalten. Ich versuchte nun eine Abscheidung dadurch zu bewirken, dass ich die wässrige Lösung der Säure mit verdünnter Schwefelsäure versetzte und das Gemisch wiederum in absoluten Alkohol goss. Ich filtrirte den ausgefallenen schwefelsauren Kalk ab, verjagte im Filtrat den Alkohol und erhielt aus diesem über conc. Schwefelsäure wieder die Pyridincarbonensäure. Die Säure war jetzt zwar frei von Kalk, hinterliess aber immer noch einen geringen Alkali-Rückstand. Beim directen Erhitzen der Säure trat Ammoniakgeruch und beim Erhitzen mit Natronkalk reinster Pyridingeruch auf.

Ich löste hierauf die Säure in verdünnter Schwefelsäure und versuchte durch kräftiges Ausschütteln mit Aether reine Säure darzustellen. Ich konnte jedoch auf diese Weise nur Spuren gewinnen und musste, um die Säure wieder zu erhalten, die Schwefelsäure durch Ausfällen mit Baryt entfernen, und die concentrirte, wässrige Lösung zur Krystallisation über Schwefelsäure stellen. Von der zurückgewonnenen Säure nahm ich einen Theil zur abermaligen Bildung des Silbersalzes und versuchte dieses direct zu analysiren. Ich führte die Verbrennung im offenen Rohr unter gleichzeitigem Durchleiten eines langsamen Sauerstoffstroms aus; anfangs ruhig verbrennend, explodirte das Salz plötzlich unter Feuererscheinung, indem sich anscheinend bei der Verbrennung explosives Silberoxyd gebildet hatte.

Von dem wenigen Material, das ich noch zur Verfügung hatte, machte ich, obwohl die Säure nicht absolut aschefrei war, eine Stickstoffbestimmung. Der ermittelte Stickstoffgehalt ergab die für die methyilirte Pyridincarbonensäure berechnete Menge:

0.2441 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten 14.2 ccm Stickstoff bei 719 mm Druck und 22° C. Temperatur.

Ber. für $C_9H_7NO_6$	Gefunden
N 6.22	6.25 pCt.

Der Schmelzpunkt der Säure konnte nicht genau constatirt werden, da sie sich allmählich zersetzte. Gegen 200° begann sie sich gelb zu färben, wurde von $210-220^\circ$ stark gebräunt und zwischen $220-230^\circ$ schwarzbraun.

Zur weiteren Bestätigung bereitete ich von der Pyridincarbonsäure noch das Kupfersalz. Ich versetzte die wässrige Lösung der Säure in der Wärme mit basisch essigsaurem Kupfer, filtrirte das gebildete Kupfersalz ab und trocknete den gut ausgewaschenen Rückstand erst an der Luft und dann über Schwefelsäure. Eine abgewogene Menge der exsiccator-trockenen Substanz verwandte ich zur Kupferbestimmung; das Kupfer wurde durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und als Sulfür durch Glühen im Wasserstoffstrom bestimmt. Aus dem vom Schwefelkupfer befreiten Filtrat, in welchem die freie Säure in Lösung sich befand, wurde diese wieder gewonnen und hiervon versucht, den Schmelzpunkt zu ermitteln, der aber dieselben Erscheinungen, wie der oben beschriebene zeigte.

0.407 g des Kupfersalzes gaben 0.10574 g Kupfer und 100 Th. 25.97 pCt. Kupfer.

Berechnet	Gefunden
für $C_9H_4NO_6Cu \cdot Cu \cdot Cu \cdot + 2\frac{1}{2} aq.$	
Cu 26.24	25.97 pCt.

Eine Wasserbestimmung konnte wegen Mangel an Material nicht mehr ausgeführt werden.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether, verändert sich durch Kochen mit Eisessig nicht, geht also in keine Pyridincarbonsäure von niedrigerer Basicität unter Kohlensäureverlust über¹⁾. Giebt mit Eisenvitriol eine rothe Farbenreaction, die auf Zusatz eines Ueberschusses von Eisenvitriol nicht mehr verschwindet. Sie zersetzt sich beim Erhitzen zwischen 210 und $220^\circ C$.

Die Oxydation in alkalischer Lösung mit Permanganat ergab somit eine Picolintricarbonsäure. Die Constitution dieser Säure dürfte sich aus der Constitution des Ausgangsproductes, der Aniluvitoninsäure ergeben. Es ist somit der Benzolkern gespalten worden, unter gleichzeitiger Bildung von Oxalsäure.

Oxydation der Aniluvitoninsäure in saurer Lösung.

5 g Aniluvitoninsäure löste ich in 200 g Wasser und 80 g Schwefelsäure (1:5) auf und liess hierzu eine Auflösung von 15 g Permanganat in 400 g Wasser bis zur völligen Entfärbung zufließen. Die Oxydation

¹⁾ Diese Berichte XIV, pag. 964, Hoogewerff und van Dorp.

ging in der Kälte vor sich. Am Boden des Kolbens setzte sich der ausgeschiedene Braunstein ab, von welchem ich abfiltrirte und den ich einige Mal mit ammoniakhaltigem Wasser auskochte. Die erhaltenen Filtrate vereinigte ich und dampfte die ganze Menge auf ein geringes Volumen ein. Dann goss ich in absoluten Alkohol und erhitze noch einige Zeit am Rückflusskühler, um die schwefelsauren Salze abzuscheiden. Nachdem nun die anorganischen Bestandtheile entfernt waren, dampfte ich die alkoholische Lösung ein und liess den stark eingeengten Rückstand stehen. Nach einiger Zeit setzten sich Krystalle ab, welche die Form von kleinen Nadelchen in Warzen gruppirt zeigten. Ich stellte nun mit der Substanz verschiedene Versuche an, um einigen Aufschluss über das Oxydationsproduct zu erhalten. Beim Erhitzen des Körpers mit Natronkalk trat Ammoniakgeruch und beim directen Erhitzen deutlicher Acetamidgeruch auf, der auf die Bildung von Acetantranilsäure schliessen liess.

Die Krystalle lösten sich in Mineralsäuren; bei Zusatz von salpetersaurem Silber und Aetzkali trat Reduction ein und schied sich metallisches Silber ab. Der Schmelzpunkt variirte und war niedriger als der Schmelzpunkt der Acetantranilsäure; es schien ein Gemenge vorzuliegen, wahrscheinlich bestehend aus unveränderter Aniluvitoninsäure und dem Oxydationsproduct, der Acetylantranilsäure. Zur Isolirung dieser behandelte ich das Gemenge mit Aether und Salzsäure, schüttelte längere Zeit und trennte die beiden Schichten.

Die salzsaure Lösung enthielt unveränderte Aniluvitoninsäure, welche durch eine Schmelzpunktbestimmung constatirt wurde.

Die ätherische Lösung liess ich langsam verdunsten.

Es schieden sich alsbald unter dem Mikroskop einheitlich aussehende, gelblich gefärbte, schöne Nadelchen aus, welche, auf dem Thonteller getrocknet, bei 179—180° C. schmolzen, also den Schmelzpunkt der Acetylantranilsäure zeigten.

Eine Stickstoffbestimmung ergab nachstehendes Resultat:

0.1272 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten 9.2 ccm Stickstoff bei 722 mm Druck und 19° C. Temperatur.

Ber. für $C_9H_9NO_3$	Gefunden
N 7.82	7.91 pCt.

Die Oxydation der Aniluvitoninsäure in saurer Lösung ergab also eine Acetylantranilsäure, somit Spaltung des Pyridinkerns.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Docent Dr. Plöchl für seine eifrige Mitwirkung bei diesen Arbeiten meinen besten Dank auszusprechen.

318. K. Auwers und E. Köbner: Ueber symmetrische Dimethylglutarsäuren und Trimethylbernsteinsäuren.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Einleitung.

Ueber die Natur der Säure, welche als Hauptproduct entsteht, wenn man α -Bromisobuttersäureester auf Natriummethylmalonsäureester in alkoholischer Lösung einwirken lässt und darauf das Reactionsproduct durch Kochen mit Säuren verseift, herrschen trotz mehrfacher Untersuchungen augenblicklich noch verschiedene Meinungen. Ursprünglich wurde diese Säure von C. A. Bischoff und Mintz¹⁾ als Trimethylbernsteinsäure aufgefasst, doch wurde diese Ansicht bald verlassen, indem Bischoff²⁾, sowie gleichzeitig Auwers und Jackson³⁾ auf Grund ihrer Versuche zu der Ueberzeugung gelangten, dass die fragliche Säure identisch sei mit der symmetrischen Dimethylglutarsäure vom Schmelzpunkt 102—104°. Gegen diese Auffassung haben indessen kürzlich Zelinsky und Besredka⁴⁾ eine Reihe von Einwänden erhoben; nach der Ansicht der genannten Forscher soll in jener Säure wirklich eine Trimethylbernsteinsäure vorliegen.

In engem Zusammenhange mit der eben besprochenen Frage steht eine zweite: sind zur Zeit mehrere Trimethylbernsteinsäuren bekannt oder nur eine einzige?

Mit dem Namen einer Trimethylbernsteinsäure sind nacheinander eine ganze Reihe von Säuren verschiedener Herkunft bezeichnet worden:

1. Die erwähnte Säure aus α -Bromisobuttersäureester und Natriummethylmalonsäureester. Schmelzpunkt 105° (Bischoff und Mintz). 105—106° (Auwers und Jackson). Dieselbe Säure wird nach den Versuchen von Bischoff und Jaunsnicker⁵⁾ auch aus Jodmethyl und der Natriumverbindung des sogenannten Isobutenyltricarbonsäureesters gewonnen. Schmelzpunkt 103—105°.

2. Die »Isopimelinsäure«, welche zuerst von Bauer und Schuler⁶⁾ durch Einwirkung von Cyankalium auf Amylenbromid und darauf folgendes Kochen des gebildeten Nitrils mit alkoholischem Kali erhalten wurde. Auf dem gleichen Wege wurde die Säure später von Hell und Schad⁷⁾ dargestellt und eingehender untersucht. Schmelzpunkt 104°.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 649.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1464.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 1599.

⁴⁾ Diese Berichte XXIV, 459.

⁵⁾ Diese Berichte XXIII, 3402.

⁶⁾ Jahresberichte 1878, 733.

⁷⁾ Diese Berichte XXIV, 1389.

3. Eine syrupförmige Säure, die Hell und Wildermann¹⁾ bei analoger Behandlung des flüssigen Tribrompentans gewannen.

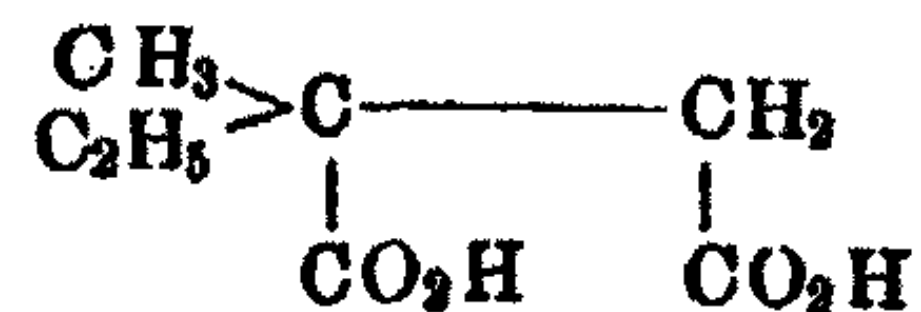
4. u. 5. Zwei Säuren vom Schmelzpunkt 100—101°, bzw. 140—141°, welche Zelinsky und Besredka (a. a. O.) durch Einwirkung von α -Bromisobuttersäureester auf die Natriumverbindung des α -Cyanpropionsäureesters, Verseifung des Reactionsproductes mit Schwefelsäure und fractionirte Krystallisation des entstandenen Säuregemisches erhielten.

6. Eine bei 139.5° schmelzende Säure, welche Bischoff²⁾ kürzlich dargestellt hat, indem er α -Bromisobuttersäureester und Natrium-methylmalonsäureester in Gegenwart von Xylol bei 180—200° auf einander einwirken liess, das Condensationsproduct mit alkoholischem Kali verseifte u. s. w.

Von diesen sechs Säuren dürfen nach den über sie vorliegenden Angaben Nr. 5 und 6, d. h. die beiden Säuren vom Schmelzpunkt ca. 140° unbedenklich als identisch angesehen werden³⁾. Denn abgesehen von dem gleichen Schmelzpunkt ist für das elektrische Leitvermögen beider Säuren nahezu derselbe verhältnissmässig hohe Werth gefunden worden, nämlich $K = 0.0322$ (Zelinsky), bzw. $K = 0.0306$ (Bischoff). Ausserdem spalten beide Säuren nur wenige Grade über ihrem Schmelzpunkt — gegen 160° (Zelinsky), bei 152° (Bischoff) — bereits Wasser ab. Beide Eigenschaften, das starke Leitvermögen und die ausgesprochene Neigung zur Anhydridbildung, charakterisiren diese Säure als eine alkylirte Bernsteinsäure; in ihr besitzen wir unzweifelhaft eine ächte Trimethylbernsteinsäure.

Die syrupförmige Säure von Hell und Wildermann darf vorläufig ausserhalb der Betrachtung⁴⁾ bleiben, bis die von den Entdeckern in Aussicht gestellte nähere Untersuchung ein Urtheil über die Reinheit und die Natur dieser Säure erlaubt.

Was die von Hell und Schad untersuchte Säure vom Schmelzpunkt 104° betrifft, so spricht der Umstand, dass sie bereits bei 135° in ihr Anhydrid übergeht, dafür, dass sie ebenfalls eine Alkylbernsteinsäure ist. Hell, sowie Bischoff halten es jetzt für wahrscheinlich, dass in ihr die asymmetrische Methyläthylbernsteinsäure



vorliegt, doch fehlt hierfür bis jetzt ein positiver Beweis, und die frühere Auffassung der Säure als Trimethylbernsteinsäure ist noch

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3210.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1046.

³⁾ Vergl. Bischoff, diese Berichte XXIV, 1048.

⁴⁾ Vergl. Zelinski und Besredka, diese Berichte XXIV, 477.

nicht endgültig widerlegt, wenngleich dieselbe an Wahrscheinlichkeit sehr verloren hat¹⁾.

Es bleiben noch die beiden Säuren, welche aus Natriumalkoholat, α -Bromisobuttersäureester und Methylmalonsäureester, bezw. α -Cyanpropionsäureester dargestellt worden sind, Schmelzpunkt 105° , bezw. $100-101^{\circ}$.

Hier fragt es sich zunächst, ob diese beiden Säuren als identisch anzusehen sind oder nicht. In seiner letzten Abhandlung hält Bischoff²⁾ die Identität der betreffenden Säuren für erwiesen. Auch wir erachten es für möglich, dass diese Identität besteht, müssen jedoch unser endgültiges Urtheil verschieben, bis weitere Angaben über die Zelinsky'sche Säure ($100-101^{\circ}$) vorliegen. Vor Allem die Ueberführung der Säure in ihr Anhydrid und die Rückverwandlung desselben in Säure, sowie die Bromirung der Säure nach der Hell-Volhard-Zelinsky'schen Methode werden sicheren Aufschluss über die Constitution dieser Verbindung liefern. Immerhin darf bereits darauf hingewiesen werden, dass das verhältnissmässig niedrige elektrische Leitvermögen der Säure — $K = 0.0063$ — nicht sonderlich gut zu der Auffassung der Säure als Trimethylbernsteinsäure stimmt, vielmehr anzudeuten scheint, dass die Säure in die Reihe der Glutarsäuren gehört, also symmetrische Dimethylglutarsäure ist. Andererseits sprechen jedoch, nach freundlicher Mittheilung von Hrn. Prof. Zelinsky, eine Reihe von Momenten gegen letztere Hypothese, so dass zur Zeit eine sichere Entscheidung dieser Frage noch nicht möglich erscheint.

Anders verhält es sich dagegen mit der aus Natriummethylmalonsäureester und α -Bromisobuttersäureester gewonnenen Säure. Wir haben nämlich neuerdings eine Anzahl von Thatsachen aufgefunden, welche, unserer Ansicht nach, den entscheidenden Beweis dafür liefern, dass diese Säure thatsächlich identisch ist mit der symmetrischen Dimethylglutarsäure vom Schmelzpunkt $102-104^{\circ}$, welche Zelinsky³⁾ aus α -Cyanpropionsäureester und Methylenjodid synthetisch dargestellt hat.

Da die Versuche von Auwers und Jackson mit verhältnissmässig geringen Mengen von Substanz ausgeführt worden waren, und bei der schwierigen Reindarstellung der Säure die völlige Reinheit jenes früheren Präparates zweifelhaft erschien, so wurde zunächst die Säure mehrfach mit grösseren Mengen Materials von Neuem dargestellt und auf die möglichste Reinigung derselben besondere Sorgfalt verwendet. Auf diese Weise wurde schliesslich ein Product erhalten,

¹⁾ Vergl. Zelinsky und Besredka, diese Berichte XXIV, 474 — 475.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 1083.

³⁾ Diese Berichte XXII, 2826.

welches völlig constant bei 102—103° schmolz, also etwa 4° niedriger, als das früher beschriebene. Eine genaue Untersuchung der Reste jenes älteren Präparates zeigte, dass dasselbe noch durch geringe Beimengungen hochschmelzender Producte verunreinigt gewesen war. Der neue Schmelzpunkt stimmt völlig mit dem von Zelinsky für die niedrig schmelzende Dimethylglutarsäure angegebenen, 102—104°, überein.

Diese reinste Säure lieferte bei der Behandlung mit Acetylchlorid ein Anhydrid, welches nach Behandlung mit verdünnter Sodalösung und mehrfachem Umkrystallisiren aus siedendem Ligroin constant bei 95° schmolz. (Ältere Angabe 92—93°.)

Als dieses Anhydrid mit wenig Wasser aufgeköcht wurde, schieden sich beim Erkalten glänzende Nadeln einer Säure aus, die in Wasser bedeutend schwerer löslich war, als die ursprüngliche Säure (102 bis 103°). Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 126—127°; nach einmaligem Umkrystallisiren schmolzen sie constant bei 127.5—128°, d. h. sie hatten genau den Schmelzpunkt von Zelinsky's hochschmelzender Dimethylglutarsäure. Eine Bestimmung der Leitfähigkeit — von Hrn. Prof. Zelinsky ausgeführt — sowie eine krystallographische Untersuchung bestätigten, dass die erhaltene Säure in der That mit der erwähnten Dimethylglutarsäure identisch ist.

Eine isomere Säure war bei dieser Umwandlung des Anhydrids in Säure nicht entstanden. Man kann somit die niedrighschmelzende Säure mit Hilfe des Anhydrids glatt in die hochschmelzende verwandeln, wie dies Zelinsky und Besredka¹⁾ kürzlich für die beiden Dimethylglutarsäuren angegeben haben. Der Uebergang hatte sich bei uns sogar noch glatter vollzogen, vermuthlich weil unser Anhydrid reiner war; Zelinsky und Besredka fanden den Schmelzpunkt ihres Anhydrids bei 84—86°.

Auch die Angabe von Zelinsky und Besredka (a. a. O.), dass den beiden Dimethylglutarsäuren ein und dasselbe Anhydrid zukommt, trifft für unsere beiden Säuren zu, denn auch die hochschmelzende Säure liefert mit Acetylchlorid das Anhydrid (95°), welches durch Wasser in die Säure (127—128°) zurückverwandelt werden kann. Ob sich unter veränderten Bedingungen vielleicht doch noch ein zweites Anhydrid darstellen lässt, haben wir nicht untersucht, halten dies aber nicht für ausgeschlossen; wenigstens könnte man, wie schon Bischoff hervorgehoben hat, die niedrigen Schmelzpunkte der von Zelinsky und von Bischoff erhaltenen Anhydride durch eine Beimengung eines niedriger schmelzenden Anhydrids erklären.

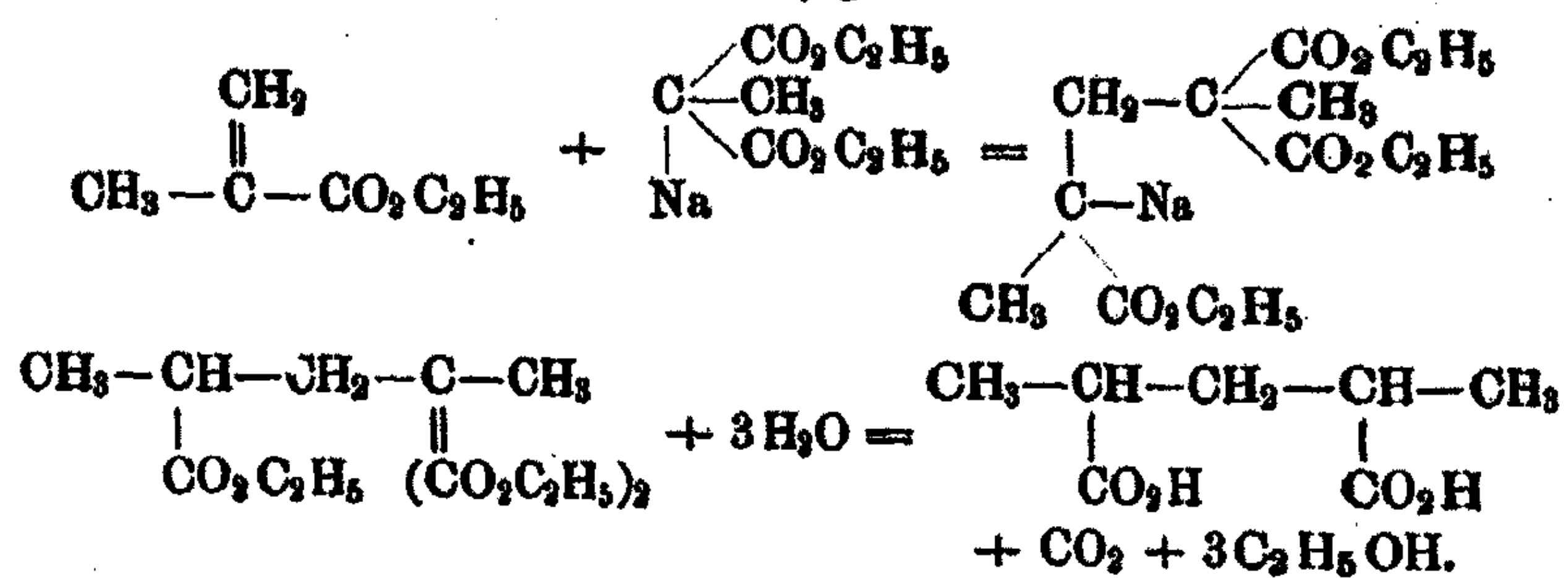
Durch Erhitzen der hochschmelzenden Säure, welche aus dem Anhydrid entstanden war, mit Salzsäure auf 200°, konnte die ursprüng-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 465.

liche Säure vom Schmelzpunkt 102—103° wiedergewonnen werden, was mit der gleichen Beobachtung von Zelinsky und Besredka an den beiden Dimethylglutarsäuren vollkommen übereinstimmt.

Nachdem durch die erwähnten Versuche die Identität unserer Säure mit der Dimethylglutarsäure (102—104°) unzweifelhaft erwiesen war, ist es uns ferner gelungen, durch eine neue Synthese der α -Dimethylglutarsäure einen Beweis für die Richtigkeit der Hypothese zu liefern, welche Auwers und Jackson¹⁾ seinerzeit aufgestellt haben, um die Bildung dieser Dimethylglutarsäure an Stelle der Trimethylbernsteinsäure bei der Einwirkung von α -Bromisobuttersäure auf Natriummethylmalonsäureester zu erklären.

Es wurde damals angenommen, dass in der alkoholisch-alkalischen Flüssigkeit ein grosser Theil des α -Bromisobuttersäureesters in Methacrylsäureester umgewandelt werde, und dieser sich dann mit dem Natriummethylmalonester zu einem Condensationsproduct verbinde, welches bei der Verseifung die Dimethylglutarsäure liefere:



Der Einwand von Zelinsky und Besredka, dass sich bei der genannten Reaction voraussichtlich nur eine geringe Menge von Methacrylsäureester aus α -Bromisobuttersäureester bilden werde, da letzterer gegen Alkalien ziemlich beständig sei, ist bereits von Bischoff²⁾ sowohl durch den Hinweis auf die Arbeiten von Engelhorn und Thomsen, sowie durch eigene Versuche widerlegt worden. Tatsächlich entstehen beim Kochen des erwähnten Bromesters mit starkem Alkali recht beträchtliche Mengen von Methacrylsäureester.

Gleichzeitig hat Bischoff (a. a. O.) durch eine eingehende Untersuchung nachgewiesen, dass der α -Bromisobuttersäureester, wie man ihn nach der Hell-Volhard'schen Methode erhält, ein völlig einheitliches Product darstellt, besonders gänzlich frei von β -Bromisobuttersäureester ist. Die Entstehung der Dimethylglutarsäure kann daher nicht auf eine Verunreinigung des Bromesters zurückgeführt werden.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1604.

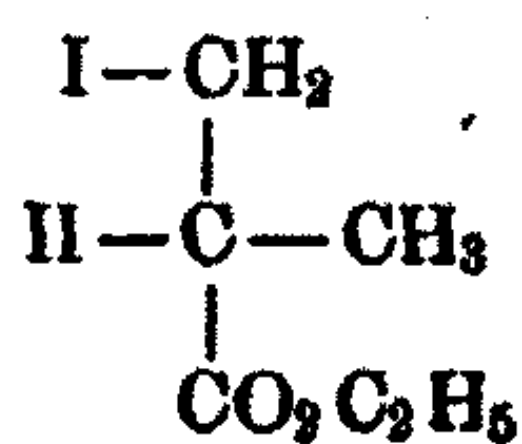
²⁾ Diese Berichte XXIV, 1041.

War die oben gegebene Erklärung des Bildungsprocesses der Dimethylglutarsäure richtig, so musste sich diese Säure durch Vereinigung von Methacrylsäureester und Natriummethylmalonsäureester und Verseifung des Productes synthetisch darstellen lassen. Der Versuch hat dieser Erwartung vollkommen entsprochen.

Auf dem angegebenen Wege wurde eine Rohsäure erhalten, die vollkommen den früher erhaltenen Rohproducten gleich, und welche durch genau die gleiche Behandlung in eine Säure vom Schmelzpunkt 102–103° mit allen Eigenschaften der Dimethylglutarsäure übergeführt wurde. Bestätigt wurde dies zumal durch die Verwandlung der Säure in ihr Anhydrid und Ueberführung des letzteren in eine Säure vom Schmelzpunkt 127°, d. h. in hochschmelzende Dimethylglutarsäure.

In dieser Synthese erblicken wir ein schwer wiegendes Argument zu Gunsten der Hypothese von Auwers und Jackson, gleichzeitig einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Auffassung der fraglichen Säure als Dimethylglutarsäure.

Bei der von uns vertretenen Auffassung des Vorgangs vermisst Bischoff¹⁾ eine Erklärung dafür, »warum der Methacrylsäureester sich mit Kohlenstoff I und nicht mit II an den Methylmalonester anlagert«:



und sucht diese Thatsache durch dynamische Vorstellungen zu begründen. Ohne an dieser Stelle in eine allgemeine Erörterung über die Berechtigung und Zweckmässigkeit der Bischoff'schen Speculationen eintreten zu wollen, glauben wir doch, dass im vorliegenden Falle es nicht nöthig ist, zur Erklärung der Thatsachen dynamische und stereochemische Vorstellungen herbeizuziehen. Vielmehr scheinen uns die bei derartigen Condensationen beobachteten Gesetzmässigkeiten den Verlauf der Reaction ungezwungen zu erklären.

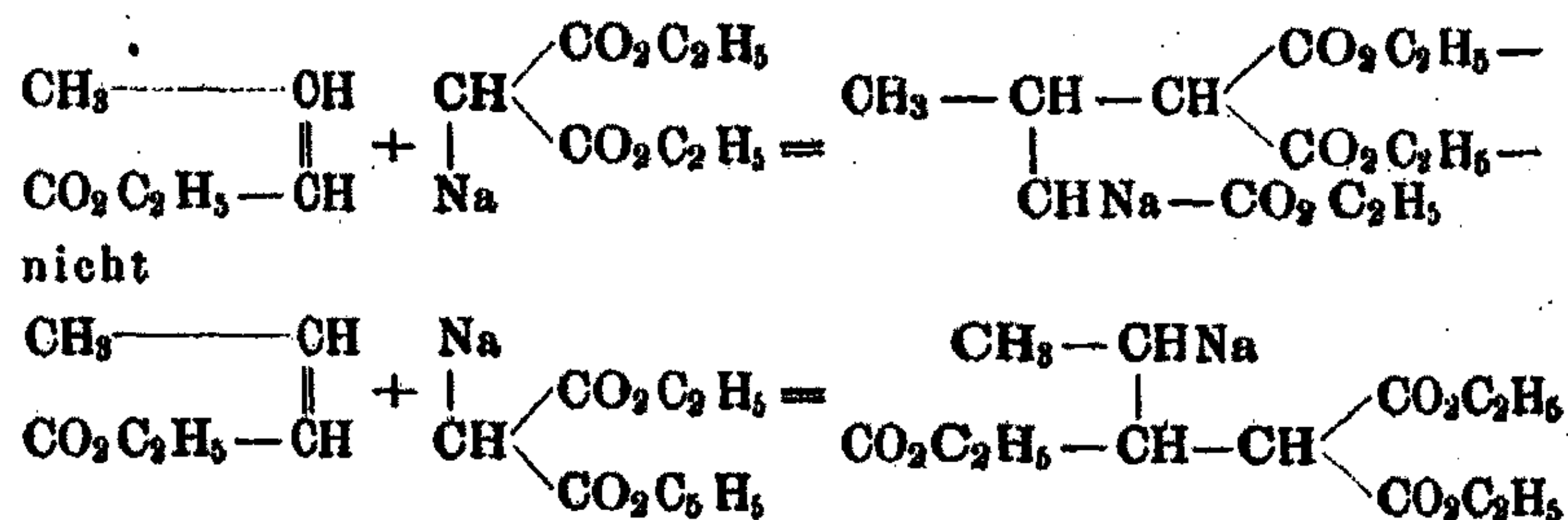
Wie Michael²⁾ zuerst gefunden, und der Eine von uns³⁾ kürzlich wieder mehrfach beobachtet hat, tritt bei der Anlagerung einer Natriumverbindung an einen ungesättigten Säureester das Natriumatom stets an dasjenige Kohlenstoffatom, welches den stärksten »negativen« Charakter besitzt. Das ist aber im vorliegenden Falle der Kohlenstoff II, welcher mit der Carboxäthylgruppe verbunden ist. Deshalb geht das Natriumatom an dieses Kohlenstoffatom, der Rest des Methylmalonesters aber vereinigt sich mit dem Kohlenstoff I.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1085.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], XXXVII, 522.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 309, 312.

Ganz analog verläuft, wie der Eine von uns bereits a. a. O. kurz mittheilte, die Condensation zwischen Crotonsäureester und Natriummalonsäureester ausschliesslich in der Weise, dass schliesslich β -Methylglutarsäure, nicht Aethylbernsteinsäure gebildet wird:



Zum Schluss sei noch bemerkt, dass wir in Gemeinschaft mit Herrn Prof. N. Zelinsky begonnen haben, die Einwirkung des Broms auf die verschiedenen Dimethylglutarsäuren und Trimethylbernsteinsäuren zu studiren, da wir hoffen, auf diese Weise die Natur der einzelnen Säuren am raschesten feststellen zu können. Im Anschluss daran sollen die entsprechenden Oxysäuren und Lactone untersucht werden, bei denen interessante Isomerieverhältnisse zu bestehen scheinen.

Erwähnt sei bereits jetzt, dass vergleichsweise eine Probe der von uns dargestellten Dimethylglutarsäure und ein von Zelinsky nach seiner Methode dargestelltes Präparat unter den gleichen Bedingungen der Bromirung unterworfen wurden und hierbei genau die gleichen Producte lieferten. Auch aus dieser Thatsache ergibt sich die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Säuren.

Experimenteller Theil.

Darstellung der symmetrischen Dimethylglutarsäure vom Schmelzpunkt 102—103°.

Zur Darstellung der fraglichen Säure wurden wie früher äquimolekulare Mengen von Natriummethylmalonsäureester und α -Bromisobuttersäureester in absolut alkoholischer Lösung zusammengebracht. Beide Ester waren zuvor durch wiederholte Destillation möglichst von allen etwaigen Beimengungen befreit worden. Vergleichende Versuche ergaben, dass es vorthellhaft ist, die Ingredienzien in der Wärme zu vermischen und die Reaction dann durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende zu führen.

Bei einem Versuche wurden beiseitweise 92 g auf dem Wasserbade vorgewärmten α -Bromisobuttersäureesters zu einer heissen alkoholischen Lösung von 82 g Methylmalonsäureester und 10.8 g Natrium gefügt. Es trat lebhaftes Sieden des Alkohols ein, und nach fünf-

stündiger Digestion des Gemisches auf dem Wasserbade war die Reaction neutral geworden. Der Alkohol wurde zum grössten Theil verjagt, das Reactionsproduct durch Wasser abgeschieden, gewaschen und durch trockene Filter filtrirt. Bei der Rectification wurden 51 g eines Oeles erhalten, welches von 275—285° übergieng, d. h. 37.5 pCt. der Theorie. Bei einem zweiten Versuche, zu welchem 170 g Methylmalonester, 195 g α -Bromisobuttersäureester und 22.5 g Natrium verwandt wurden, betrug die Menge des zwischen 279—285° aufgefangenen Destillates 123 g = 44 pCt. der Theorie.

Zum Vergleich wurden dieselben Mengen wie im Versuch 1 unter Abkühlung allmählich zusammengebracht, so dass während der ganzen Operation die Temperatur nicht über 32° stieg. Das Gemisch blieb dann 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen und wurde erst zum Schluss, da die Reaction noch immer alkalisch war, 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. In diesem Falle waren nur 32 g = 23.5 pCt. der Theorie bei 270—285° siedenden Esters entstanden; grosse Quantitäten gingen unter 200° über und bestanden zum Theil aus unverändertem Bromester und Methylmalonester.

Die Verseifung des Tricarbonsäureesters wurde diesmal abweichend von dem früheren Verfahren nicht mit Schwefelsäure, sondern mit Salzsäure vorgenommen, da hierbei die Säure sofort schneeweiss gewonnen wird, und auch die Aufarbeitung der Mutterlauge sich bequemer gestaltet.

1 Volum Ester wurde mit $\frac{3}{4}$ Volum concentrirter Salzsäure und $\frac{3}{4}$ Volum Wasser vermischt und am doppelt gebogenen Steigrohr bis zum Verschwinden der Oelschicht gekocht. Die Verseifung nahm regelmässig 9—11 Stunden in Anspruch. Um die letzten Oelspuren zu beseitigen, wurden die heissen Flüssigkeiten filtrirt und darauf in flachen Schalen der Verdunstung überlassen. Ausnahmslos schieden sich schon im Laufe einer Nacht beträchtliche Mengen rein weisser Krystalle aus, welche die Form verwachsener Prismen zeigten. Aus der Mutterlauge fielen bei längerem Stehen, eventuell nach vorhergegangener mässiger Concentrirung, weitere Krystallmassen von gleicher Form und Reinheit aus. Die späteren Krystallisationen waren weniger rein, und schliesslich blieb ein dicker Syrup übrig, der nur sehr langsam durch allmähliche Krystallisation in einen halbfesten Zustand übergieng. Diese Masse wurde auf Thon gestrichen und so die letzten krystallinischen Reste von dem Oel getrennt.

Die Gesamtmenge der beiden ersten Krystallisationen wechselte, je nachdem die Flüssigkeiten längere oder kürzere Zeit gestanden hatten und mehr oder weniger stark eingeeengt waren. Im günstigsten Falle betrug die Ausbeute 53 pCt. der Theorie, meist schwankte sie zwischen 30—40 pCt. Der Schmelzpunkt dieses Rohproductes lag in der Regel zwischen 96° und 100°, wenn man von geringen Bei-

mengungen absieht, die sich erst bei beträchtlich höherer Temperatur völlig verflüssigten. In den wenigen Fällen, in denen der Schmelzpunkt der Rohsäure tiefer lag, genügte ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Benzol, um ihn auf die angegebene Höhe zu bringen.

Die Säure wurde zunächst mehrfach, etwa 5—6mal, aus heissem Benzol umkrystallisirt. Hierdurch werden niedrigschmelzende Producte entfernt, welche auch in kaltem Benzol leicht löslich sind, während die Hauptsäure sich zwar in siedendem Benzol gleichfalls leicht löst, beim Erkalten aber sich fast vollständig wieder ausscheidet. Auf diese Weise erhält man eine Säure, welche bei etwa 100° zu einer trüben Flüssigkeit schmilzt, die erst über 110° völlig klar wird.

Um diese Beimengungen zu entfernen, wurde die Säure in warmem Chloroform gelöst, in welchem sie auch in der Kälte ziemlich löslich ist. Bei der Auflösung blieben geringe Quantitäten einer schwerlöslichen Substanz zurück, welche je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 180—190° unter Gasentwicklung schmolz und durch eine Analyse und Titration als eine Tricarbonsäure erkannt wurde. Man hätte die Rohsäure von dieser Beimengung durch Erhitzen auf etwa 200° befreien können, doch wurde dies unterlassen, da es nicht ausgeschlossen erschien, dass auch die Hauptsäure bei dieser Temperatur Veränderungen erleiden könnte.

Die Chloroformlösung wurde nach dem Erkalten fractionirt mit Ligroin gefällt, hierbei schieden sich meist in geringer Menge Krystalle aus, welche theils gegen 160°, theils gegen 120° schmolzen; in den späteren Ausscheidungen befand sich die reine Säure. Ob die bei etwa 120° schmelzenden Krystalle vielleicht hochschmelzende Dimethylglutarsäure (127—128°) enthielten, konnte bei der geringen Quantität dieser Fraction nicht festgestellt werden.

Durch mehrfache Wiederholung dieses Verfahrens — Lösen in Chloroform und fractionirtes Fällen mit Ligroin — wurden schliesslich Krystalle gewonnen, welche bei 101° erweichten und bei 102—103° glatt zu einer fast klaren Flüssigkeit zusammenschmolzen, in welcher nur vereinzelte trübe Pünktchen vorhanden waren. Letztere verschwanden bei 105°, spätestens 106°. Weiteres Umkrystallisiren aus Chloroform, Benzol oder Wasser bewirkte keine Veränderung, so dass 102—103° als der wahre Schmelzpunkt der Säure angesehen werden darf. Zelinsky¹⁾ giebt den Schmelzpunkt der leichter löslichen Dimethylglutarsäure in Uebereinstimmung damit zu 102—104° an.

Das früher von Auwers und Jackson dargestellte Präparat schmolz bei 105—106°, wurde jedoch erst über 110° völlig klar.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2826.

Dasselbe enthielt noch geringe Beimengungen der oben erwähnten höher schmelzenden Producte.

Die Dimethylglutarsäure (102—103°) krystallisirt in kleinen, glänzenden Prismen, die schon in kaltem Wasser leicht löslich sind. Ebenso ist die Säure leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in heissem; nahezu unlöslich ist sie in Ligroin.

Im Capillarröhrchen kann sie bis 200° ohne Veränderung erhitzt werden¹⁾, erst bei etwa 220° tritt lebhaftes Blasenwerfen ein. Durch andauerndes Erhitzen wird allerdings schon bei etwa 190—200° Wasser aus der Säure abgespaltet, jedoch sehr langsam. (Vgl. unten.)

Erhitzt man die oben erwähnte Tricarbonsäure über ihren Schmelzpunkt, so erhält man beim Erstarren eine krystallinische Masse, welche den Schmelzpunkt und das sonstige Verhalten der Dimethylglutarsäure zeigt.

Anhydrid der Dimethylglutarsäure (102—103°).

Von Acetylchlorid wird die Säure (102—103°) mit grosser Leichtigkeit in ihr Anhydrid übergeführt. Digerirt man die beiden Substanzen — etwa 3 Theile Acetylchlorid auf 1 Theil Säure — auf dem Wasserbade gelinde mit einander, so hört schon nach kurzer Zeit die anfangs lebhaft entwickelte Salzsäureentwicklung auf, ein Zeichen, dass die Reaction beendet ist. Die Lösung wurde auf ein grosses Uhrglas gegossen und auf dem Wasserbade eingedunstet; der ölige Rückstand erstarrte rasch zu einer krystallinischen Masse, die durch Waschen mit kalter, verdünnter Sodalösung von Resten unzersetzter Säure befreit wurde. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag bei 87—93°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Ligroin wurden breite, federförmige Krystalle gewonnen, welche constant bei 95° schmolzen. Die Reaction verläuft in gleicher Weise, wenn die Säure im Rohr mit Acetylchlorid auf 100° erhitzt wird.

Zum Vergleich wurde versucht, die Dimethylglutarsäure durch andauerndes Erhitzen auf ca. 200° im Schwefelsäurebade in ihr Anhydrid zu verwandeln, doch konnte bei dieser Temperatur keine nennenswerthe Anhydridbildung beobachtet werden. Die halb feste Masse wurde darauf unter gewöhnlichem Druck überdestillirt, wobei keine Verkohlung eintrat, das Destillat mit Soda gewaschen und gleichfalls in heissem Ligroin gelöst. Nach einmaligem Umkrystallisiren schmolz die Substanz bei 82—83°; Zelinsky und Besredka, sowie Bischoff erhielten durch Erhitzen von Dimethylglutarsäure mit Essigsäureanhydrid auf 130° ein Anhydrid, welches bei 84—86° schmolz, Bischoff durch Destillation der Säure ein

¹⁾ Vergl. Zelinsky und Besredka, diese Berichte XXIV, 471.

solches vom Schmelzpunkt 67—82°. Sehr wahrscheinlich bildet sich bei all' diesen Darstellungen ein Gemisch zweier isomerer Anhydride, wofür auch die Angabe Bischoff's spricht, dass sein Anhydrid bei der Behandlung mit Wasser ein Gemenge von etwa $\frac{1}{3}$ hochschmelzender und $\frac{2}{3}$ niedrigschmelzender Dimethylglutarsäure lieferte. Auch Zelinsky erhielt bei der Umwandlung seines Anhydrids in Säure nicht sofort reine hochschmelzende Dimethylglutarsäure. Dass die Art der Darstellung, nicht die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials, der Grund für den verschiedenen Verlauf der Anhydridbildung ist, geht auch aus folgendem Versuch hervor. Eine kleine Menge von Hrn. Prof. Zelinsky übersandter Dimethylglutarsäure, welche bei 98—99° schmolz, also noch nicht ganz rein war, wurde mit Acetylchlorid behandelt. Nur mit Soda gewaschen, schmolz das Rohproduct der Reaction bereits bei 87—90°, also höher als das von Zelinsky mit Essigsäureanhydrid aus derselben Säure dargestellte und mehrfach umkrystallisirte Product.

Die Vermuthung liegt nahe, dass, ebenso wie jede der beiden Dimethylbernsteinsäuren ein eigenes Anhydrid besitzt, so auch den beiden Dimethylglutarsäuren zwei verschiedene Anhydride entsprechen. Aber während in jenem Falle auch das niedrigschmelzende Anhydrid (38°) eine ziemliche Beständigkeit besitzt, scheint das niedrige Anhydrid der Dimethylglutarsäuren sehr labil zu sein, so dass es bei höherer Temperatur theilweise, in Gegenwart von Acetylchlorid — wahrscheinlich unter dem Einfluss der frei werdenden Salzsäure — vollständig in die beständigere, höher schmelzende Modification übergeht.

Verwandlung des Anhydrids in hochschmelzende Dimethylglutarsäure.

Das bei 95° schmelzende Anhydrid wurde mit wenig Wasser aufgekoacht und zur Lösung gebracht. Beim Erkalten schieden sich rasch lange, glänzende, büschelförmig verwachsene Nadeln aus, die in Wasser bedeutend schwerer löslich waren als die Säure vom Schmelzpunkte 102—103°. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 126—127°. Nach dem Eindampfen der Mutterlauge blieb eine Krystallmasse zurück, die bei 121—122° schmolz, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser gleichfalls bei 126—127°. Durch nochmalige Krystallisation stieg der Schmelzpunkt auf 127.5—128° und blieb nunmehr constant. Nach Zelinsky (a. a. O.) schmilzt die schwer lösliche Dimethylglutarsäure bei der gleichen Temperatur.

Aus der Mutterlauge schieden sich bei langsamer, freiwilliger Verdunstung derbe, flache, breite Prismen vom Schmelzpunkt 127° aus.

Die Identität dieser Säure mit Zelinsky's hochschmelzender Dimethylglutarsäure wurde überdies auf krystallographischem Wege

festgestellt. Hr. Prof. Osann hatte die Güte, ein von Hrn. Prof. Zelinsky übersandtes Präparat seiner Säure und eine Probe der von uns erhaltenen Säure zu untersuchen, und stellte fest, dass beide Substanzen dem triklinen System angehörten und krystallographisch identisch waren. Die Grösse der Winkel, soweit dieselben messbar waren, die Spaltbarkeit und besonders die optischen Eigenschaften, wie z. B. die Schiefe der Auslöschung, waren in beiden Fällen völlig gleich.

Ferner theilte uns Hr. Prof. Zelinsky mit, dass auch das Leitvermögen der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate das gleiche ist, denn er fand für sein Präparat $K = 0.00540$, für das unserige $K = 0.00545$.

Anhydrid der Dimethylglutarsäure 127—128°.

In derselben Weise wie die leicht lösliche Säure mit Acetylchlorid behandelt, lieferte die hochschmelzende Säure ein Anhydrid, welches aus heissem Ligroin gleichfalls in federförmigen, weissen Krystallen anschoss, die constant bei 95° schmolzen.

Um ganz sicher zu gehen, dass dieses Anhydrid mit dem oben beschriebenen identisch sei, wurde es in die Säure zurückverwandelt. Hierbei wurden wieder die langen, bei 127° schmelzenden Nadeln der schwer löslichen Dimethylglutarsäure erhalten. Beide Säuren gehen also bei der Behandlung mit Acetylchlorid in ein und dasselbe Anhydrid über, welches ausschliesslich hochschmelzende Säure liefert.

Umwandlung der Säure (126—128°) in die Säure (102—103°) durch Erhitzen mit Salzsäure.

0.2 g hochschmelzende Dimethylglutarsäure wurden mit 1 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) und 1 ccm Wasser 18 Stunden im Rohr auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich aus der Flüssigkeit Krystalle abgeschieden, die abfiltrirt, mit wenig Salzsäure gewaschen und getrocknet wurden. Die Menge derselben betrug 0.1 g; ihr Schmelzpunkt lag bei 100—105°. Nach dem Umkrystallisiren schmolz die Säure bei 103—105°, doch blieb die Flüssigkeit bei dieser Temperatur noch etwas trübe, da offenbar noch geringe Mengen der unveränderten hochschmelzenden Säure beigemischt waren. Aus Wasser schied sich die Säure in den für die leicht lösliche Dimethylglutarsäure charakteristischen, concentrisch gruppirten Prismen aus.

Durch Erhitzen mit Salzsäure war also die hochschmelzende Säure in die ursprüngliche, niedrig schmelzende Dimethylglutarsäure zurückverwandelt worden, eine Umlagerung, welche von Zelinsky und Besredka als charakteristisch für alkylirte Glutarsäuren angegeben wird.

Dass sich in geringem Maasse auch der umgekehrte Uebergang unter den gleichen Bedingungen erzielen lässt, hat Bischoff¹⁾ kürzlich angegeben. Offenbar wird aber unter den angegebenen Verhältnissen nur eine sehr kleine Menge niedrig schmelzender Säure sich in die hochschmelzende Modification umlagern, da die umgekehrte Verwandlung, wenn auch nicht völlig, so doch annähernd quantitativ verläuft.

Um die in der Einleitung skizzierte neue Synthese der symmetrischen Dimethylglutarsäure durchzuführen, musste der noch nicht bekannte

Methacrylsäureäthylester

dargestellt werden. Als Ausgangsmaterial diente reines, methacrylsaures Calcium, welches in der Fabrik von Dr. Th. Schuchardt bereitet worden war. Dieses Salz wurde zunächst durch Zusatz von Silbernitrat in das Silbersalz verwandelt, und letzteres nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether auf dem Wasserbade am Rückflusskühler unter Zusatz von Aether als Verdünnungsmittel 6 Stunden mit Jodäthyl digerirt. Darauf wurde die Flüssigkeit von dem Jodsilber abgossen, letzteres häufig mit Aether ausgekocht, aus den vereinigten Auszügen der Aether verjagt und das rückständige Oel fractionirt. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptmenge des gewünschten Esters zwischen 110—130° über. Bei dieser Temperatur wurde die Destillation unterbrochen, da der Kolbeninhalt anfang dick zu werden, und das Thermometer rasch zu steigen begann.

Bei einer zweiten Destillation ging der gesammte Ester bei 115—120° über, 119° scheint annähernd der wahre Siedepunkt der Verbindung zu sein. Der Ester ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, von starkem, angenehmen Geruch.

Die Gewinnung dieses Esters bietet keine Schwierigkeiten, nur muss das methacrylsaure Calcium sofort nach seiner Darstellung verarbeitet werden, da es sich nach einer Beobachtung von C. Kolbe²⁾ beim Aufbewahren ziemlich rasch in das Calciumsalz der polymeren Methacrylsäure verwandelt. Auch wir haben dieselbe Erfahrung gemacht. Das Calciumsalz hatte etwa 4 Wochen gestanden, bevor es verarbeitet wurde. Als nach dieser Zeit eine Probe — 25 g — des Salzes in den Ester übergeführt wurde, erhielten wir nur eine sehr mässige Ausbeute an letzterem, da bei der Destillation des Esters eine beträchtliche Menge eines dicken Syrups zurückblieb, der erst über 200° unter Zersetzung siedete. Als nach 8 Tagen der Rest, 44 g, des

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3404; XXIV, 1030.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] XXV, 372.

Salzes in Arbeit genommen wurde, war die Polymerisation offenbar bereits erheblich weiter vorgeschritten, denn die Ausbeute an Ester war noch schlechter und die Masse des Syrups noch grösser als beim ersten Versuche. Im Ganzen wurden aus 70 g Calciumsalz nur 15 g reiner Ester gewonnen, d. h. 20 pCt. der Theorie.

Synthese der niedrighschmelzenden Dimethylglutarsäure aus Methacrylsäureester und Natriummethylmalonsäureester.

15 g Methacrylsäureester wurden in der Wärme zu einer Auflösung von 23 g Methylmalonsäureester und 3 g Natrium in absolutem Alkohol gegeben. Unter heftigem Sieden des Alkohols trat die Reaction ein, welche durch fünfständige Digestion auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde. Nach der üblichen Behandlung des Reactionsproductes wurde das gewonnene Oel fractionirt. Hierbei gingen 5.5 g bei 250—270° über und 6 g bei 270—285°.

Nach der Verseifung durch Salzsäure schieden sich aus dem Product der niedrigen Fraction schöne, weisse Krystalle von dem charakteristischen Habitus der leicht löslichen Dimethylglutarsäure ab, welche bei 96—100° schmolzen. Bei der Behandlung mit warmem Chloroform hinterliessen sie einen geringen Rückstand. Die Chloroformlösung wurde eingedunstet und der Rückstand aus heissem Benzol umkrystallisirt. Die ausgeschiedenen Krystalle glichen in jeder Beziehung der früher erhaltenen Dimethylglutarsäure und schmolzen bei 101—104°.

Aus der höher siedenden Fraction wurde ein ganz ähnliches Product gewonnen, welches jedoch stärker mit Tricarbonsäure verunreinigt war. Nachdem letztere durch Behandlung der Säure mit Chloroform weggeschafft war, wurde die Säure gleichfalls aus heissem Benzol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 102—103°.

Eine Analyse bestätigte die Zusammensetzung der Säure.

0.1323 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.2552 g Kohlensäure und 0.0936 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{12}O_4$	Gefunden
C	52.50	52.60 pCt.
H	7.50	7.86 »

Anhydrid.

Zur weiteren Identificirung wurde das Anhydrid der aus Methacrylsäureester gewonnenen Dimethylglutarsäure dargestellt.

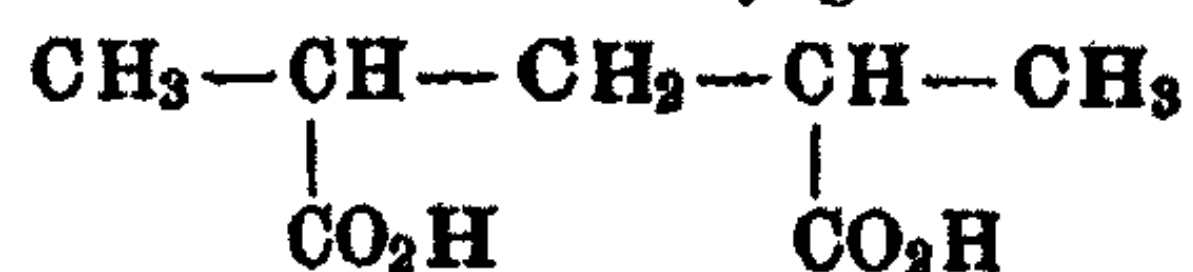
0.3 g Säure wurden mit 1 g Acetylchlorid 1 Stunde im Röhr auf 90° erhitzt. Nach dem Verdunsten der Flüssigkeit auf dem Wasserbade erstarrte der ölige Rückstand rasch zu den charakteristischen, federförmig gruppirten Krystallen des Dimethylglutarsäureanhydrids.

Aus heissem Ligroin umkrystallisirt, schmolz der Körper bei 92—93°. Wegen der geringen Substanzmenge wurde von weiterem Umkrystallisiren Abstand genommen, und statt dessen die

**Umwandlung des Anhydrids in hochschmelzende
Dimethylglutarsäure**

durchgeführt. Aus der Auflösung des Anhydrids in wenig heissem Wasser schieden sich beim Erkalten die bekannten durchsichtigen, langen Nadeln der schwer löslichen Dimethylglutarsäure ab. Der Schmelzpunkt derselben lag sofort bei 127°.

Aus der vorstehenden Untersuchung geht mit Sicherheit hervor, dass sowohl die aus Natriummethylmalonsäureester und α -Bromisobuttersäureester gewonnene Säure, wie auch die aus Methacrylsäureester dargestellte mit Zelinsky's leicht löslicher symmetrischer Dimethylglutarsäure



identisch ist.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

**314. F. P. Treadwell: Beitrag zur quantitativen Bestimmung
des Schwefels.**

(Eingegangen am 27. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Bei den Sulfiden, welche in verdünnten Säuren löslich sind, bestimmt man jetzt wohl allgemein den Schwefel entweder durch Oxydation des entweichenden Schwefelwasserstoffes mittelst einer alkalischen Wasserstoffperoxydlösung und Fällen der gebildeten Schwefelsäure als Baryumsulfat, oder man bestimmt den Schwefelwasserstoff maassanalytisch nach Dufusquier und Bunsen¹⁾ auf jodometrischem, oder nach Eliasberg auf alkalimetrischem Wege²⁾. Diese eleganten Methoden sind jedoch auf die löslichen Schwefelverbindungen beschränkt. Der Schwefel in den unlöslichen Sulfiden konnte bisher nicht nach obigen Methoden ermittelt werden.

¹⁾ Diese Methode ist neuerdings von Nicolaus von Klobukow, diese Berichte XVIII, p. 1861, empfohlen worden.

²⁾ Zeitschr. für anal. Chem. 1887, p. 240.

Es sind Versuche in dieser Richtung angestellt worden: August Harding¹⁾ fand, dass eine Anzahl unlöslicher Sulfide sich in Bromwasserstoffsäure bei Gegenwart von amalgamirten Kupferstücken, also von nascerendem Wasserstoff, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff auflösen, und auf dieses Verhalten gründete er eine neue quantitative Schwefelbestimmungsmethode. Er bestimmte den entwickelten Schwefelwasserstoff durch Absorption in gewogenen Natronkalkröhren, wodurch aber die Methode nicht mehr anwendbar ist bei Anwesenheit von Carbonaten. Man könnte in diesem Falle den Schwefelwasserstoff nach einer der oben genannten Methoden bestimmen. Allein wegen der Unhaltbarkeit des Bromwasserstoffs hat dieses Verfahren bis jetzt nur wenig Eingang in der analytischen Chemie gefunden. Später versuchte M. Rollet²⁾, den Schwefel der unlöslichen Sulfide in der Art in Schwefelwasserstoff überzuführen, dass er das Mineral in einem Strome von Wasserdampf und Kohlensäure bei dunkel Rothgluth erhitze. Auch diese Methode wird wenig angewendet. Nun habe ich ein sehr einfaches Verfahren gefunden, nach welchem der Schwefel leicht aus allen unlöslichen Sulfiden in Form von Schwefelwasserstoff vertrieben und nach einer der obengenannten Methoden bestimmt werden kann. Das Verfahren besteht darin, dass man das Sulfid mit einem Ueberschuss von Eisen³⁾ im trockenen Kohlensäurestrom bei dunkel Rothglühhitze 5—10 Minuten erhitzt und nach dem Erkalten mittelst Salzsäure das gebildete Eisensulfür zersetzt. Das Aufschliessen des Sulfides mit Eisen führe ich in kleinen Glastiegeln⁴⁾ von 30 mm Länge und 10 mm im Durchmesser aus, welche leicht aus einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre herzustellen sind. Als Einleitungsrohr für die Kohlensäure dient ebenfalls eine schwer schmelzbare Glasröhre. Das verwendete Eisen ist das gewöhnliche »Ferrum reductum« des Handels, das vor dem Gebrauch in einem trockenen Wasserstoffstrom ausgeglüht wird. Vor der eigentlichen Schwefelbestimmung wird ein blinder Versuch mit den zu verwendenden Materialien ausgeführt, um den Schwefelgehalt derselben zu ermitteln, und zwar folgendermaassen:

Man bringt in den Glastiegel 3 g Eisenpulver (der Tiegel wird nach dem Vorschlage von Loewe von einem Stück Asbestpappe getragen, welches in der Mitte ein für den Tiegel genau passendes Loch hat) und erhitzt 10 Minuten lang bei angehender dunkler Rothglühhitze

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2085.

²⁾ Bull. soc. chim. 48, p. 70.

³⁾ Ein völlig schwefelfreies Eisen ist nicht im Handel zu haben, es genügt, den Schwefelgehalt zu kennen.

⁴⁾ Die Porcellanfabrik Bayeux stellt jetzt auf meine Veranlassung solche Tiegel aus Porcellan dar zum Preis von 30 Frcs. das Hundert.

im Kohlensäurestrome. Nach dem Erkalten im Kohlensäurestrome wird das Tiegelchen samt Inhalt in einen ca. 400 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben gebracht. Dieser Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Gummikork versehen. Durch die eine Durchbohrung geht die Gasentbindungsröhre, welche eine kleine Condensationskugel trägt, dann oberhalb der Kugel unter einem Winkel von 15° nach unten gebogen ist, so dass das untere Ende derselben tiefer zu stehen kommt als der Boden des Kolbens. Durch die andere Durchbohrung geht ein Rohr, das bis auf den Boden des Kolbens reicht und oben in einem Kugeltrichter mit Glashahn endet. Das untere Ende des Gasentbindungsrohres wird mit einem Kipp'schen Wasserstoffentwickler verbunden und 5 Minuten lang ein kräftiger Wasserstoffstrom bei offenem Hahne des Kugeltrichters durchgeleitet. Hierauf wird der Hahn des Kugeltrichters geschlossen, der Schlauch vom Entbindungsrohr entfernt und letzteres mit zwei Fresenius-Vollhard'schen Absorptionsgefäßen in Verbindung gebracht. Das erste Absorptionsgefäß wird dann mit 50 ccm reiner 2 procentiger Wasserstoffperoxyd-Lösung und 10 ccm $\frac{2}{1}$ n. Ammoniak, das zweite Gefäß mit 10 ccm $\frac{2}{1}$ n. Ammoniak beschickt. In den Kugeltrichter bringt man 100 ccm verdünnte ausgekochte Salzsäure (1 : 5), welche langsam in den Entwicklungskolben hineingelassen wird. Es beginnt sofort die Gasentwicklung, die man durch gelindes Erwärmen unterstützt, so dass 3—4 Blasen per Secunde durch die Absorptionsgefäße streichen. Nach $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden ist die Entwicklung fertig, worauf man durch die Kugeltrichterröhre $\frac{1}{2}$ Stunde lang einen Strom von reinem Wasserstoff streichen lässt. Der Inhalt der Absorptionsgefäße wird in ein Becherglas gegossen, mit einem Uhrglas bedeckt und $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht, dann mit Salzsäure angesäuert und im Wasserbade in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft. Zu der trockenen Masse fügt man einige Tropfen concentrirter Salzsäure, löst in heissem Wasser, filtrirt und fällt mit Baryumchlorid.

Bei meinen Versuchen betrug die so gefundene Menge des Baryumsulfats bloss 5 mg, welche von den weiter unten mitgetheilten Versuchen in Abzug gebracht wurden. Bei der Ausführung des eigentlichen Versuches bringt man zuerst etwas Eisenpulver in den Zersetzungstiegel, hierauf die Substanz, dann wieder etwas Eisenpulver und mischt mit einem Platinspatel. Die Mischung deckt man mit Eisenpulver zu und verfährt nun, wie bei dem blinden Versuche angegeben.

Damit man sich von der Genauigkeit der Methode überzeuge, führe ich folgende Beleganalysen an:

I. Aus einem Pyrit, welcher nur Spuren von Blei und Baryumsulfat enthielt, fand Hr. Dr. E. Näf nach Lunge's Methode 45.08 pCt. Schwefel, nach Böckmann's Methode 45.33 pCt. Schwefel und nach der neuen Methode 45.35 pCt. Schwefel.

II. Aus einem anderen kupferhaltigen Pyrit erhielt Hr. Cerkez nach Bockmann's Methode 40.56 pCt. Schwefel, nach der neuen Methode 40.83 pCt. 40.56 pCt. und 40.56 pCt. Schwefel.

III. Aus einem Kupferkies erhielt Hr. E. Rieter nach Bockmann's Methode 32.26 pCt. Schwefel, nach Bunsen's Methode 32.50 pCt. Schwefel, nach Fresenius' Methode 32.34 pCt. Schwefel, nach der neuen Methode 32.27 pCt. Schwefel.

IV. Aus einem anderen Kupferkies erhielt Hr. Cerkez durch Titrierung des gebildeten Schwefelwasserstoffs nach der Jod-Methode:

- | | |
|---------------|---|
| 1) 31.62 pCt. | } gegenüber 31.57 u. 31.80 pCt. Schwefel nach Bockmann. |
| 2) 31.68 » | |
| 3) 31.58 » | |

V. Aus einem Bleiglanz fand Hr. Rieter:

- | | |
|-------------------------------------|---------------------|
| 1) nach Bockmann | 14.63 pCt. |
| 2) nach der neuen Methode | 14.51 u. 14.59 pCt. |

Um zu prüfen, ob die Methode eine allgemeine Anwendung habe, z. B. bei Arsensulfosalzen, bestimmte ich in einem schwefelhaltigen Arsentrisulfid den Schwefel nach der Oxydationsmethode von Classen, d. h. ich löste das Präparat in Ammoniak und fügte Wasserstoff-superoxyd hinzu, kochte, säuerte an, dampfte zur Trockne, um die im Wasserstoffperoxyd vorhandene Kieselsäure abzuscheiden, befeuchtete den Rückstand mit Salzsäure, nahm mit Wasser auf und filtrirte. Aus dem Filtrat wurde die Schwefelsäure wie gewöhnlich bestimmt. Ich fand:

- | | |
|-------------------------------------|----------------------|
| 1) nach Classen | 40.35 pCt. Schwefel, |
| 2) nach der neuen Methode | 40.17 » |

Diese Beleganalysen mögen genügen, um die Genauigkeit der Methode zu zeigen.

Ich will noch hinzufügen, dass auch Baryumsulfat durch das Eisen reducirt wird, allein es ist hier ein längeres Erhitzen nöthig, um grössere Mengen quantitativ zu reduciren:

Hr. Cerkez wandte an:

- | |
|--|
| 1) Baryumsulfat 0.1116 und fand 0.0715 |
| 2) » 0.1005 » » 0.0820. |

Es mag dies daran liegen, dass das Baryumsulfat nicht in genügender Berührung mit dem Eisen war. Jedenfalls kann diese neue Methode nicht benutzt werden zur technischen Untersuchung von Pyriten und Kiesen, weil sowohl der Schwefel des Bleies als auch der des Baryumsulfates mit bestimmt wird²⁾. Allein zur Bestimmung des

¹⁾ Am besten nach der Modification von Lunge und Marchlewski.

²⁾ Schon 1877 machte C. Méhn auf ein billiges Verfahren, Schwefelwasserstoff darzustellen, aufmerksam. Er erhitzte Pyrit mit Eisen und erhielt Einfach-Schwefeleisen. M. Groeger wandte 1881 dasselbe Verfahren an, um den Schwefel im Pyrit quantitativ zu bestimmen, ohne indessen die allgemeine Anwendbarkeit der Methode zu erkennen.

gesamten Schwefels in geschwefelten Mineralien glaube ich diese Methode empfehlen zu dürfen.

Das nach der neuen Methode erhaltene Baryumsulfat war stets rein weiss und nicht zusammengebacken. Das Eindampfen der Wasserstoffperoxydlösung ist unumgänglich nothwendig, um die Kieselsäure abzuscheiden.

Bei Anwendung von arsenhaltigen Stoffen entweicht reichlich Arsenwasserstoff, weshalb ich das entweichende Gas in solchen Fällen in einer ammoniakalischen Silberlösung nach dem Verlassen der Absorptionsgefässe auffange¹⁾.

Es wäre auch möglich, dass sich diese neue Methode auf die organischen Körper ausdehnen liesse, und Versuche in dieser Richtung sind schon im Gange.

Zürich. Analyt. Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums.

¹⁾ Bei Anwesenheit von Arsen oder Antimonwasserstoff darf selbstverständlich die jodometrische Methode nicht verwendet werden.

Berichtigungen:

Jahrg. XXIV, No. 5, S. 690, Ueberschrift lies: »Herman Decker« statt
»Hermann Decker«.

Jahrg. XXIV, No. 5, S. 692, Z. 8 v. o. lies: »Phenylacridiniumhydroxyd«
statt »Phenylacridiniumanhydroxyd«.

Nächste Sitzung: Montag, 22. Juni 1891, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaal des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

